

تولید نانوالیاف سلولزی از الیاف کاه گندم با استفاده از پیش تیمار کربوکسیل دار کردن

سید رحمان جعفری پطرودی^{۱*}، جلال رنجبر^۲، اسماعیل رسولی گرمارودی^۳

۱. استادیار گروه مهندسی پالایش زیستی، دانشکده مهندسی فناوری‌های نوین، دانشگاه شهید بهشتی، پردیس زیرآب، سوادکوه، استان مازندران
۲. کارشناس ارشد صنایع خمیر و کاغذ، گروه مهندسی پالایش زیستی، دانشکده مهندسی فناوری‌های نوین، دانشگاه شهید بهشتی، پردیس زیرآب، سوادکوه، استان مازندران
۳. استادیار گروه مهندسی پالایش زیستی، دانشکده مهندسی فناوری‌های نوین، دانشگاه شهید بهشتی، پردیس زیرآب، سوادکوه، استان مازندران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۲۶، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۴/۱۷

چکیده

در این تحقیق، تولید نانوالیاف سلولزی با استفاده از پیش تیمار کربوکسیل دار کردن الیاف کاه گندم به عنوان یکی از مهم‌ترین پسماندهای لیگنوسلولزی مهم و در دسترس بررسی شد. در ابتدا خمیرسازی کاه گندم به روش سودا-آنتراکینون و رنگبری آن به روش DEPDA انجام پذیرفت و اکسیداسیون الیاف سلولزی حاصل از آن به وسیله سیستم (NaClO/NaBr/TEMPO) با استفاده از ۲، ۶ و ۱۰ هیپوکلریت سدیم (براساس وزن خشک خمیرکاغذ) صورت گرفت. مقدار گروه‌های کربوکسیل الیاف سلولزی به منظور بررسی رفتار اکسیداسیونی آن به روش تیتراسیون و طیف‌نگاری فروسرخ با تبدیل فوریه (FTIR) اندازه‌گیری شد و نتایج نشان داد که با افزایش مقدار هیپوکلریت سدیم در حضور کاتالیزور TEMPO، اکسیداسیون انتخابی گروه هیدروکسیل نوع اول کربن شماره ۶ به گروه کربوکسیل اتفاق می‌افتد. سپس الیاف اکسیدشده تحت تأثیر فشارهای برشی موجود در همگن‌ساز و با چهار بار عبور از آن به نانوالیاف سلولزی تبدیل شدند. نتایج، کاهش ۵۸ درصدی در شاخص‌های گرانیروی، درجه پلیمریزاسیون، وزن مولکولی و کاهش ۱۰ درصدی در مقدار بلورینگی نانوالیاف اکسید و تیمارشده با همگن‌ساز را نشان داد. در ادامه، نانوالیاف سلولزی تهیه‌شده با (کمترین مقدار) ۲ درصد ماده اکسیدکننده (هیپوکلریت سدیم) از طریق روش قالب‌گیری سوسپانسیونی تبدیل به نانو کاغذ شده و به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی قطر نانوالیاف کمتر از ۳۰ نانومتر تعیین شد.

واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون، الیاف کاه گندم، گروه‌های کربوکسیل، نانوالیاف سلولزی.

مقدمه

می‌شوند [۲]. روش اکسیداسیون الیاف سلولزی با استفاده از کاتالیزور شیمیایی قابل حل در آب با نام تجاری 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) از جمله روش‌های پیش تیمار شیمیایی متداول است که با هدف وارد کردن گروه‌های سدیم کربوکسیل در سطوح میکروفیبریل‌های سلولز استفاده می‌شود. اکسید کردن به وسیله TEMPO نوعی روش گزینش‌پذیر است که برای اکسید کردن محلول آبی و غیرآبی پلی ساکاریدها به کار می‌رود. پس از این پیش تیمار به همراه تیمارهای مکانیکی بعدی، الیاف سلولزی به

امروزه نانوالیاف سلولزی به دلایل متعددی از جمله تجزیه‌پذیری، سازگاری با محیط زیست، فراوانی، زیست‌تخریب‌پذیری و زیست‌سازگار بودن، مشهورترین، مهم‌ترین و پرکاربردترین نانوماده طبیعی است [۱، ۲]. نانوالیاف سلولزی به وسیله همگن‌سازهای مکانیکی با و بدون استفاده از انواع پیش تیمار شامل شیمیایی و آنزیمی تولید

Triticum aestivum به صورت تصادفی از مزرعه ایستگاه گاودشت بابل در استان مازندران تهیه شد؛ نمونه‌ها شست‌وشو داده شده و در هوای آزاد خشک شدند. بعد از جدا کردن پوست از ساقه، نمونه‌هایی با طول ۴-۲ سانتی متر تهیه شد. خمیرسازی به روش سودا-آنتراکینون انجام گرفت. مایع پخت شامل هیدروکسید سدیم و آنتراکینون بود. دما و زمان پخت به ترتیب ۱۷۰ و ۴۵ دقیقه و میزان قلیائیت ۱۶ درصد و نسبت ماده خشک به لیکور ۸:۱ در نظر گرفته شد. از فرایند چهارمرحله‌ای DEPDI برای استخراج لیگنین استفاده شد که به صورت خلاصه D دی‌اکسید کلر، E استخراج قلیایی و P پروکسید هیدروژن است.

