

Hydrolysis of Cellulose by Magnetic Poly(ionic liquid) Nanocatalyst Based on Poly(vinylimidazolium sulfonic acid)

Nasrin Zohreh¹, Seyed Hassan Hosseini^{2*}, and Ali Pourjavadi³

1. Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Qom, P.O. Box 37161 46611, Qom, Iran

2. Department of Chemical Engineering, University of Science and Technology of Mazandaran, P.O. Box: 4851878195, Behshahr, Iran

3. Department of Chemistry, Sharif University of Technology, P.O. Box: 111551639, Tehran, Iran

Received: 4 August 2017, accepted: 15 September 2018

ABSTRACT

Hypothesis: Cellulose is the most abundant source of biomass, and it has a potential ability to become an alternative to fossil resources for sustainable production of chemicals and fuels for preventing global warming by decreasing atmospheric CO₂ generated from the consumption of fossil fuels. Mildly hydrothermal method using solid acid catalysts for production of glucose from cellulose can be one of the key technologies for a future sustainable society using cellulose biomass.

Methods: In this manuscript, an acidic poly(ionic liquid) coated magnetic nanoparticle catalyst was successfully synthesized by polymerization of vinylimidazolium sulfonic acid in the presence of surface modified magnetic nanoparticles. The poly(ionic liquid) coated magnetic nanoparticle was prepared by distillation-precipitation-polymerization in the absence of any surfactant. Direct attachment of SO₃H to imidazole groups in polymeric chains resulted to generation of highly dual acidic poly(ionic liquid) which can be used as a Bronsted acid catalyst. Since, the monomers make the catalyst bed, the catalyst has high loading level of acidic groups comparing to other heterogeneous acid catalysts. The resultant catalyst was characterized by various instrumental analyses such as FTIR, TGA, XRD, VSM, AA and TEM.

Finding: The resulting ionic heterogeneous catalyst is shown to be an efficient catalyst in hydrolysis of cellulose and gave high yield of glucose. The synthesized acidic catalyst was compared to industrial and mineral acids and the results showed higher selectivity of the presence catalyst. The catalyst was also separated by using an external magnet and reused in other runs. All the results proved that the present catalyst has better performance compared to other reported catalysts and lower amounts of catalyst was required to complete the reaction. All the results show that the presented catalyst and protocol can be scaled up.

Keywords:

poly(ionic liquid),
magnetic nanoparticle,
catalyst,
cellulose hydrolysis

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: h.hosseini@mazust.ac.ir

Please cite this article using:

Zohreh N., Hosseini S.H., and Pourjavadi A., Hydrolysis of Cellulose by Magnetic Poly(ionic liquid) Nanocatalyst Based on Poly(imidazolium sulfonic acid), *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 307-318, 2018.

آبکافت سلولوز با نانوکاتالیزگر مغناطیسی مایع یونی پلیمری بر پایه پلی (وینیل ایمیدازولیوم سولفونیک اسید)

نسرین زهره^۱، سید حسن حسینی^{۲*}، علی پورجوادی^۳

۱- قم، دانشگاه قم، دانشکده علوم، گروه شیمی، صندوق پستی: ۴۶۶۱۱ ۳۷۱۶۱

۲- بهشهر، دانشگاه علم و فناوری مازندران، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی: ۴۸۵۱۸۷۸۱۹۵

۳- تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده شیمی، صندوق پستی: ۱۱۱۵۵۱۶۳۹

دریافت: ۱۳۹۶/۵/۱۳، پذیرش: ۱۳۹۷/۶/۲۴

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و یکم، شماره ۴،

صفحه ۳۱۸-۳۰۷، ۱۳۹۷

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2018.1593

چکیده

سلولوز فراوان‌ترین منبع تولید زیست‌توده است و می‌تواند جایگزین سوخت‌های فسیلی شود. راه حل کلی استفاده از سلولوز، تبدیل آن به گلوکوز و سپس تولید اتانول از آن است. روش آبکافت گرمایی به وسیله کاتالیزگرهای اسیدی جامد راه حل مناسبی برای آبکافت سلولوز است. در کار پژوهشی حاضر، کاتالیزگر اسیدی مغناطیسی بر پایه پلیمر مایع یونی با موفقیت تهیه شد. این کاتالیزگر از پلیمر شدن وینیل ایمیدازولیوم سولفونیک اسید در مجاورت نانوذره مغناطیسی اصلاح‌شده تهیه شد. از آنجا که بستر کاتالیزگر از خود مونومرها تهیه شد، کاتالیزگر در مقایسه با سایر کاتالیزگرهای اسیدی ناهمگن مقدار بارگذاری زیادی نشان داد. کاتالیزگر حاصل با روش‌های طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه، گرماوزن‌سنجی، مغناطیس‌سنجی، طیف‌سنجی پراش پرتو X، دستگاه جذب اتمی و میکروسکوپی الکترونی عبوری شناسایی شد. طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه نشان داد، پلیمر یونی به خوبی روی سطح نانوذرات تثبیت شده است. نتایج آزمون گرمایی نیز نشان داد، مقدار بارگذاری پلیمر روی سطح بسیار زیاد است و کاتالیزگر پایداری گرمایی زیادی دارد. کاتالیزگر یونی حاصل نشان داد، در فرایند آبکافت سلولوز بسیار مؤثر است و بهره زیادی از گلوکوز را به دست می‌دهد. کاتالیزگر اسیدی تهیه‌شده با سایر کاتالیزورهای تجاری و معدنی مقایسه شد و نتایج گزینش‌پذیری بیشتر کاتالیزگر سنتز شده را تأیید کرد. همچنین کاتالیزگر به وسیله جداسازی با آهن‌ربا بازیابی شد و مجدداً در واکنش استفاده شد. تمام نتایج نشان داد، کاتالیزگر تهیه‌شده در مقایسه با سایر کاتالیزگرهای گزارش شده بهتر عمل کرده و به مقدار کمتری از کاتالیزگر برای انجام واکنش نیاز است. همه این نتایج نشان داد، کاتالیزگر و فرایند ارائه‌شده قابلیت استفاده در مقیاس زیاد را دارند.

