



روشی سازگار با محیط زیست در تهیه پودر نانوسولوز

آیناز هلاکوئی، امید رضانی*، حسین کرمانیان و فرانک محمدکاظمی

گروه پالایش زیستی، دانشکده مهندسی فناوری های نوین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۸/۰۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۳/۱۸

هلاکوئی، آ.، ا. رضانی، ح. کرمانیان و ف. محمدکاظمی. ۱۳۹۸. روشی سازگار با محیط زیست در تهیه پودر نانوسولوز. فصلنامه علوم محیطی. ۱۷(۲): ۳۰-۱۵.

سابقه و هدف: نانوفیبریل های سلولزی بصورت سوسپانسیون آبی با مقدار ماده جامد کم و ویسکوزیته بالا عرضه می شود که در اثر ماهیت به شدت هیدروفیلی فیبریل های سلولز می باشد. بدلیل هزینه های حمل بالا، توجه اصلی بر افزایش حداکثری مقدار ماده جامد خشک است که در عمل بدلیل تراکم غیرقابل برگشت پیوندهای هیدروژنی سلولز در زمان خشک کردن ممکن نمی باشد. این پدیده، استخوانی شدن نامیده می شود که متاثر از آن نانوفیبریل های سلولزی بعد از اینکه بطور کامل خشک شدند، در آب پراکنده نشده یا به سختی پراکنده می شوند. در پژوهش حاضر، روشی سازگار با محیط زیست برای تهیه پودر خشک از نانوفیبریل های سلولزی با قابلیت بازپراکنندگی در آب آزمون شده است که بر پایه جذب کربوکسی متیل سلولز می باشد.

مواد و روش ها: بدین منظور، جذب کربوکسی متیل سلولز بر روی سوسپانسیون نانوفیبریل های سلولزی در دماهای مختلف ۲۲ (دمای محیط) و ۱۲۱ درجه سانتی گراد (اتوکلاو) مطالعه شد و مقدار آن بوسیله تیتراسیون هدایت سنجی اندازه گیری گردید. بعنوان جنبه نوآورانه پژوهش، ویژگی های هیدرودینامیکی سوسپانسیون شامل ذرات بازپراکنده شده نانوسولوز شامل آزمون های ویسکوزیته، کدورت، حجم ویژه هیدرودینامیکی و میزان جذب آب مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین، اندازه ذرات پودر تولید شده از طریق آزمون پراکنندگی دینامیکی نور مورد مطالعه قرار گرفت.

نتایج و بحث: بررسی نتایج نشان داد که در بالاترین سطح افزودن کربوکسی متیل سلولز (۴۰ میلی لیتر) و اعمال دمای ۱۲۱ درجه سانتی گراد به مدت ۲۵ دقیقه داخل اتوکلاو، بیشترین جذب صورت پذیرفته است که به دستیابی به میزان زیاد در کلیه ویژگی های هیدرودینامیکی در قیاس با نمونه شاهد و دیگر نمونه های تیمار شده منجر شد. برخلاف این یافته، اطلاعات به دست آمده از آزمون پراکنندگی دینامیکی نور نشان داد که سنج پراکنندگی و اندازه هیدرودینامیکی همه نمونه های تیمار شده بسیار بالاتر از نانوسولوز تیمار نشده بودند که به دلمه و توده شدن ذره های سلولزی در محیط آبی نسبت داده شد.

نتیجه گیری: با استفاده از این روش، پودر نانوسولوزی با قابلیت پراکنندگی مناسب در آب پس از خشک کردن در آن حاصل شد و بنابراین می توان نتیجه گیری کرد که با افزودن مقدار مناسبی CMC به نانوسولوز، پراکنش، بهبود یافته و قابلیت جذب آب پودرهای تولید شده افزایش

پیدا می‌کند. دستاوردهای این روش جدید، تولید، حمل و نقل و ذخیره‌سازی نانوفیبریل‌های سلولزی را در کاربردهای صنعتی تسهیل می‌بخشد.

واژه‌های کلیدی: نانوفیبریل‌های سلولز، استخوانی شدن، قابلیت پراکندگی، کربوکسی متیل سلولز.

مقدمه

امروزه تمایل به استفاده از نانوسلولز در کاربردهای مختلف در دهه‌های اخیر بطور گسترده‌ای افزایش یافته است. نانوسلولز به واسطه دارا بودن ابعاد بسیار ریز و منحصر به فرد میله مانند یا ساختار لیفی، بطور فزاینده‌ای برای طراحی مواد کاربردی استفاده می‌شود (Kettunen, 2013). بطور عمده، دو گروه مختلف نانوسلولز وجود دارند که براساس روش تولید و حضور یا عدم حضور بخش‌های آمورف سلولزی تقسیم بندی می‌شوند: ویسکرها‌های سلولز یا نانوسلولز کریستالین (NCC) که بدلیل قرار گرفتن در معرض تیمارهای شیمیایی اسیدی قوی، بخش عمده‌ای از ساختار آمورف خود را از دست داده‌اند، گروه دیگر که بطور عمده از متداول‌ترین انواع نانوسلولزهای شامل بخش آمورف سلولزی هستند میکروفیبریل سلولز (MFC) می‌باشند که بطور کلی توسط لایه لایه شدگی خمیر چوب بر اثر فشار مکانیکی، قبل و یا بعد از تیمار شیمیایی و یا آنزیمی به دست می‌آیند. خواص ویژه نانوسلولز آن را ماده‌ای جالب برای کاربردهای متنوعی مانند صنایع کاغذ و مقوا، صنایع غذایی، پزشکی، آرایشی، دارویی و غیره می‌سازد. نانوسلولز بطور معمول بصورت یک سوسپانسیون آبی بسیار رقیق (با مقدار ماده خشک تقریباً ۳ درصد) نگهداری می‌شود. از مشکل‌های نگهداری نانوسلولز بصورت سوسپانسیون آبی، می‌توان به هزینه بالای حمل و نقل، نیاز به تجهیزات ذخیره‌سازی بزرگ و امکان تجزیه و تخریب باکتریایی اشاره کرد. بدین منظور، تمایل بسیار زیادی در صنعت بویژه تولید و نگهداری نانوسلولز بصورت ماده خشک وجود دارد. پس از خشک شدن نانوسلولز بدلیل شکل‌گیری پیوند هیدروژنی اضافی بین نواحی آمورف فیبریل‌های سلولزی، پودرهای حاصل بصورت توده‌ای بوده و در اثر خیس شدن مجدد پیوندها از هم باز نمی‌شوند که به آن استخوانی شدن اطلاق می‌شود. در نتیجه، از نقطه نظر صنعتی آماده سازی پودر نانوفیبریل سلولزی که به راحتی در آب پراکنده شود از هردو لحاظ اقتصادی و محیط زیستی می‌تواند مورد توجه قرار

گیرد (Eyholzer et al., 2010). بمنظور جلوگیری از شکل‌گیری پدیده استخوانی شدن در الیاف سلولزی و امکان بازپراکندگی مجدد نانوسلولز خشک در زمان قرارگیری در معرض محیط‌های آبی، راهکارهای متعددی اتخاذ گردیده است که شامل بهره‌گیری از تکنیک‌های مختلف خشک کردن، افزودن عامل‌ها و مواد مسدودکننده پیوند شیمیایی و اصلاح شیمیایی سطح الیاف است. روش‌های مختلفی برای خشک کردن نانوکریستال‌ها و نانوفیبریل‌های سلولز وجود دارد که شامل خشک کردن در هوای آزاد، خشک کردن در آن، خشک کردن انجمادی، خشک کردن فوق بحرانی و خشک کردن پاششی می‌باشد (Vronova et al., 2012; Peng et al., 2012; Peng et al., 2013; Mohd Amin et al., 2014; Kamal Khoshkava 2014; Ramanen et al., 2012; Paudel et al., 2013). روش دیگر انسداد پیوندهای هیدروژنی پیش از خشک کردن از طریق افزودن مواد شیمیایی مناسب و دوباره پراکنده سازی الیاف MFC با استفاده از اعمال نیروی مکانیکی است. بعنوان نمونه، برای اولین بار در یکی از مطالعه‌های انجام شده، پودر MFC با قابلیت پراکنده شدن مجدد تنها با اضافه کردن یک مسدودکننده پیوند هیدروژنی (NaCl) به سوسپانسیون نانوالیاف قبل از خشک کردن به دست آمد (Missoum et al., 2012). Beck et al. (2012) اثبات کردند که تبدیل H^+ به Na^+ در NCCها کاهش قابل توجهی در تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی در سلولز را سبب می‌شود، بنابراین به پراکندگی پذیری مناسب آن‌ها در آب حتی هنگامی که بطور کامل خشک شده‌اند نیز کمک می‌نماید. یکی از توسعه‌یافته‌ترین این روش‌ها، اصلاح شیمیایی سطحی سلولز و نانوسلولز است که هدف آن تبدیل گروه‌های هیدروکسیل در سطح MFC به گروه‌های عاملی دیگر است که بطور گسترده‌ای استفاده می‌شود. روش‌های مختلف برای تغییر سطح MFC گزارش شده است که شامل سیلیلاسیون Gousse et al., 2004; Andresen et al., 2006)، اکسیداسیون TEMPO

درصد و درجه استخلاف ۰/۵ بوده و قابلیت انحلال در آب را دارد.