تولید نانوالیاف سلولزی

برای پیش تیمار الیاف سلولزی کاه گندم از روش Saito و همکاران (۲۰۰۶) استفاده شد [۸]. همگن‌سازی اولیه نمونه‌های پیش تیمار شده با غلظت ۱ درصد به منظور جلوگیری از کلوخه شدن و گیر کردن در دستگاه همگن‌ساز با استفاده از دستگاه اولترا توراکس (ULTRA-[®] IKA, UK) انجام گرفت؛ نمونه‌ها به دستگاه همگن‌ساز تحت فشار (ATS-AH) منتقل شده و چهار بار با فشار ۱۵۰۰ بار عبور داده شد. همگن‌ساز تحت فشار با برخورداری از انرژی مکانیکی و فشار زیاد، قابلیت شکستن دیواره سلولی را دارد که همین ویژگی سبب جداسازی نانوالیاف موجود در الیاف لیگنوسلولزی می‌شود.

تهیه نانوکاغذ

برای تهیه نانوکاغذ از روش قالب‌گیری سوسپانسیونی با گراماژ نهایی ۳۰ گرم بر متر مربع استفاده شد. به این ترتیب که ابتدا سوسپانسیون نانوالیاف در کیفیت‌های مختلف با افزودن آب به خشکی ۰/۴ رسانده شد و عملیات همگن‌سازی به مدت ۵ دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی انجام گرفت و درون ظرف مخصوص ریخته شد. انتخاب این ظرف‌ها به این دلیل بوده است که

نانوزل‌های بسیار شفاف تبدیل خواهد شد [۳، ۴]. تحقیقات بسیار زیادی برای تولید نانوالیاف سلولزی از چوب با استفاده از پیش تیمار اکسیداسیون TEMPO-mediated انجام گرفته است که هدف از ارائه و معرفی این روش، بیان قابلیت‌های آن برای کاهش مصرف انرژی در مرحله مکانیکی بوده است [۴]. علاوه بر چوب این روش در بعضی از گیاهان غیرچوبی برای تولید نانوالیاف سلولزی نیز استفاده شد [۵]. تحقیقات گذشته نشان داده است که می‌توان از کاه گندم به عنوان یکی از مهم‌ترین و فراوان‌ترین ضایعات کشاورزی به عنوان ماده اولیه بسیار مناسب در تولید نانوسلولز استفاده کرد. اگرچه بیشتر این تحقیقات بر تولید نانووایسکر و نانوکریستال سلولز متمرکز بوده است [۶]. براساس آمار وزارت جهاد کشاورزی سطح زیر کشت گندم در سال زراعی ۱۳۹۵، شش میلیون هکتار بوده [۷] که با در نظر گرفتن متوسط عملکرد ۲ تن در هکتار، مقدار کاه گندم تولیدی به ۱۳/۲ میلیون تن رسیده است. قسمت بسیار زیادی از این ضایعات (در حدود ۷۰ درصد) به مصرف دام می‌رسد و باقی مانده به دلیل زیاد بودن هزینه حمل و نقل و جابه‌جایی سوزانده می‌شود که افزایش آلودگی محیط زیست را در پی دارد. با در نظر گرفتن حجم بسیار زیاد این ماده لیگنوسلولزی و از آنجا که براساس بررسی‌های انجام گرفته، مطالعه‌ای در خصوص تولید نانوالیاف سلولزی از کاه گندم با استفاده از پیش تیمار اکسیداسیونی و تیمار مکانیکی همگن‌ساز تحت فشار زیاد انجام نگرفته است، این تحقیق درصدد بررسی قابلیت‌های این ماده مهم لیگنوسلولزی برای تولید نانوالیاف سلولزی با استفاده از این پیش تیمار است. همچنین این تحقیق در نظر دارد تغییرات ساختاری و مورفولوژیکی الیاف کاه گندم را با استفاده از تجهیزات پیشرفته نظیر پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی بررسی کند.

مواد و روش‌ها

کاه گندم مورد استفاده از گندم رقم مروارید با نام علمی

جدول ۱. شرایط پیش‌تیمار و تولید نمونه‌های نانوالیاف سلولزی

کد	نوع خمیر کاغذ	هیپوکلریت سدیم (mmol)	همگن‌ساز (تعداد عبور/)
Ws	کاه گندم	-	-
Ub	خمیر رنگبری نشده	-	-
Px	خمیر رنگبری شده	-	-
Wnx2	پیش‌تیمار TEMPO	۲	۴
Wnx6	پیش‌تیمار TEMPO	۶	۴
Wnx10	پیش‌تیمار TEMPO	۱۰	۴

(۲۰۰۶) و به‌وسیله دستگاه (712 Conductometer, Metrohm, Switzerland) تعیین شد [۱۰]. ۵۰ میلی‌گرم خمیر به داخل حلال هیدروکلریدریک اسید ۰/۰۱ مولار انتقال داده شد. بعد از ۱۰ دقیقه هم‌خوردن سوسپانسیون با NaOH ۰/۰۱ مولار تیترا شد و با استفاده از رابطه ۲ مقدار گروه کربوکسیل محاسبه شد.

$$C = (V_1 - V_0) * C_{NaOH} / M \quad (2)$$

C میزان گروه‌های کربوکسیل؛ V_1 و V_0 حجم هم‌ارز NaOH افزوده شده؛ C_{NaOH} غلظت محلول NaOH و M وزن خشک خمیر اکسید شده (برحسب میلی‌گرم) است.

