

تأثیر استخراج قلیایی سرد بر ویژگی‌های نانوکریستال‌ها و نانوفیبریل‌های لیگنوسلولزی تولیدشده از خمیر کاغذ مونواتانول آمین باگاس

صالح قهرمانی^۱، سحاب حجازی^{۲*}، سهیلا ایزدی‌ار^۳، اشتفان فیشر^۴، علی عبدالخانی^۵

۱. دانشجوی دکتری مهندسی صنایع خمیر و کاغذ، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه تهران، کرج، ایران
۲. دانشیار، گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران
۳. استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران
۴. استاد مؤسسه شیمی چوب، دانشگاه صنعتی درسدن، تارانت-درسدن، آلمان
۵. دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۲/۰۲، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۴/۱۳

چکیده

در این پژوهش، تولید نانوکریستال‌های لیگنوسلولزی (LCNCs) و نانوفیبریل‌های لیگنوسلولزی (LCNFs) با استفاده از استخراج قلیایی سرد (CCE) به‌عنوان پیش‌تیمار قلیایی بر خمیر کاغذ مونواتانول آمین (MEA) باگاس بررسی شد. تیمار استخراج قلیایی سرد با خالص‌سازی سلولز، استخراج همی سلولزها و همچنین تورم الیاف می‌تواند کارایی تولید و ویژگی‌های حرارتی و مورفولوژیکی LCNCs و LCNFs را بهبود بخشد. تیمار بهینه استخراج قلیایی سرد با استفاده از هیدروکسید سدیم ۱۰ درصد، دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱ ساعت روی خمیر کاغذ انجام گرفت. تولید LCNCs با فرایند هیدرولیز اسیدی با استفاده از اسیدسولفوریک ۶۴ درصد، زمان ۴۵ دقیقه، دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد و تولید LCNFs با استفاده از دستگاه میکروسیال‌ساز با عبور از سه تیغه با قطرهای ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میکرومتر به ترتیب به مدت دو، چهار و شش ساعت انجام گرفت. براساس تصاویر SEM، تیمار استخراج قلیایی سرد، میانگین قطر LCNCs را از ۶۶/۹۱ نانومتر به ۳۴/۶۳ نانومتر و میانگین قطر LCNFs را از ۲۷/۱۳ به ۱۷/۳۵ کاهش داد. همچنین نتایج اندازه‌گیری XRD نشان داد که تیمار استخراج قلیایی سرد، بلورینگی LCNCs را از ۸۷/۳۱ به ۹۳/۸۴ و بلورینگی LCNFs را از ۸۱/۶۸ به ۸۳/۴۷ افزایش داد. براساس نتایج آنالیز گرماسنجی حرارتی TGA و DTG نیز استخراج قلیایی سرد، پایداری حرارتی نانولیگنوسلولزها را افزایش می‌دهد. همچنین نتایج FTIR کاهش مقدار همی سلولزها و لیگنین را از سطح الیاف در اثر استخراج قلیایی سرد تأیید می‌کنند. در کل نتایج نشان‌دهنده بهبود و اصلاح خواص نانولیگنوسلولزها با استفاده از پیش‌تیمار ساده و سریع است.

واژه‌های کلیدی: استخراج قلیایی سرد (CCE)، باگاس، خمیر کاغذ مونواتانول آمین (MEA)، نانوفیبریل لیگنوسلولزی (LCNF)، نانوکریستال لیگنوسلولزی (LCNC).

مقدمه

است. دلایل اساسی کاهش وابستگی به منابع فسیلی، موضوع‌هایی مانند ردپای کربن، انتشار گازهای گلخانه‌ای، گرمایش جهانی، تغییرات اقلیمی و تجدیدنپذیری این منابع اند [۱]. همواره جست‌وجو برای استفاده از مواد پایدار از منابع تجدیدنپذیر به‌عنوان جایگزینی برای مواد رایج تولیدشده از منابع تجدیدنپذیر در حال رشد بوده

در طول دهه‌های اخیر، افزایش آگاهی‌های زیست‌محیطی، بسیاری از دولت‌ها، نهادها و شرکت‌ها را به کاهش مصرف فرآورده‌های حاصل از منابع فسیلی ترغیب کرده

* نویسنده مسئول، تلفن ۰۹۱۲۵۶۵۰۱۹۴

است. در حال حاضر نانوسلولز به دلیل زیست تخریب پذیر بودن، غیرسمی بودن و خواص فوق العاده از جمله دانسیته کم، زیست سازگاری، ارزان بودن و دسترسی آسان به ماده اولیه، ماهیت تجدیدپذیری و قابلیت اصلاح شیمیایی و مکانیکی ناشی از اندازه نانو مورد توجه قرار گرفته است [۲]. نانوسلولز از ذرات سلولز در مقیاس نانومتری تشکیل شده است که می توان آن را با فرایندهای مختلف با استفاده از منابع سلولزی و لیگنوسلولزی متفاوت به دست آورد. انواع نانوسلولز عبارت‌اند از نانوکریستال‌های سلولزی (CNCs^۱)، نانوفیبریل‌های سلولزی (CNFs^۲) و نانوسلولز باکتریایی (BNCs^۳) که ویژگی‌های متنوعی را با توجه به منشأ و روش تولید نشان می دهند. تاکنون بیشتر تحقیقات درباره تولید نانوکریستال‌های سلولزی و نانوفیبریل‌های سلولزی از خمیرکاغذهای بدون لیگنین انجام گرفته است. در صورتی که به نظر می رسد وجود اندکی لیگنین باقی مانده به نتایج جالبی می انجامد و بر برخی مقاومت‌ها و ویژگی‌ها تأثیر مثبتی خواهد داشت. لیگنین با ویژگی‌های سدی برای دسترسی در دیواره سلولی ایجاد می کند. این ویژگی‌ها شامل سفت بودن، نامحلول بودن در آب، نفوذناپذیر بودن و مقاوم بودن در برابر حملات میکروبی و تنش‌های ناشی از اکسیداسیون است. همچنین لیگنین از نظر حرارتی پایدارتر از سلولز یا همی سلولزهاست و وجود آن در نانوسلولز موجب بهبود پایداری حرارتی می شود [۳، ۶]. تولید نانوکریستال سلولزی از یک منبع لیگنوسلولزی شامل سه بخش اصلی است: پیش تیمار ماده لیگنوسلولزی، جداسازی نانوکریستال‌های سلولزی و پساتیمار نانوسلولزهای هیدرولیز شده. پیش تیمار ماده لیگنوسلولزی اغلب شامل تیمار قلیایی و تیمار رنگبری است. جداسازی نانوکریستال‌های سلولزی به طور معمول شامل هیدرولیز