واژه‌های کلیدی

پلیمر مایع یونی،
نانوذره مغناطیسی،
کاتالیزگر،
آبکافت سلولوز

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

h.hosseini@mazust.ac.ir

مقدمه

با کمتر شدن منابع نفت و گاز و انتشار گازهای گلخانه‌ای، پژوهش‌های گسترده‌ای برای جایگزین کردن این منابع از راه انرژی‌های تجدیدپذیر در حال انجام است [۱]. سلولوز به‌عنوان جزء اصلی و فراوان زیست‌توده گزینه مناسبی برای تولید سوخت‌های زیستی است [۲]. در حال حاضر، از سلولوز بیشتر در صنایع نساجی، کاغذ، چوب و پلاستیک استفاده می‌شود و کاربرد آن در صنایع دیگر بسیار محدود است [۳-۵]. ساختار مقاوم سلولوز، که از اتصال مولکول‌های گلوکوز و از تشکیل پیوندهای بتا-۱،۴-گلوکوزید تشکیل شده است، مانع از کاربرد گسترده سلولوز در صنایع مختلف می‌شود. هر زنجیر سلولوز به‌وسیله پیوندهای متعدد هیدروژنی به زنجیرهای دیگر متصل است که این موضوع مانع انحلال سلولوز در حلال‌ها می‌شود و بنابراین به‌کارگیری آن را در صنایع شیمیایی دشوار می‌کند [۶،۷]. آبکافت آنزیمی سلولوز روشی است که می‌توان با آن سلولوز را به محصول با ارزش گلوکوز و سایر مواد آلی قابل مصرف تبدیل کرد [۸]. این روش در شرایط ملایم انجام می‌گیرد و گزینش‌پذیری زیادی دارد. اما، استفاده از آنزیم‌ها بسیار پرهزینه بوده و نگهداری از آن‌ها بسیار دشوار است [۹]. آبکافت اسیدی به‌وسیله اسیدهای قوی نظیر سولفوریک اسید، روش مقرون به‌صرفه‌تری است که بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۱۰]. با وجود این، استفاده از این اسیدهای معدنی مشکلاتی نظیر خوردگی و جداسازی کاتالیزگر از محصولات را دارد [۱۱]. روش نوین برای جایگزینی اسیدهای معدنی، تثبیت آن‌ها روی سطوح جامد است که کاتالیزگر اسیدی جامد را تشکیل می‌دهد [۱۲]. از کاتالیزگرهای اسیدی جامد متعددی در آبکافت سلولوز استفاده شده و نتایج خوبی از این فرایندها حاصل شده است [۱۳]. مطالعات نشان می‌دهد، کاتالیزگرهای اسیدی گزینش‌پذیری و بازده مناسبی در واکنش آبکافت سلولوز به‌دست می‌دهند [۱۳]. اما، مشکل اساسی در این کاتالیزگرها قدرت اسیدی کم اسید جامد و مقدار کم بارگذاری گونه اسیدی روی سطح بستر جامد است [۱۴]. مشکل عمده دیگر در فرایند آبکافت سلولوز برهم‌کنش کم سلولوز و سطح کاتالیزگر است که مانع دستیابی بازده زیاد در فرایند تولید گلوکوز می‌شود [۱۰]. در چند سال اخیر، مایعات یونی دمای اتاقی (room temperature ionic liquids) به دلیل داشتن خواص منحصربه‌فردی نظیر فشار بخار ناچیز، محدوده گسترده مایع‌بودن، پایداری گرمایی زیاد و انحلال‌پذیری مناسب، به‌شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۵،۱۶]. در میان این دسته از ترکیبات، مایعات یونی عامل‌دار شده با گروه‌های اسیدی برای دانشمندان جذابیت بیشتری دارند. زیرا، این ترکیبات می‌توانند افزون بر داشتن خاصیت مایعات یونی یک گروه اسیدی

نظیر SO_3H را با خود حمل کنند [۱۷]. این مایعات یونی اسیدی زمانی که با آنیونی اسیدی نیز همراه شوند. قدرت اسیدی بیشتری نیز خواهند داشت و به آن‌ها مایعات یونی اسیدی دوامی گفته می‌شود [۱۸]. مایعات یونی اسیدی دوامی قابلیت پیشبرد واکنش‌های مختلفی را نشان داده‌اند [۱۹-۲۱]. برخلاف کاتالیزگرهای اسیدی سنتی نظیر سولفوریک اسید، استفاده کاتالیزی از این مایعات یونی دوامی سبب افزایش بازده و گزینش‌پذیری واکنش شده است [۲۲]. هر چند گزارش‌های زیادی درباره استفاده از مایعات یونی اسیدی دوامی به‌عنوان کاتالیزگر در واکنش‌های آلی وجود دارد. اما، توسعه این مایعات یونی و به‌کارگیری آن‌ها به‌عنوان کاتالیزگر با چند مشکل جدی مواجه است [۲۲].

به‌عنوان مثال همگن بودن این ترکیبات در محیط واکنش سبب می‌شود، جداسازی آن‌ها پس از واکنش بسیار دشوار شود. از آنجا که این کاتالیزگرها گران‌قیمت بوده و گاهی سمی هستند. جداسازی آن‌ها از محیط واکنش مانع اصلی بر سر راه استفاده گسترده از آن‌ها در صنایع است [۲۲].

برای رفع این مشکل، مفهوم ناهمگن کردن مایعات یونی همگن مطرح شده است [۲۳]. در این روش، مایعات یونی عامل‌دار شده همگن از برهم‌کنش‌های مستحکمی روی سطح بسترهای ناهمگن تثبیت می‌شوند تا کاتالیزگر ناهمگن مایعات یونی (در اصلاح مایعات یونی تثبیت‌شده) تهیه شود. کاتالیزگرهای مایعات یونی تثبیت‌شده مزیت هر دو ماده همگن (مایع یونی) و ناهمگن (بستر) را نشان می‌دهند [۲۳]. تاکنون بسترهای متعددی برای تثبیت مایعات یونی استفاده شده است [۲۴]. از میان این بسترها، نانوذرات مغناطیسی به دلیل خاصیت مغناطیسی که دارند جداسازی کاتالیزگر را آسان می‌کنند و مطلوب‌تر هستند [۲۴،۲۵].