طیف‌نگاری فروسرخ با تبدیل فوریه (FTIR)

برای شناسایی ساختار شیمیایی نمونه‌ها و نوع گروه‌های عاملی موجود در ساختار آنها از دستگاه طیف‌نگاری فروسرخ با تبدیل فوریه از نوع Bruker Tensor 27 ساخت آلمان استفاده شد. این تجزیه و تحلیل در محدوده طول موج $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ و اسکن ۱۶ و بزرگنمایی ۴ انجام گرفت. داده‌های خروجی از دستگاه بر مبنای عبور نور بود.

پراش پرتو X (XRD)

برای محاسبه درجه بلورینگی، نمونه‌ها به‌صورت پودرمانند و با ابعاد زیرمیکرونی و نانوکاغذ تهیه شده و توسط دستگاه مدل STOE ساخت آلمان و با انتشار پرتو توسط مس و با طول موج 0.1506 nm در محدوده ۱۰ تا ۴۰ درجه با گام 0.06° درجه بر ثانیه آزمایش شدند. شاخص بلورینگی نمونه‌ها نیز توسط رابطه سگال (رابطه ۳) محاسبه شد [۱۱].

نمونه‌ها پس از خشک شدن به سهولت از آن جدا شود؛ سپس ظرف در اتاق کلیما با دمای ۲۳ درجه و رطوبت ۵۰ درصد قرار گرفت تا خشک شود. طول مدت خشک شدن از چهار روز تا یک هفته متغیر بود.

تجزیه و تحلیل ترکیبات شیمیایی خمیر کاه گندم

اندازه‌گیری مقدار سلولز براساس روش اسید نیتریک (Kruschner-Hoffer)، مقدار هولوسلولز براساس آیین‌نامه شماره ۲۴۰۳ استاندارد DIN، مقدار لیگنین خمیر براساس اندازه‌گیری میکروکاپا با شماره ۵۴۳۵۷ آیین‌نامه DIN، اندازه‌گیری مقدار خاکستر براساس آیین‌نامه شماره ۲۱۱ om-۰۲ استاندارد TAPPI، و اندازه‌گیری مقدار مواد استخراجی محلول در الکل - استن براساس آیین‌نامه ۹۹-pm-۲۸۰ استاندارد TAPPI انجام گرفت. برای تعیین درجه پلیمریزاسیون به منظور بررسی اثر اکسیداسیون الیاف سلولزی کاه گندم بر گرانشی، درجه بسیارش و وزن مولکولی، به ترتیب از آیین‌نامه شماره ۲۰۱۰:۵۳۵۱ استاندارد ISO و مطابق با رابطه Marke-Houwink-Sakurada به شرح رابطه ۱ استفاده شد.

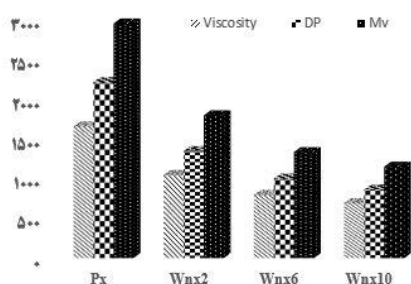
$$DPv^{0.5} = 0.75[\eta] \quad (1)$$

در این فرمول DPv (درجه پلیمریزاسیون) و η گرانشی ذاتی است. برای کسب اطلاعات بیشتر به جعفری پطودی و همکاران (۲۰۱۵) مراجعه شود [۹].

میزان گروه‌های کربوکسیل

میزان گروه‌های کربوکسیل خمیرهای پیش‌تیمار شده به‌صورت خلاصه با استفاده از روش حبیبی و همکاران

دارد. در ضمن فیبریلایون مکانیکی نیز تحت تأثیر فشارهای برشی ایجادشده در همگن‌ساز در همه تیمارهای الیاف سلولزی مشاهده شده است. برای نمونه با استفاده از هیپوکلریت سدیم به مقدار ۲ میلی‌مول و چهار بار عبور از همگن‌ساز کاهش ۳۷ درصدی هم در گرانیروی، درجه بسپارش و وزن مولکولی اتفاق افتاده است. شایان ذکر است که پیشتر جعفری پطروودی و همکاران (۲۰۱۴) و Zimmermann و همکاران (۲۰۱۰) نیز کاهش گرانیروی را تحت تأثیر نیروهای برشی ناشی از فرایند مکانیکی‌های تولید نانوالیاف سلولزی گزارش کرده بودند [۲، ۱۲].