اسیدی است. روش‌های دیگر شامل هیدرولیز آنزیمی، اکسیداسیون و استفاده از مایع یونی برای جداسازی نانوکریستال‌های سلولزی است. پس تیمار سلولزهای هیدرولیز شده شامل تصفیه و فراصوت است [۳]. تولید نانوفیبریل سلولزی شامل عمل آوری مکانیکی بعد از یک پیش تیمار است که این پردازش مکانیکی از طریق آسیاب دیسکی، آسیاب گلوله‌ای، دستگاه سونیکاتور، ریفراینر، هموژنایزر یا میکروسیال‌ساز انجام می گیرد تا نظم ساختار سلولزی را تخریب و نانوفیبریل‌های سلولزی تولید کند که در مقایسه با نانوکریستال‌های سلولزی نسبت ابعاد بسیار بزرگ و بلورینگی متوسط دارند. فرایند تولید نانوکریستال لیگنوسلولزی (LCNC^۴) و نانوفیبریل لیگنوسلولزی (LCNF^۵) به ترتیب شبیه تولید نانوکریستال سلولزی و نانوفیبریل سلولزی است؛ با این تفاوت که با انتخاب پیش تیمارهای ملایم و حذف نکردن کامل لیگنین، استخراج نانوکریستال و نانوفیبریل لیگنوسلولزی انجام می گیرد. پژوهش‌ها درباره تولید LCNCs جدید و بسیار ناچیز است. در یکی از این پژوهش‌ها، وانگ و همکاران (۲۰۲۰) عملکرد LCNCs تولید شده از روزنامه‌های باطله را به عنوان تقویت کننده در هیدروژل پلی وینیل الکل بررسی کردند. LCNCs با روش هیدرولیز اسیدی و با استفاده از اسیدسولفوریک تولید شد. نتایج نشان داد که افزایش محتوای لیگنین در LCNCs موجب افزایش پایداری حرارتی و آب‌گریزی و در عین حال کاهش بلورینگی LCNCs می شود. همچنین نتایج بررسی ویژگی‌های هیدروژل ساخته شده نشان داد که استفاده از LCNCs به عنوان تقویت کننده سبب افزایش ویسکوالاستیسیته، افزایش مقاومت فشاری و بهبود پایداری حرارتی هیدروژل حاصل می شود که چشم‌انداز جدیدی را برای استفاده از LCNCs برای تولید هیدروژل

1. Cellulose Nano Crystals
2. Cellulose Nano Fibrils
3. Bacterial Nano Cellulose

4. Lignocellulosic nanocrystal
5. Lignocellulosic nanofibril

همی سلولزها و متورم کردن الیاف کارایی تیمار مکانیکی برای تولید LCNF را افزایش دهد و با کاستن از مقدار انرژی مصرفی در فیبریلاسیون مکانیکی تولید ارزان و سریع LCNF را میسر سازد [۷].

در این پژوهش از خمیرکاغذ مونواتانول‌آمین (MEA^۲) رنگبری‌نشده باگاس برای تولید نانولیگنوسلولزها استفاده شده است. فرایند خمیرکاغذسازی مونواتانول‌آمین به‌علت قابلیت حفظ کربوهیدرات‌ها و سیلیس در خمیرکاغذ و بازیابی مونواتانول‌آمین از طریق تقطیر یکی از راه‌های برون‌رفت صنعت خمیرکاغذ برپایه پسماندهای لیگنوسلولزی کشاورزی از معضلاتی چون سیستم بازیابی نامناسب، هدررفت مواد شیمیایی، بروز مشکلات محیط زیستی و وجود سیلیس زیاد است. از سوی دیگر یکی از ویژگی‌های منحصربه‌فرد این فرایند، لیگنین‌زدایی زیاد از توده لیگنوسلولزی با حفظ بازده زیاد است. علت اصلی بازده زیاد، حفظ همی سلولزها در خمیرکاغذ مونواتانول‌آمین است [۸]. استفاده از خمیرکاغذ رنگبری‌نشده به‌عنوان ماده اولیه به‌دلیل خروج کمتر مواد سلولزی و کربوهیدرات‌ها و مصرف نکردن مواد شیمیایی رنگبری می‌تواند LCNF و LCNC با بازده بیشتر و هزینه کمتر در مقایسه با نمونه رنگبری‌شده آن تولید کند. همچنین استفاده از خمیرکاغذ رنگبری‌نشده مونواتانول‌آمین با مقدار همی سلولزهای زیاد می‌تواند موجب درک بهتر تأثیر مستقیم استخراج قلیایی سرد بر تولید LCNF و LCNC شود.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه

باگاس خشک و خردشده از کارخانه کاغذسازی پارس (قبل از دیگ پخت) در استان خوزستان تهیه و برای آزمایش‌ها و عملیات پخت به قطعات کوتاه‌تری تبدیل و

با کارایی زیاد ارائه می‌کند [۴]. اولونو و همکاران (۲۰۱۹) در پژوهش خود تهیه LCNFs از ساقه‌های آفتابگردان به‌کمک فراصوت خفیف و آسیاب گلوله‌ای را بررسی کردند. آنها از اسیدسولفوریک ۱ تا ۳ درصد در ترکیب با آسیاب گلوله‌ای و فراصوت برای تولید LCNFs استفاده کردند. تجزیه و تحلیل حرارتی نشان داد که LCNFs می‌توانند بین ۲۲۵ تا ۲۵۱ درجه سانتی‌گراد مقاومت کنند و تنها ۵ درصد از وزن خود را از دست دهند. علی‌رغم نیروی اتصال لیگنین، نانوالیاف دافعه الکترواستاتیک زیادی نشان دادند. این LCNFs بدون گذر از هیچ فرایند پیش‌تصفیه سنتز شدند و مشخص شد که خواص آب‌گریزی آنها بهتر از نانومواد سلولزی معمولی است، درحالی که خواص حرارتی آنها قابل مقایسه است [۵]. در پژوهشی دیگر، بیان و همکاران (۲۰۱۷) تولید LCNC و LCNF حاوی مقداری لیگنین با استفاده از دی‌کربوکسیلیک اسید قابل بازیابی را بررسی کردند و نتیجه گرفتند که لیگنین، سلولز را از استریفیکاسیون محافظت کرد و سبب ایجاد LCNC و LCNF هایی شد که به‌ترتیب در مقایسه با نانوکریستال سلولزی و نانوفیبریل سلولزی بدون لیگنین، کمتر کربوکسیله شده بود و بنابراین شارژ کمتری داشت. با این حال، لیگنین نسبت به کربوهیدرات‌ها آب‌گریزتر و از نظر حرارتی پایدارتر است. این محققان LCNC و LCNF را برای کاربردهای کامپوزیتی پیشنهاد کردند [۶].

در زمینه استخراج قلیایی سرد (CCE^۱) به‌عنوان پیش‌تیمار کمکی تولید LCNF و LCNC تا کنون پژوهشی صورت نگرفته است. استخراج قلیایی سرد با خالص‌سازی سلولز و استخراج همی سلولزها و همچنین تورم الیاف سهولت تولید و ویژگی‌های حرارتی و مورفولوژیکی LCNC را بهبود می‌بخشد. استخراج قلیایی قبل از میکروسیال‌ساز نیز می‌تواند با خروج لیگنین و

cm-99 برای خمیر کاغذهای بدون تیمار و با تیمار استخراج قلیایی سرد انجام گرفت. مقدار همی سلولوزها از تفاوت بین مقدار هولوسولوز و محتوای آلفاسولوز به دست آمد.

اندازه‌گیری ویژگی‌های خمیر کاغذ

اندازه‌گیری عدد کاپا براساس استاندارد T236 om-99 برای خمیر کاغذهای بدون تیمار و با تیمار استخراج قلیایی سرد انجام گرفت. بازده خمیر کاغذها پس از عملیات خمیر کاغذسازی و پس از استخراج قلیایی سرد با استفاده از روش وزن‌سنجی اندازه‌گیری شد.