در این پژوهش، از پلیمر شدن مونومر وینیل ایمیدازولیوم سولفونیک اسید، پلیمر مایع یونی عامل‌دار حاصل می‌شود. این پلیمر با اتصال‌دهنده عرضی از جنس مایع یونی به یکدیگر متصل می‌شوند و ساختار شبکه‌ای را به‌وجود می‌آورند. افزون بر این، هنگام پلیمر شدن، نانوذرات آهن اکسید با خاصیت مغناطیسی نیز به سامانه حاضر افزوده می‌شوند تا کاتالیزگر حاصل خواص مغناطیسی نشان دهد. وجود خاصیت مغناطیسی در کاتالیزگر سبب راحتی در جداسازی آن می‌شود. فعالیت کاتالیزگر حاصل در فرایند آبکافت سلولوز بررسی شده است. گزارش‌های اندکی از آبکافت سلولوز به‌وسیله کاتالیزگر اسیدی جامد در مراجع وجود دارد. افزون بر این کاتالیزگر سنتز شده از نظر اتصال مستقیم گروه اسیدی به حلقه ایمیدازول جدید بوده و تاکنون بررسی نشده است. این اتصال مستقیم سبب افزایش قدرت

نمونه‌ها به کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) Philips مدل CM30 بررسی شد. قدرت مغناطیسی نمونه با مغناطیس سنج لرزان (VSM, Meghnatis Daghigh Kavir Co.) اندازه‌گیری شد. تجزیه عنصری به کمک PerkinElmer's 2400 Series و بررسی قند به کمک سوانگاری مایع (HPLC, Agilent 1100) کارآمد انجام شد.

روش‌ها

سنتر شبکه‌ای کننده ۴،۱- بوتان دی‌ال-۳،۳- بیس-۱- وینیل ایمیدازولیوم دی برمید (BVD)

۱- وینیل ایمیدازول (g ۲/۸۲، ۳۰ mmol)، ۴،۱- دی برمبوتان (g ۳/۲۴، ۱۵ mmol) و متانول (۳۰ mL) در بالن ۵۰ mL ریخته شدند و مخلوط در دمای ۶۰°C به مدت ۱۵ h همزده شد. پس از سرد شدن، محتویات بالن قطره‌قطره به ظرف اتر (۲۵۰ mL) اضافه شد تا رسوب دهی انجام شود. سپس، جامد سفید رنگ حاصل صاف و در دمای ۵۰°C خشک شد (بازده ۸۶٪).

سنتر نانوذرات مغناطیسی مگنتیت (Fe₃O₄)

در بالن ۵۰۰ mL، ۵۰۰ mL FeCl₃·6H₂O (۴۳ mmol، ۸/۶۰ g) و ۲۳/۳ g (۸۶ mmol) FeCl₂·4H₂O در دمای اتاق تحت گاز آرگون حل شدند. سپس، حین همزدن شدید با همزن مکانیکی، محلول آمونیاک (۱۰۰ mL، ۲۵٪) قطره‌قطره به بالن افزوده شد تا pH محلول به ۱۲ برسد. با افزوده شدن آمونیاک به محلول، رنگ آن سیاه شد و نانوذرات مگنتیت (Fe₃O₄) رسوب کرد. به مدت ۱ h تحت گاز آرگون در دمای معمولی به شدت همزده شد. پس از آن، نانوذرات مغناطیسی با استفاده از آهن ربا از محلول جدا

اسیدی و افزایش بازده واکنش شد. در سنتز کاتالیزگر به استفاده از فعال‌کننده‌های سطحی نیازی نیست که این موضوع مزیت کاتالیزگر تهیه شده را نشان می‌دهد. این روش سنتز کاتالیزگر این امکان را فراهم می‌کند که کاتالیزگری با مقدار زیاد بارگذاری تهیه شود که در روش‌های معمولی سنتز کاتالیزگر ناهمگن غیرقابل دسترس است.

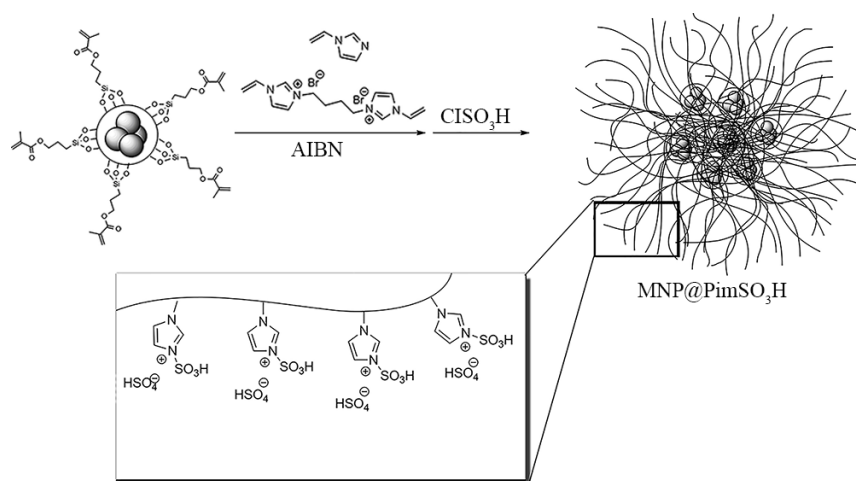
تجربی

مواد

۱- وینیل ایمیدازول و ۴،۱- دی برمبوتان از شرکت Merck خریداری شدند. ۱- وینیل ایمیدازول پیش از استفاده در خلأ تقطیر و در یخچال نگهداری شد. آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل، FeCl₂·4H₂O، FeCl₃·6H₂O، کلروسولفوریک اسید، ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات (MPS)، تترائیل ارتوسیلیکا (TEOS) و سلوبیوز، سلولوز میکروبولوری (اندازه ۵۰ μm، Avicel) از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شدند. تمام حلال‌ها و سایر مواد استفاده شده از Merck یا Sigma-Aldrich خریداری شدند.

