



نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

جلد بیست و ششم، شماره دوم، ۱۳۹۸

۱۰۷-۱۲۷

<http://jwfst.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwfst.2019.16689.1811

حذف روغن و حلال آلی از محیط آبی با استفاده از آبروژل سلولزی تهیه شده از کاه برنج

ماندانا دیلمیان^۱ و *بابک نوروزی^۲

^۱ دانشجوی دکتری گروه مهندسی نساجی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران،

^۲ دانشیار گروه مهندسی نساجی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۲/۰۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۳/۲۵

چکیده

سابقه و هدف: پسماندهای زیستی نظیر لیگنوسلولزها به دلیل قابلیت تجدید پذیری، زیست تخریب پذیری و هزینه کم برای پالایش و پاکسازی آب آلوده بسیار مورد توجه هستند. تولید جاذب‌هایی با ظرفیت جذب قابل توجه به عنوان راهکاری نوین در حذف آلودگی‌های آبی، امری ضروری است. آبروژل‌های سلولزی به دلیل خواص ویژه خود نظیر دانسیته کم، مساحت سطح ویژه و تخلخل زیاد، از عملکرد و کارایی خوبی به عنوان جاذب برخوردارند. این مواد از حیث فراوانی در طبیعت، سادگی فرایند تولید و ارزش اقتصادی بالا جایگاه ویژه‌ای دارند. این مقاله به ارزیابی کارایی آبروژل سلولزی آبگریز استخراج شده از کاه برنج در حذف حلال‌های آلی غیر قابل امتزاج در آب می‌پردازد.

مواد و روش‌ها: کاه برنج، پس از شستشو و خشک شدن، آسیاب و واکنس موجود در آن با استفاده از فرایند سوکسوله حاوی ترکیب تولوئن/ اتانول خارج می‌شود. جداسازی لیگنین با محلول کلریت سدیم در محیط اسیدی انجام و سپس، نمونه خشک با محلول هیدورکسید پتاسیم ترکیب شده تا همی سلولز و سیلیکا از الیاف خارج گردد. سوسپانسیون با همگن ساز دور زیاد مدل وایز تیز به مدت ۲ ساعت و دور ۲۰۰۰۰ rpm تحت تلاطم مکانیکی شدید فیرزدایی می‌شود و سپس تحت دستگاه فراصوت با شدت زیاد مدل کیونیکا با بسامد ۲۰ kHz قرار می‌گیرد. جهت تولید آبروژل سلولزی، سوسپانسیون‌های فیبرهای سلولزی حاوی پیوند دهنده عرضی در غلظت‌های مختلف وزنی (۱-۲ wt%)، تهیه می‌شود. سوسپانسیون‌های حاصل پس از انجام مرحله پیش انجماد، به مدت ۴۸ ساعت در داخل خشک کن انجمادی ۵۰- درجه سانتی‌گراد مدل کریست فریز درایر-آلفا به مدت یک شبانه روز خشک می‌گردد. به منظور ایجاد پوشش آبگریز بر روی سطح سلولز از ماده تری متوکسی سیلان با استفاده از روش رسوب بخار شیمیایی (CVD) استفاده گردید. تاثیر این روش در تولید آبروژل‌های آبگریز با استفاده از تکنیک زاویه تماس آب مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین ظرفیت جذب آب، دانسیته و تخلخل، ساختار و مورفولوژی آبروژل‌های سلولزی مطالعه شد. در پایان نیز کاربرد آبروژل‌های سلولزی آبگریز تهیه شده در پاکسازی و تصفیه آب آلوده به انواع حلال‌های آلی و روغن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت.

*نویسنده مسئول: babaknoroozi@guilan.ac.ir

یافته‌ها: در فرایند پیش انجماد استفاده از نیتروژن مایع سبب انجماد بسیار سریع هیدروژل‌های میکرو/نانو فیبرهای سلولزی گردیده، در نتیجه ساختار شبکه ای آبروژل که متشکل از الیاف بسیار ظریف می باشد، به خوبی حفظ می شود. افزودن پیوند دهنده عرضی پلی آمید اپی کلرو هیدرین رزین سبب بهبود استحکام و پایداری ساختار آبروژل سلولزی در حالت تر می شود. با افزایش غلظت فیبرهای سلولزی، دانسیته آبروژل سلولزی افزایش و به طور همزمان تخلخل آن کاهش می یابد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع آبروژل‌های سلولزی نشان دهنده ساختار متخلخل با حفراتی در ابعاد یک تا چند صد میکرومتر است که در آبروژل به صورت همگن و در تمام جهات توزیع یافته اند. نتایج بررسی زاویه تماس نمونه آبرگیز شده نشان دهنده متوسط مقدار $151/7$ درجه است که دارای قابلیت جذب بسیار مطلوبی برای انواع روغن (روغن پمپ، نفت خام، روغن دیزل و پارافین) و حلال‌های آلی (تولون، استون، دی متیل فرمامید، و کلروفرم) می باشد.

نتیجه‌گیری: آبروژل‌های سلولزی آبرگیز، به دلیل دانسیته بسیار کم و تخلخل زیاد از قابلیت جذب مطلوب انواع حلال‌های آلی و روغن‌ها با ظرفیت جذب $1-30-69$ g.g⁻¹ برخوردار می باشد. این آبروژل‌ها می توانند جاذب مناسبی برای جداسازی آلاینده‌های آلی از آب باشد.

واژه‌های کلیدی: آبرگیزی، آبروژل سلولزی، پیونددهنده عرضی، کاه برنج، ماده جاذب

مقدمه

طبیعی مورد بررسی برای حذف حلال‌های شیمیایی و روغن‌ها عبارتند از: کاه برنج، الیاف پنبه‌ای، باگاس، الیاف کاپوک^۱، و خرده چوب (۳، ۳۱، ۳۵). اگرچه، علی‌رغم فواید ذکر شده، معایبی نظیر عدم آبرگیزی مناسب، گنجایش جذب کم و عدم شناور شدن کاربرد گسترده این مواد طبیعی را محدود نموده است. خصوصیات ساختاری ماده جاذب تاثیر بسزایی در جذب آلاینده‌های روغنی و آلی دارد. در این بین، تخلخل و دانسیته ماده جاذب دو خصوصیت بارز و تعیین کننده میزان ظرفیت جذب می‌باشند. ارتقا ساختار در راستای تولید مواد بسیار متخلخل می‌تواند تا حدود زیادی برطرف کننده محدودیت‌های ظرفیت جذب جاذب‌ها باشد. آبروژل و فوم‌ها دو دسته مواد بسیار متخلخل و سبک هستند که از طریق نوع تخلخل خود قابل شناسایی هستند. درحالی‌که فوم‌ها معمولاً بوسیله حباب‌های گوی شکل پایدار تولید

امروزه آلودگی آب ناشی از روغن و فرآورده‌های شیمیایی حاصل از صنایع پتروشیمی، یکی از عمده‌ترین معضلات زیست محیطی به شمار می‌رود. پاکسازی آب آلوده با استفاده از روش‌های گوناگونی نظیر سوزاندن درجا (۶)، روش‌های شیمیایی (شامل استفاده از دیسپرس کننده یا جامد کننده) (۲۲)، روش‌های مکانیکی (استفاده از ابزارهایی نظیر اسکیمرها، واحدهای مکش، بوم‌ها) (۲۸) و استفاده از آنزیم‌ها (۱) و جاذب‌ها (جاذب‌های مصنوعی، مواد معدنی و طبیعی) (۱۲) انجام می‌شود. در این میان، جاذب‌ها به دلیل هزینه کم، بازدهی موثر، و تولید مواد جانبی کمتر به عنوان روشی موثر و بهینه مورد توجه می‌باشند. مواد جاذب طبیعی نظیر مواد لیگنوسلولزی به دلیل خواص ویژه‌ای نظیر قابلیت تجدیدپذیری، زیست تخریب‌پذیری، دانسیته و هزینه کم بسیار حائز اهمیت هستند. تعدادی از عمده‌ترین مواد جاذب

از هم درآمده و ساختار دچار تخریب می‌شود. در این نوع آبروژل، ساختار ماکروسکوپی از طریق برقراری پیوند هیدروژنی و درهم گیری میان میکرو/نانوفیبریل‌های سلولزی حفظ می‌شود. با غوطه‌ور شدن آبروژل‌های سلولزی در آب، پیوندهای هیدروژنی سلولز-سلولز با سلولز-آب جایگزین شده و در نتیجه شبکه دچار از هم پاشیدگی می‌شود. این مورد، کاربرد آبروژل‌های سلولزی را با محدودیت روبرو می‌سازد. از این رو لازم است اتصال ساختار آبروژل با پیوندهای عرضی کووالانسی باشد تا ساختار فوم در آب پایدار بماند. استحکام آبروژل سلولزی را می‌توان با استفاده از مواد پیوند دهنده عرضی، کومونومرها و افزایش درجه پیوند عرضی بهبود بخشید (۲، ۷، ۱۰، ۳۹، ۴۰).