اصلاح شیمیایی سطح MFC توسط افزودن CMC

محلول CMC با درصد خشکی ۰/۵ درصد و محلول نانوسلولز با درصد خشکی ۱ درصد تهیه گردید. سپس در نسبت‌های مختلف CMC به نانوسلولز اضافه شد. این نسبت‌ها شامل مقادیر ۴۰-۲۰-۰ سی سی CMC به مقدار ثابت ۱۰۰ سی سی نانوسلولز بود که بمنظور یکسان‌سازی درصد خشکی پس از اختلاط دو نمونه تا رسیدن به مقدار ماده خشک ۰/۵ درصد، آب مقطر به محلول اضافه گردید. سپس نمونه‌ها بمنظور همگن‌سازی به مدت ۳۰ دقیقه تحت همزن دیجیتال (IKA RW 20 digital) با دور ۸۰۰ دور در دقیقه قرار گرفت. و پس از آن تحت دستگاه اولتراسونیک (MISONIX Ultrasonic Liquid Processors) با شدت ۲۰ به مدت ۱۵ دقیقه قرار گرفتند و پس از این مرحله دوباره نمونه‌ها توسط همزن دیجیتال و شرایط مشابه قبل همزده شدند. سپس بمنظور مقایسه شرایط اعمال دمای ۱۲۱ درجه با شرایط دمای محیط یک نمونه داخل اتوکلاو با دمای ۱۲۱ درجه به مدت ۲۵ دقیقه قرار داده شد و نمونه دیگر در دمای اتاق قرار گرفت. پس از گذشت ۲۴ ساعت بمنظور حذف CMC پیوند نیافته هر دو نمونه در چندین مرحله سانتریفیوژ (HERMLE Z366) و شستشو شدند (۳۰ دقیقه، ۳۰۰۰ دور بر دقیقه) و در انتها نمونه‌ها در آن با دمای ۶۰ درجه خشک و جمع آوری گردیدند. سپس نمونه‌های تولید شده توسط فرو بردن در ازت مایع، منجمد شده و بلافاصله توسط آسیاب، تبدیل به پودر گردیدند و پودرهای (ذرات) به دست آمده از مش -۲۰-۱۲ ۴۰-۳۰ عبور داده شدند و آزمون‌های مربوطه انجام گردید و این نمونه‌ها با نمونه MFC تیمار نشده‌ای که تنها در آن با همان دمای ۶۰ درجه خشک شده بودند، مقایسه گردید.

تعیین درصد خلوص CMC

بنابر استاندارد ۳، ۰۳-۴۳۹-ASTM D۱ گرم کربوکسی متیل سلولز به دقت توزین شده و به یک بشر ۴۰۰ میلی لیتر منتقل و پس از افزودن ۱۵۰ میلی لیتر اتانول ۸۰ درصد که تا دمای ۶۰-۶۵ درجه سانتیگراد حرارت دیده و در یک حمام بخار با

(Saito *et al.*, 2006; Araki *et al.*, 2001; Lasseguette, 2008) واکنش استیله شدن (Chanzy and Sassi, 1995) یا واکنش انیدریدها (Stenstad *et al.*, 2008) می‌باشد (Eyholler *et al.*, 2010).

یکی دیگر از روش‌ها، جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل فیبریل‌های ساختاری نانوسلولز با گروه‌های کربوکسی متیل می‌باشد (Fall *et al.*, 2011). کربوکسی متیل سلولز (CMC) یکی از مشتقات سلولز است که از اصلاح شیمیایی سلولز طبیعی به دست می‌آید. CMC می‌تواند بطور موفقیت آمیزی بعنوان یک پلیمر مستحکم برای اصلاح سطح مواد سلولزی شامل نانوفیبریل‌های سلولزی استفاده شود (Brosa and Racz, 1995). CMC وسیله انسداد پیوندهای هیدروژنی سبب جلوگیری از دلمه شدن پس از خشک‌کردن می‌شود، بطوریکه وقتی نمونه را دوباره تر می‌کنیم بطور کامل از هم باز می‌شوند. (Zhou and Butcosa, 2014) تاثیر افزودن CMC بر نانوفیبریل‌های سلولزی را بررسی کردند. پژوهش حاضر نیز جذب CMC روی MFC طبق تحقیق صورت گرفته توسط (Zhou and Butcosa, 2014) را بررسی می‌کند ولی از آزمون‌های متفاوتی برای توضیح رفتار بازپراکنندگی نانوسلولز و جذب مجدد آب توسط آن بهره می‌گیرد و با توجه به این موضوع که در مطالعه انجام شده توسط (Zhou and Butcosa, 2014) خواص مورفولوژی، رئولوژیکی و مکانیکی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفته، اولویت تحقیق حاضر بررسی ویژگی‌های هیدرودینامیکی نمونه‌های تولید شده می‌باشد.

هدف تحقیق حاضر، ارزیابی روشی سازگار با محیط زیست برای دستیابی به پودر نانوسلولز با قابلیت پراکنندگی پذیری مناسب در آب می‌باشد.

مواد و روش‌ها

MFC استفاده شده در این پژوهش از شرکت نانونین پلیمر مازندران خریداری شده که به روش مکانیکی تهیه شده و بصورت ژل سفیدرنگ، بدون بو و دارای درصد خلوص ۳ درصد می‌باشد. CMC استفاده شده از کارخانه دایجونگ کره جنوبی تهیه شده که بصورت پودر سفید رنگ با درصد خلوص ۷/۸۷

آزمون کیسه چای

این روش، متداول‌ترین، سریع‌ترین و مناسب‌ترین روش برای اندازه‌گیری ظرفیت جذب آزاد در نمونه‌های با میزان محدود می‌باشد بطوری که مقدار ۰/۳-۰/۱ گرم نمونه (Zohuriaan-Mehr and Kabiri, 2008) را درون یک کیسه چای ریخته سپس آن را به مدت ۳۰ دقیقه در محلول ۰/۹ درصد سدیم کلرید غوطه‌ور می‌کنیم. پس از گذشت ۳۰ دقیقه کیسه را از محلول بیرون آورده و مایع اضافی با آویختن کیسه حذف شده و زمانی که هیچ مایعی از کیسه فرونچکید، کیسه را برداشته وزن می‌کنیم. همین مرحله‌ها را برای کیسه بدون نمونه نیز با همین شرایط تکرار کرده و میزان جذب از رابطه زیر محاسبه می‌کنیم:

$$(۳) \quad \text{وزن اولیه کیسه چای حاوی نمونه} - \text{وزن ثانویه کیسه چای حاوی نمونه} = \text{ظرفیت جذب (g/g)}$$

اندازه‌گیری ویسکوزیته

دستگاه بروکفیلد (VISCO StAR PLUS FUNGILAB S.A.) با اسپیندل شماره L1 استفاده شد، دور دستگاه حدود ۲۰۰ rpm و دمای سوسپانسیون پودرها ۲۲ درجه سانتیگراد بود. اندازه‌گیری ویسکوزیته براساس آزمون SCAN-P 50-84 صورت گرفت. در این آزمون از نانوسلولز هرگز خشک نشده بعنوان نمونه شاهد استفاده گردید، ۰/۲ گرم نمونه در ۱۶۵ سی سی آب مقطر به مدت ۳ ساعت خیسانده شد سپس نمونه‌ها بمنظور پراکنده سازی یکسان در دستگاه اولتراسونیک به مدت زمان ۶ دقیقه با شدت ۲۰ قرار گرفتند و سپس ویسکوزیته آن‌ها اندازه‌گیری شد. هرچه رفتار ژله‌ای پودر تولید شده بیشتر باشد، تورم بیشتر و عدد ویسکوزیته بالاتر خواهد بود، در نتیجه جذب CMC بالا بوده است و از نظر رفتار هیدرودینامیکی بهترین ذرات، ذراتی هستند که دارای بیشترین ویسکوزیته باشند. ذرات با ویسکوزیته کمتر، رفتاری مشابه رفتار آب دارند.