دستگاه‌ها

طیف‌های زیرقرمز (FTIR) با طیف‌سنج زیرقرمز ABB Bommem مدل MB-100 با ساخت قرص شفاف از جنس KBr گرفته شد. آزمون تجزیه گرموزنسنجی (TGA Q50, TA Instruments) در جو نیتروژن با سرعت ۱۰°C/min انجام شد. الگوی پراش پرتو X (XRD) نمونه با پراش سنج Rigaku D/Max-3c X-ray به دست آمد. اندازه



طرح ۱- سنتز کاتالیزگر MNP@PimSO₃H.

چند مرتبه با آب ($20 \times 3 \text{ mL}$) و متانول ($20 \times 3 \text{ mL}$) شست و شو داده شد و سپس در خلأ و دمای 50°C خشک شد (MNP@Pim). در مرحله بعد نانوذرات اصلاح شده با پلیمر (0.3 g) در دی کلرومتان خشک (30 mL) پراکنده شد. سپس، مقدار مازاد کلروسولفونیک اسید ClSO_3H ($3/5 \text{ mL}$) قطره قطره در دمای 0°C به بالن افزوده شد. سپس، بالن به مدت 6 h در دمای معمولی همزده شد تا خروج گاز HCl از محلول کاملاً قطع شود. جامد سیاه حاصل به کمک آهن ربا از محلول جدا شد و پس از شست و شو با آب ($5 \times 5 \text{ mL}$) و متانول ($50 \times 3 \text{ mL}$) در خلأ خشک شد (MNP@PimSO₃H). کاتالیزگر MNP@PimH/HSO₄ از افزودن سولفوریک اسید به MNP@Pim حاصل شد. واکنش پروتون دار کردن مشابه قبل انجام شد، با این تفاوت که در مرحله آخر واکنش به جای کلروسولفونیک اسید، سولفوریک اسید (1 M محلول 1 mL) به محلول افزوده شد تا کاتالیزگر پروتونی حاصل شود.

روش آبکافت سلولوز

پیش از انجام واکنش آبکافت، سلولوز میکروبلوری به مدت 48 h درون آسیاب گلوله ای با سرعت 500 rpm قرار داده شد تا پودر یکنواختی حاصل شود. واکنش آبکافت در اتوکلاو استیل با لایه داخلی تفلونی انجام شد. برای انجام واکنش، 0.3 g سلولوز، 0.1 g کاتالیزگر و 30 mL آب درون اتوکلاو ریخته شد و راکتور به مدت 24 h در دمای 150°C همزده شد. پس از آن، مخلوط جداسازی و کاتالیزگر به وسیله آهن ربا از مخلوط واکنش جدا شد. کاتالیزگر چند مرتبه با محلول سولفوریک اسید (1 M) شسته و سپس برای انجام آزمایش دیگری خشک شد. مخلوط حاصل درون دستگاه مرکزگریز قرار گرفت و محلول برای بررسی گلوکوز نگه داری شد. مقدار گلوکوز تولید شده با سوانگاری مایع کارآمد (HPLC، مجهز به ستون shodex sugar sc 1011) اندازه گیری شد. مقدار کربن در خوراک نیز با تجزیه عنصری CHNS اندازه گیری شد. بازده تولید گلوکوز از معادله (۱) محاسبه شد:

$$100 \times (\text{مول گلوکوز در محلول} \times 6) / (\text{مول کربن در خوراک سلولوز}) = \text{بازده گلوکوز} \% \quad (1)$$

بازده تولید محصولات محلول در آب با اندازه گیری مقدار کل کربن آلی (TOC) و از معادله (۲) محاسبه شد:

$$(\text{مول کربن محلول در آب}) / (\text{مول کربن در خوراک}) = \text{بازده محصولات محلول در آب} \% \quad (2)$$

شده و چند مرتبه با آب شست و شو داده شد تا pH محلول رویی به ۸ برسد. سپس، نانوذرات با اتانول ($250 \times 2 \text{ mL}$) شست و شو داده شده و در خلأ با دمای 50°C خشک شدند.

سنتز نانوذرات مغناطیسی پوشش یافته با سیلیس ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$)

در بالن ۱ L سه دهانه، نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 (3 g) در مخلوط ۴ به ۱ اتانول-آب (500 mL) به مدت 30 min به کمک امواج فراصوت پراکنده شدند. سپس، pH محلول با افزودن آمونیاک روی ۱۰ تنظیم شد. محلول تترا اتیل ارتوسیلیس (20 mL) قطره قطره به مدت 3 h به بالن افزوده شد و بالن تحت گاز نیتروژن در دمای 50°C قرار گرفت. محلول به مدت 3 h با همزن مکانیکی به شدت همزده شد. سپس، نانوذرات پوشش یافته به کمک آهن ربا از محلول جدا شدند و چند مرتبه با آب ($400 \times 5 \text{ mL}$) و اتانول ($200 \times 3 \text{ mL}$) شست و شو داده و در خلأ با دمای 50°C خشک شدند.

سنتز نانوذرات مگنتیت اصلاح شده با گروه های متاکریلات (MNP)

در بالن 100 mL مقدار 2 g از Fe_3O_4 در 50 mL اتانول پراکنده شد. سپس، محلول آمونیاک (2 mL ، 25%) به بالن افزوده شد. پس از آن مقدار مازاد از ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات، MPS، (10 mmol) به ازای هر 1 g از Fe_3O_4 به مدت 10 min و قطره قطره به محلول اضافه شد. مخلوط در دمای 50°C به مدت 48 h همزده شد. سپس، نانوذرات عامل دار شده (MNP) با استفاده از آهن ربا از محلول جدا شده و چند مرتبه با متانول ($30 \times 3 \text{ mL}$) شست و شو داده شده و در خلأ خشک شدند.