شکل ۱. نمودار مقایسه‌ای گرانیروی (ml/g)، درجه پلیمریزاسیون (تعداد واحد مونومر) و وزن مولکولی (mol/g) نمونه‌های خمیر کاغذ کاه گندم و نمونه‌های اکسیدشده حاصل از آن

گروه‌های کربوکسیل

یکی از مهم‌ترین فاکتورهای ارزیابی شدت واکنش اکسیداسیون الیاف کاه گندم، بررسی مقدار گروه‌های کربوکسیل تولیدشده است. براساس جدول ۲، خمیر کاغذ الیاف کاه گندم تیمارنشده دارای کمترین مقدار گروه کربوکسیل است و همزمان با افزایش مقدار هیپوکلریت سدیم به‌عنوان اکسیدکننده مقدار گروه‌های کربوکسیل نیز افزایش می‌یابد. به‌طوری که مقدار گروه کربوکسیل تیمار Wnx10 که از مقدار ۱۰ درصد هیپوکلریت سدیم به‌عنوان ماده اکسیدکننده استفاده کرده است، در حضور کاتالیزور TEMPO، ۱ میلی‌مول بر گرم بوده است.

$$CrI\% = \left[\frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \right] \times 100 \quad (3)$$

C_{II} شاخص بلورینگی، I_{002} شدت انعکاس در ۲۰ بین ۲۱ تا ۲۳ درجه و I_{am} مقدار نواحی بی‌شکل در ۱۸ درجه است.

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) ساختار و مورفولوژی نانوالیاف سلولزی تیمارشده با ۲ میلی‌مول هیپوکلریت سدیم به‌صورت نانو کاغذ یعنی کد Wnx2 با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل Mira 3-XMU ارزیابی شد. برای تصویربرداری نانوالیاف سلولزی در هم‌رفته از ولتاژ دقیق ۳ Kv استفاده شد.

نتایج و بحث

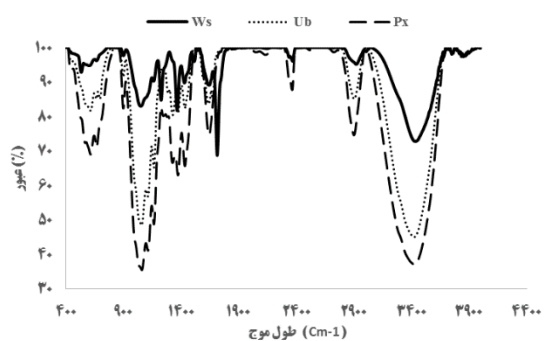
تجزیه و تحلیل ترکیبات شیمیایی

نتایج اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی کاه گندم به‌شرح زیر است: سلولز مهم‌ترین جزء تشکیل‌دهنده دیواره الیاف محسوب شده و زیاد بودن آن در الیاف گیاهی سبب افزایش بازده خمیر کاغذ می‌شود. از این رو میانگین سلولز در کاه گندم ۴۵/۵ درصد اندازه‌گیری شد و مقدار لیگنین خمیر رنگبری‌شده ۱/۳ درصد و مقدار هولو سلولز کاه گندم نیز ۷۵/۵ درصد تعیین شد.

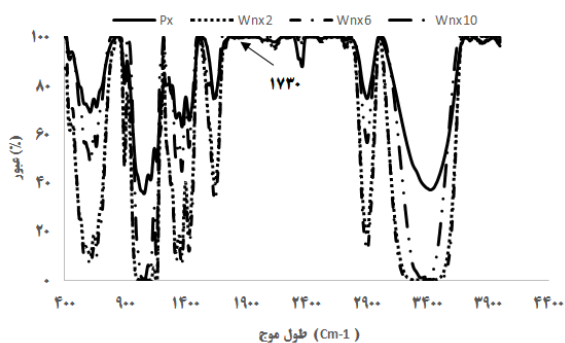
درجه بسپارش

در این تحقیق، تغییرات درجه پلیمریزاسیون براساس گرانیروی ذاتی بررسی شد (شکل ۱). نتایج نشان داد که اکسیداسیون گروه هیدروکسیل کربن شماره ۶ به گروه کربوکسیل مقدار گرانیروی ذاتی حدود ۵۸ درصد کاهش یافت و از ۱۶۵۸ میلی‌لیتر بر گرم در الیاف اولیه به ۶۹۳ میلی‌لیتر بر گرم در نمونه اکسیدشده با مقدار ۱۰ میلی‌مول هیپوکلریت سدیم رسید. البته کاهش گرانیروی به‌دلیل فیبریلایون بیشتر الیاف سلولزی گندم بوده که تحت تأثیر واکنش اکسیداسیون انتخابی اتفاق افتاده است. نتایج این تحقیق با یافته‌های Puangsin و همکاران (۲۰۱۳) مطابقت

استخراجی موجود در نمونه اولیه کاه گندم است. ارتعاش کششی پیوند $C=C$ لیگنین نیز در محدوده جذبی 1608 تا 1623 Cm^{-1} مشاهده شده است که پیک 1623 Cm^{-1} به وسیله ارتعاشات پیوندهای $C=C$ حلقه بنزنی بوده است. پیک‌های شاخص لیگنین در 1432 Cm^{-1} به واسطه حضور methoxy- $O-CH_3$ و ارتعاش پیک 1259 Cm^{-1} به دلیل کشش پیوند $C-O-C$ گروه اریل-الکیل اتر پس از تیمارهای خمیرسازی و رنگبری کاملاً ناپدید شده‌اند. سطح زیر پیک برخی از گروه‌ها مانند $C-H$, $C-O$ و OH نیز تحت تأثیر فرایندهای خمیرسازی و رنگبری افزایش چشمگیری پیدا کرده‌اند که نشان‌دهنده افزایش مقدار کربوهیدرات‌ها به‌ویژه سلولز و همی سلولز بوده است.