مینگ و همکارانش (۲۰۱۴)، آبروژل‌های کربنی را از ترکیب سوسپانسیونی مایع (۲٪) حاوی میکروفیبرهای سلولزی و رزین پلی آمید اپی کلروهایدرین رزین (PAE) با نام تجاری کایمن ۵ در صدوزن خشک میکروفیبرسلولزی تهیه نمودند. در این مطالعه پس از انجام حرارت‌دهی بر روی ساختار متخلخل آبروژل‌ها به مدت ۳ ساعت تحت دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد پیوند عرضی میان فیبرهای سلولزی برقرار می‌شود. گروه‌های کلروهایدرین و آزدیدینوم کلراید موجود در پیوند دهنده عرضی با برقراری پیوند با گروه‌های کربوکسیل بر روی سطح سلولز، سبب اتصال فیبرهای سلولزی به یکدیگر می‌شود (۲۶). در مطالعه‌ای دیگر ژانگ و همکارانش (۲۰۱۵)، آبروژل‌های نانو/میکروالیاف سلولزی را با استفاده از پیوند دهنده عرضی کایمن پایدار نمودند. هنگامی که نمونه‌های تولید شده پس از برقراری پیوند عرضی در داخل آب قرار می‌گیرند، بیش از ۹۸ درصد شکل اصلی آن در کمتر از ۱۰ ثانیه به حالت اول باز می‌گردد. هرچند، در حدود ۱۸ درصد از شکل

می‌شوند، ساختار آبروژل‌ها از شبکه متخلخل باز و در هم تنیده ای تشکیل شده که ۹۹-۹۰ حجم آن توسط هوا اشغال شده است (۲۵، ۲۹). این ماده بسیار متخلخل، از ژل‌های متورم شده در داخل محیط حلال تولید می‌شود. از آنجایی که تخلخل، دانسیته و سطح ویژه آبروژل کاملاً به ماده اولیه مصرفی بستگی دارد، کاربردهای مختلفی نظیر جاذب آلودگی، عایق‌های صوتی و حرارتی، کاربردهای نوری، سنسورها، کاتالیزورها و حامل‌های کاتالیزور و به عنوان قالب جهت سایر مصارف، برای آن در نظر گرفته شده است (۱۳). مهمترین چالش در زمینه تولید آبروژل‌ها، حذف حلال مایع از داخل ژل است. چرا که خروج حلال بدون استفاده از تکنیک ویژه و به عنوان مثال خشک نمودن در دمای محیط سبب بسته شدن ساختار نانو حفره ای موجود و به دنبال آن جمع‌شدگی و شکستگی در ساختار ژل خشک شده می‌شود. خشک‌کن انجمادی روشی مناسب در جهت خروج حلال از ژل و حفظ ساختار آبروژل است. امروزه تولید آبروژل از منابع لیگنوسلولزی به دلیل فراوانی و در دسترس بودن به عنوان مهمترین منبع جایگزینی سوخت‌های فسیلی و مواد شیمیایی بسیار مورد توجه می‌باشد (۱۸، ۲۴). آبروژل‌های سلولزی بر اساس مواد اولیه مورد استفاده در تولید به سه گروه دسته بندی می‌شوند، آبروژل‌های سلولزی بازیافتی (۹، ۲۳)، آبروژل‌های مشتقات سلولزی (۱۷، ۲۰، ۳۴) و آبروژل‌های سلولزی طبیعی (۷، ۱۹، ۳۷، ۳۸، ۴۱).

ساختار شبکه‌ای سه بعدی بسیار متخلخل آبروژل‌های سلولزی در طی فرایند خشک نمودن با خشک کن انجمادی از جایگزینی ژل با هوا حاصل می‌شود (۱۶، ۳۲، ۳۳). آبروژل‌های سلولزی حاصل از پسماند های سلولزی اغلب استحکام مکانیکی خوبی ندارند و با قرار گرفتن در آب به صورت قطعات جدا

1- Freeze drying

مقابل انواع روغن‌ها و حلال‌های آلی مطلوب گزارش شده است ($228-88 \text{ g.g}^{-1}$) (۳۶). در طی تحقیقات ناین و همکاران (۲۰۱۳)، آبروژل‌های سلولزی حاصل از ضایعات کاغذ با استفاده از متیل تری متوکسی سیلان از طریق فرایند رسوب بخار شیمیایی آبگریز شده و زاویه تماس آب 145° حاصل شد. ظرفیت جذب این نوع آبروژل برای سه نوع نفت خام متفاوت $18/5-18/4$ و $20/5$ گزارش شده است (۳۰). فنگ و همکاران (۲۰۱۵)، در پژوهش خود آبروژل‌های سلولزی حاصل از کاغذ باطله را با ماده تری متوکسی سیلان پوشش دادند. بر طبق نتایج این محققین به دلیل کاهش انرژی سطحی سلولز تحت تاثیر ماده آبگریز سیلان، شبکه آبروژل سلولزی آبگریز با زاویه‌های تماس به ترتیب 150° و 153° درجه برای سطوح داخلی و خارجی آبروژل حاصل شد (۱۱). کروهونن و همکاران (۲۰۱۱)، آبروژل سلولزی را با دانسیته $330-20 \text{ g.cm}^{-3}$ و تخلخل بیش از ۹۸ درصد تولید نمودند. در این مطالعه هیدروژل‌های نانوسلولزی (خمیر چوب پهن برگان هموزنایز شده به صورت مکانیکی با درصد خشکی ۲ درصد) توسط خشک کن انجمادی خشک شدند. نانوفیبریل‌ها در این آبروژل با یک لایه نانوسکوپیی از دی اکسید تیتانیوم پوشانیده شده و سطح آن روغن دوست و در عین حال آبگریز شد. این آبروژل‌های عامل‌دار شده انواع حلال‌های آلی و روغن‌ها را جذب نمودند (۲۱).

با توجه به اهمیت حذف آلاینده‌های آلی و روغنی از منابع آبی آلوده شده با استفاده از مواد جاذب کارآمد، در این تحقیق به ساخت و ارزیابی کارایی آبروژل سلولزی آبگریز با هدف پالایش آب آلوده از حلال‌های آلی غیر قابل امتزاج در آب پرداخته شده است. ساختار بسیار متخلخل و دانسیته بسیار کم این آبروژل‌های سلولزی، از ویژگی‌های بارز آنها در جذب بسیار مطلوب انواع حلال آلی و روغن

ظاهری آبروژل فشرده در اتانول قابل بازیابی است و هیچ نوع برگشت پذیری پس از آغشته‌سازی نمونه فشرده شده در تولوئن مشاهده نمی‌شود. شبکه بهم متصل آبروژل سلولزی پس از برقراری پیوند عرضی، در داخل آب داغ و تلاطم‌های مکانیکی (هم‌زدن مکانیکی در آب با دور 200 rpm) پایداری خود را به خوبی حفظ می‌نماید (۳۹).

با توجه به خواص مطلوب تخلخل زیاد (در حدود $99/8$ درصد)، سطح به حجم زیاد ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) $1600-1000$ ، ظرفیت جذب مناسب، دانسیته کم ($0/5-0/004 \text{ g.cm}^{-3}$)، نرخ جذب زیاد و هزینه کم آبروژل‌های سلولزی یکی از بهترین گزینه‌ها برای جذب موثر روغن و مواد هیدروکربنی غیر قطبی می‌باشند. هر چند به منظور بازیابی بهتر و جلوگیری از جذب همزمان آب با مواد غیر قطبی، لازم است خاصیت آبدوستی ذاتی آبروژل‌های سلولزی به خاصیت آبگریزی تغییر یابد. لذا استفاده از مواد روش‌هایی نظیر نانو ساختارهای فلورینه شده، نانو ذرات سیلیکونی، نانو پوشش‌های اکسید فلزی-سیلان با استفاده از فرآیند رسوب بخار شیمیایی بر روی آبروژل سلولزی و ایجاد خاصیت روغن دوستی و آبگریزی ضروری می‌باشد (۱۴، ۱۷، ۲۷، ۳۰).

وانگ و همکاران (۲۰۱۵)، با بهره‌گیری از روشی آسان، موفق به تولید ابرجاذب‌هایی فوق سبک و الاستیک با قیمت کم و قابلیت استفاده مجدد از الیاف سلولزی تجدید پذیر شدند. منبع سلولز مورد استفاده در این گروه از خمیر چوب پهن برگان بوده است. آنها در مطالعات خود آبروژل‌های سلولزی را با استفاده از رسوب بخار شیمیایی تحت واکنش سیلان آبگریز نمودند. زاویه تماس آب سطح نمونه آبگریز 154° درجه می‌باشد که این امر نشان‌دهنده خاصیت ابر آبگریزی اسفنج‌های سلولزی است. الاستیسیته این آبروژل خوب بوده و عملکرد آن به عنوان جاذب در

حجم 20 mL.g^{-1} در دمای اتاق به مدت ۱۶ ساعت ترکیب شده و در انتهای عملیات مجدداً به مدت ۲ ساعت تحت دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا همی سلولز و سیلیکا از الیاف خارج شده و الیاف سلولزی خالص بر جای بماند. سوسپانسیون غلیظ سفید رنگ حاصل از این مرحله، با آب کافی شستشو داده شده تا ترکیب کاملاً خنثی شود. در ادامه، سوسپانسیون الیاف سلولزی با همگن ساز دور بالا مدل وایز تیز^۱ به مدت ۲ ساعت و دور rpm ۲۰۰۰۰ تیمار گردید. پس از انجام تیمار مکانیکی با دستگاه همگن‌ساز، سوسپانسیون فیبر سلولزی حاصل به یک بشر ۱۰۰ ml منتقل شد و پروب تیتانیومی (قطر ۳ سانتی‌متر) دستگاه فراصوت با شدت زیاد (HIUS) مدل کیونیکا^۲ با بسامد ۲۰ kHz در ناحیه میانی محتویات سوسپانسیون سلولزی در بشر قرار گرفت. مدت زمان و شدت دستگاه در این مرحله به ترتیب ۴۰ دقیقه و ۸۰٪ (۵۶۰ وات) در نظر گرفته شد. قرارگیری بشر در داخل حمام آب/یخ (بدون تغییر دما تا پایان عملیات) به منظور جلوگیری از عدم افزایش ناگهانی دمای سوسپانسیون سلولزی تحت امواج فراصوت بسیار حایز اهمیت است. جهت تولید آبروژل سلولزی، سوسپانسیون‌های میکرو/نانو فیبریل‌های سلولزی با غلظت‌های گوناگون (۱ wt% - ۰/۲)، حاوی پیوند دهنده عرضی (۱۰ wt%، ۸، ۶، ۴، ۲) تهیه گردید. سوسپانسیون‌های حاصل پس از انجام مرحله پیش انجماد، به مدت ۴۸ ساعت در داخل خشک کن انجمادی به مدت یک شبانه روز خشک شدند. در نهایت پس از انجام یک مرحله عملیات حرارتی در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به منظور ایجاد پوشش آبریز بر روی سطح سلولز از ماده تری

می‌باشد. همچنین استفاده از کاه برنج به عنوان منبعی ارزان و یکی از عمده‌ترین پسماندهای زیستی به ویژه در ناحیه شمال کشور جهت استخراج سلولز مورد توجه قرار گرفته است. در این مقاله پس از استخراج فیبرهای سلولزی طویل در مقیاس نانو تا میکرو با استفاده از فرایندهای شیمیایی و مکانیکی، آبروژل‌های سلولزی تولید و کارایی آن جهت رفع آلودگی آب بررسی می‌شود.