اندازه‌گیری کدورت

برای اندازه‌گیری سطح ویژه پودرها میزان جذب نور سوسپانسیون با درصد مواد خشک ۰/۰۵ توسط دستگاه کدورت سنج مدل LAMOTT 2020 WE TURBIDITY

دمای ۶۰-۶۵ درجه سانتیگراد قرار داده و توسط یک همزن شیشه‌ای به مدت ۱۰ دقیقه همزده شد سپس همزدن متوقف و بشر در حمام بخار در حالت سکون قرار داده شد تا مواد غیر محلول ته‌نشین گردد و سپس مایع روپی جدا شود. دوباره ۱۵۰ میلی‌لیتر اتانول ۸۰ درصد با دمای ۶۰-۶۵ درجه سانتیگراد به بشر اضافه و مرحله قبل تکرار گردید. پس از ته نشینی مواد، تمام مواد غیرمحلول را به یک ظرف درب دار منتقل و ۲۵۰ میلی‌لیتر اتانول ۸۰ درصد با دمای ۶۰-۶۵ درجه سانتیگراد افزوده و نمونه تحت خلأ (حدود ۳۵۰ میلی متر جیوه) قرار گرفت. سپس با ۵۰ میلی‌لیتر اتانول ۹۵ درصد شستشو داده شد. مواد باقی مانده در ظرف در دمای اتاق قرار داده شد تا تمام الکل آن تبخیر شده و سپس در دمای ۱۰۵ درجه به مدت یک ساعت خشک گردید و طبق فرمول زیر درصد کربوکسی متیل سلولز در نمونه‌های تولید شده محاسبه شد:

$$(۱) \quad \text{درصد خلوص CMC} = \frac{10000 \times \text{وزن ماده خشک شده}}{(\text{درصد رطوبت نمونه} - 100) \times \text{وزن نمونه استفاده شده}}$$

تیتراسیون هدایت سنجی

میزان گروه‌های کربوکسیل توسط تیتراسیون هدایت سنجی مشخص می‌شود. حدود ۵۰ میلی‌گرم نمونه در ۱۵ ml HCL، ۰/۰۱ مولار غوطه‌ور شده، پس از همزدن به مدت ۱۰ دقیقه، سوسپانسیون با محلول استاندارد ۰/۰۱ NaOH مولار تیتراسیون می‌شود و توسط کانداکتومتر (Conductometer Metrohm 712) میزان هدایت اندازه‌گیری شده منحنی تیتراسیون رسم شده و مقدار کل گروه‌های هیدروکسیل از معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$(۲) \quad C = \frac{(V_1 - V_0) \times C_{\text{NaOH}}}{m}$$

که در آن، C میزان گروه کربوکسیل، V1 و V0 حجم اکی والان محلول سدیم هیدروکسید اضافه شده، C غلظت NaOH و m وزن خشک الیاف اکسید شده می‌باشد در نتیجه، مقدار گروه‌های کربوکسیل بطور قابل توجهی پس از اکسیداسیون افزایش می‌یابد که اشاره به تشکیل گروه‌های کربوکسیلات آنیونی با دانسیته بالا بر سطح نانو الیاف است (Jin et al., 2014).

نتایج و بحث

جذب CMC بر روی MFC

فرآیند جذب انواع مختلف مواد شیمیایی بطور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته است. جذب CMC بر روی MFC تحت شرایط دمایی مختلف، دمای محیط (۲۲°C) و دمای داخل اتوکلاو (۱۲۱°C) مورد بررسی قرار گرفت. بنابر نتایج به دست آمده مشخص شد با افزایش درجه حرارت، اتصال غیرقابل برگشت بطور قابل توجهی تقویت می‌گردد و در دمای بالا کمابیش تمام CMC افزوده شده به سوسپانسیون، جذب MFC می‌شود. شکل ۱ نمونه‌ای از آزمون تیتراسیون انجام شده برای تیماری که میزان CMC 20 cc به MFC افزوده شده را نشان می‌دهد در این آزمون، ابتدا با افزودن HCL، هدایت محلول افزایش یافته سپس با افزودن NaOH هدایت محلول کم می‌شود که مربوط به کاهش غلظت یون‌های هیدروژن است سپس هدایت محلول ثابت می‌گردد که در این حالت تنها NaOH در محلول موجود است از این نقطه به بعد با افزودن NaOH میزان هدایت محلول نیز افزایش می‌یابد (خاطر نشان می‌شود این نمودار برای کلیه افزودن‌ها از جمله نمونه تیمار نشده نیز ترسیم گردیده است). میزان گروه کربوکسیل، یک عامل تعیین کننده برای درجه تبدیل نانو الیاف می‌باشد. منحنی تیتراسیون حضور گروه‌های اسیدی ضعیف و قوی را نشان می‌دهد. مقدار اسید قوی با افزودن HCL و مقدار اسید ضعیف با مقدار گروه کربوکسیل مطابقت دارد (Araki et al., 2001; Perez et al., 2003). مختلف کود در دو سال آزمایش اختلاف معنی داری را نشان ندادند. بنظر می‌رسد که طول این دوره کمتر از دیگر مرحله‌های رشد گندم تحت تأثیر عامل‌های محیطی است و عبارت دیگر انتظار می‌رود که وراثت‌پذیری بالاتری داشته باشد. تغییرپذیری‌ها در مرحله آبستنی نیز بطور نسبی مشابه همین مرحله است. اگرچه مصرف ۲۰۰ کیلوگرم در هکتار کود اوره کمی شیب تغییرپذیری‌ها را افزایش داده، بطوری‌که شیب ۶۸ درصدی افزایش طول دوره از شاهد تا مصرف سپس از روی منحنی‌های رسم شده و طبق محاسبه صورت گرفته از طریق معادله شماره ۲ میزان جذب CMC بر روی MFC

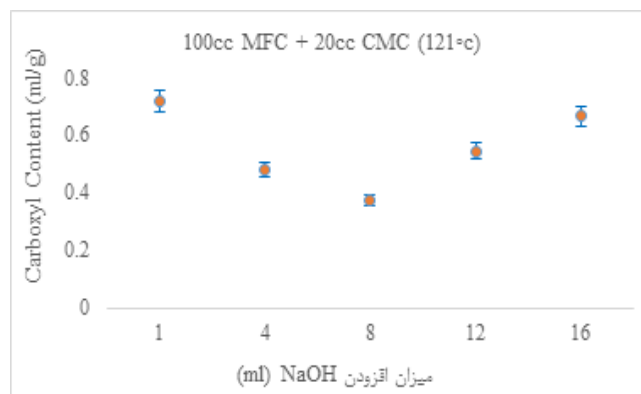
METER اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت در آب مقطر خیسانده شدند، سپس بمنظور پراکنده‌سازی یکسان در دستگاه اولتراسونیک به مدت زمان ۶ دقیقه با شدت ۲۰ قرار گرفتند و میزان جذب نور آن‌ها اندازه‌گیری و بصورت کاهش کدورت، نشان دهنده کاهش سطح ویژه می‌باشد.