شکل ۲. طیف FTIR: Ws کاه گندم؛ Ub خمیر رنگبری نشده؛ Px خمیر رنگبری شده



شکل ۳. طیف FTIR نمونه‌های اکسیدشده در این تحقیق

پس از عملیات اکسیداسیون انتخابی با استفاده از کاتالیزور TEMPO پیک جدیدی در ناحیه 1730 Cm^{-1} ایجاد شده است که نشان‌دهنده موفق بودن واکنش اکسیداسیون و

جدول ۲. مقدار گروه کربوکسیل در نمونه اکسیدشده الیاف کاه گندم و نمونه‌های اکسیدشده با درصد‌های مختلف ماده اکسیدکننده

کد نمونه	Px	Wnx2	Wnx6	Wnx10
مقدار گروه کربوکسیل (میلی مول بر گرم)	۰/۰۹	۰/۵	۰/۷	۱

تسهیل فرایند فیبریلاسیون به دلیل دافعه الکترواستاتیک بین میکروفیبریل‌هاست که ناشی از گروه‌های کربوکسیل ایجادشده حاصل از اکسیداسیون الیاف سلولزی متأثر از کاتالیزور TEMPO است. این دافعه الکترواستاتیک به سست شدن چسبندگی پیوند هیدروژنی بین میکروفیبریل‌ها کمک می‌کند. همچنین نتایج نشان داده است که گروه‌های کربوکسیل به شدت بر پایداری و شفافیت سوسپانسیون نانوالیاف سلولزی به وسیله نیروی دافعه الکترواستاتیک تأثیر می‌گذارد [۷]. از این رو براساس تحقیق Saito و همکاران (۲۰۰۶)، الیاف سلولزی اکسیدشده با استفاده از کاتالیزور TEMPO با افزایش مقدار گروه‌های کربوکسیل، فرایند فیبریلاسیون را نیز تسهیل می‌کنند [۷].

طیف‌نگاری فروسرخ با تبدیل فوریه FTIR

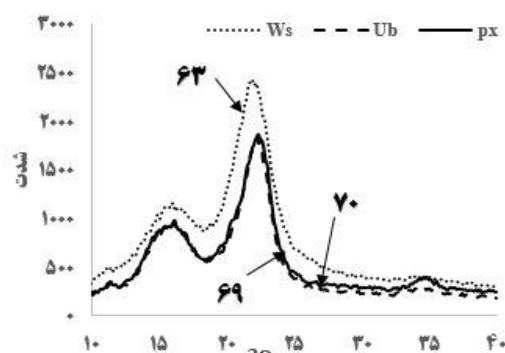
تغییرات ساختاری در گروه‌های عاملی نمونه‌های کاه گندم که در اثر فرایندهای خمیرسازی و رنگبری رخ داده است در شکل ۲ مشهود است. با مقایسه نمودارها ملاحظه می‌شود که الیاف کاه گندم تیمار نشده و تیمار شده تحت فرایندهای خمیرسازی و رنگبری دارای دو منطقه مهم و مشخص جذب در نمودار طیف‌سنجی است: اول منطقه جذبی پدیدار شده در طول موج‌های کوتاه از 500 تا 1750 Cm^{-1} و دوم منطقه جذبی آشکار شده در طول موج‌های بلندتر از 2800 تا 3500 Cm^{-1} . پیک‌های جذب شده واقع در محدوده 3300 تا 3450 Cm^{-1} و 2890 تا 2900 Cm^{-1} در همه نمونه‌ها به گروه‌های هیدروکسیل و ارتعاش کششی پیوند اشباع‌شده $C-H$ مربوط است که بر اثر فرایندهای خمیرسازی و رنگبری افزایش چشمگیری پیدا کرده و بیانگر حذف لیگنین و مواد