تولید نانو کریستال لیگنوسولوزی (LCNC)

فرایند هیدرولیز اسیدی روی خمیر کاغذ مونواتانول‌آمین بدون تیمار و با تیمار استخراج قلیایی سرد با استفاده از اسید سولفوریک ۶۴ درصد در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۵ دقیقه با نسبت اسید به سلولوز ۱۷/۵ به ۱ و با استفاده از همزن مکانیکی قوی به صورت پیوسته و درحالی که ظرف محلول در حمامی از یخ قرار داشت انجام گرفت. فرایند با اضافه کردن آب مقطر سرد (پنج‌برابر مقدار محلول هیدرولیز اسیدی شده) متوقف شد. سپس محلول حاصل سه بار به مدت ۱۲ دقیقه و سرعت ۸۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد تا اسید اضافی حذف شود. سوسپانسیون حاصل به مدت یک هفته تا زمانی که pH محلول به ۶ تا ۷ برسد دیالیز شد. پس از این مرحله به منظور پراکندگی بهتر ذرات LCNC، اولتراسونیک انجام گرفت و سپس LCNC با استفاده از خشک‌کن انجمادی^۱ خشک شد.

تولید نانوفیبریل لیگنوسولوزی (LCNF)

ابتدا ۱۶ گرم خمیر کاغذ در یک لیتر آب خیسانده شد تا لیاف آن نرم شود. سپس خمیر کاغذ با استفاده از جداکننده لیاف^۲ (مدل Lorentzen & Wettre) باز شد. بعد از این مرحله خمیر کاغذها به مدت ۳۵ دقیقه در محفظه‌های

برای رسیدن به رطوبت تعادل در آزمایشگاه قرار داده شد. رطوبت باگاس پس از رسیدن به تعادل اندازه‌گیری شد و باگاس‌ها به منظور جلوگیری از تبادل رطوبتی، در کیسه‌های پلاستیکی قرار داده شدند. مونواتانول‌آمین با غلظت ۹۹ درصد از مجتمع پتروشیمی اراک خریداری شد. هیدروکسید سدیم، هیدروکسید پتاسیم، اسید استیک، کلریت سدیم و اسید سولفوریک از شرکت مرک آلمان و از مجتمع صنایع شیمیایی دکتر مجللی تهیه شدند. کیسه دیالیز ۱۲ کیلوالتونی نیز از شرکت سیگما تهیه شد.

تولید خمیر کاغذ مونواتانول‌آمین (MEA)

برای تبدیل باگاس به خمیر کاغذ از فرایند خمیر کاغذسازی حلال آلی مونواتانول‌آمین استفاده شد. شرایط متغیر و ثابت فرایندهای تولید خمیر کاغذ به صورت استاندارد و با توجه به پژوهش‌های قبلی مدنظر قرار گرفت [۸]، به این صورت که نسبت‌های مونواتانول‌آمین به آب ۵۰:۵۰ و ۲۵:۷۵ انتخاب شدند. دما و زمان در همه پخت‌ها ثابت و به ترتیب ۱۶۵ درجه سانتی‌گراد و ۱۲۰ دقیقه بود. نسبت L/B (مایع پخت به باگاس) در همه پخت‌ها ثابت و ۸ به ۱ بود.

استخراج قلیایی سرد

استخراج قلیایی سرد خمیر کاغذ مونواتانول‌آمین در حمام آب (بن‌ماری) و در دو دمای ۲۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد و مقدار هیدروکسید سدیم ۱۰ درصد به مدت ۶۰ دقیقه صورت گرفت. درصد خشکی محلول ۵ درصد بود. بعد از استخراج، نمونه‌های خمیر کاغذ با آب شسته و به مدت ۲۴ ساعت در محلول اسید استیک ۳ درصد غوطه‌ور شدند و سپس دوباره شسته شده و برای تعیین بازده و عدد کاپا وزن شدند.

اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی

اندازه‌گیری مقدار خاکستر، لیگنین، مواد استخراجی، هولوسولوز و آلفاسولوز به ترتیب براساس استانداردهای T211 T203 و T9m-54، T204 cm-97، T222 om-98، om-93

1. Freez dryer
2. Disintegrator

آنالیز گرماسنجی حرارتی (TGA^۶)

خاصیت پایداری حرارتی و رفتار تخریب حرارتی نمونه‌ها با استفاده از آنالیز گرماسنجی حرارتی (TGA) مدل NETZSCH STA 449F5 ارزیابی شد. ۶ میلی‌گرم از هر نمونه در محدوده دمایی ۳۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ حرارت ثابت ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه حرارت داده شد تا کاهش وزن نمونه‌ها به‌عنوان تابعی از دما محاسبه شود.

طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR^۷)

طیف FTIR نانوکریستال‌های لیگنوسلولزی (LCNCs) و نانوفیبریل‌های لیگنوسلولزی (LCNFs) توسط طیف‌سنج مدل FTIR-Spektrometer Tensor27 در دامنه 4000 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} با ۳۲ اسکن در هر مورد با وضوح و دقت 4 cm^{-1} ثبت و اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

خمیر کاغذ حلال آلی مونواتانول آمین (MEA) و استخراج قلیایی سرد

ویژگی‌های خمیر کاغذ بهینه مونواتانول آمین و تیمار بهینه استخراج قلیایی سرد در جدول ۱ نشان داده شده است. از بین پخت‌های حلال آلی مونواتانول آمین، پخت با نسبت مونواتانول آمین به آب ۷۵ به ۲۵، دمای ۱۶۵ درجه سانتی‌گراد، زمان دو ساعت، عدد کاپای ۷/۹۴ و بازده ۶۲ درصد به‌عنوان پخت بهینه انتخاب شد. تلاش برای افزایش بازده خمیر کاغذ هدف اصلی هر فرایند شیمیایی خمیر کاغذسازی است، زیرا امکان افزایش توان تولید کارخانه و کاهش مصرف چوب و مواد اولیه لیگنوسلولزی را فراهم می‌کند. به این منظور، رویکردهای اصلی مورد توجه عبارت‌اند از به تأخیر انداختن یا اجتناب از واکنش‌های تخریب کربوهیدرات‌ها و افزایش سرعت

دستگاه پالایشگر آزمایشگاهی یوکرومیل^۱ با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه پالایش شد تا به درجه روانی مطلوب برسند. نمونه خمیر کاغذ پالایش‌شده در اولتراتوراکس^۲ به مدت یک ساعت قرار داده شد تا آماده ورود به میکروسیال‌ساز^۳ (مدل M-110EH) شود. نمونه‌ها در دستگاه میکروسیال‌ساز با سه تیغه با قطرهای ۱۰۰، ۵۰ و ۲۰۰ میکرومتر به ترتیب به مدت ۲، ۴ و ۶ ساعت عبور داده شد و LCNF تهیه شد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^۴)

ریخت‌شناسی LCNC و LCNF حاصل با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. همه نمونه‌ها با لایه نازکی از طلا تحت ولتاژ شتاب‌دهنده ۵ کیلوولت و فشار ۲/۵۵ تا ۴ پاسکال پوشانده شدند تا رسانایی کافی فراهم شود.

پراش پرتو ایکس (XRD^۵)

آزمون XRD برای تعیین شاخص بلورینگی LCNC و LCNF تولیدشده با استفاده از پراش پرتو ایکس در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۵۰ میلی‌آمپر با استفاده از تابش Cu-K در محدوده زاویه ۵ تا ۶۹ درجه (2θ) با سرعت ۵ درجه سانتی‌گراد در دقیقه انجام گرفت. شاخص بلورینگی با استفاده از روش ارتفاع پیک و براساس معادله سگال مطابق رابطه زیر اندازه‌گیری شد:

$$CI = (I_{200} - I_{Am}) / I_{200} \times 100 \quad (1)$$

CI شاخص بلورینگی، I_{200} بیشترین شدت بازتابش نزدیک زاویه $2\theta = 22/6^\circ$ ، و I_{Am} کمترین شدت بازتابش نزدیک زاویه $2\theta = 18/3^\circ$.