اندازه‌گیری حجم ویژه هیدرودینامیکی (HSV)^۱

برای اندازه‌گیری حجم ویژه هیدرودینامیکی میزان ۰/۰۸ گرم نمونه (تیمار شده و تیمار نشده) در ۱۰۰ سی سی آب مقطر به مدت ۳ ساعت خیسانده شد و سپس نمونه‌ها در دستگاه اولتراسونیک به مدت زمان ۶ دقیقه و با شدت ۲۰ برای پراکنده‌سازی یکسان قرار گرفتند و نمونه‌ها در استوانه ۵۰ به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار داده شدند و سپس میزان ته نشینی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری حجم ویژه هیدرودینامیکی یک سنجه مناسب برای ارزیابی فیزیکی نرمه‌ها می‌باشد که نشان دهنده میزان ته نشینی نرمه‌ها می‌باشد. حجم کمتر مواد ته نشین شده، نشان دهنده نظم ساختار یکنواخت است که فضای خالی کمتری باقی مانده است.

آزمون پراکندگی دینامیکی نور یا تفرق نور پویا (DLS)^۲

بمنظور بررسی اندازه ذرات تولید شده آزمون پراکندگی دینامیکی نور یا تفرق نور پویا یا در اصطلاح DLS در آزمایشگاه آنالیز دستگاهی پژوهشکده گیاهان و مواد اولیه دارویی دانشگاه شهید بهشتی صورت پذیرفت. آزمون DLS، اندازه ذرات را در محیط محلول مشخص می‌کند. بمنظور انجام تست DLS، مخلوطی از آب مقطر و الیاف با میزان ماده جامد خشک ۰/۱ درصد تهیه شد. برای پراکنده‌سازی یکسان، نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اولتراسونیک تحت شدت ۵۰ و به مدت زمان ۱۵ دقیقه تیمار شدند. در نهایت یک سوسپانسیون آماده آزمایش با حجم ۵ میلی لیتر تهیه گردید. با توجه به اهمیت اندازه ذرات و بازپراکندگی آن‌ها در حالت سوسپانسیون، در پژوهش حاضر آزمون نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) یا دستگاه‌های مشابه موضوعیت نداشت.



شکل ۱- منحنی تیتراسیون هدایت سنجی برای نمونه تحت شرایط دمای ۱۲۱ °C

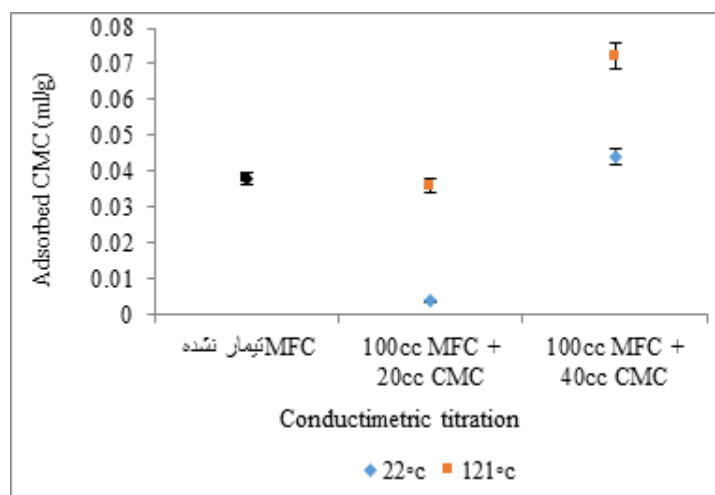
Fig. 1- Conductometric titration curve for the sample under temperature condition of 121 °C

می یابد و این به افزایش جذب پلیمر غیر یونی کمک می کند.

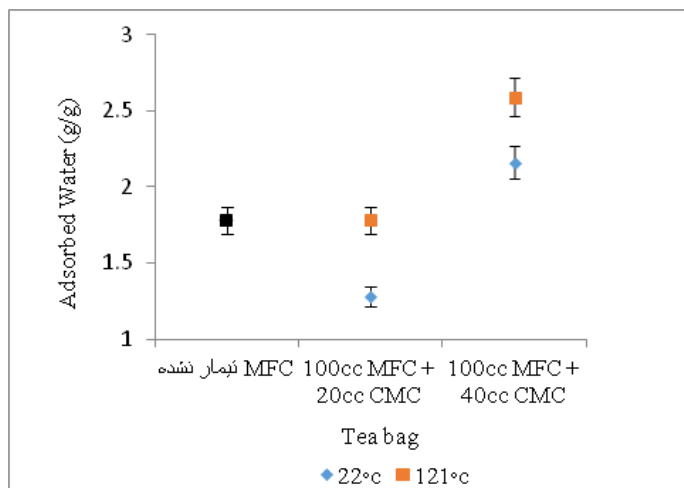
بررسی رفتار هیدرودینامیکی MFC-CMC آزمون کیسه چای

آزمون کیسه چای میزان جذب آب در MFC را مشخص می نماید که نتایج حاصله نشان دهنده میزان جذب خیلی بالا در شرایط تیمار با دمای ۱۲۱ درجه و میزان افزودن 40 cc CMC به MFC بود. همان طور که از شکل ۳ استنباط می شود، میزان جذب در MFC تیمار نشده و مخلوط MFC با 20 cc CMC قرار گرفته در اتوکلاو با هم برابر است ولی در مخلوط MFC و 20 cc CMC تیمار شده در دمای محیط میزان جذب کمتری مشاهده می گردد که مشابه نتایج به دست

محاسبه گردید و همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود میزان جذب در مقدار افزودن 40 cc CMC به MFC بطور قابل توجهی افزایش داشته و همچنین با اعمال دمای ۱۲۱ درجه به مدت ۲۵ دقیقه داخل اتوکلاو میزان جذب بیشتری صورت گرفت که مشابه نتایج به دست آمده توسط Zhou and Butcosa (2014) می باشد. جذب CMC وابسته به بخش غیر قابل جایگزینی سلولز است و CMC با زنجیره های سلولز سطح MFC پیوند هیدروژنی برقرار کرده که مشابه جذب یک پلیمر غیر یونی، متیل سلولز، بر روی خمیر چوب می باشد. پژوهش های Ishimaru and Lindstrom (1984) نشان داد که با افزایش دما، انحلال پذیری و به دنبال آن میزان جذب افزایش می یابد. به بیان دیگر، با افزایش دما قدرت رقابت حلال (آب) کاهش



شکل ۲- میزان جذب CMC بر روی MFC در شرایط دمایی مختلف و در مقایسه با MFC تیمار نشده به روش تیتراسیون
Fig. 2- CMC adsorption rate on MFC under different temperature conditions and in comparison with untreated MFC by titration method



شکل ۳- میزان جذب آب CMC-MFC در شرایط دمایی مختلف و در مقایسه با MFC تیمار نشده به روش آزمون کیسه چای
 Fig. 3- Water absorption rate of CMC-MFC at different temperature conditions and in comparison with untreated MFCs using tea bag test method

بنابر تحقیقی به این نتیجه دست یافتند که با افزایش اندازه ذرات، ویسکوزیته کاهش می‌یابد. (Lu and Fan (2008) نیز این نظریه را تأیید کردند. (Pastoriza-Gallego *et al.* (2011) بیان کردند در یک غلظت حجمی ثابت، نمونه‌های نانوسیال با میانگین اندازه ذرات کوچکتر، ویسکوزیته بالاتری دارند. ویسکوزیته سوسپانسیون MFC-CMC پراکنده شده در آب با مقدار جذب CMC بر روی MFC افزایش می‌یابد. ویسکوزیته، میزان مقاومت سیالات را بیان می‌کند بطوری که هرچه رفتار ژله‌ای بیشتر باشد، ویسکوزیته افزایش می‌یابد. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می‌گردد با افزودن CMC، ویسکوزیته افزایش یافته و مطابق نتایج به دست آمده، این افزایش در دمای ۱۲۱ درجه به میزان قابل توجهی بیشتر از شرایط تیمار در دمای محیط می‌باشد و از نظر تئوری در ویسکوزیته بالاتر، ژل بسیار چسبنده‌تری حاصل می‌شود در چنین حالتی غلظت پیوند هیدروژنی نیز بالاتر است. اندازه گیری ویسکوزیته، همچنین می‌تواند به بررسی اثر تراکم، نیز کمک نماید بطوری که هرچه میزان تراکم بیشتر فعل و انفعالات هیدروژن‌ها قوی‌تر و در نتیجه ویسکوزیته سوسپانسیون کمتر است (Missoum *et al.*, 2012). همان طور که در شکل مشاهده می‌شود ویسکوزیته MFC تیمار نشده بسیار کمتر از دیگر نمونه‌های تیمار شده بوده و با توجه به روند افزایشی نمودار می‌توان چنین برداشت نمود که با افزایش مقدار CMC

آمده از آزمون تیتراسیون می‌باشد. ولی در مخلوط MFC و 40 cc CMC میزان جذب افزایش یافته و در شرایط دمای ۱۲۱ درجه میزان جذب افزایش قابل توجهی داشته است و انتظار می‌رود که با افزایش مقدار افزودن CMC بویژه در شرایط اعمال دمای ۱۲۱ درجه همچنان میزان جذب افزایش یابد. (Eyholzer *et al.* (2010) عنوان کردند که کربوکسی متیل‌دار کردن، ساختار کریستالینیته سلولز را تغییر داده و سبب کاهش کریستالینیته می‌گردد. این مسئله موجب دسترس پذیری بیشتر و افزایش میزان جذب خواهد بود. افزایش دما نیز به نوبه خود میزان جذب را افزایش می‌دهد.