مواد و روش‌ها

به‌منظور انجام این پژوهش از ساقه کاه برنج به عنوان منبعی ارزان و یکی از عمده‌ترین پسماندهای زیستی استفاده شد. ابتدا، به‌منظور زدودن خاک و آلودگی کاه برنج با مقادیر کافی آب گرم شستشو داده شده، سپس تحت هوای محیط به مدت ۷۲ ساعت خشک شد. کاه برنج تمیز، آسیاب و به‌طور کامل از الک با نمره مش ۶۰ عبور داده شد. واکس موجود در کاه با استفاده از فرآیند سوکسوله حاوی ترکیب تولوئن/اتانول (به نسبت ترکیبی ۱:۲) در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت ۲۴ ساعت از آن خارج و کاه عاری از مواد روغنی حاصل گردید. به منظور جداسازی لیگنین، پودر خشک کاه بدون واکس با محلول کلریت سدیم (۱/۲۵ درصد) با نسبت وزن به حجم ۱:۱۵ در محیط اسیدی (pH ترکیب با استفاده از اسید استیک بر روی ۴-۳ تنظیم شد) به مدت ۱ ساعت ترکیب می‌شود. این واکنش به مدت ۵ مرتبه تکرار و در نهایت با قرار دادن ظرف ترکیب در داخل یخ متوقف شد. هولو سلولز/سیلیکای حاصل از این مرحله، در ابتدا فیلتر و سپس با مقدار آب کافی شستشو داده شده و در نهایت در داخل اجاق حرارتی با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک شبانه روز خشک شد. پس از انجام لیگنین‌زدایی، نمونه خشک در محلول هیدروکسید پتاسیم با نسبت وزن به

1- Wise Tis, HG-15D-Set-B

2- Qsonica, Q700

در این معادله $w_{cellulose}$ کسر وزنی سلولز و w_{PAE} کسر وزنی پیوند دهنده است. دانسیته ماده پیوند دهنده عرضی (ρ_{PAE}) $1/150 \text{ mg.cm}^{-3}$ و دانسیته سلولز ($\rho_{Cellulose}$) $1/6 \text{ mg.cm}^{-3}$ در نظر گرفته شده است.

ساختار و مورفولوژی آبروژل‌های سلولزی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل AIS-2100 (سرون تکنولوژی^۲) در ولتاژ ۱۰ kV مورد بررسی قرار گرفت.

مساحت سطح ویژه آبروژل‌های سلولزی با استفاده از یکی از پرکاربردترین روش‌های مورد استفاده در تعیین تخلخل به نام BET^3 اندازه‌گیری شد. بدین منظور نمونه‌های آبروژل سلولزی در ابتدا به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد در محیط خلا تحت حرارت قرار گرفت و پس از آنکه از خروج رطوبت محتوی نمونه اطمینان حاصل شد، بالون حاوی نمونه در مخزن نیتروژن مایع قرار گرفته و با افزایش تدریجی فشار گاز نیتروژن در هر مرحله میزان حجم جذب شده توسط ماده محاسبه شد. با کاهش تدریجی فشار گاز، میزان واجذب ماده اندازه‌گیری و در نهایت نمودار حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط آبروژل سلولزی، براساس فشار نسبی در دمای ثابت رسم گردید. محاسبات مساحت سطح ویژه و توزیع اندازه تخلخل بر اساس روش BET چند نقطه‌ای در محدوده فشار نسبی (P/P_0) $0/05 - 0/2$ در دمای ۱۹۶- درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. توزیع اندازه تخلخل با استفاده از ایزوترم جذب گاز نیتروژن بر اساس روش^۴ (BJH) محاسبه گردید و حجم کلی

متوکسی سیلان با استفاده از روش رسوب بخار شیمیایی (CVD) استفاده گردید.

جهت بررسی نقش پیوند دهنده عرضی بر ثبات ابعادی و رفع ضعف استحکام در حالت تر، آبروژل‌های سلولزی بدون پیوند دهنده عرضی و حاوی پیوند دهنده عرضی در غلظت‌های مختلف ($10\text{wt}\%$ ، 8% ، 6% ، 4% ، 2%)، به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی تحت تلاطم مکانیکی قرار گرفتند و در پایان تصاویر آنها توسط دوربین دیجیتال ثبت گردید. علاوه بر این، ظرفیت جذب آب آبروژل‌های سلولزی با استفاده از رابطه (۱) محاسبه گردید.

$$Q_{H_2O} = \frac{m_w - m_d}{m_d} \quad (1)$$

در این رابطه، m_w وزن نمونه پس از جذب آب و m_d وزن نمونه در حالت خشک است. دانسیته ظاهری آبروژل‌ها ($\rho_{aerogel}$, mg.cm^{-3}) بر اساس فرمول دانسیته و با اندازه‌گیری جرم و ابعاد هر نمونه با استفاده از ترازوی دقیق و کولیس دیجیتال محاسبه شد. تخلخل^۱ ($P, \%$) آبروژل سلولزی براساس رابطه (۲) محاسبه شد.

$$P (\%) = \left[1 - \frac{\rho_{aerogel}}{\rho_s} \right] \times 100 \quad (2)$$

در این معادله $\rho_{aerogel}$ دانسیته ظاهری آبروژل و ρ_s دانسیته توده کامپوزیت سلولزی حاوی پیوند دهنده عرضی است که با توجه به رابطه (۳) محاسبه می‌شود.

$$\rho_s = \frac{1}{\frac{w_{cellulose}}{\rho_{cellulose}} + \frac{w_{PAE}}{\rho_{PAE}}} \quad (3)$$

2- Seron Technology
3- Brunauer-Emmett-Teller (BET)
4- Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

1- Porosity

برخوردار هستند، اما هنگامی که در تماس با آب قرار می‌گیرند و مولکول‌های آب به داخل ساختار آن نفوذ می‌نمایند، دچار از هم‌پاشیدگی شده و ساختار آن کاملاً بی‌شکل شده و یا از بین می‌رود. اولین راهکار جهت رفع ضعف استحکام در حالت تر آبروژل‌های سلولزی، افزایش غلظت آبروژل سلولزی می‌باشد. لذا، احتمال بهبود استحکام در حالت تر نمونه‌ها با افزایش ماده محتوی آبروژل مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر آبروژل‌های سلولزی با غلظت‌های مختلف (wt% ۱/۵، ۱، ۰/۸، ۰/۶، ۰/۴، ۰/۲) پس از یک روز قرارگیری در داخل آب در شکل (۱)-الف آورده شده است. همانطور که مشخص است، میزان پایداری نمونه‌ها حتی در بیشترین میزان غلظت (۱/۵ درصد) در داخل آب بسیار کم است. این امر به دلیل نفوذ مولکول‌های آب به داخل ساختار متخلخل آبروژل، گسستن پیوندهای هیدروژنی مابین زنجیر-های سلولزی و برقراری پیوندهای هیدروژنی جدید با آنها می‌باشد. نتایج این آزمایش در عدم حضور همزمان مغناطیسی و بدون ایجاد جابه‌جایی و تحرک در نمونه انجام شد و لذا در غلظت‌های بیشتر (wt% ۱/۵) ساختار نمونه به دلیل تراکم بودن، کاهش تخلخل و در هم تنیدگی بیشتر الیاف، بهتر حفظ شده است. تصاویر آبروژل‌های سلولزی حاوی پیونددهنده عرضی در غلظت‌های مختلف در شکل (۱)-ب آمده است. بر اساس مشاهدات این آزمایش، با افزایش پیوند دهنده عرضی استحکام و پایداری ساختار آبروژل سلولزی در حالت تر افزایش می‌یابد. این آزمایش به‌طور مجدد در آب در حال جوش تکرار شد و نتایج مشابهی بدست آمد که نشان از تاثیر مثبت پیوند دهنده عرضی بر حفظ ساختار آبروژل سلولزی است. این نتایج با

تخلخل براساس مقدار گاز جذب شده در فشار نسبی $P/P_0=0/98$ تخمین زده شد (۴).

قابلیت ترشوندگی سطحی آبروژل‌های سلولزی آبدوست و آبگریز براساس آزمون زاویه تماس و به کمک دستگاه مدل CAG-10 شرکت Jican در دمای محیط اندازه‌گیری شد. جهت انجام این آزمون یک قطره آب (۳ میکرولیتر آب یون زدایی شده) بر روی سطح نمونه آبروژل سلولزی قرار داده شده و تصاویر قطره بر روی سطح آبروژل از اولین لحظه تماس با سطح تا مدت زمان ۳۰۰ ثانیه با استفاده از دوربین دیجیتال ثبت شد. بررسی میزان ترشوندگی سطح با توجه به اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب روی سطح صورت گرفت.

ظرفیت جذب آبروژل‌های سلولزی آبگریز شده در مقابل انواع حلال‌های آلی و روغن‌ها با استفاده از رابطه (۴) محاسبه شد. بدین‌منظور، آبروژل‌های سلولزی با ابعاد یکسان ($20 \times 14 \text{ mm}^2$) در داخل یک فیلتر فلزی مشبک قرار گرفته و فیلتر به طور مستقیم در داخل بشر شیشه‌ای حاوی ۱۰۰ میلی لیتر حلال و یا روغن به مدت ۳۰ دقیقه فرو برده شد. سپس فیلتر فلزی از داخل مایع خارج شده و پس از گذشت یک دقیقه وزن نمونه به دقت ارزیابی گردید. ظرفیت جذب هر نمونه با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد.