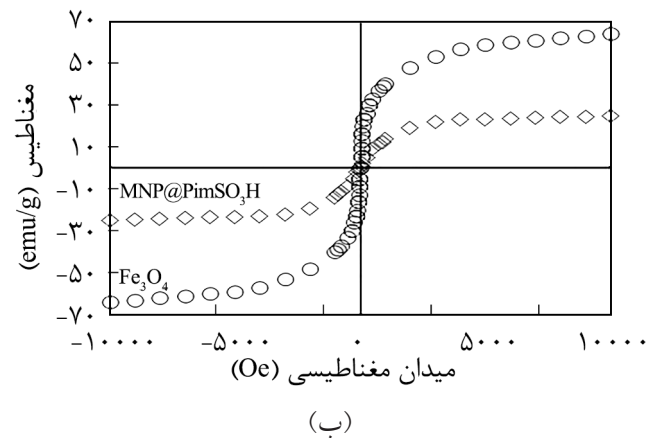
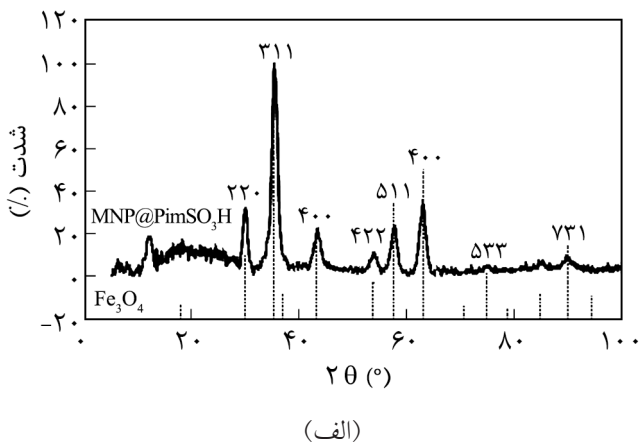
سنتز کاتالیزگر (MNP@PimSO₃H)

در بالن 100 mL یک دهانه، نانوذرات MNP (200 mg) در متانول (50 mL) به مدت 10 min به کمک امواج فراصوت پراکنده شدند. سپس، مونومر ۱-وینیل ایمیدازول (500 mg)، شبکه ای کننده BVD (200 mg) و آغازگر AIBN ($2/5 \text{ mg}$) به بالن افزوده شدند. بالن به مدت 30 min با گاز آرگون اکسیژن زدایی شد و سپس درون حمام روغن قرار گرفت و به چگالنده تقطیر جزء به جزء مجهز شد. ستون تقطیر جزء به جزء از راه چگالنده ساده به رابط سه دهانه و بالن جمع کننده متصل شد (سامانه تقطیر جزء به جزء). سپس، دمای مخلوط واکنش طی 1 h از دمای معمولی تا دمای جوش افزایش یافت. متانول به آهستگی به مدت 5 h تقطیر شد. واکنش زمانی کامل می شود که 30 mL از متانول در بالن جمع کننده باز یافت شود. سپس، جامد مغناطیسی حاصل با استفاده از آهن ربا از مخلوط جدا شد و

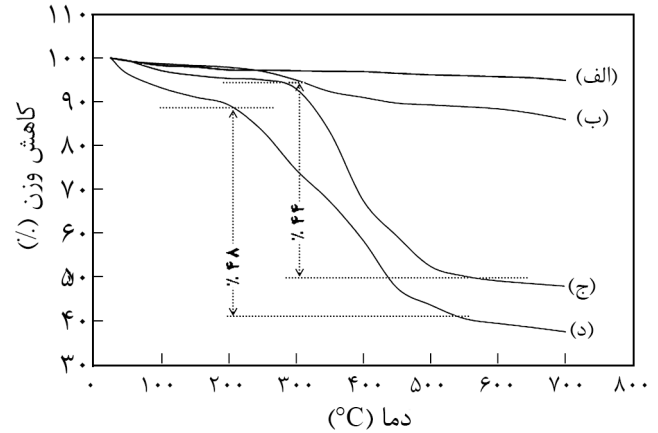
تصویر TEM نشان می‌دهد، نانوذرات Fe_3O_4 اندازه میانگینی حدود ۶ nm دارند. تصویر میکروسکوپی کاتالیزگر نشان می‌دهد، این نانوذرات مغناطیسی درون شبکه پلیمر به دام افتاده‌اند. مقدار بارگذاری کاتالیزگر از راه تیتراژ معکوس با سدیم هیدروکسید ۰/۱۰ مولار انجام شد. این آزمایش نشان داد، مقدار بارگذاری پرتون روی کاتالیزگر ۲/۷۷ mmol/g است. این مقدار بارگذاری در مقایسه با سایر کاتالیزگرهای جامد سنتی بیشتر است که به دلیل استفاده از پلیمر مایع یونی روی سطح نانوذرات است.

بررسی فعالیت کاتالیزگری

کاتالیزگرهای اسیدی می‌توانند پیوندهای بتا-۴،۱-گلوکوزید دی و پلی ساکاریدها را دستخوش آبکافت کنند. به دلیل ماهیت درشت ملکول بودن، این واکنش در پلی ساکاریدها دشوارتر است. فعالیت کاتالیزی $MNP@PimSO_3H$ در آبکافت سلولوز و تبدیل



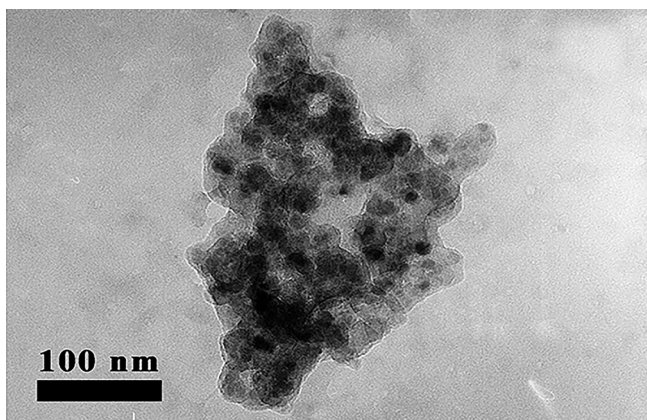
شکل ۳- (الف) الگوی XRD کاتالیزگر $MNP@PimSO_3H$ و (ب) منحنی مغناطیس‌سنجی نانوذرات مغناطیسی خالص و کاتالیزگر $MNP@PimSO_3H$.