پس از عملیات اکسیداسیون انتخابی با استفاده از کاتالیزور TEMPO و تولید نانوالیاف سلولزی با استفاده از همگن‌ساز پر قدرت، میزان بلورینگی نمونه‌های اکسید شده نسبت ماده اولیه خمیر کاغذ کاه گندم کاهش ۱۰ درصدی داشت و با مصرف ۲ میلی‌مول ماده اکسیدکننده به ۶۰ درصد رسید. دلیل اصلی این کاهش را می‌توان به این صورت بیان داشت که بخشی از مناطق سلولز که بلورینگی کمتری دارند، تحت تأثیر فرایند اکسیداسیون و عملیات مکانیکی ناشی از نیروهای برشی حاصل از همگن‌ساز به مناطق آمورف تبدیل شده‌اند که حاوی واحدهای سدیم گلوکوزوزیل‌اند. البته حذف همی سلولز نیز را نیز می‌توان به کاهش بلورینگی ارتباط داد. البته همه نمونه‌های نانوالیاف سلولزی تولید شده همانند نمونه اولیه خود دارای ساختار سلولز از نوع $I\beta$ هستند و عملیات پیش‌تیمار اکسیداسیونی و حتی عبور از همگن‌ساز پر قدرت در ساختار بلورینه نمونه‌های نانوالیاف سلولزی تغییری ایجاد نکرده است [۵]، به طوری که پیک‌های موجود در ناحیه 2θ برابر با $22-23$ درجه، نشان‌دهنده مناطق بلورینه و پیک‌های موجود در ناحیه 2θ برابر با $18-19$ درجه، نشان‌دهنده مناطق آمورف نوع یک بتا ($I\beta$) هستند. همچنین کاهش جزئی اندازه بلورهای سلولز از ۴ نانومتر تا $3/3$ نانومتر (جدول ۳) نیز دلیل بر حذف بخش‌هایی از ساختار بلورینه سلولز است که متأثر از پیش‌تیمار اکسیداسیون انتخابی و عملیات مکانیکی بعدی بوده‌اند. ذکر این نکته نیز حائز اهمیت است که پیشتر Puangsin و همکاران (۲۰۱۳) نیز کاهش جزئی مقدار بلورینگی و اندازه بلورهای سلولز را تحت تأثیر پیش‌تیمار اکسیداسیونی TEMPO گزارش کرده کردند و اعلام داشتند واکنش اکسیداسیون به صورت انتخابی بر گروه هیدروکسیل کربن شماره ۶ موجود در سطح میکروفیبریل‌های بخش بلورینه سلولز اتفاق افتاده است [۵].

ایجاد گروه عاملی کربوکسیلی است (شکل ۳). البته با افزایش مقدار اکسیدکننده، مقدار این پیک نیز بیشتر و واضح‌تر شده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با استفاده از پیش‌تیمار اکسیداسیون، میزان گروه‌های کربوکسیل در دسترس نیز افزایش خواهد شد. نتایج این تحقیق با یافته‌های تحقیقات جامع Puangsin و همکاران (۲۰۱۳) و Saito و همکاران (۲۰۰۶) نیز مطابقت دارد [۵ و ۷].

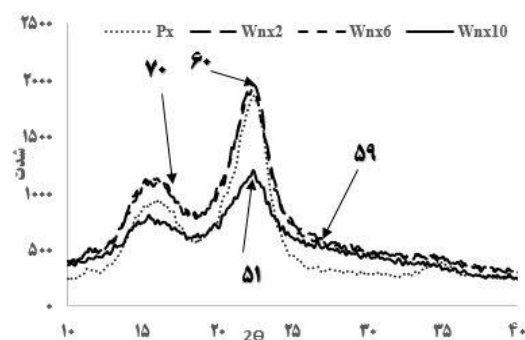
تجزیه و تحلیل اشعه ایکس

شکل‌های ۴ و ۵ پراش اشعه ایکس نمونه‌های سلولزی و نمونه‌های نانوالیاف سلولزی تولید شده از خمیر کاغذ کاه گندم به روش سودا-آنتراکینون را نشان می‌دهد. براساس نتایج حاصل از طیف‌های اشعه ایکس، پیک‌های موجود در ناحیه 2θ برابر با $18-19$ درجه، نشان‌دهنده مناطق آمورف و پیک‌های موجود در ناحیه 2θ برابر با $22-23$ درجه نشان‌دهنده مناطق بلورینه سلولز نوع یک بتا ($I\beta$) هستند [۱۳]. به صورت کلی، تیمارهای مختلف خمیرسازی و رنگبری به دلیل حذف گروه‌های غیر سلولزی آمورف سبب افزایش بلورینگی شده‌اند، به طوری که نمونه کاه گندم دارای درجه بلورینگی ۶۳ درصد بوده و پس از عملیات خمیرسازی، بلورینگی آن ۱۰ درصد افزایش داشته است. این روند صعودی به دلیل حذف لیگنین باقی مانده و بخشی از همی سلولزها در فرایند رنگبری نیز ادامه داشته است.



شکل ۴. طیف XRD: Ws کاه گندم؛ Ub خمیر رنگبری نشده؛ Px خمیر رنگبری شده، اعداد مشخص شده در شکل درصد بلورینگی نمونه‌هاست.

شده است. تصاویر با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ و ۷۰۰۰۰ نمای دقیق‌تری را از وضعیت بسیار تنیده و درهم‌رفته نانوالیاف سلولزی ارائه می‌کند که براساس اندازه‌گیری‌های انجام‌گرفته، ضخامت متوسط نانوالیاف سلولزی تولیدشده کمتر از ۳۰ نانومتر است؛ درحالی‌که نانوالیاف سلولزی تهیه‌شده با این ضخامت فقط با مصرف ۲ میلی‌مول هیپوکلریت سدیم حاصل شده است. در این زمینه باید توجه داشت که کاهش قطر نانوالیاف، ممکن است به افزایش نسبت طول به قطر آنها و در نهایت، به بهبود خواص تقویت‌کنندگی آنها بینجامد [۷، ۱۴]. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که جداسازی نانوالیاف از راه اکسید کردن انتخابی به روش TEMPO و همگن‌ساز موفقیت‌آمیز بوده است، اما استفاده از هیپوکلریت سدیم در درصدهای مصرف بیشتر، سبب تولید نانوالیاف سلولزی نازک‌تر و توزیع پراکنش ضخامتی بهتر خواهد شد؛ به‌طوری‌که Puangsins و همکاران (۲۰۱۳) با مصرف ۱۲/۵ میلی‌مول هیپوکلریت سدیم به ضخامت نانوالیاف سلولزی ۲/۹ نانومتر از همپ دست پیدا کردند [۱۵].