6. Thermo Gravimetric Analysis
7. Fourier Transform Infrared Spectroscopy

1. Jokro mill
2. Ultra turrax
3. Microfluidizer
4. Scanning Electron Microscope
5. X-ray Diffraction

عدد کاپای ۶/۹۶ و بازده ۷۰/۰۷ است.

اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی

نتایج ترکیبات شیمیایی باگاس و خمیر کاغذ موناتانول‌آمین بدون تیمار و با تیمار استخراج قلیایی سرد در جدول ۲ نشان داده شده است.

لیگنین‌زدایی [۹]. با در نظر گرفتن این نکات، در بین پخت‌های موناتانول‌آمین انجام‌گرفته، پخت با بازده بیشتر و عدد کاپای کمتر به‌عنوان پخت بهینه انتخاب شد. استخراج قلیایی سرد با شرایط دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه به‌عنوان تیمار بهینه انتخاب شد که دارای

جدول ۱. شرایط بهینه و نتایج خمیر کاغذسازی حلال آلی موناتانول‌آمین و استخراج قلیایی سرد

بازده (درصد)	عدد کاپا	زمان (دقیقه)	دما (درجه سانتی‌گراد)	نسبت L/B	نمونه
۶۲	۷/۹۴	۱۲۰	۱۶۵	۸/۱	خمیر کاغذ موناتانول‌آمین
۷۰/۰۷	۶/۹۶	۶۰	۲۰	۲۰/۱	استخراج قلیایی سرد روی خمیر کاغذ موناتانول‌آمین

جدول ۲. ترکیبات شیمیایی باگاس و خمیر کاغذ موناتانول‌آمین با تیمار و بدون تیمار استخراج قلیایی سرد

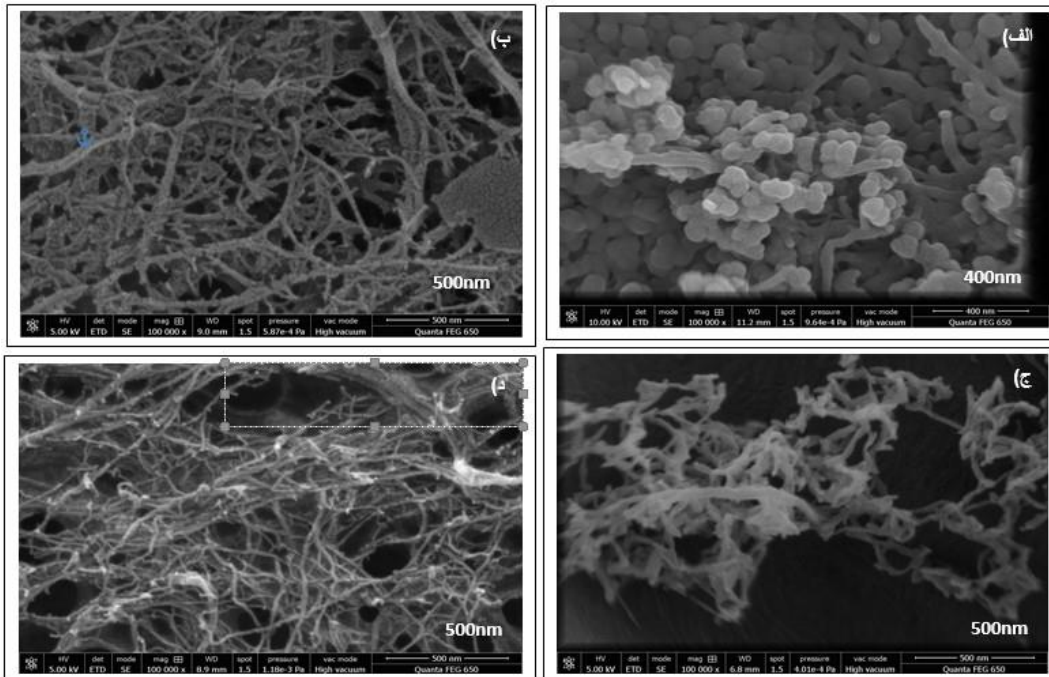
بازده (درصد)	عدد کاپا	خاکستر (درصد)	لیگنین (درصد)	همی سلولزها (درصد)	سلولز (درصد)	هولوسلولز (درصد)	نمونه
۱۰۰	-	۳/۳۳	۲۰/۰۵	۲۱/۴۶	۵۲/۵۴	۷۴	باگاس خام
۶۲	۷/۹۴	۷/۶	۱/۳۱	۲۷/۸۴	۶۴/۹۶	۹۲/۸	خمیر کاغذ موناتانول‌آمین
۶۲		۴/۷۱	۰/۸۱	۱۷/۲۶	۴۰/۲۷	۵۷/۵۳	خمیر کاغذ موناتانول‌آمین بر مبنای باگاس خام
۷۰/۰۷	۶/۹۶	۱/۶	۱/۱۵	۴/۳۸	۹۲/۳۵	۹۷/۶۵	خمیر کاغذ موناتانول‌آمین پس از استخراج قلیایی سرد
۴۳/۴۴		۰/۶۹	۰/۴۹	۱/۹	۴۰/۱۱	۴۲/۴۱	خمیر کاغذ موناتانول‌آمین پس از استخراج قلیایی سرد بر مبنای باگاس خام

همی سلولزها در استخراج قلیایی سرد می‌انجامد [۱۰]، به‌نحوی که مقدار همی سلولزها از ۲۷/۸۴ درصد به ۱/۹ درصد رسیده است که نشان می‌دهد حذف گزینشی همی سلولزها در مرحله استخراج قلیایی سرد (استخراج قلیایی سرد)، بدون افت محسوس مقدار سلولز بعد از تیمار قلیایی سرد اتفاق می‌افتد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

در شکل ۱ تصاویر میکروسکوپی SEM از LCNC و LCNF قبل و بعد از استخراج قلیایی سرد نشان داده شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود در اثر پخت موناتانول‌آمین لیگنین‌زدایی به‌صورت گزینشی و با حفظ کربوهیدرات‌ها انجام گرفته است، به‌صورتی که مقدار لیگنین باگاس از ۲۰/۰۵ به ۰/۸۱ درصد رسیده و این حذف گزینشی لیگنین با حفظ کربوهیدرات‌ها سبب شده درصد سلولز و همی سلولزها در ترکیب شیمیایی خمیر کاغذ موناتانول‌آمین بیشتر شود. در تیمار استخراج قلیایی سرد، همی سلولزها به‌دلیل درجه پلیمریزاسیون کم و حالت آمورف، نسبت به سلولز، بیشتر مستعد هیدرولیز قلیایی هستند که به از دست دادن بخش زیادی از



شکل ۱. الف) نانوکریستال لیگنوسلولزی تولیدشده از خمیر کاغذ مونواتانول آمین بدون استخراج قلیایی سرد؛ ب) نانوفیبریل لیگنوسلولزی تولیدشده از خمیر کاغذ مونواتانول آمین بدون استخراج قلیایی سرد؛ ج) نانوکریستال لیگنوسلولزی تولیدشده از خمیر کاغذ مونواتانول آمین با پیش‌استخراج قلیایی سرد؛ د) نانوفیبریل لیگنوسلولزی تولیدشده از خمیر کاغذ مونواتانول آمین با پیش‌استخراج قلیایی سرد.