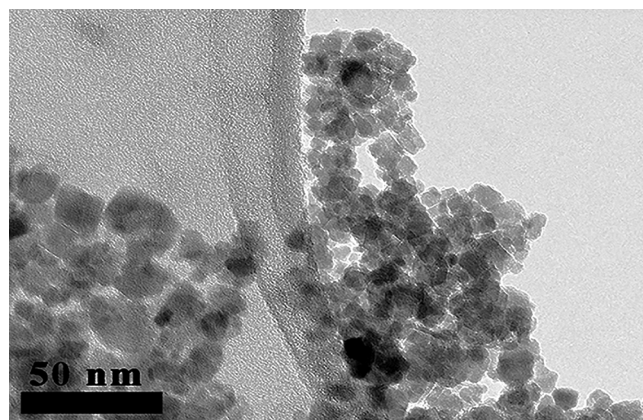
شکل ۲- دمانگاشت گرموزن‌سنجی: (الف) $Fe_3O_4@SiO_2$ ، (ب) $Fe_3O_4@SiO_2$ اصلاح‌شده با MPS، (ج) $MNP@Pim$ و (د) $MNP@PimSO_3H$.

در دمای $300^\circ C$ شروع به تخریب شدن می‌کند و ساختار پلیمر در دمای $600^\circ C$ کاملاً تخریب می‌شود [۲۸]. تجزیه گرموزن‌سنجی نشان می‌دهد، درصد پلیمر روی سطح ۴۴٪ وزنی از کل نمونه است. پس از عامل‌دار کردن بستر با گروه‌های سولفونیک اسید دمانگاشت گرموزن‌سنجی نمونه $MNP@PimSO_3H$ گسست متفاوتی را نشان می‌دهد. گسست اصلی در دمای $200^\circ C$ آغاز می‌شود و تا دمای $600^\circ C$ ادامه می‌یابد که در این گستره دمایی ۴۸٪ وزنی از نمونه تخریب می‌شود. افزایش ۴٪ کاهش وزن نسبت به $MNP@Pim$ و تغییر منحنی گسست بیانگر تشکیل گروه‌های ایمیدازولیوم سولفونیک اسید است. پایداری گرمایی کاتالیزگر به دلیل وجود گروه‌های SO_3H کمی کاهش یافته است، هرچند این دما نیز هنوز برای فعالیت‌های کاتالیزی معمول دمای مناسب و زیادی است [۲۷].

الگوی XRD کاتالیزگر $MNP@PimSO_3H$ در شکل ۳(الف) آمده است. جایگاه و شدت هر پیک نشان می‌دهد، ساختار بلوری نانوذرات Fe_3O_4 طی مراحل ساخت کاتالیزگر دستخوش تغییر نشده است [۲۷]. پیک پهن در ناحیه 2θ برابر $20-30^\circ$ مربوط به سیلیس بی‌شکل است که در پوشش سیلیسی اطراف نانوذرات قرار دارد. منحنی مغناطیس‌سنجی نانوذرات مغناطیسی خالص و کاتالیزگر $MNP@PimSO_3H$ پسماند کوچکی نشان می‌دهد که تأییدکننده ماهیت ابرپارامغناطیسی نمونه‌هاست (شکل ۳(ب)). اشباع مغناطیسی برای کاتالیزگر نسبت به نانوذرات مغناطیسی خالص کوچک‌تر است که این به دلیل پوشش غیرمغناطیسی اطراف نانوذرات است. هرچند قدرت مغناطیسی کاتالیزگر به اندازه کافی برای بازیابی مغناطیسی زیاد است. شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات مغناطیسی خالص و کاتالیزگر $MNP@PimSO_3H$ را نشان می‌دهد.



(ب)



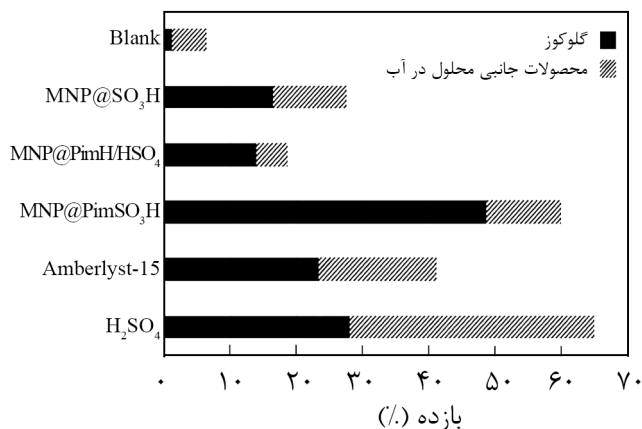
(الف)

شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات مغناطیسی: (الف) خالص و (ب) کاتالیزگر $MNP@PimSO_3H$.