$$Q_t = \frac{m_w - m_d}{m_d} \quad (4)$$

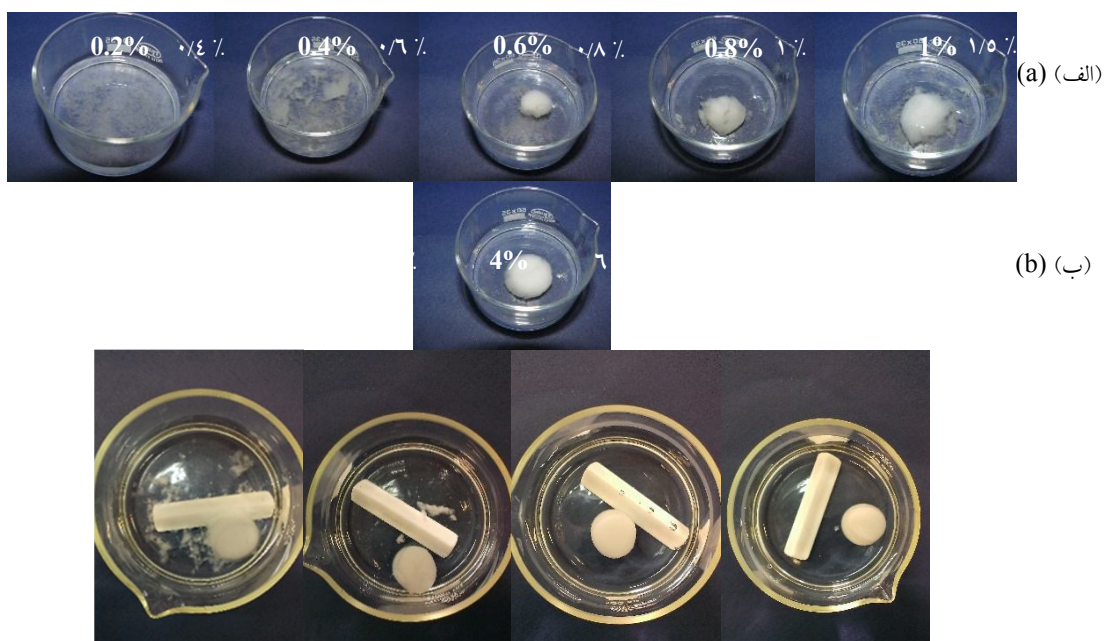
در این معادله Q_t (g.g⁻¹) ظرفیت جذب مایع آبروژل است و m_d (g) و m_w (g) به ترتیب وزن آبروژل بعد و قبل از جذب مایع است.

نتایج و بحث

اگرچه آبروژل‌های سلولزی بدون ماده پیوند دهنده عرضی از ثبات ابعادی در حالت خشک

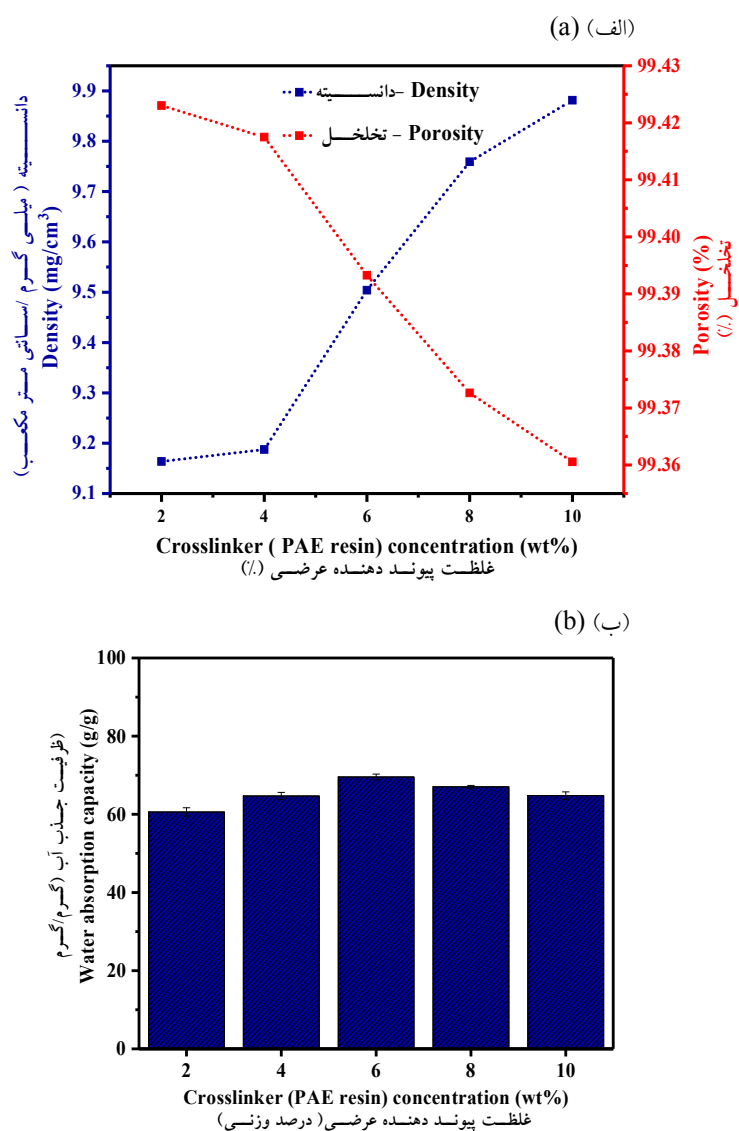
و توانایی آن در ایجاد پیوندهای هیدروژنی با مولکول‌های آب می‌باشد (با توجه به ساختار شیمیایی PAE شکل (۶)). در حالی که، با افزایش غلظت پیوند دهنده عرضی (فراتر از مقدار ۸ wt%)، پیوندهای کووالانسی بیشتری میان PAE و زنجیره‌های پلیمری سلولز برقرار می‌گردد که این پیوندها نقش بسزایی در جمع‌شدگی ساختار آبروژل سلولزی در طی فرایند تیمار حرارتی دارند. لذا، به دلیل کاهش حجم تخلخل در ساختار، از ظرفیت جذب آب کاسته می‌شود. با توجه به دلایل ذکر شده، بهینه‌ترین غلظت پیوند دهنده عرضی ۸ wt% در نظر گرفته شد. نتایج این آزمون در جدول (۱) خلاصه شده است.

گزارشات سایر مقالات مطابقت دارد (۳۹). محدوده غلظت بهینه پیوند دهنده عرضی بر اساس ظرفیت جذب آب آبروژل سلولزی تعیین شد. از آنجایی که روند تغییرات دانسیته تابع وزن نمونه است، با افزایش پیوند دهنده عرضی دانسیته آبروژل‌های سلولزی افزایش می‌یابد و به‌طور عکس میزان تخلخل آن‌ها کاهش می‌یابد (شکل (۲)-الف). در عین حال با افزایش پیوند دهنده عرضی تا غلظت ۶ wt%، ظرفیت جذب آب نمونه افزایش و سپس با افزایش بیشتر ماده تا ۱۰ درصد، ظرفیت جذب تا میزان 67 g.g^{-1} کاهش می‌یابد (شکل (۲)-ب). علت افزایش ظرفیت جذب آب با افزایش ماده پیونددهنده عرضی در کثرت گروه‌های عاملی این ماده



شکل ۱- پایداری و ثبات ابعادی آبروژل‌های سلولزی در داخل آب برای نمونه‌های الف) بدون پیونددهنده عرضی، ب) آبروژل‌های سلولزی در دانسیته‌های $9.16, 9.18, 9.5, 9.75 \text{ mg.cm}^{-3}$ حاوی پیونددهنده عرضی به ترتیب در غلظت‌های ۲، ۴، ۶، ۸، و ۱۰ wt%.

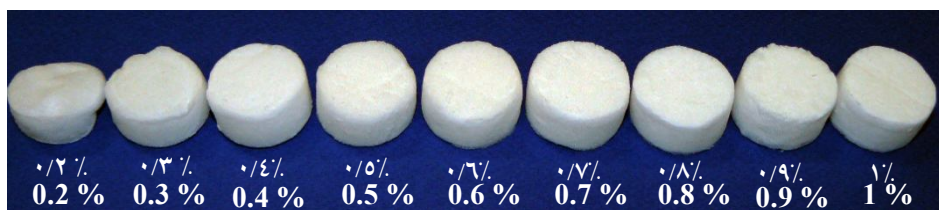
Figure 1. Stability of cellulose aerogel in water, a) Samples without cross linker, b) Samples with different densities (from left to right 9.16, 9.18, 9.5, and 9.75 mg.cm⁻³) containing cross linker (PAE) in different concentration (from left to right 2, 4, 6, and 8 wt%).



شکل ۲- نمودار (الف) دانسیته-تخلخل آبروژل سلولزی تابعی از غلظت پیوند دهنده عرضی، (ب) ظرفیت جذب آبروژل سلولزی. Figure 2. a) Density and porosity of cellulose aerogel versus cross linker concentration, b) Cellulose aerogel adsorption capacity.

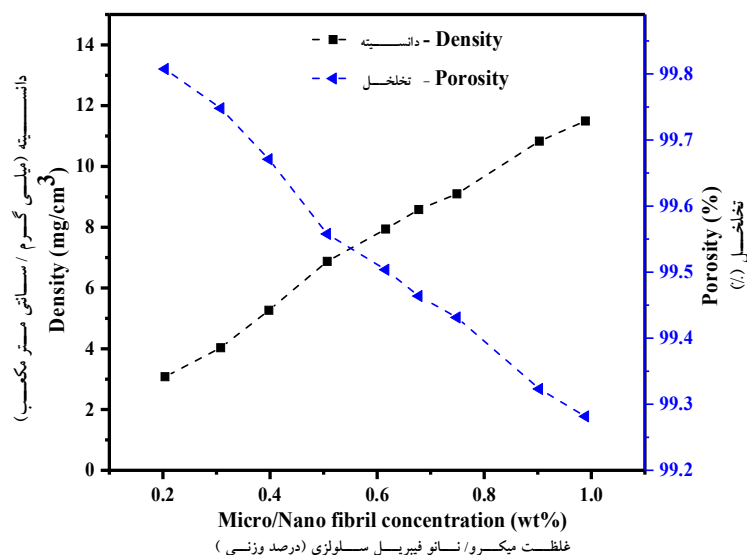
می‌کند. دانسیته و تخلخل آبروژل‌های سلولزی پس از ایجاد پیوند عرضی به عنوان تابعی از غلظت‌های مختلف آبروژل‌های سلولزی در شکل ۴ ترسیم شده است. با افزایش غلظت فیبرهای سلولزی از مقدار ۰/۲ wt% تا ۱ wt%، متوسط دانسیته آبروژل‌های سلولزی از مقدار ۳/۰۸ mg.cm⁻³ به ۱۱/۵ mg.cm⁻³ افزایش می‌یابد (شکل ۴)). این در حالیست که در محدوده غلظت مشابه، تخلخل آبروژل‌های سلولزی از ۹۹/۸ به ۹۹/۲۸ درصد کاهش می‌یابد.