پیش‌تیمار در تولید نانوکریستال سلولزی متمرکز شده و مشخص شده است که تغییرات پیش‌تیمار قبل از هیدرولیز می‌تواند تا حد زیادی بر ابعاد ذرات، چگالی بار سطحی و بازده کلی نانوکریستال سلولزی تأثیر بگذارد. بنابراین می‌توان انتظار داشت که استخراج قلیایی سرد به کاهش زمان استخراج LCNC، کاهش مصرف انرژی در تولید LCNF، کاهش بیشتر ابعاد در مقیاس نانو، و همچنین کاهش مواد شیمیایی و هزینه در طی استخراج LCNC و LCNF منجر می‌شود [۱۱، ۱۲].

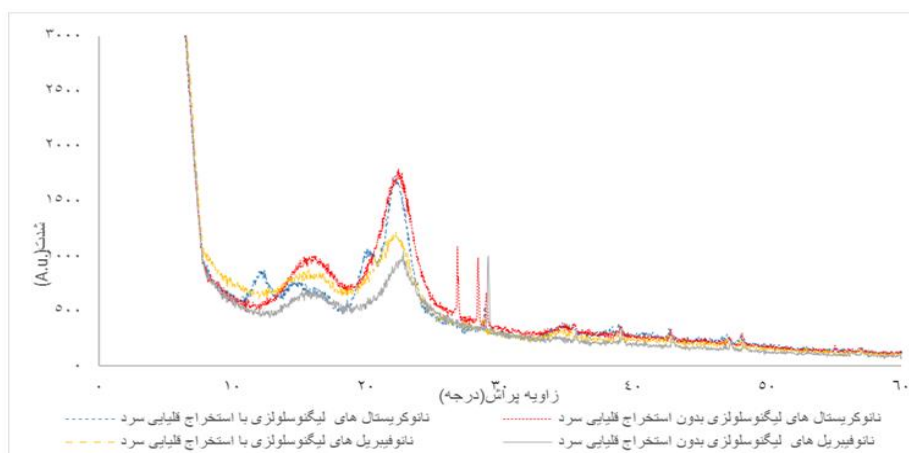
هررا و همکاران (۲۰۱۸) نشان دادند که LCNF و LCNC استخراج‌شده از نمونه‌های با محتوای لیگنین زیاد قطر بیشتری دارد که همسو با نتایج این پژوهش است [۱۳]. شکل میله‌ای، گاه کروی و برنج‌مانند LCNC در این پژوهش همسو با تحقیق بیان و همکاران (۲۰۱۷) و هوانگ و همکاران (۲۰۲۰) و شکل رشته‌مانند LCNF‌ها در این پژوهش همسو با یافته‌های بیان و همکاران (۲۰۱۷) و ژانگ و همکاران (۲۰۱۹) است [۷، ۱۴، ۱۵].

LCNCs با شکل کروی (شکل ۱-الف) و LCNFs با شکل رشته‌ای (شکل ۱-ب) با ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر مشاهده می‌شوند که با موفقیت به ترتیب از روش هیدرولیز اسیدی و تیمار مکانیکی به وسیله میکروسیال‌ساز تولید شده‌اند. استخراج قلیایی سرد میانگین قطر LCNCs را از ۶۶/۹۱ نانومتر (شکل ۱-الف) به ۳۴/۶۳ نانومتر (شکل ۱-ج) و میانگین قطر LCNFs را از ۲۷/۱۳ نانومتر (شکل ۱-ب) به ۱۷/۳۵ نانومتر (شکل ۱-د) کاهش داده است. وانگ و همکاران (۲۰۲۰) در نتایج خود میانگین قطر نانوکریستال لیگنوسلولزی را ۱۱ نانومتر [۴]، اوولونسو و همکاران (۲۰۱۹) در پژوهش خود میانگین قطر LCNFs را ۱۷/۲۷ تا ۲۳/۵۶ نانومتر [۵] و بیان و همکاران (۲۰۱۷) در نتایج خود میانگین قطر LCNCs را ۲۵ نانومتر و میانگین قطر LCNFs را ۹/۶ نانومتر گزارش کردند [۶]. کاهش ابعاد LCNCs و همچنین مؤثر بودن استخراج قلیایی سرد در تولید یکپارچه‌تر با ابعاد کمتر و همچنین همگن‌تر LCNC و LCNF را نشان می‌دهد. تحقیقات زیادی بر بهینه‌سازی

پراش پرتو ایکس (XRD)

استخراج قلیایی سرد و سپس تیمار مکانیکی توسط میکروسیال‌ساز بلورینگی به ۸۳/۴۷ درصد افزایش می‌یابد. اولونو و همکاران (۲۰۱۹) بلورینگی LCNFs را ۵۷/۰۹ [۵]، بیان و همکاران (۲۰۱۷) بلورینگی LCNC را ۷۶/۲ درصد و بلورینگی LCNF را ۶۶/۶ درصد [۶] و چن و همکاران (۲۰۲۱) بلورینگی LCNC را در محدوده ۷۱-۶۱ درصد بیان کردند [۱۱]. همچنین لی و همکاران (۲۰۱۱) بیان کردند که پیک‌های معمولی پراش کریستال سلولز در زوایای پراش ۱۶/۴۲، ۲۲/۵ و ۳۴/۵ هستند که همسو با نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های این پژوهش است [۱۵]. ژانگ و همکاران (۲۰۱۹) بیان کردند که شدت قله‌های کریستالی در ۱۵/۵ درجه و ۲۲ درجه، مربوط به سلولز کریستالی است و بلورینگی نانوکریستال سلولز را ۵۹/۳۷ درصد و بلورینگی نانوفیبریل سلولزی را ۶۰/۱ درصد بیان کردند. آسیاب و همگن‌سازی مکانیکی سبب افزایش بلورینگی سلولز شد، زیرا بخش‌گره و پیچ‌نخورده خمیر کاغذ باگاس پس از عملیات برشی با شدت زیاد در تهیه نانوسلولز و آرایش منظم‌تر الیاف در ناحیه تبلور کاهش می‌یابد. همچنین وجود این پیک‌ها بر پایداری ساختار بلوری سلولز پس از تیمارهای شیمیایی مختلف مانند استخراج قلیایی سرد، جداسازی و هیدرولیز اسیدی دلالت دارد [۱۶].