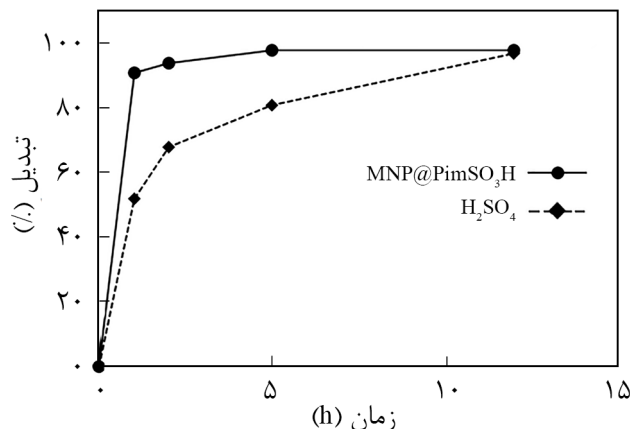
بلوری نسبت به سلولوز بی‌شکل در برابر آبکافت مقاوم‌تر است. نتایج بررسی آبکافت سلولوز به وسیله کاتالیزگرهای اسیدی مختلف در شکل ۵ (ب) آمده است. واکنش با 0.3 g سلولوز در 30 mL آب با وجود کاتالیزگرهای مختلف (هر کدام معادل 0.28 mmol H^+) به مدت زمان 24 h انجام شد. باید به این نکته توجه داشت، وزن کاتالیزگر برداشته شده در واکنشی که با $MNP@PimSO_3H$ انجام شده در مقابل کاتالیزگرهای دیگر کمتر است، زیرا مقدار بارگذاری گونه اسیدی در این کاتالیزگر بسیار زیاد است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نانوذرات آهن اکسید عامل دار شده با گروه‌های سولفونیک اسید ($MNP@SO_3H$) می‌توانند سلولوز را آبکافت کنند و طی این واکنش $16/4\%$ گلوکوز تولید می‌شود. هرچند این کاتالیزگر حدود 11% محصولات جانبی دیگر محلول در آب نیز تولید می‌کند. کاتالیزگر دیگر بررسی شده، $MNP@PimH/HSO_4$ بود که از واکنش سولفوریک اسید با $MNP@Pim$ حاصل شد. کاتالیزگر حاصل مایع یونی اسیدی پروتونی بوده که نسبت به مایع یونی اسیدی دو عاملی $MNP@PimSO_3H$ اسید ضعیف‌تری است. نتایج نشان می‌دهد، فعالیت کاتالیزی این کاتالیزگر نسبت به $MNP@SO_3H$ کمتر است که به دلیل قدرت اسیدی کمتر این کاتالیزگر است. هرچند مقدار محصولات جانبی دیگری که با استفاده از این کاتالیزگر حاصل می‌شود، مقدار کمتری است. مطابق انتظار، $MNP@PimSO_3H$ در فرایند آبکافت بسیار خوب عمل می‌کند و بازده گلوکوز با استفاده از این کاتالیزگر تا 48% رسیده است. مقدار محصولات جانبی محلول در آب نیز حدود 11% بود. قدرت زیاد کاتالیزگری $MNP@PimSO_3H$ را می‌توان به چند عامل نسبت داد. عامل اول قدرت اسیدی زیاد این کاتالیزگر است. از آنجا که اتصال گروه SO_3H به حلقه ایمیدازول سبب ایجاد بار مثبت در حلقه می‌شود، انتظار می‌رود، قدرت اسیدی

به گلوکوز مطالعه شد. در ابتدا واکنش آبکافت روی سلوبیوز که جزء دوتایی از ساختار سلولوز با پیوند بتا- $4,1$ -گلوکوزید است، به عنوان مدل انجام شد. واکنش‌پذیری کاتالیزگر $MNP@PimSO_3H$ با H_2SO_4 مقایسه و نتیجه در شکل ۵ آمده است. واکنش با 0.1 g کاتالیزگر و 0.3 g سلوبیوز در 5 mL آب در دمای $120^\circ C$ انجام شد. در مقایسه با سولفوریک اسید، کاتالیزگر $MNP@PimSO_3H$ با مقدار بارگذاری H^+ یکسان، قدرت کاتالیزگری بیشتری نشان می‌دهد. پس از 1 h و با استفاده از کاتالیزگر $MNP@PimSO_3H$ بیش از 91% از مواد اولیه مصرف شد. در حالی که مصرف مواد اولیه با استفاده از سولفوریک اسید پس از 1 h تنها 52% بود. قدرت کاتالیزگری بیشتر $MNP@PimSO_3H$ در مقایسه با سولفوریک اسید می‌تواند ناشی از ماهیت یونی سطح کاتالیزگر باشد. کاتالیزگر جامد با ماهیت یونی سطح، به جذب مواد اولیه تمایل بیشتری دارد و واکنش روی سطح و با وجود مقدار زیادی اسید قوی زودتر انجام می‌شود. برهم‌کنش گروه‌های هیدروکسیل با یون‌های موجود در سطح کاتالیزگر، بستر را برای واکنش آبکافت روی سطح آماده می‌سازد. پس از جذب سطحی بستر، عامل اسیدی موجود در سطح، پیوند بتا- $4,1$ -گلوکوزید را پروتون‌دار می‌کند و فرایند آبکافت اتفاق می‌افتد.

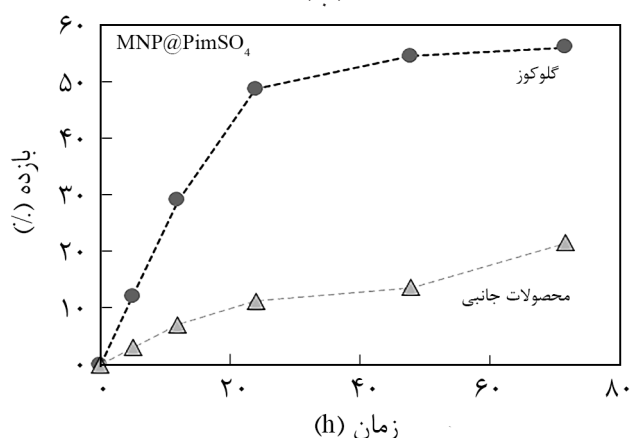
پس از تأیید موثر بودن کاتالیزگر $MNP@PimSO_3H$ در آبکافت پیوند $4,1$ -گلیکوزید، واکنش آبکافت سلولوز بررسی شد. به دلیل نامحلول بودن سلولوز در آب، فرایند آبکافت سلولوز بسیار دشوارتر است. عامل اصلی در ارتقای واکنش نزدیک‌تر کردن زنجیرهای سلولوز به سطح کاتالیزگر است. یون‌های موجود در سطح کاتالیزگر می‌توانند از راه پیوند هیدروژنی به زنجیرهای درهم تنیده سلولوز متصل شوند و سپس فرایند آبکافت انجام می‌شود. ابتدا سلولوز بلوری آسیاب شد تا از بلوری شدن آن کاسته شود. زیرا، سلولوز