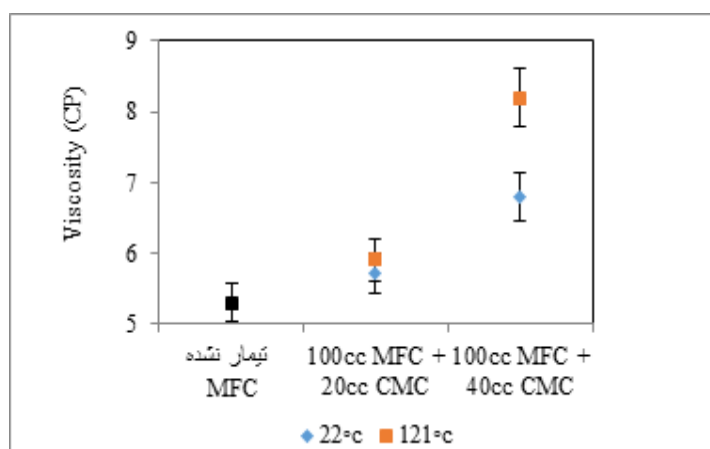
ویسکوزیته

ویسکوزیته یکی از مهمترین ویژگی‌های نانوسیالات است بویژه در برنامه‌های کاربردی وابسته به دما که در آن‌ها انتقال دما و جریان سیال رخ می‌دهد. تغییر در ویژگی‌های ویسکوزیته، کاربردهای صنعتی متأثر از قدرت پمپاژ همچنین ضرایب انتقال حرارت را تحت تأثیر قرار می‌دهد. عامل‌های مختلفی چون دما، اندازه ذرات، غلظت و ضخامت نانولایه‌ها بر ویسکوزیته تأثیر دارند (Mehrabi *et al.*, 2013). (Nguyen *et al.* (2007) بیان کردند اثر اندازه نانوذرات برای حجم‌های با غلظت بالا در مقایسه با حجم‌های با غلظت کمتر از ۴٪ بسیار مهمتر می‌باشد. (Nguyen *et al.* (2007)

کدورت

کدورت، اندازه گیری وضوح یا روشنی نسبی مایعات است. این یک ویژگی نوری از آب است و مقدار عبور نور از مایعات را بیان می کند. همان طور که پیش از این نیز بیان شد کاهش کدورت نشان دهنده کاهش سطح ویژه می باشد. همان طور که در شکل ۵ مشاهده می گردد میزان کدورت در نمونه تیمار نشده بسیار کمتر از نمونه های تیمار شده می باشد. همچنین کدورت نمونه های تیمار شده در دمای محیط کمتر از نمونه های تیمار شده در دمای ۱۲۱ درجه می باشد و میزان

میزان ویسکوزیته بویژه در شرایط اعمال دمای ۱۲۱ درجه به میزان قابل توجهی افزایش یابد. (Zhou and Butcosa (2014) ویسکوزیته را بعنوان تابعی از نرخ برش مورد بررسی قرار دادند و تمام نمونه ها رفتار غیرنیوتنی از خود نشان دادند که کاهش زیاد ویسکوزیته با افزایش نرخ برش همراه بود. این رفتار مشابه رفتار آب در نانوکریستال های سلولز و CNF بود همچنین (Zhou and Butcosa (2014) بیان کردند ویسکوزیته و قابلیت پراکنش در آب سوسپانسیون CNF-CMC با جذب CMC بر روی CNF افزایش می یابد.



شکل ۴- ویسکوزیته MFC تیمار نشده و MFC - CMC در نسبت افزودن های مختلف و مقایسه شرایط اعمال دمای ۱۲۱°C و دمای محیط

Fig. 4- Viscosity of untreated MFC, MFC-CMC in different additive ratios, and comparison of treatment conditions at 121°C and ambient temperature

با ماده برقرار کرده و میزان جذب افزایش می یابد. همان طور که در نمودار کاملاً مشخص است، میزان HSV در نمونه تیمار نشده بسیار کمتر از نمونه های تیمار شده می باشد. همچنین با افزایش میزان CMC مقدار HSV نیز افزایش می یابد و این افزایش در دمای ۱۲۱ درجه بسیار بیشتر از شرایط تیمار در دمای ۲۲ درجه می باشد. (Subramanian *et al.*, 2008). مقادیر کمتر HSV نشان می دهد که ذرات متراکم تر هستند و سطح ویژه کمتری دارند.

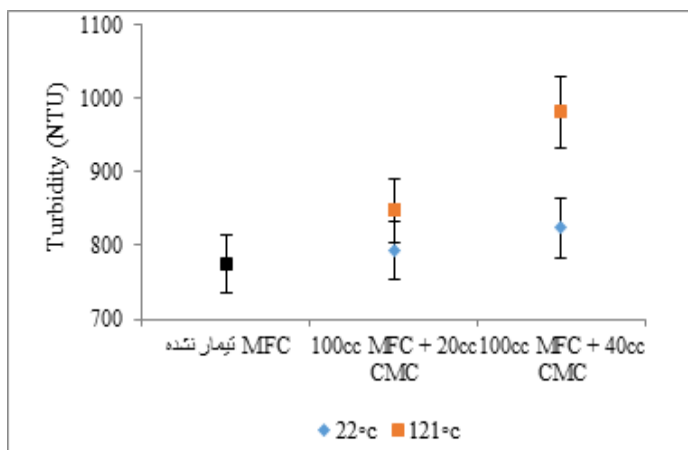
آزمون پراکندگی نور یا تفرق نور پویا (DLS)

آزمون پراکندگی نور دینامیکی برای تخمین اندازه ذرات در محیط مایع بکار می رود و از نتایج آن گاهی اوقات می توان به کیفیت پراکنده و توزیع شدن (دیسپرس شدن)

کدورت با افزایش میزان CMC و اعمال دمای ۱۲۱ درجه افزایش می یابد. بطور کلی اگر همه ذرات سوسپانسیون به اندازه کافی کوچک باشند، نور را پراکنده نمی سازند و کدورت صفر خواهد بود. (Ankerfors (2012 عنوان کرد که با افزایش غلظت، میزان کدورت افزایش می یابد. همچنین هرچه کدورت بیشتر باشد، به احتمال زیاد ذرات با اندازه بزرگتر، بیشتر هستند.