همانطور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، در غلظت‌های کمتر از ۰/۳ wt%، به دلیل کاهش مقدار فیبر سلولزی در سوسپانسیون و لذا برقراری پیوندهای هیدروژنی ضعیف درون و برون مولکولی امکان تولید آبروژل سلولزی با ابعاد مناسب از این غلظت فراهم نگردید. علاوه بر این با افزایش غلظت سوسپانسیون سلولزی (فراتر از ۱/۵ wt%)، ماده خشک شده در خشک کن انجمادی بسیار متراکم و سخت می‌گردد و به دلیل کاهش حجم تخلخل، همانند فوم رفتار



شکل ۳- آبروزل‌های سلولزی در دانسیته‌های مختلف حاصل از سوسپانسیون فیبر سلولزی در غلظت‌های مختلف.

Figure 3. Cellulose aerogel with various densities obtained from cellulose suspension with different concentration.

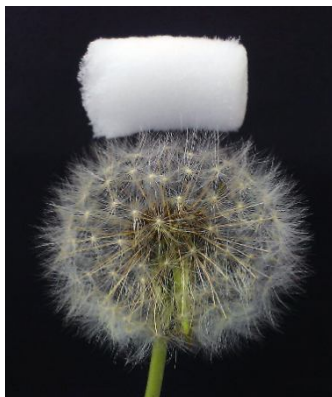


شکل ۴- دانسیته و تخلخل آبروزل‌های سلولزی پس از ایجاد پیوند عرضی در غلظت ثابت و بهینه ۰.۸ wt%.

Figure 4. Density and porosity of cellulose aerogels after crosslinking with PAE in optimum concentration of 8 wt%.

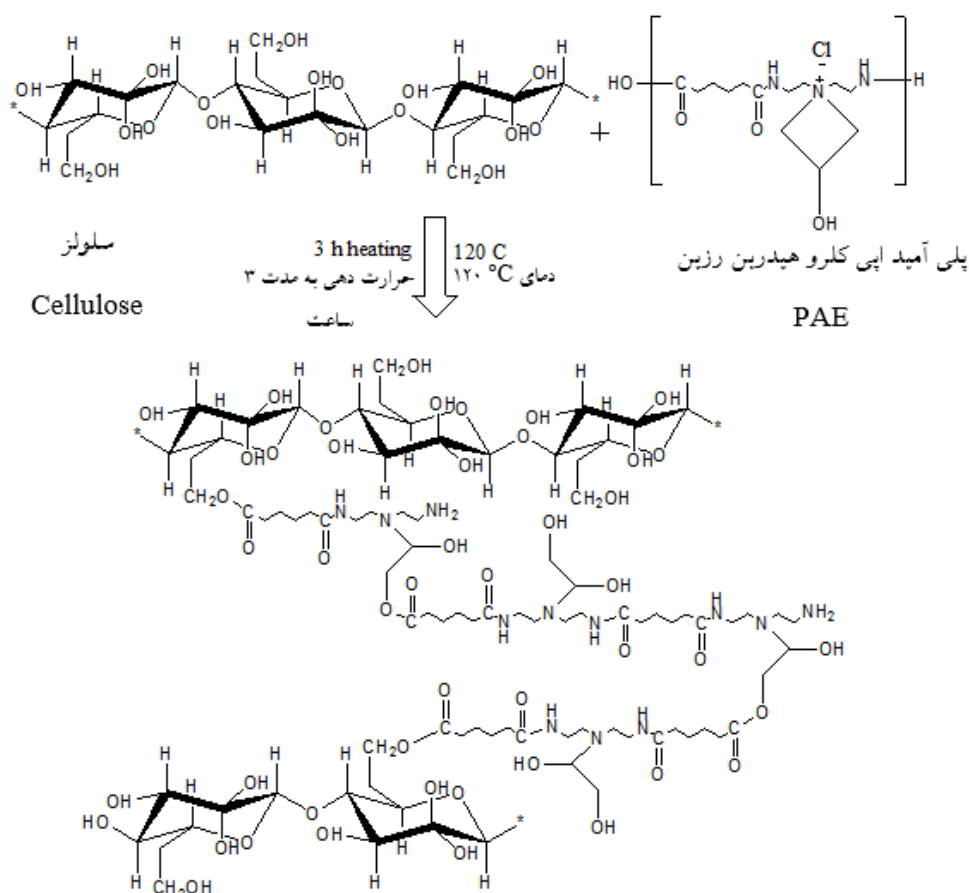
مشاهدات میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) در شکل (۷) الف، نشان دهنده نانوفیبریل‌های سلولزی منفرد با ساختاری در هم تنیده است که به خوبی از کاه برنج در مقیاس نانومتری استخراج یافته‌اند. این نانو فیبریل‌های سلولزی با متوسط قطری و طولی به ترتیب ۱۰ nm و ۱/۸ μm دارای نسبت ضریب منظر (نسبت طول به ضخامت) فراتر از ۱۸۰ می‌باشد. هرچه میزان نسبت طول به ضخامت نانو فیبریل‌های سلولزی افزایش یابد امکان استفاده از آن‌ها به عنوان تقویت کننده در ماتریکس پلیمری افزایش می‌یابد.

آبروزل‌های سلولزی تولید شده به دلیل حجم زیاد تخلخل در ساختار سه بعدی خود بسیار سبک هستند. جهت ارزیابی سبکی، آبروزل سلولزی تولید شده در کمترین مقدار غلظت (۰/۲ wt%) (دانسیته 3 mg.cm^{-3}) بر روی قاصدکی قرار گرفته و تصویر آن ثبت شد. همانطور که در شکل (۵) مشخص است، آبروزل سلولزی بدون خم نمودن الیاف قاصدک بر روی آن قرار گرفته است. مکانسیم برهمکنش میان گروه‌های عاملی رزین PAE (گروه‌های حلقوی آزتیدینیوم کلراید و گروه‌های کربوکسیلیک) و گروه‌های هیدروکسیل سلولز در شکل (۷) آورده شده است. نتایج بدست آمده در این بخش به خوبی با نتایج سایر محققین مطابقت دارد (۲، ۷، ۱۵).



شکل ۵- نمایی از آبروژل سلولزی با کمترین دانسیته بر روی گل قاصدک.

Figure 5. Image of a dandelion standing motionless on top of a low density aerogel.



شکل ۶- مکانسیم پیشنهادی واکنش میان پیوند دهنده عرضی و زنجیره سلولز.

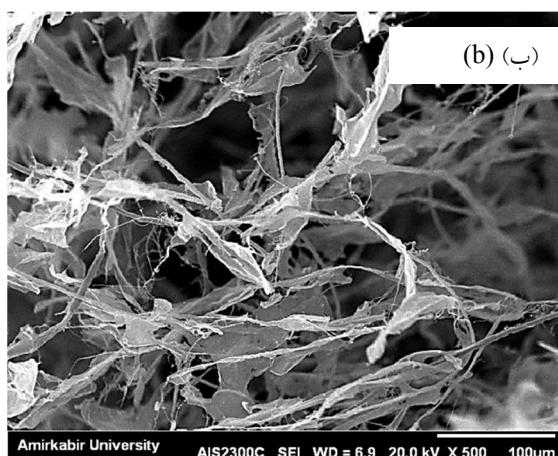
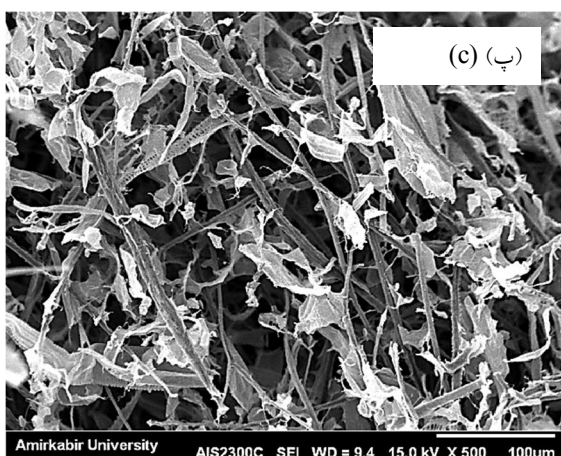
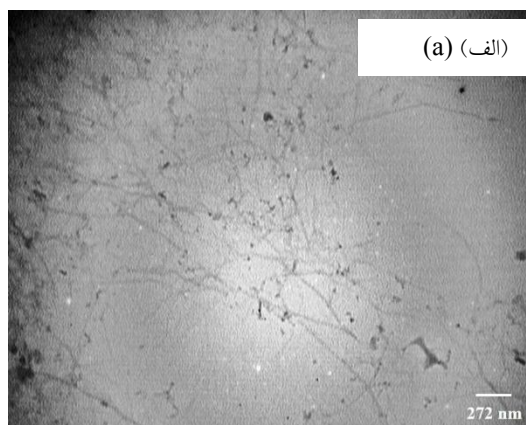
Figure 6. Proposed mechanism of interaction between cellulose polymer chain and the cross linker.

دهنده ساختار متخلخل با حفراتی در ابعاد یک تا چند صد میکرومتر است که این حفرات در آبروژل به صورت همگن و در تمام جهات توزیع یافته‌اند. در مقایسه با آبروژل‌های سلولزی متراکم، آبروژل‌های

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در شکل (۷) ب و پ، از سطح مقطع آبروژل‌های سلولزی با غلظت ۰/۳ wt% (دانسیته 0.3 mg.cm^{-3}) و ۱ wt% (دانسیته $1.1/5 \text{ mg.cm}^{-3}$) نشان

منفرد سلولزی را با فشار در فضای میان بلورها محبوس می‌سازد. با انجام فرایند تصعید در خشک کن انجمادی حفره‌ها جایگزین بلورهای یخ می‌شود و تجمعات فیبرهای سلولز در حد فواصل این حفره‌ها بر جای می‌ماند. به همین دلیل است که تجمعات فیبرهای سلولزی دارای ساختار ورقه‌ای شکل هستند (۴۱).

سلولزی با دانسیته کم، دارای حفرات بسیار بزرگتری هستند و تجمعات فیبرهای سلولزی به همراه میکرو نانو فیبریل‌های مجزا، به صورت شبکه در هم تنیده‌ای در ساختار آن مشاهده می‌شود (شکل (۸) الف). در حقیقت رشد بلورهای یخ در حین عملیات پیش-انجماد تاثیر بسزایی در خودآرایی فیبرهای سلولزی دارد. بلورهای یخ همزمان با رشد خود فیبرهای



شکل ۷- الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از سوسپانسیون رقیق سلولزی با غلظت ۰/۱ wt% و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع آیروزل سلولزی در دانسیته‌های ب) ۳/۰۸ mg.cm⁻³، پ) ۱۱/۵ mg.cm⁻³.