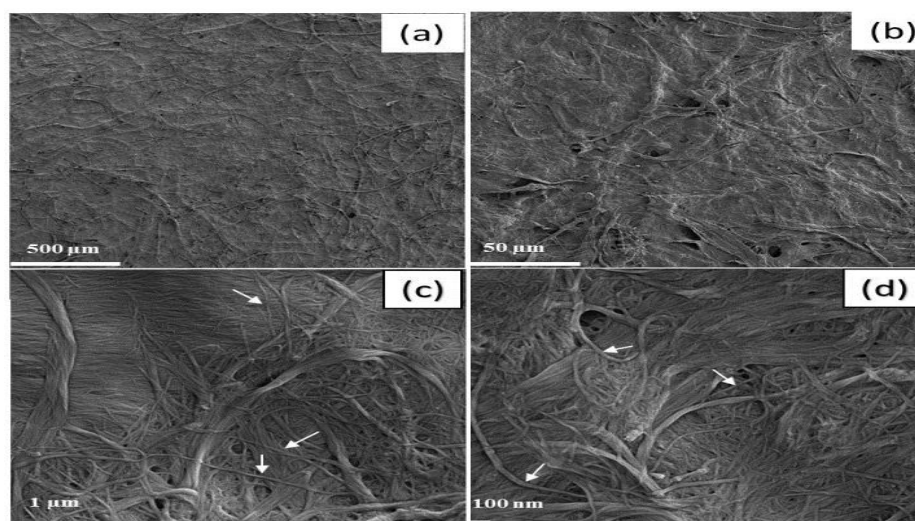
شکل ۵. طیف XRD نمونه‌های اکسیدشده در درجات مختلف مصرف ماده اکسیدکننده هیپوکلریت سدیم، اعداد مشخص شده در شکل درصد بلورینگی نمونه‌هاست.

جدول ۳. اندازه بلور سلولز در الیاف کاه گندم و نمونه‌های اکسیدشده با درصدهای مختلف ماده اکسیدکننده

کد نمونه	Px	Wnx2	Wnx6	Wnx10
اندازه بلور سلولز (نانومتر)	۴	۳/۷	۳/۶	۳/۳

مورفولوژی نانوالیاف سلولزی تهیه‌شده

در شکل ۶ مورفولوژی نانوالیاف سلولزی تولیدشده با استفاده از پیش‌تیمار با ۲ میلی‌مول هیپوکلریت سدیم نشان داده شده است. تصاویر در بزرگنمایی و مقیاس‌های متفاوتی عرضه



شکل ۶. تصاویر FESEM نانوالیاف تولیدشده از کاه گندم: (a) نانوالیاف با بزرگنمایی ۱۰۰؛ (b) نانوالیاف با بزرگنمایی ۱۰۰۰؛ (c) نانوالیاف با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰؛ (d) نانوالیاف با بزرگنمایی ۷۰۰۰۰، فلش‌های سفید نشان‌دهنده نانوالیاف سلولزی تولید شده است.

نتیجه گیری

در این تحقیق سیستم اکسیداسیونی TEMPO NaClO/NaBr/ به عنوان سیستمی کارا در اکسیداسیون انتخابی الیاف خمیر کاغذ کاه گندم معرفی شد؛ براساس اندازه‌گیری‌های انجام گرفته، قابلیت ایجاد تا ۱ میلی‌مول گروه کربوکسیل بر روی کربن شماره ۶ سلولز در صورت استفاده از ۱۰ میلی‌مول هیپوکلریت سدیم به عنوان ماده اکسیدکننده وجود دارد. گرانیروی، درجه

بسپارش و وزن مولکولی الیاف خمیر کاغذ کاه گندم، هم تحت تأثیر پیش تیمار اکسیداسیونی با هیپوکلریت سدیم و هم پس از عبور الیاف اکسید شده از همگن ساز پرقدرت، ۵۸ درصد کاهش یافت. نتایج کاربرد میکروسکوپ الکترونی روشی گسیل میدانی حاکی از آن است که الیاف اکسید شده با مصرف ۲ میلی‌مول هیپوکلریت سدیم و چهار مرحله عبور از همگن ساز، قطر کمتر از ۳۰ نانومتر داشتند.