حجم ویژه هیدرودینامیکی

در شکل ۶ نمودار سنجه حجم ویژه هیدرودینامیکی را مشاهده می کنید. این نمودار نشان دهنده میزان ته نشینی پودرها پس از گذشت ۲۴ ساعت می باشد. بطور کلی حجم هیدرودینامیکی، جرم مولکولی ماده را نشان می دهد که یک محلول را اشغال می کند. هرچه جرم مولکولی بیشتر باشد، مولکول های حلال پیوند قوی تری

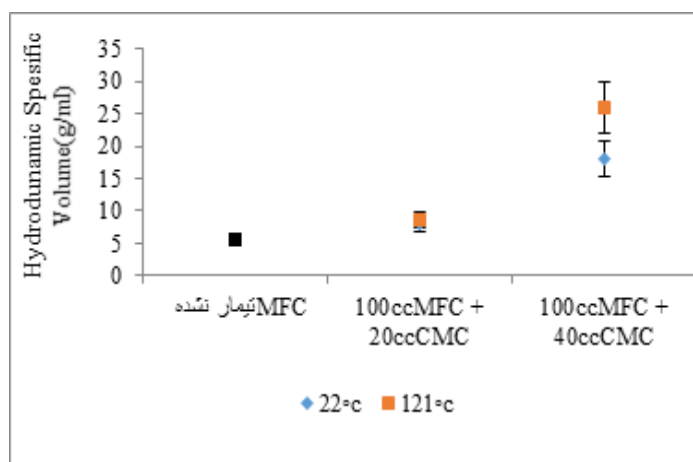


شکل ۵- میزان کدورت در MFC تیمار نشده و نمونه‌های تیمار شده در شرایط دمایی مختلف

Fig. 5- The amount of turbidity in untreated MFC and treated samples under different temperature conditions

سنجه شکل کروی در مجاور هریک از نمودارهای آزمون پراکندگی دینامیکی نور یا تفرق نور پویا بیان شده است. سنجه پراکندگی نشان دهنده درجه همگنی یا ناهمگونی توزیع اندازه یک نمونه است. مقدار صفر سنجه پراکندگی در یک نمونه گویای پراکندگی یکنواخت اندازه ذرات است در حالی که مقادیر نزدیک به ۱ نشان دهنده توزیع گسترده‌ای از اندازه ذرات می‌باشد. نتایج بررسی این سنجه در پژوهش حاضر نشان داد که اصلاح شیمیایی سطح الیاف و استفاده از آب مقطر بعنوان بستر پراکنده سازی ذرات اصلاح شده نانوسلولز موجب شد تا میزان نیروهای مختلف شامل تبادلات آب دوستی/آب‌گریزی، اتصالات هیدروژنی و نیروهای دافعه الکترواستاتیکی منجر به پراکندگی گسترده‌تری از توزیع اندازه

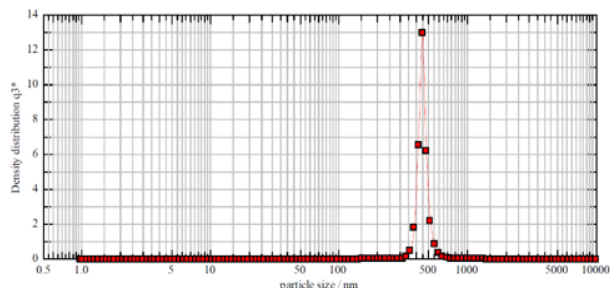
ذرات نیز پی برد. چنانچه اندازه‌گیری مشخصات ذرات در محیط آبی باشد، اصطلاح "اندازه هیدرودینامیکی"^۳ و چنانچه اندازه‌گیری مشخصات ذرات در محیط غیرآبی باشد واژه "اندازه سولوودینامیک"^۴ بکار گرفته می‌شود. همانطور که نمودار ۷ نشان می‌دهد، اندازه پراکنش ذرات براساس توزیع دانسیته مشخص شده است که در آن مشارکت و سهم هر ذره در توزیع اندازه ذرات به دست آمده، مرتبط با پراکنش دانسیته همان ذره است. بر همین اساس، هر مقدار که توزیع اندازه ذرات به اصطلاح لاغرتر یا شارپتر باشد گویای اختلاف اندازه ذرات کمتر است و بر عکس. پارامترهای مختلف مربوط به هر نمونه شامل سنجه پراکندگی^۵، میانگین قطر ذره، سطح ویژه، قطر میانی سطحی و حجمی و همچنین



شکل ۶- میزان حجم ویژه هیدرودینامیکی در MFC تیمار نشده و نمونه‌های تیمار شده در شرایط دمایی مختلف

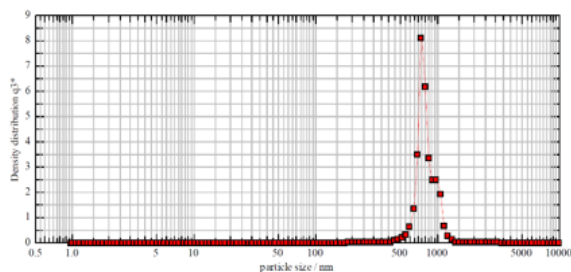
Fig. 6- Specific hydrodynamic volume in untreated MFC and treated samples under different temperature conditions

الف) نانوسلولز تیمار نشده:
 سنجه پراکندگی (PDI) = 0/32
 میانگین قطر ذره $(X_{50}) = 443/58$ نانومتر
 سطح ویژه $(S_V) = 13/51$ مترمربع بر سانتیمتر مکعب
 قطر میانه حجمی (VMD) = $448/20$ نانومتر
 قطر میانه سطحی (SMD) = $444/12$ نانومتر
 شاخص شکل کروی $(VMD/SMD) = 1/01$
 a) Untreated nanosellulose:
 Polydispersity Index
 (PDI)=0/32
 Average Particle Diameter
 $(X_{50})=443/58$ nm
 Specific Surface $(S_V)=13/51$
 m^2/cm^3
 Volumetric Medium Diameter
 (VMD)=448/20 nm
 Surface Medium Diameter
 (SMD)= 444/12 nm
 Spherical shape indicator
 (VMD/SMD)=1/01



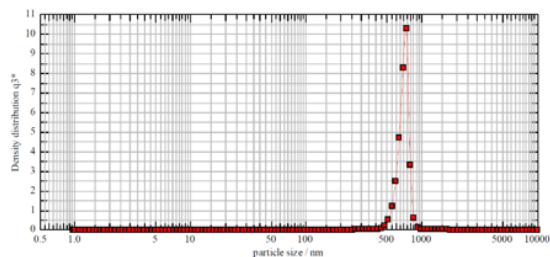
ب) CMC ۲۰ CC : MFC ۱۰۰ CC : دمای محیط:

سنجه پراکندگی (PDI) = 0/56
 میانگین قطر ذره $(X_{50}) = 776/68$ نانومتر
 سطح ویژه $(S_V) = 7/64$ مترمربع بر سانتیمتر مکعب
 قطر میانه حجمی (VMD) = $808/11$ نانومتر
 قطر میانه سطحی (SMD) = $785/27$ نانومتر
 شاخص شکل کروی $(VMD/SMD) = 1/03$
 b) 100cc MFC; 20cc CMC;
 ambient temperature:
 Polydispersity Index
 (PDI)=0/56
 Average Particle Diameter
 $(X_{50})=776/68$ nm
 Specific Surface $(S_V)=7/64$
 m^2/cm^3
 Volumetric Medium Diameter
 (VMD)=808/11 nm
 Surface Medium Diameter
 (SMD)= 785/27 nm
 Spherical shape indicator
 (VMD/SMD)=1/03



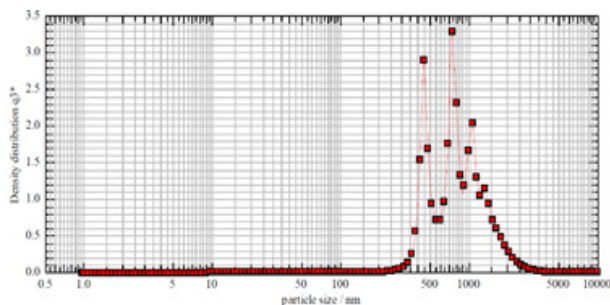
پ) اتوکلاو: CMC ۲۰ CC : MFC ۱۰۰ CC

سنجه پراکندگی (PDI) = 0/36
 میانگین قطر ذره $(X_{50}) = 699/21$ نانومتر
 سطح ویژه $(S_V) = 8/78$ مترمربع بر سانتیمتر مکعب
 قطر میانه حجمی (VMD) = $691/73$ نانومتر
 قطر میانه سطحی (SMD) = $683/46$ نانومتر
 شاخص شکل کروی $(VMD/SMD) = 1/01$
 c) 100cc MFC; 20cc CMC;
 autoclave:
 Polydispersity Index
 (PDI)=0/36
 Average Particle Diameter
 $(X_{50})=699/21$ nm
 Specific Surface $(S_V)=8/78$
 m^2/cm^3
 Medium Volumetric Diameter
 (VMD)=691/73 nm
 Surface Medium Diameter
 (SMD)= 683/46 nm
 Spherical shape
 indicator (VMD/SMD)=1/01