Figure 7. a) Transmission electron microscopy image of a diluted sample with concentration of 0.1 wt%, Scanning electron microscope images of the cross section of cellulose aerogel in different densities: b) 3.08 mg.cm⁻³, c) 11.5 mg.cm⁻³.

است. بر طبق طبقه بندی ارائه شده توسط آیوپاک^۱، آیروزل های میکرو فیبر سلولزی مورد مطالعه در این پژوهش با ایزوترم‌های هیستریسیس نوع پنجم

مساحت سطح ویژه و توزیع اندازه تخلخل آیروزل‌های سلولزی با استفاده از ایزوترم‌های جذب نیتروژن محاسبه و نتایج در جدول (۲) گردآوری شده

1- IUPAC

سلولزی با دانسیته $۶/۹ \text{ mg.cm}^{-3}$ و تخلخل $۹۹/۵۶$ به ترتیب در حدود $۱۸۲/۱۷ \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ و $۰/۰۷ \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ محاسبه شد.

مطابقت دارد. این نوع ایزوترم به برهمکنش میان جاذب با حفراتی از نوع مزوحفره و جذب شونده اشاره دارد. با ارزیابی ایزوترم‌های جذبی، مساحت سطح ویژه و حجم تجمعی تخلخل برای آیروزل

جدول ۲- مساحت سطح ویژه و توزیع اندازه تخلخل آیروزل‌های سلولزی.

Table 2. Specific surface area and pore distribution of cellulose aerogel.

دانسیته (mg.cm^{-3})	تخلخل (%)	مساحت سطح ویژه ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	حجم تخلخل بر اساس BJH ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)
Density	Porosity	BET Surface Area	BJH Adsorption cumulative volume of pores
6.9	99.56	182.17	0.07

شیب دار به دو نیم تقسیم شد. سپس با استفاده از از قطره چکان بر روی سطح شیب دار آن، قطره آب چکانده شد، همانطور که در تصاویر شکل (۸) - پ مشخص است قطره بدون توقف از سطح آیروزل لیز خورده و به داخل بشر پرتاب می‌شود.

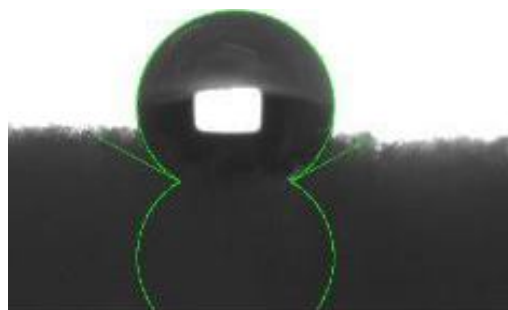
به منظور ارزیابی دقیق‌تر و بررسی عملکرد، آیروزل سلولزی آبرگیز شده در داخل بشر حاوی آب فرو برده می‌شود. انعکاس آئینه ای ایجاد شده بر سطح آیروزل موجود در آب نشان دهنده تشکیل یک لایه میان هوای محبوس در داخل آیروزل و آب پیرامون آن است (شکل ۹). هنگامی که نمونه آبرگیز در داخل آب غوطه ور می‌شود به دلیل انعکاس‌های داخلی لایه هوای محبوس، اثر انعکاس نوری به وجود می‌آید. با توجه به ساختار سطح می‌توان رفتار فوق آبرگیزی پوشش‌ها را براساس مدل کاسی-باکستر^۱ توضیح داد (۵، ۸). این مدل که به مدل ناهمگن و مرکب معروف است، برای رفتار فوق آبرگیز در سطوح زیر به کار برده می‌شود. در این مدل قطره آب روی یک حد واسط ترکیبی متشکل از جامد و هوا بین قطره و سطح معلق شده است. در واقع این مدل بیانگر مکان‌های تشکیل قطره در بالای برآمدگی‌های سطحی ماده جامد می‌باشد. در این حالت هوا در زیر قطره و سطح ناهموار محبوس

به‌منظور ارزیابی کیفیت و پایداری تکمیل آبرگیز در آیروزل سلولزی، میزان ترشوندگی سطح در طی زمان متوالی اندازه گیری شد. زمانی که قطره مایع روی سطح ماده جامد قرار می‌گیرد، عدم پخش آن، باعث ایجاد شکل ثابت و زاویه تماس تعادلی می‌شود، زاویه تماس تعادلی، قابلیت ترشدن سطح جامد به وسیله مایع را نشان می‌دهد. نتایج و تصاویر موجود در شکل (۸) - الف، نشان‌دهنده متوسط مقدار زاویه تماس $۱۵۱/۱۷$ درجه است. با توجه به تصاویر، تغییرات زاویه تماس قطره آب روی سطح آبرگیز آیروزل سلولزی در طی زمان مورد بررسی بیش از ۱۵۰ درجه بوده، لذا سطح آیروزل سلولزی تکمیل شده با متیل تری متوکسی سیلان ابر آبرگیز می‌باشد. این مورد با بررسی مکانسیم برقراری پیوند میان متیل تری متوکسی سیلان و زنجیره پلیمری سلولز در شکل (۸) - ب قابل توضیح است. در واقع ماده تری متوکسی متیل سیلان در طی فرایند حرارتی در محیط خلا با گروه‌های هیدروکسیل زنجیره پلیمری سلولزی پیوند کووالانسی برقرار می‌سازد. در نتیجه به دلیل اشغال گروه‌های هیدروکسیل و آرایش یافتگی گروه‌های متیل بر روی زنجیره سلولزی، پوششی آبرگیز سطح زنجیره‌های سلولزی را احاطه می‌کند. به منظور ارزیابی ویژگی ابرآبرگیزی سطوح داخلی آیروزل، در ابتدا آیروزل با استفاده از تیغ جراحی تیز به صورت

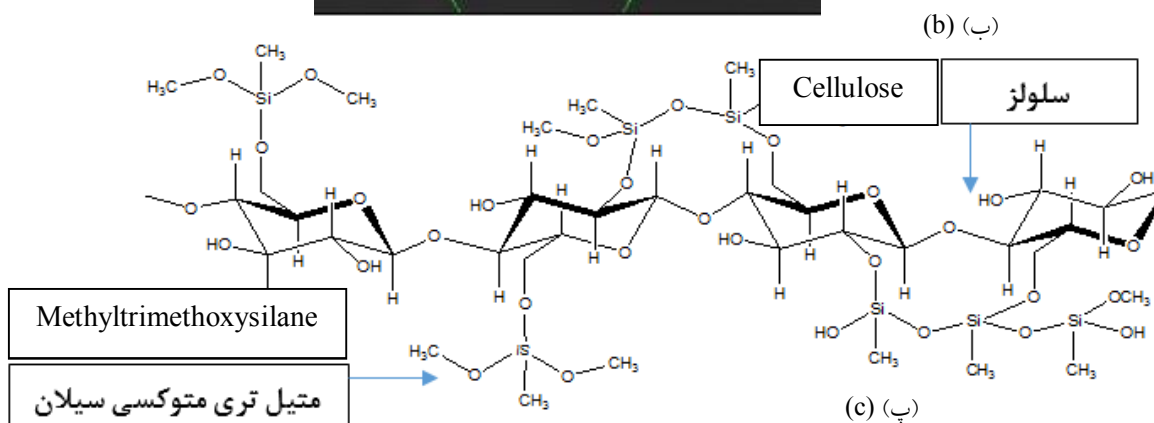
1- Cassie-Baxter

نشان دهنده قابلیت شناور ماندن بسیار مطلوب آبروژل سلولزی می‌باشد.

می‌شود. با توجه به مشاهدات، چنانچه پنس نگهدارنده آبروژل از آن جدا گردد، نمونه بدون جذب آب با شتاب به سطح مایع پرتاب می‌شود. این مورد



(الف) (a)



(ب) (b)

(پ) (c)



شکل ۸- الف) زاویه تماس تعادلی آبروژل سلولزی آبریز، ب) مکانسیم پیشنهادی واکنش میان پیوند دهنده عرضی و زنجیره سلولز، پ) بررسی خاصیت آبریزی در سطوح میانی آبروژل (از چپ به راست).

Figure 8. a) Water contact angle of hydrophobic cellulose aerogel, b) Proposed mechanism of interaction between cellulose polymer chain and methyltrimethoxy silane c) Exhibiting the water repelling effect of the inner surface inside of a hydrophobic aerogel (from left to right).



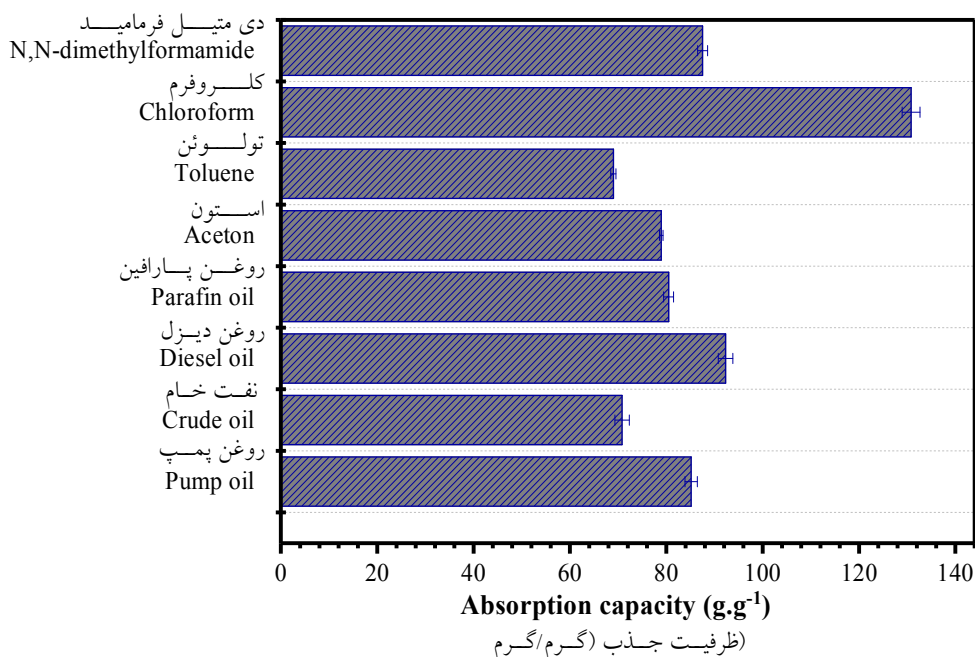
شکل ۹- انعکاس آئینه ای آبروژل سلولزی آبریز در آب.