الگوی پراش پرتو ایکس LCNFs و LCNCs تولیدشده از خمیر کاغذهای مونواتانول‌آمین با و بدون پیش استخراج قلیایی سرد در شکل ۲ نشان داده شده است. براساس محاسبات انجام‌گرفته، طبق معادله سگال (رابطه ۱) مقدار درجه کریستالیت در مراحل آماده‌سازی خمیر کاغذ، مرحله خالص‌سازی سلولز توسط استخراج قلیایی سرد، بعد از هیدرولیز اسیدی و تولید LCNC و همچنین تیمار مکانیکی به‌وسیله میکروسیال‌ساز و تولید LCNF روند صعودی داشته است. کریستالینیت باگاس خام حدود ۴/۴ درصد است. برای تولید LCNC و پس از هیدرولیز اسیدی روی خمیر کاغذ مونواتانول‌آمین باگاس، بلورینگی به ۸۷/۳۱ درصد افزایش یافت. در هیدرولیز اسیدی به دلیل انحلال جزئی بخش آمورف سلولز، تبلور LCNC به‌دست‌آمده بهبود پیدا کرد. پس از پیش تیمار قلیایی سرد و سپس هیدرولیز اسیدی بلورینگی به ۹۳/۸۴ درصد افزایش یافت. این پدیده به‌دلیل انحلال و تجزیه همی سلولزهای آمورف و لیگنین آمورف بود که به افزایش محتوای سلولز در بسترهای پیش تیمار منجر می‌شود [۱۲]. برای تولید LCNF و پس از تیمار مکانیکی توسط میکروسیال‌ساز روی خمیر کاغذ مونواتانول‌آمین باگاس، بلورینگی به ۸۱/۶۸ درصد افزایش پیدا کرد. پس از

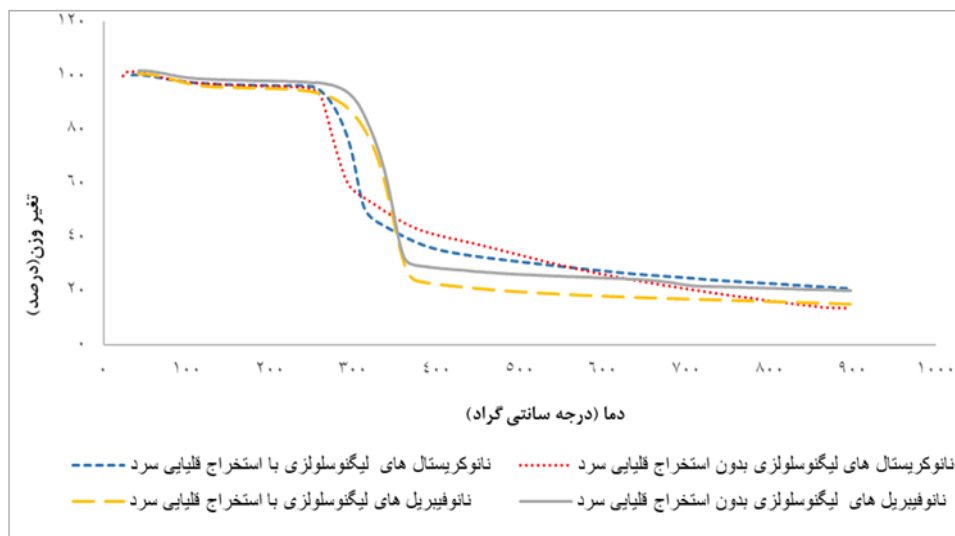


شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های نانوکریستال لیگنوسلولزی بدون استخراج قلیایی سرد، نانوکریستال لیگنوسلولزی با استخراج قلیایی سرد، نانوفیبریل لیگنوسلولزی بدون استخراج قلیایی سرد، نانوفیبریل لیگنوسلولزی با استخراج قلیایی سرد

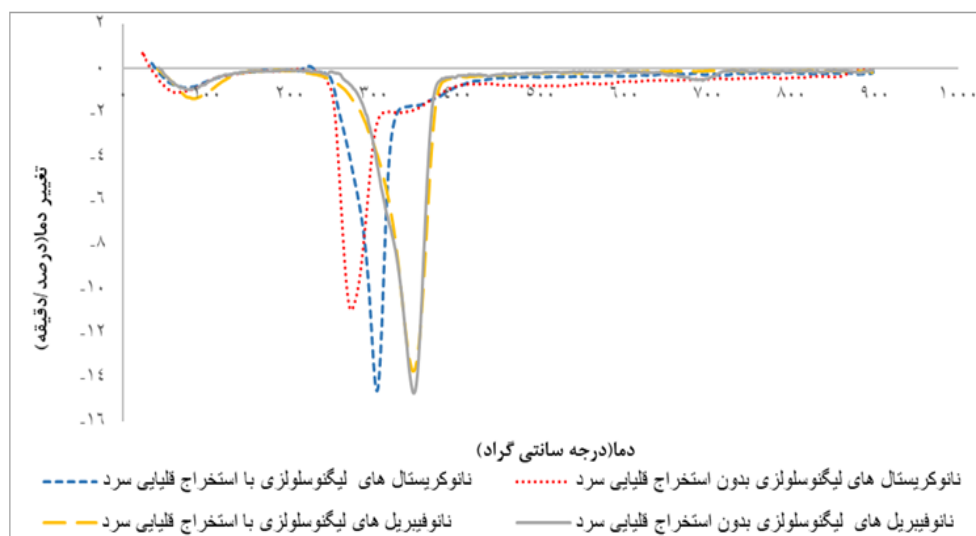
آنالیز گرماسنجی حرارتی (TGA)

پایداری حرارتی نمونه‌های LCNC و LCNF با تجزیه و تحلیل حرارتی (TGA) و تجزیه و تحلیل حرارتی مشتق‌شده (DTA) سنجیده شد و نتایج به ترتیب در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است. صرف نظر از تیمار شیمیایی، کاهش وزن اولیه نمونه‌ها در دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد که مربوط به تبخیر آب جذب‌شده فیزیکی است. کاهش وزن در مرحله دوم در دمای ۲۰۰ تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد که دمای تجزیه اولیه ۲۵۹/۶ سانتی‌گراد برای LCNC بدون استخراج قلیایی سرد، ۲۶۷ درجه سانتی‌گراد برای LCNC با استخراج قلیایی سرد، ۲۹۵ درجه سانتی‌گراد برای LCNF بدون استخراج قلیایی سرد و ۳۱۵/۳ درجه سانتی‌گراد برای LCNF با استخراج قلیایی سرد را نشان می‌دهد که دلیل آن تجزیه سلولز و ساختار همی سلولزها است [۱۷]. افزایش تدریجی دمای تجزیه اولیه از نمونه‌های بدون استخراج قلیایی سرد به نمونه‌های با استخراج قلیایی سرد به حذف ناخالصی‌هایی مانند همی سلولزها، پکتین و موم در طی

تیمارهای قلیایی نسبت داده می‌شود [۱۸]. تخریب آهسته بعدی در بیشتر از ۳۸۰ درجه سانتی‌گراد به تجزیه لیگنین نسبت داده می‌شود. در نمودار DTG حداکثر دمای تجزیه (Tmax) این نمونه‌ها تفاوت کمی داشت که نشان می‌دهد لیگنین تأثیر منفی آشکاری بر پایداری سلولز نداشت. پایداری حرارتی کمتر نمونه‌های LCNC نسبت به LCNF به دلیل وجود گروه‌های سولفات در LCNCs است که در فرایند هیدرولیز اسیدی جایگزین گروه‌های هیدروکسیل می‌شوند که ممکن است موجب کاهش انرژی فعال‌سازی برای تخریب سلولز شود [۱۷]. نتایج آنالیز گرماسنجی و پایداری حرارتی این پژوهش همسو با یافته‌های اوولونو و همکاران (۲۰۱۹)، بایلاتو و همکاران (۲۰۲۰) و چن و همکاران (۲۰۲۱) است [۵، ۱۱، ۱۷]. نتایج نشان‌دهنده موفقیت‌آمیز بودن تأثیر استخراج قلیایی سرد به عنوان نوعی تیمار ساده و ارزان در مقایسه با تیمارهای دیگر در افزایش پایداری حرارتی LCNCs و LCNFs و بیانگر امکان کاربرد آنها در مصارفی است که مقاومت به حرارت اهمیت دارد.