References

- [1]. Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., and Dorris, A. (2011). Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(24): 5438-5466.
- [2]. Djafari Petroudy, S.R., Ghasemian, A., and Resalati, H. (2014). Production of nanopaper from cellulose nanofiber prepared from chemical soda bagasse pulp: Effect of processing variables; Pre-treatment and homogenization passing. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 21(1): 179-192.
- [3]. Gamelas, J.A.F., Pedrosa, J., Lourenço, A.F., Mutjé, P., González, I., Chinga-Carrasco, G., Singh, G., and Ferreira, P.J.T. (2015). On the morphology of cellulose nanofibrils obtained by TEMPO-mediated oxidation and mechanical treatment. *Micron*, 72: 28-33.
- [4]. Isogai, A. (2013). Wood nanocelluloses: fundamentals and applications as new bio-based nanomaterials. *Journal of Wood Science*, 59(6): 449-459.
- [5]. Puangsin, B., Yang, Q., Saito, T., and Isogai, A. (2013). Comparative characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films prepared from non-wood resources. *International Journal of Biological Macromolecules*, 59: 208-213.
- [6]. Alemdar, A., and Sain, M. (2008). Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. *Composites Science and Technology* 68(2): 557-565.
- [7]. <http://www.maj.ir/Portal/Home/>. Unpublished data.
- [8]. 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(6): 1687-1691.
- [9]. Djafari Petroudy, S.R., Ghasemian, A., Resalati, H., Syverud, K., and Chinga-Carrasco, G. (2015). The effect of xylan on the fibrillation efficiency of DED bleached soda bagasse pulp and on nanopaper characteristics. *Cellulose*, 22(1): 385-395.
- [10]. Habibi, Y., Chanzy, H., and Vignon, M.R. (2006). TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. *Cellulose*. 13(6): 679-687.
- [11]. Segal, L., Creely, J., Martin, A., and Conrad, C. (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*. 29(10): 786-794.
- [12]. Zimmermann, T., Bordeanu, N., and Strub, E. (2010). Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. *Carbohydrate Polymers*, 79(4):1086-1093.
- [13]. Djafari Petroudy, S.R., Garmarody, E.R., and Rudi, H. (2017). Oriented cellulose nanopaper (OCNP) based on bagasse cellulose nanofibrils. *Carbohydrate Polymers*, 157: 1883-1891.
- [14]. Djafari Petroudy, S.R., Syverud, K., Chinga-Carrasco, G., Ghasemian, A., and Resalati, H. (2014) Effects of bagasse microfibrillated cellulose and cationic polyacrylamide on key properties of bagasse paper. *Carbohydrate Polymers*, 99: 311-318.
- [15]. Puangsin, B., Fujisawa, S., Kuramae, R., Saito, T., and Isogai, A. (2013). TEMPO-Mediated Oxidation of Hemp Bast Holo cellulose to Prepare Cellulose Nanofibrils Dispersed in Water. *Journal of polymer and the environment*, 21(2): 555-563.

Production of Cellulose Nanofiber (CNF) from wheat straw by carboxylation pretreatment

S. R. Djafrai Petroudy*; Assist. Prof., Biorefinery Engineering Department, New Technologies Faculty, Shahid Beheshti University, Zirab Science and Technology Campus, Savadkoh, Mazandaran Province, I.R. Iran

J. Ranjbar; M.Sc Graduate in Pulp and Paper Technology, Biorefinery Engineering Department, New Technologies Faculty, Shahid Beheshti University, Zirab Science and Technology Campus, Savadkoh, Mazandaran Province, I.R. Iran

E. Rasooly Garmaroudy; Assist. Prof., Biorefinery Engineering Department, New Technologies Faculty, Shahid Beheshti University, Zirab Science and Technology Campus, Savadkoh, Mazandaran Province, I.R. Iran

(Received: 15 January 2017, Accepted: 08 July 2017)

ABSTRACT

The current study was carried out to show the possibilities of wheat straw as most important and available agricultural residue for production of the cellulose nanofibers by carboxylation pretreatment. Soda-AQ and ECF bleaching sequences as DEPD were respectively selected as pulping and bleaching processes. TEMPO mediated oxidation as NaClO/NaBr/TEMPO system was applied to introduce carboxyl content on the fiber surface at varying level of 2, 6 and 10 mmol (based on O.D bleached pulp) of oxidant. Two different and applicable methods such as conductometric titration (CT) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were used to measure the functional group of carboxyl content. The results showed that the selective oxidation of hydroxyl group at C6 to carboxyl was occurred with increasing the oxidant consumption. The oxidized cellulosic fiber then passed through the high pressure homogenizer (HPH) for four times to produce individualized cellulose nanofibers (CNF). The results showed 58% decrease in viscosity, degree of polymerization (DP) and molecular weight (MW) and 10% decrease in crystallinity of fibers after oxidation and passing through the HPH. In the following, isolated CNF at minimum (two) percent of oxidant (sodium hypochlorite) was used for production of nanopaper via dispersion casting (DC) process. The field emission scanning electron microscope (FESEM) images illustrated that the nanofibers had diameter less than 30 nm. and its nanofiber diameter was measured and it was less than 30 nm by Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM).

Keywords: Oxidation, Wheat Straw Fiber, Carboxylic group, Cellulose Nanofiber.

*Corresponding Author, Email: sr_jafari@sbu.ac.ir, Tel: +981142455005