Figure 9. Mirror reflection of hydrophobic cellulose aerogel.

جریان‌های اندکی از سیال به فضای درونی حفرات حرکت می‌کنند. در ادامه روند، سیال به داخل آیروزل سلولزی متخلخل جذب شده و سطح آیروزل را کاملاً آغشته می‌سازد. در نهایت سیال (حلال‌های هیدروکربنی غیر قطبی و یا روغن) تحت تاثیر موئینگی سطحی در راستای سطح آیروزل سلولزی حرکت می‌کنند.

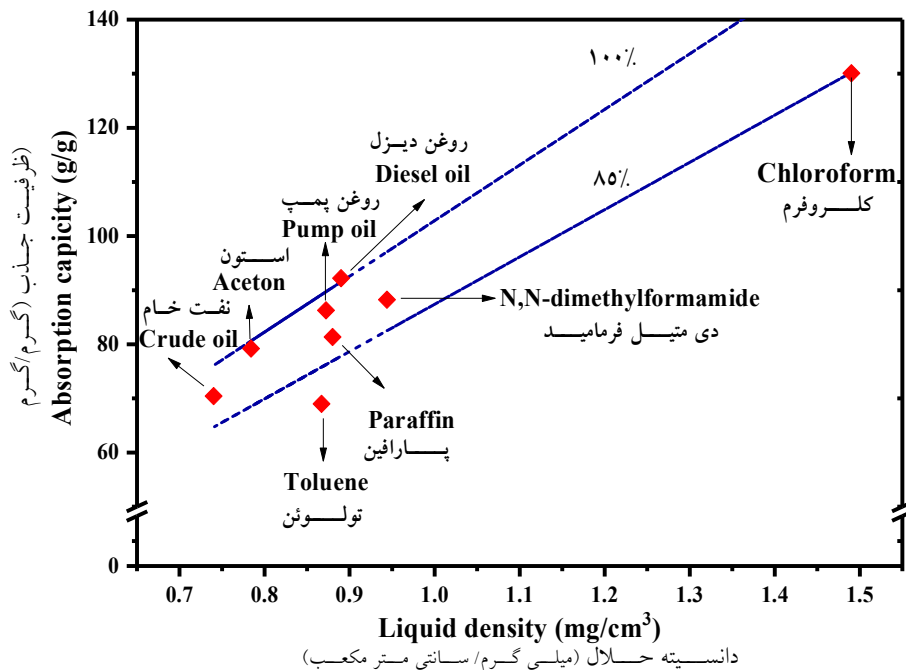
به‌طورکلی ظرفیت جذب آیروزل سلولزی در این پژوهش قابل مقایسه با داده‌های گزارش شده برای مواد کربنی می‌باشد. علاوه بر این ظرفیت جذب بدست آمده برای آیروزل سلولزی مورد مطالعه در این پژوهش بیشتر از مقادیر گزارش‌های ارائه شده توسط سایر محققین به عنوان مثال اسفنج‌های نانو سلولزی حاوی پوشش سیلان (در حدود 62 g.g^{-1}) (۴۲) است. در میان تمام حلال‌های آلی با کشش سطحی، گرانیوی و دانسیته‌های مختلف، کلروفرم، بیشترین (130 g.g^{-1}) و تولوئن کمترین (69 g.g^{-1}) مقدار ظرفیت جذب را نشان می‌دهد.

ظرفیت جذب آیروزل سلولزی برای انواع حلال آلی و روغن به صورت کمی ارزیابی و نتایج آن در شکل (۱۰) آورده شده است. همانگونه که در نمودار ظرفیت جذب (شکل ۱۰) مشخص است، آیروزل سلولزی آگریز دارای قابلیت جذب بسیار مطلوبی در محدوده $69-130 \text{ g.g}^{-1}$ برای انواع حلال‌های آلی (تولوئن، استون، دی متیل فرمامید، و کلروفرم) می‌باشد. ظرفیت جذب بر پایه حجم مایع (Vol/Vol) علاوه بر اینکه تابعی از دانسیته مایع نیست، ظرفیت جذب ماده را نیز بهتر توصیف می‌کند. خط نقطه چین در شکل (۱۱) بیان‌کننده ظرفیت جذب حجمی اکثر حلال‌های مورد بررسی در این پژوهش است و نشان می‌دهد در حدود بیش از ۸۵٪ حجم تئوری تخلخل آیروزل توسط مایع اشغال شده است. در فرایندهای خود به خودی جذب سطحی، در ابتدا سیال بر روی حفرات و یا شکاف‌های ماتریکس تجمع می‌یابد. سپس سیال به داخل ماتریکس آیروزل سلولزی از جهتی که در تماس با مایع است نفوذ می‌کند، سپس



شکل ۱۰- ظرفیت جذب آیروزل‌های سلولزی آگریز برای انواع حلال آلی و روغن‌ها.

Figure 10. Absorption capacity of super-hydrophobic cellulose aerogels for different oil and organic solvents.



شکل ۱۱- ظرفیت جذب آبروژل‌های سلولزی در برابر دانسیته حلال.

Figure 11. Absorption capacity of cellulose aerogels against liquid density.

پیوند دهنده عرضی برای تولید آبروژل‌های سلولزی ۸ wt% می‌باشد. همچنین نتایج بررسی میزان تر شونده‌گی سطح آبروژل‌های سلولزی پس از پوشش‌دهی با ماده متیل تری متوکسی سیلان نشان‌دهنده شکل‌گیری واکنش شیمیایی میان زنجیر سلولزی و ماده تری متوکسی سیلان می‌باشد. زاویه تماس قطره آب حاصل از این آزمون ۱۵۱/۷ درجه گزارش شده است. لذا، این آبروژل‌های سلولزی در گروه مواد ابر آبرگیز قرار گرفته و از خاصیت آبرگری بسیار مطلوبی برخوردار می‌باشند. به دلیل کاهش انرژی سطحی، آبروژل‌های سلولزی قادر به جذب انواع حلال‌های آلی و روغن‌ها با ظرفیت جذب $69-130 \text{ g.g}^{-1}$ می‌باشد. همه نتایج تجربی حاصل نشان می‌دهد آبروژل سلولزی آبرگری می‌تواند جذب ایده آلی برای جداسازی آلاینده‌های آلی از آب باشد.

نتیجه‌گیری کلی

در این پژوهش، سوسپانسیون‌های سلولزی حاوی نانوفیبریل‌های سلولزی (با متوسط قطری و طولی به ترتیب ۱۰ nm و $1/8 \mu\text{m}$) حاصل از تیمار مکانیکی فراصوت با شدت زیاد جهت تولید آبروژل‌های سلولزی در دانسیته‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان دهنده ساختار بسیار متخلخل و به هم پیوسته متشکل از فیبرهای آرایش یافته میکرو/نانو فیبریل‌های سلولزی می‌باشد. برقراری پیوند عرضی میان فیبرهای سلولزی در آبروژل به منظور جلوگیری از واپاشی آبروژل‌ها در داخل آب امری ضروری می‌باشد. با افزودن پیوند دهنده عرضی پس از انجام یک مرحله عملیات حرارتی، پیوند کووالانسی میان زنجیره‌های سلولز ایجاد شده و پایداری و مقاومت آبروژل سلولزی در حالت تر افزایش می‌یابد. مطابق با ارزیابی‌های صورت گرفته، مناسب‌ترین غلظت

منابع

1. Atlas, R.M., and Cerniglia, C. E. 1995. Bioremediation of petroleum pollutants. *Bioscience*. 45: 332-338.
2. Aulin, C., Netrval, J., Wågberg, L., and Lindström, T. 2010. Aerogels from nanofibrillated cellulose with tunable oleophobicity. *Soft Matter*. 6: 3298.
3. Banerjee, S.S., Joshi, M.V., and Jayaram, R.V. 2006. Treatment of oil spills using organo-fly ash. *Desalination*. 195: 32-39.
4. Barrett, E.P., Joyner, L.G., and Halenda, P.P. 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Amer. Chem. Soc.* 73: 373-380.
5. Baxter, S., and Cassie, A. 1945. 8-The water repellency of fabrics and a new water repellency test. *J. Text. Inst. Trans.* 36: 67-90.
6. Buist, I., Potter, S., Nedwed, T., and Mullin, J. 2011. Herding surfactants to contract and thicken oil spills in pack ice for in situ burning. *Cold regions science and technology*. 67: 3-23.
7. Cai, H., Sharma, S., Liu, W., Mu, W., Liu, W., Zhang, X., and Deng, Y. 2014. Aerogel microspheres from natural cellulose nanofibrils and their application as cell culture scaffold. *Biomacromolecules*. 15: 2540-2547.
8. Cassie, A., and Baxter, S. 1944. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday society*. 40: 546-551.
9. Chen, M., Zhang, X., Zhang, A., Liu, C., and Sun, R. 2016. Direct preparation of green and renewable aerogel materials from crude bagasse. *Cellulose*. 23: 1325-1334.
10. Cheng, H., Gu, B., Pennefather, M.P., Nguyen, T.X., Phan-Thien, N., and Duong, H.M. 2017. Cotton aerogels and cotton-cellulose aerogels from environmental waste for oil spillage cleanup. *Materials & Design*. 130: 452-458.
11. Feng, J., Nguyen, S.T., Fan, Z., and Duong, H.M. 2015. Advanced fabrication and oil absorption properties of super-hydrophobic recycled cellulose aerogels. *Chem. Engin. J.* 270: 168-175.
12. Fingas, M. 2016. Oil spill science and technology, Gulf professional publishing.
13. Gerente, C., Lee, V.K.C., Cloirec, P.L., and McKay, G. 2007. Application of Chitosan for the Removal of Metals From Wastewaters by Adsorption-Mechanisms and Models Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 37: 41-127.
14. Granström, M., née Pääkkö, M. K., Jin, H., Kolehmainen, E., Kilpeläinen, I., and Ikkala, O. 2011. Highly water repellent aerogels based on cellulose stearoyl esters. *Polymer Chemistry*. 2. 1789.
15. Gupta, P., Singh, B., Agrawal, A.K., and Maji, P.K. 2018. Low density and high strength nanofibrillated cellulose aerogel for thermal insulation application. *Materials & Design*. 158: 224-236.
16. Hoepfner, S., Ratke, L., and Milow, B. 2008. Synthesis and characterisation of nanofibrillar cellulose aerogels. *Cellulose*. 15: 121-129.
17. Jiang, F., and Hsieh, Y.-L. 2014. Amphiphilic superabsorbent cellulose nanofibril aerogels. *J. Mater. Chem. A*. 2: 6337.
18. Jiang, F., and Hsieh, Y.L. 2014. Assembling and redispersibility of rice straw nanocellulose: effect of tert-butanol. *ACS Appl Mater Interfaces*. 6: 20075-20084.
19. Jin, C., Han, S., Li, J., and Sun, Q. 2015. Fabrication of cellulose-based aerogels from waste newspaper without any pretreatment and their use for absorbents. *Carbohydr Polym*. 123: 150-156.
20. Kim, C.H., Youn, H.J., and Lee, H.L. 2015. Preparation of cross-linked cellulose nanofibril aerogel with water absorbency and shape recovery. *Cellulose*. 22: 3715-3724.
21. Korhonen, J.T., Kettunen, M., Ras, R. H., and Ikkala, O. 2011. Hydrophobic nanocellulose aerogels as floating, sustainable, reusable, and recyclable oil absorbents. *ACS Appl Mater Interfaces*. 3: 1813-1816.
22. Lewis, A., Trudel, B.K., Belore, R.C., and Mullin, J.V. 2010. Large-scale dispersant leaching and effectiveness