شکل ۳. آنالیز گرماسنجی حرارتی (TGA) نمونه‌های نانوکریستال لیگنوسلولزی بدون استخراج قلیایی سرد، نانوکریستال لیگنوسلولزی با استخراج قلیایی سرد، نانوفیبریل لیگنوسلولزی بدون استخراج قلیایی سرد، نانوفیبریل لیگنوسلولزی با استخراج قلیایی سرد

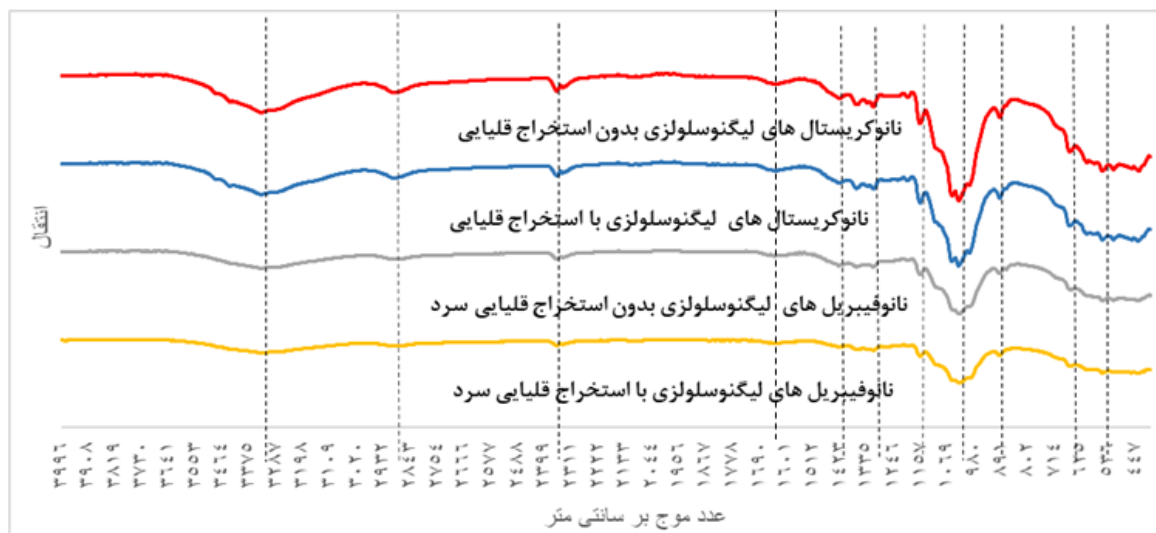


شکل ۴. آنالیز مشتق توزین حرارتی (DTG) نمونه‌های نانوکریستال لیگنوسلولزی بدون استخراج قلیایی سرد، نانوکریستال لیگنوسلولزی با استخراج قلیایی سرد، نانوفیبریل لیگنوسلولزی بدون استخراج قلیایی سرد، نانوفیبریل لیگنوسلولزی با استخراج قلیایی سرد

مشاهده شد. شدت پیک در حدود ۳۲۰۰ تا ۳۳۰۰ سانتی‌متر و ۱۱۶۱ و ۸۹۰ سانتی‌متر برای همه نمونه‌های با استخراج قلیایی سرد قوی‌تر از نمونه‌های بدون استخراج قلیایی سرد بود که نشان می‌دهد حذف همی‌سلولزها و دیگر مواد غیرسلولزی موجب در معرض قرار گرفتن بیشتر هیدروکسیل و برهمکنش‌های پیوند هیدروژنی قوی‌تر می‌شود. شدت بیشتر پیک ۱۰۶۹ سانتی‌متر نمونه‌های با استخراج قلیایی سرد نیز حاکی از محتوای بیشتر اجزای سلولزی است. همچنین پیک ۱۲۹۶ سانتی‌متر مربوط به حلقه سیرنجیل و پیوند C-O لیگنین و زیلان است که در اثر استخراج قلیایی سرد کاهش شدت و مقدار آن و همچنین وجود لیگنین و بخش کوچکی از همی‌سلولزها پس از استخراج قلیایی سرد را تأیید می‌کند که با نتایج دوه و همکاران (۲۰۲۰) همسوست [۲۰].

طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)

طیف FTIR مربوط به LCNFs و LCNCs تولیدشده در شکل ۵ نشان داده شده است. همه نمونه‌ها پیک‌های مشخصه‌ای از جمله ۳۲۰۰ تا ۳۳۰۰ سانتی‌متر (ارتعاش کششی پیوند درون‌مولکولی -OH)، ۲۹۰۰ سانتی‌متر (ارتعاش کششی C-H)، ۱۴۲۳ سانتی‌متر (ارتعاش خمشی -CH₂)، ۱۰۶۹ سانتی‌متر (کشش C-O-C) و ۸۹۱ سانتی‌متر (پیوند گلیکوزیدی β) را نشان دادند که بیانگر برقراری پیوندهای گلیکوزیدی بین مونوساکاریدها و طیف ساختار سلولز است که نشان داد استخراج قلیایی سرد و هیدرولیز اسیدی بر ساختار شیمیایی سلولز تأثیری ندارد. دای و همکاران (۲۰۱۷) نیز در پژوهش خود نتایج مشابهی را گزارش کردند [۱۹]. پیک ۱۶۳۰ سانتی‌متر در تمام نمونه‌هایی که ارتعاش خمشی OH- را منعکس می‌کردند



شکل ۵. طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR): نمونه‌های نانوکریستال لیگنوسلولزی بدون استخراج قلیایی سرد، نانوکریستال لیگنوسلولزی با استخراج قلیایی سرد، نانوفیبریل لیگنوسلولزی بدون استخراج قلیایی سرد، نانوفیبریل لیگنوسلولزی با استخراج قلیایی سرد

نتیجه‌گیری

پایداری حرارتی LCNC و LCNF و مطلوب بودن آنها برای کاربردهای مختلف است. این پژوهش نشان می‌دهد که LCNC و LCNF با خواص بسیار خوب از نظر بلورینگی و پایداری حرارتی را می‌توان با استفاده از پیش‌تیمار استخراج قلیایی سرد و با مدت زمان کمتر، هزینه کمتر، انرژی کمتر، مصرف مواد شیمیایی کمتر نسبت به دیگر پیش‌تیمارهای رایج با استفاده از باگاس خام به‌عنوان منبعی زیست‌تخریب‌پذیر، ارزان و فراوان با اثرهای محیط زیستی کمتر تولید کرد.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور جهت حمایت از این پژوهش با شماره ۹۸۰۰۲۶۴۲، تشکر و قدردانی می‌نمایند.