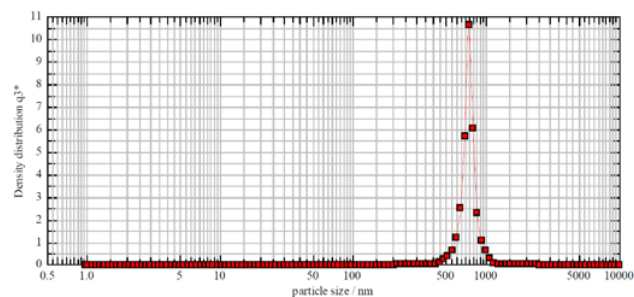
ت) CMC ۴۰ CC : MFC ۱۰۰ CC : دمای محیط:

سنجه پراکندگی (PDI) = ۱/۵۳
 میانگین قطر ذره (X₅₀) = ۷۶۶/۵۱ نانومتر
 سطح ویژه (S_V) = ۸/۴۸ مترمربع بر سانتیمتر مکعب
 قطر میانه حجمی (VMD) = ۸۸۱/۲۳ نانومتر
 قطر میانه سطحی (SMD) = ۷۰۷/۱۸ نانومتر
 سنجه شکل کروی (VMD/SMD) = ۱/۲۵
 d) 100cc MFC; 40cc CMC;
 ambient temperature:
 Polydispersity Index
 (PDI)=1/53
 Average Particle diameter
 (X₅₀)=766/51 nm
 Specific Surface (S_V)= 8/48
 m²/cm³
 Volumetric Medium Diameter
 (VMD)=881/23 nm
 Surface Medium Diameter
 (SMD)= 707/18 nm
 Spherical shape
 indicator(VMD/SMD)=1/25



ث) CMC ۴۰ CC : MFC ۱۰۰ CC : اتوکلاو:

سنجه پراکندگی (PDI) = ۰/۴۵
 میانگین قطر ذره (X₅₀) = ۷۳۴/۳۹ نانومتر
 سطح ویژه (S_V) = ۸/۲۸ مترمربع بر سانتیمتر مکعب
 قطر میانه حجمی (VMD) = ۷۳۷/۰۶ نانومتر
 قطر میانه سطحی (SMD) = ۷۲۴/۴۸ نانومتر
 سنجه شکل کروی (VMD/SMD) = ۱/۰۲
 e) 100cc MFC; 40cc CMC;
 autoclave:
 Polydispersity Index
 (PDI)=0/45
 Average Particle diameter
 (X₅₀)=734/39 nm
 Specific Surface (S_V)=8/28
 m²/cm³
 Medium Volumetric Diameter
 (VMD)=737/06 nm
 Surface Medium Diameter
 (SMD)= 724/48 nm
 Spherical shape indicator
 (VMD/SMD)=1/02



شکل ۷- آزمون پراکندگی دینامیکی نور یا تفرق نور پویا برای نمونه‌های آزمایش

Fig. 7- Dynamic light scattering or dynamic light diffraction for test samples

نانوسولوز تیمار نشده و همچنین محدوده نانومتری است. از یک سو، همانطور که گفته شد، بهم چسبیدن و متراکم شدن نانوالیاف سلولزی در حین خشک شدن اجتناب ناپذیر است بطوریکه دلیل شکل‌گیری پیوندهای غیرقابل بازگشت هیدروژنی را منجر می‌شود و بنابراین ابعاد گزارش شده دور از انتظار نمی‌باشند. از سوی دیگر، لازم به گفتن است که هدف این پژوهش دستیابی به ابعاد کوچکتر نبوده است بلکه بازپراکندگی مورد توجه است که مقایسه نتایج حاصل در نمودارهای مربوط به بازجذب آب، ویسکوزیته، کدورت و حجم ویژه هیدرودینامیکی موید

ذرات در مقایسه با نانوسولوز تیمار نشده بشوند. تاثیر تغییرات شیمیایی حاصل از تراکم یون‌های کربوکسیل در نمونه حاوی ۴۰ میلی لیتر کربوکسی متیل سلولز که در دمای محیط تیمار شده است با بالاترین شاخص پراکندگی ۱/۵۳ به خوبی مشهود است. همچنین، نتایج نشان می‌دهد که تیمار اتوکلاو موجب تثبیت تغییرات اصلاح شیمیایی و در نتیجه کاهش سنجه‌های پراکندگی در مقایسه با نمونه‌های تیمار شده در دمای محیط می‌شود. همانطور که از ارقام ثبت شده مشخص می‌باشد، اندازه هیدرودینامیکی همه نمونه‌های تیمار شده بسیار بالاتر از

در دمای 121°C به مدت ۲۵ دقیقه داخل اتوکلاو کارایی بیشتری نسبت به تیمار در دمای محیط (22°C) دارا می‌باشد. با توجه به آن که نانوسلولوز بصورت سوسپانسیون بسیار رقیق تولید می‌شود این امر مشکل‌های بسیاری از جمله در حمل و نقل و ذخیره‌سازی ایجاد می‌کند بنابراین نانوسلولوز تولید شده بصورت پودر که تنها با افزودن مقداری CMC به آن تولید گردیده می‌تواند کمک ارزشمندی به صنعت نماید.

پی‌نوشت‌ها

¹ Hydrodynamic Specific Volume (HSV)

² Dynamic light scattering (DLS)

³ Hydrodynamic Size

⁴ Solvodynamic Size

⁵ Polydispersity Index (PDI)

⁶ Agglomeration

⁷ Aggregation

دستیابی به این هدف می‌باشد. همچنین، آزمون پراکندگی نور دینامیکی یکی از بهترین روش‌ها برای برآورد دلمه‌ای^۶ یا توده‌ای شدن ذرات^۷ است و از آنجایی که اندازه‌گیری‌های این آزمون در محیطی آبی صورت می‌گیرد، انتظار می‌رود دلمه‌ای شدن رخ داده باشد که منجر به ثبت دامنه ابعادی بزرگتر می‌شود (Sharma and Varma, 2013; Novo *et al.*, 2015)

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، قابلیت پراکنش پودر نانوسلولوز تیمار شده با CMC در آب پس از خشک شدن بررسی شد. با استفاده از این روش ما توانستیم به پودر نانوسلولوزی با قابلیت پراکندگی مناسب در آب پس از خشک کردن در آون دست‌یابیم و نتایج نشان داد با افزودن میزان مناسب CMC به نانوسلولوز پراکنش بهبود یافت و قابلیت جذب آب پودرهای تولید شده با توجه به نتایج حاصل افزایش پیدا کرد و نتایج نشان می‌دهد تیمار

منابع

Ambjornsson, H.A, Schenzel, K. and Germgard, U., 2013. Carboxymethyl cellulose produced at different mercerization conditions and characterized by NIR FT Raman spectroscopy in with multivariate analytical methods. *Bio Resources*. 8(2), 1918-1932.

Andresen, M., Johansson, L.S., Tanem, B.S. and Stenius, P., 2006. Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. *Cellulose*. 13, 665-677.

Ankerfors, M., 2012. Microfibrillated cellulose: Energy-efficient preparation techniques and key properties. Ph.D. Thesis. KTH Royal Institute of Technology. Stockholm, Sweden.

Araki, J., Wada, M. and Kuga, S., 2001. Steric stabilization of a cellulose microcrystal suspension by poly (ethylene glycol) grafting. *Langmuir*. 17, 21-27.

Beck, S., Bouchard, J. and Berry, R., 2012. Dispersibility in water of dried nanocrystalline cellulose. *Biomacromol-*

ecules. 13, 1486-1494.

Brosa, J. and Recz, I., 1995. Carboxymethyl cellulose of fibrous character, a survey. *Cellulose Chemistry and Technology*. 29, 657-663.

Butchosa, N. and Zhou, Q., 2014. Water redispersible cellulose nanofibrils adsorbed with carboxymethyl cellulose. *Cellulose*. 21, 4349-4358.

Eyholzer, C.H., Bordeanu, N., Lopez-Suevos, F., Rentsch, D., Zimmermann, T. and Oksman, K., 2010. Preparation and characterization of water-redispersible nanofibrillated cellulose in powder form. *Cellulose*. 17, 19-30.