- experiments with oils on calm water. *Marine pollution bulletin*. 60: 244-254.
23. Liao, Q., Su, X., Zhu, W., Hua, W., Qian, Z., Liu, L., and Yao, J. 2016. Flexible and durable cellulose aerogels for highly effective oil/water separation. *RSC Adv*. 6: 63773-63781.
 24. Liu, H., Geng, B., Chen, Y., and Wang, H. 2016. Review on the aerogel-type oil sorbents derived from nanocellulose. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 5: 49-66.
 25. Long, L.-Y., Weng, Y.-X., and Wang, Y.-Z. 2018. Cellulose Aerogels: Synthesis, Applications and Prospects. *Polymers*. 10: 623.
 26. Meng, Y., Young, T.M., Liu, P., Contescu, C.I., Huang, B., and Wang, S. 2014. Ultralight carbon aerogel from nanocellulose as a highly selective oil absorption material. *Cellulose*. 22: 435-447.
 27. Mulyadi, A., Zhang, Z., and Deng, Y. 2016. Fluorine-Free Oil Absorbents Made from Cellulose Nanofibril Aerogels. *ACS Appl Mater Interfaces*. 8: 2732-2740.
 28. Muttin, F. 2008. Structural analysis of oil-spill containment booms in coastal and estuary waters. *Applied Ocean Research*. 30: 107-112.
 29. Nakagaito, A., Kondo, H., and Takagi, H. 2013. Cellulose nanofiber aerogel production and applications. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 32: 1547-1552.
 30. Nguyen, S. T., Feng, J., Le, N. T., Le, A. T.T., Hoang, N., Tan, V.B.C., and Duong, H.M. 2013. Cellulose Aerogel from Paper Waste for Crude Oil Spill Cleaning. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 52: 18386-18391.
 31. Okiel, K., El-Sayed, M., and El-Kady, M.Y. 2011. Treatment of oil-water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. *Egypt. J. Petroleum*. 20: 9-15.
 32. Pääkkö, M., Vapaavuori, J., Silvennoinen, R., Kosonen, H., Ankerfors, M., Lindström, T., Berglund, L. A., and Ikkala, O. 2008. Long and entangled native cellulose I nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities. *Soft Matter*. 4: 2492-2499.
 33. Saito, T., Uematsu, T., Kimura, S., Enomae, T., and Isogai, A. 2011. Self-aligned integration of native cellulose nanofibrils towards producing diverse bulk materials. *Soft matter*. 7: 8804-8809.
 34. Sehaqui, H., Zhou, Q., and Berglund, L. A. 2011. High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (NFC). *Composites Science and Technology*. 71: 1593-1599.
 35. Wang, D., McLaughlin, E., Pfeffer, R., and Lin, Y. 2012. Adsorption of oils from pure liquid and oil-water emulsion on hydrophobic silica aerogels. *Separation and purification technology*. 99: 28-35.
 36. Wang, S., Peng, X., Zhong, L., Tan, J., Jing, S., Cao, X., Chen, W., Liu, C., and Sun, R. 2015. An ultralight, elastic, cost-effective, and highly recyclable superabsorbent from microfibrillated cellulose fibers for oil spillage cleanup. *Journal of Materials Chemistry A*. 3: 8772-8781.
 37. Wang, X., Zhang, Y., Jiang, H., Song, Y., Zhou, Z., and Zhao, H. 2017. Tert-butyl alcohol used to fabricate nanocellulose aerogels via freeze-drying technology. *Materials Research Express*. 4: 065006.
 38. Xiao, S., Gao, R., Lu, Y., Li, J., and Sun, Q. 2015. Fabrication and characterization of nanofibrillated cellulose and its aerogels from natural pine needles. *Carbohydrate polymers*. 119: 202-209.
 39. Zhang, W., Zhang, Y., Lu, C., and Deng, Y. 2012. Aerogels from crosslinked cellulose nano/micro-fibrils and their fast shape recovery property in water. *J. Mater. Chem*. 22: 11642.
 40. Zhang, X., Wang, Y., Zhao, J., Xiao, M., Zhang, W., and Lu, C. 2016. Mechanically Strong and Thermally Responsive Cellulose Nanofibers/Poly (N-isopropylacrylamide) Composite Aerogels. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 4: 4321-4327.
 41. Zhang, X., Yu, Y., Jiang, Z., and Wang, H. 2015. The effect of freezing speed and hydrogel concentration on the

- microstructure and compressive performance of bamboo-based cellulose aerogel. *J. Wood Sci.* 61: 595-601.
42. Zhang, Z., Sèbe, G., Rentsch, D., Zimmermann, T., and Tingaut, P. 2014. Ultralightweight and flexible silylated nanocellulose sponges for the selective removal of oil from water. *Chemistry of Materials.* 26: 2659-2668.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 26 (2), 2019

<http://jwfst.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwfst.2019.16689.1811

Removal of oil and organic solvents from water using cellulosic aerogel prepared from rice straw

M. Dilamian¹ and *B. Noroozi²

¹Ph.D. Student, Dept. of Textile Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran,

²Associate Prof., Dept. of Textile Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran

Received: 04.24.2019 ; Accepted: 06.15.2019

Abstract

Background and Pbjectives: Biological wastes such as lignocellulosic materials are on high attention for the purification of contaminated water due to their special properties, such as renewability, biodegradability, and low costs. However, despite its many benefits, disadvantages such as hydrophilic structure, low adsorption capacity, and the lack of flotation have limited the vast application of these natural materials. Therefore, the necessity of producing novel adsorbents with significant capacity such as aerogels has been concerned. Cellulose aerogels have good performance due to their special properties such as low density, high specific surface area and high porosity. In this paper, the effectiveness of cellulose aerogel adsorbents for removing oil and organic solvents from water has been studied. After the extraction of long cellulose micro-nano fibrils from rice straw by chemical and mechanical processes, cellulosic aerogels are fabricated and their efficacy for water pollution remediation was evaluated. The high porous structure and very low density of these cellulosic aerogels are highly desired for the adsorption of organic solvents and oils.

Materials and Methods: In this research, the rice straw was washed, dried, milled and completely passed through the mesh. The straw wax was extracted using a mixture of toluene/ethanol solution. In order to separate lignin, de-waxed rice straw was combined with a desired amount of sodium chlorite solution in an acidic environment. After de-lignification, the dry specimen was combined with potassium hydroxide solution until the hemicellulose and silica were totally removed from the fibers and pure cellulose fibers remained. After extraction of cellulose, suspension of cellulosic fibers was homogenized using high speed homogenization and the suspension was then treated with high-intensity ultrasonic apparatus with a frequency of 20 kHz. In order to produce aerogels, the suspensions of cellulose micro-nanofibres containing different amount of crosslinking agent were prepared in various concentrations. The suspensions were dried in a freeze-dryer. Finally, using a chemical vapor deposition method (CVD) with trimethoxysilane, the surface of cellulose aerogel became hydrophobic. The water adsorption capacity of cellulose aerogels in the presence of various concentrations of the crosslinker was determined to optimize the concentration of the crosslinker. Furthermore, the density and porosity of cellulosic aerogels were investigated at various cellulose contents. The structure and morphology of aerogels were evaluated using a scanning electron microscope. The application of this cellulosic aerogel in elimination of water pollution was also studied.

Results: In the pre-freezing process, the use of liquid nitrogen resulted in the rapid freezing of cellulose suspension which produced highly porous structure of aerogels. Adding a crosslinking agent improved the wet strength and stability of the cellulose aerogel structure. As the concentration of cellulose fibers increased, the density of cellulose aerogel increased and

*Corresponding author: babaknoroozi@guilan.ac.ir

simultaneously the porosity decreased. The scanning electron microscopic images of the cross-sectional area of aerogels represented a porous structure with a pore size of one to several hundred micrometers, distributed throughout the isotropic structure. The results of the water contact angle test revealed a mean value of 151.7° for the coated sample, indicating the super-hydrophobicity of the cellulose aerogel. The hydrophobic cellulose aerogel had a highly desirable adsorption capability in the range of $130\text{-}69\text{ g.g}^{-1}$ for different types of oil (pump oil, crude oil, paraffin, diesel oil) and organic solvents (toluene, acetone, dimethylformamide, and chloroform).

Conclusions: Generally, very low density and high porous hydrophobic cellulose aerogel obtained from rice straw through series of chemical and mechanical treatment, had a substantial adsorption capacity for organic solvents and oils.

Keywords: Adsorbent, Cellulose aerogel, Crosslinking agent, Hydrophobicity, Rice straw

Arc