LCNC و LCNF با موفقیت از خمیر کاغذ مونواتانول آمین باگاس به‌همراه استخراج قلیایی سرد به‌ترتیب با استفاده از هیدرولیز اسیدی و تیمار مکانیکی (میکروسیال‌ساز) تولید شدند. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، تولید LCNC کروی و برنج‌مانند و LCNF رشته‌ای با ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر را به‌وضوح نشان داد. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که درجه کریستالیت بعد از هیدرولیز اسیدی برای تولید LCNC و بعد از تیمار مکانیکی میکروسیال‌ساز برای تهیه LCNF افزایش یافت. مرحله خالص‌سازی لیگنوسلولز توسط تیمار قلیایی سرد، بلورینگی LCNC و LCNF را افزایش داد. نتایج آنالیز گرماسنجی حرارتی (TGA) نشان‌دهنده موفقیت‌آمیز بودن تأثیر استخراج قلیایی سرد در افزایش

References

- [1]. Mehanny, S., Ibrahim, H., Darwish, L., Farag, M., El-Habbak, A.H.M., and El-Kashif, E. (2020). Effect of Environmental Conditions on Date Palm Fiber Composites. In Date Palm Fiber Composites; Springer, 287–320
- [2]. George, J., and Sabapathi, S.N. (2015). Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications, Nanotechnology, Science and Applications, 45-50.
- [3]. Nechyporchuk, O., Belgacem, M.N., and Bras, J. (2015) Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. Industrial Crops and Products., 93, 2–25.

- [4]. Wang, Y., Liu, SH., Wang, Q., Fu, X., and Fatehi, P. (2020). Performance of polyvinyl alcohol hydrogel reinforced with lignin-containing cellulose nanocrystals, *Cellulose*, 27:8725–8743.
- [5]. Ewulonu, CH, M., Liu. X., Wu, M., and Huang, Y. (2019). Ultrasound-assisted mild sulphuric acid ball milling preparation of lignocellulose nanofibers (LCNFs) from sunflower stalks (SFS), *Cellulose*, 26: 4371-4389.
- [6]. Bian, H., Chen, L., Dai, H., and Zhu, J.Y. (2017). Integrated production of lignin containing cellulose nanocrystals (LCNC) and nanofibrils (LCNF) using an easily recyclable di-carboxylic acid, *Carbohydrate Polymers*, 167, 167-176.
- [7]. Li, P., Sirviö, A., Haapala., and Liimatainen, H. (2017). Cellulose nanofibrils from nonderivatizing urea-based deep eutectic solvent pretreatments. *ACS, Applied Materials & Interfaces*, 9, 2846–2855.
- [8]. Hedjazi, S., Kordsachia, O., Patt, R., and Kreipl, A. (2009). MEA/water/AQ- pulping of wheat straw. *Holzforchung*, 63(5):505-512.
- [9]. Colodette, J. L., and Gomes, F. J. B. (2014). A novel approach for maximizing eucalypt kraft pulp yield and bleachability. *Journal of Science and Technology for Forest Products and Processes*, 4(5):38-44.
- [10]. Hutterer, C., Schild, G., and Potthastp, A. (2016). A precise study on effects that trigger alkaline hemicellulose extraction efficiency. *Bioresource Technology*, 214, 460-467.
- [11]. Chen, Y., Zhang, H., Feng, X., Liang, M., Zhang, Y., and Dai, H. (2021). Lignocellulose nanocrystals from pineapple peel: Preparation, characterization and application as efficient Pickering emulsion stabilizers, *Food Research International* 150, 110738
- [12]. Kim, J.S., Lee, Y.Y., and Kim, T.H. (2016). A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*. 199, 42–48.
- [13]. Herrera, M., Thitiwutthisakul, K., Yang, X., Rujitanaroj, P., Rojas, R., and Berglund, L. (2018). Preparation and evaluation of high-lignin content cellulose nanofibrils from eucalyptus pulp. *Cellulose*, 25(5), 3121–3133.
- [14]. Huang, B., He, H., Liu, H., Zhang, Y., Peng, X., and Wang, B. (2020). Multi-type cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse and their nanohybrids constructed with polyhedral oligomeric silsesquioxane. *Carbohydrate Polymers*, 227:115368.
- [15]. Li, Q., and Renneckar, S. (2011). Supramolecular structure characterization of molecularly thin cellulose In Nanoparticles. *Biomacromolecules*, 12, 650–659.
- [16] Zhang, B., Huang, Ch., Zhao, H., Wang, J., Yin, C., Zhang, L., and Zhao, Y. (2019). Effects of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibers on the structure and properties of polyhydroxybutyrate nanocomposites, *Polymers*, 11, 2063.
- [17]. Bilatto, S., Marconcini, J. M., Mattoso, L. H. C., and Farinas, C. S. (2020). Lignocellulose nanocrystals from sugarcane straw. *Industrial Crops and Products*, 157, 112938.
- [18]. Huang, L., Yang, Z., Li, M., Liu, Z., Qin, C., Nie, S., and Yao, S. (2020). Effect of pre-corrected pH on the carbohydrate hydrolysis of bamboo during hydrothermal pretreatment. *Polymers*, 12(3), 612.
- [19]. Dai, H., Ou, S., Liu, Z., and Huang, H. (2017). Pineapple peel carboxymethyl cellulose/ polyvinyl alcohol/mesoporous silica SBA-15 hydrogel composites for papain immobilization. *Carbohydrate Polymers*, 169, 504–514.
- [20] Doh, H., Lee, M. H., and Whiteside, W. S. (2020). Physicochemical characteristics of cellulose nanocrystals isolated from seaweed biomass. *Food Hydrocolloids*, 102, 105542.

Effect of cold caustic extraction on the properties of lignocellulosic nanocrystals (LCNCs) and lignocellulosic nanofibrils (LCNFs) produced from monoethanolamine (MEA) pulp of bagasse

S., Ghahramani; Ph.D. Student in pulp and paper industries engineering., Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

S., Hedjazi*; Assoc., Prof., Department of Paper Sciences and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, I.R. Iran

S., Izadyar; Assist., Prof., Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

S., Fischer; Prof., Institute of Wood and Plant Chemistry, Technical University of Dresden, Tharandt-Dresden, Germany

A., Abdulkhani; Assoc., Prof., Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

(Received: 22 April 2022, Accepted: 04 July 2022)

ABSTRACT

In this study, the production of lignocellulosic nanocrystal (LCNC) and lignocellulosic nanofibril (LCNF) was investigated using cold caustic extraction (CCE) as an alkaline pre-treatment on monoethanolamine (MEA) pulp of bagasse. Cold caustic extraction (CCE) treatment can improve the production efficiency, and thermal and morphological properties of LCNCs and LCNFs with cellulose purification, hemicelluloses extraction as well as fiber swelling. The optimum cold caustic extraction treatment on the pulp was obtained using 10 % sodium hydroxide at 20 ° C for 1 hour. LCNCs were produced by acid hydrolysis method using 64 % sulfuric acid, a retention time of 45 min. at 45 ° C. LCNFs were prepared by a microfluidizer passing through three chambers with diameters of 50, 100, and 200 µm for 2, 4, and 6 hours, respectively. SEM images showed that cold caustic extraction reduced the average diameters of LCNCs from 66.91 nm to 34.63 nm and the average diameter of LCNFs from 27.13 to 17.35 nm. The results of XRD also showed that after cold caustic extraction treatment, the crystallinity index of LCNCs and LCNFs increased from 87.31 to 93.84 % and from 81.68 to 83.47 %, respectively. The results obtained from TGA and DTG thermal analyses show that cold caustic extraction treatment increases the thermal stability of the nanolignocelluloses. FTIR results confirmed that the amount of hemicelluloses and lignin was reduced from the fiber surface after cold caustic extraction treatment. Generally, the results show the improvement and modification of the properties of nanolignocelluloses using a simple and fast pretreatment method.

Keywords: lignocellulosic nanocrystal (LCNC), lignocellulosic nanofibril (LCNF), cold caustic extraction (CCE), monoethanolamine pulp, bagasse.

* Corresponding Author; Email: shedjazi@gau.ac.ir, Tel:+989125650194