Fall, A.B., Lindström, S.B., Sundman, O., Ödberg, L. and Wågberg, L., 2011. Colloidal stability of aqueous nanofibrillated cellulose dispersions. *Langmuir*. 27(18), 11332-11338.

Gousse, C., Chanzy, H., Cerrada, M.L. and Fleury, E.,

2004. Surface silylation of cellulose microfibrils: preparation and rheological properties. *Polymer*. 45, 1569-1575.
- Ishimaru, Y. and Lindstrom, T., 1984. Adsorption of water-soluble, nonionic polymers onto cellulosic fibers. *Journal of Applied Polymer Science*. 29, 1675-1691.
- Jin, L., Wei, Y., Xu, Q., Yao, W. and Cheng, Zh., 2014. Cellulose nanofibers prepared from TEMPO-oxidation of kraft pulp and its flocculation effect on kaolin clay. *Journal of Applied Polymer Science*. 131, 40450.
- Kettunen, M., 2013. Cellulose nanofibrils as a functional material. Ph.D. Thesis. Aalto University publication series, Finland.
- Khoshkava, V. and Kamal, MR., 2014. Effect of drying conditions on cellulose nanocrystal (CNC) agglomerate porosity and dispersibility in polymer nanocomposites. *Powder Technology*. 261, 288-298.
- Lasseguette, E., 2008. Grafting onto microfibrils of native cellulose. *Cellulose*. 15, 571-580.
- Mehrabi, M., Sharifpur, M. and Meyer, J.P., 2013. Viscosity of nanofluids based on an artificial intelligence model. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 43, 16-21.
- Missoum, K, Bars, J. and Belgacem, M.N., 2012. Water redispersible dried nanofibrillated cellulose by adding sodium chloride. *Biomacromolecules*. 13, 4118-4125.
- Missoum, K., Belgacem, M.N. and Bras, J., 2013. Nanofibrillated cellulose surface modification: a review. *Materials*. 6, 1745-1766.
- Mohd Amin, M.C.I., Abadi, A.G. and Katas, H., 2014. Purification, characterization and comparative studies of spray-dried bacterial cellulose microparticles. *Carbohydrate Polymers*. 99, 180-189.
- Namburu, P.K., Kulkarni, D.P., Dandekar, A. and Das, D.K., 2007. Experimental investigation of viscosity and specific heat of silicon dioxide nanofluids. *Micro and Nano Letters*. 2(3), 67-71.
- Nguyen, C.T., Desgranges, F., Roy, G., Galanis, N., Mare, T., Boucher, S. and Angue Mintsa, H., 2007. Temperature and particle-size dependent viscosity data for water-based nanofluids – hysteresis phenomenon. *International journal of heat and fluid flow*. 28, 1492-1506.
- Novo, L.P., Bras, J., García, A., Belgacem, N. and Curvelo, A.A., 2015. Subcritical water: a method for green production of cellulose nanocrystals. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 3(11), 2839-2846.
- Pastoriza-Gallego, M.J, Casanova, C., Legido, J.L. and Peneiro, M.M., 2011. CuO in water nanofluid: Influence of particle size and polydispersity on volumetric behaviour and viscosity. *Fluid phase equilibria*. 300, 188-196.
- Paudel, A, Worku, Z.A, Meeus, J., Guns, S. and Mooter, G.V.D., 2012. Manufacturing of solid dispersions of poorly water soluble drugs by spray drying: formulation and process considerations. *International Journal of Pharmaceutical*. 453(1), 253-284.
- Peng, Y., Gardner, D.J. and Han, Y., 2012. Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method. *Cellulose*. 19, 91-102.
- Peng, Y., Gardner, D.J., Han, Y., Cai, Z. and Tshabalala, M.A., 2013. Influence of drying method on the surface energy of cellulose nanofibrils determined by inverse gas chromatography. *Journal of Colloid and Interface Science*. 405, 58-95.
- Peng, Y., Gardner, D.J., Han, Y., Kiziltas, A., Cai, Z. and Tshabalala, M.A., 2013. Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. *Cellulose*. 20, 2379-2392.

- Peng, Y., Han, Y. and Gardner, D.J., 2012. Spray-drying cellulose nanofibrils: Effect of drying process parameters on particle morphology and size distribution. *Wood Fiber Science*. 44(4), 1-14.
- Perez, D.D, Montanari, S. and Vignon, M.R., 2003. TEMPO-mediated oxidation of cellulose III. *Biomacromolecules*. 4, 1417-1425.
- Ramanen, P., Penttila, P.A., Svedstrom, K. and Maunu, S.L., 2012. The effect of drying method on the properties and nanoscale structure of cellulose whiskers. *Cellulose*. 19, 901-912.
- Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J.L., Vignon, M. and Isogai, A., 2006. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*. 7, 1687-1691.
- Sassi, J.F. and Chanzy, H., 1995. Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose. *Cellulose*. 2, 111-127.
- Sharma, P.R. and Varma, A.J., 2013. Functional nanoparticles obtained from cellulose: engineering the shape and size of 6-carboxycellulose. *Chemical Communications*. 49(78), 8818-8820.
- Stenstad, P., Andresen, M., Tanem, B.S. and Stenius, P., 2008. Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose. *Cellulose*. 15, 35-45.
- Subramanian, R., Kononov, A., Kang, T., Paltakari, J. and Paulapuro, H., 2008. Structure and properties of some natural cellulosic fibrils. *Bioresources*. 3(1), 192-203.
- Voronova, M.I., Zakharov, A.G., Kuznetsov, O.Y. and Surov, O.V., 2012. The effect of drying technique of nanocellulose dispersions on properties of dried materials. *Materials Letters*. 68, 164-167.
- Zohuriaan-Mehr, M.J. and Kabiri, K., 2008. Superabsorbent polymer materials: a review. *Iranian Polymer Journal*. 17(6), 451-477.





Environmental Sciences Vol.17/ No.2 / Summer 2019

15-30

An environmentally friendly approach for the production of nanocellulose powder

Aynaz Halakouyi, Omid Ramezani*, Hossein Kermanian and Faranak Mohammadkazemi

Biorefinery Department, New Technologies Engineering Faculty, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

Received: 2016.10.30 Accepted: 2019.05.24

Halakouyi, A., Ramezani, O., Kermanian, H. and Mohammadkazemi, F., 2019. An environmentally friendly approach for the production of nanocellulose powder. *Environmental Sciences*. 17(2): 15-30.

Introduction: Due to the hydrophilic nature of cellulose, nanofibrillated cellulose (NFC) is supplied in low solid content and high viscosity. As a cost saving strategy, increasing the possible highest solid content is preferred, which is hardly feasible owing to the irreversible hydrogen bonding formation during drying. This phenomenon known as Hornification prevents the cellulose nanofibrils to be readily dispersed in water after being dried. This research assessed an environmentally friendly procedure for the production of water-dispersible nanofibrillated cellulose powder based on carboxymethyl cellulose (CMC) absorption.

Material and methods: The absorption of varying amounts of CMC (0, 20 and 40 ml to constant 100 ml NFC) on cellulose nanofibrils in different temperatures of 22 °C (ambient) and 121 °C (autoclave) was investigated using conductometric titration. As the innovative part of the project, hydrodynamic properties of the dispersed NFC suspension including viscosity, turbidity, hydrodynamic specific volume, and water uptake were explored. Besides, the size of powder particles was probed by Dynamic Light Scattering (DLS).

Results and discussion: The results indicated that in the highest addition level of CMC (40 ml) and autoclaving at 121 °C for 25 min, the highest absorption was observed, which yielded maximum results in all hydrodynamic properties compared to the control and other treated samples. On the contrary, data recorded for DLS signified that Poly Dispersity Index and the hydrodynamic diameter of the treated samples were bigger than untreated NFC, which was ascribed to the aggregation and agglomeration of cellulose particles in aqueous media.

Conclusion: Based on the method presented in this research, NFC powders with suitable dispersibility were obtained after oven-drying. It is concluded that the addition of adequate CMC to NFC results in increased dispersion and water

*Corresponding Author: *Email Address:* o_ramezani@sbu.ac.ir

absorption capacity. The achievements of this novel method facilitates the production, handling, and storage of NFC in industrial applications.

Keywords: Nanofibrillated cellulose (NFC), Hornification, Dispersibility, Carboxymethyl cellulose (CMC).