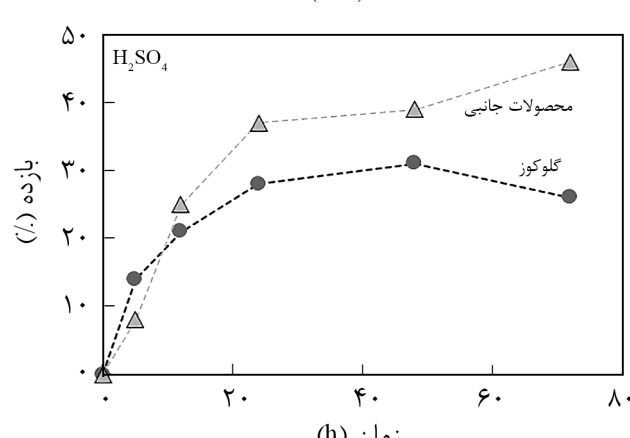
(ب)



(الف)



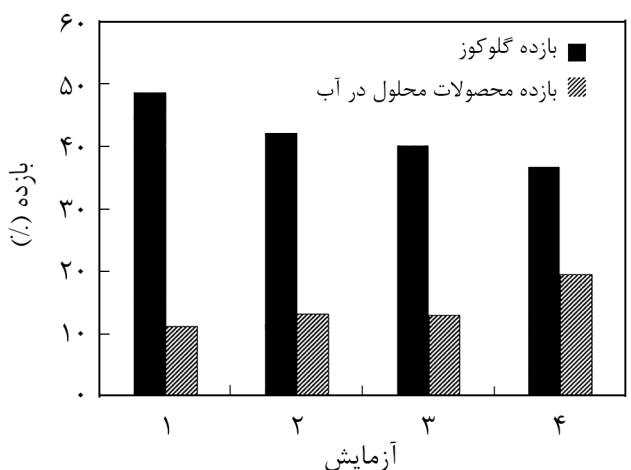
(ب)



(الف)

شکل ۵- (الف) تبدیل سلوبیوز به گلوکوز به وسیله MNP@PimSO₃H و H₂SO₄; (ب) آبکافت سلولوز با کاتالیزگرهای اسیدی جامد، (ج) تغییرات محصولات واکنش آبکافت سلولوز کاتالیز شده با سولفوریک اسید رقیق و (د) کاتالیز شده با MNP@PimSO₃H.

شکل های ۵ (ج) و (د) بازده تولید گلوکوز و محصولات جانبی آبکافت را برای واکنش کاتالیز شده با سولفوریک اسید و MNP@PimSO₃H



شکل ۶- نتایج بازیابی کاتالیزگر در فرایند آبکافت سلولوز.

سولفونیک اسید در MNP@PimSO₃H نسبت به MNP@SO₃H بسیار بیشتر باشد. عامل دوم در افزایش قدرت کاتالیزگری، ماهیت مایع یونی بودن سطح کاتالیزگر است. مطالعات متعددی نشان داد، سلولوز برهم کنش مناسبی با مایعات یونی نشان می دهد [۲۹]. همین عامل سبب می شود، سلولوز جذب سریعی روی کاتالیزگر MNP@PimSO₃H داشته باشد. عامل دیگر، ماهیت ژل بودن و پلیمر بودن کاتالیزگر است که تخلخل را در سطح کاتالیزگر ایجاد می کند. افزایش تخلخل سبب افزایش برهم کنش با سلولوز می شود و بازده آبکافت افزایش می یابد. برای مقایسه قدرت کاتالیزگری، بازده تولید گلوکوز به وسیله MNP@PimSO₃H با کاتالیزگر اسیدی جامد صنعتی Amberlyst-15 مقایسه شد. نتایج نشان داد، در شرایط یکسان Amberlyst بازده کمتری از گلوکوز را به دست می دهد. همچنین مقدار محصولات جانبی محلول در آب بیشتری نیز تولید می کند و قدرت گزینش پذیری کمتری نسبت به MNP@PimSO₃H دارد.

گران قیمت تر هستند، بنابراین جداسازی و استفاده مجدد از آن بسیار حائز اهمیت است. در فرایند حاضر، برای جداسازی کاتالیزگر از آهن ربای مغناطیسی کارگذاری شده درون لوله آزمایش استفاده شد. محتویات واکنش پس از اتمام فرایند آبکافت به درون بشر سرریز شدند و پس از آن لوله آزمایش دارای آهن ربا به درون ظرف وارد شد. کاتالیزگر مغناطیسی جذب لوله شده و از مخلوط واکنش جدا شد. سپس، چند مرتبه متوالی به وسیله محلول سولفوریک اسید (1 M) شست و شو داده شد تا مواد جامد جذب شده از سطح آن جدا شود. سپس، کاتالیزگر خشک و در واکنش دیگری استفاده شد. نتایج آزمایش های استفاده مجدد از کاتالیزگر نشان داد، پس از هر مرتبه استفاده مقدار اندکی از بازده تولید گلوکوز کاهش می یابد (شکل ۶) که این می تواند به دلیل جذب سطحی مواد روی سطح کاتالیزگر باشد. با وجود این، پس از چهار مرتبه استفاده مقدار بازده تولید گلوکوز همچنان زیاد است. هر چند گزینش پذیری فرایند آبکافت کاهش یافته و مقدار محصولات محلول در آب بیشتر شده است.

مقایسه کاتالیزگر سنتز شده با سایر کاتالیزگرهای جامد آبکافت سلولوز
جدول ۱ فعالیت کاتالیزگرهای جامد اسیدی را در واکنش آبکافت سلولوز نشان می دهد. مقایسه کاتالیزگرهای اسیدی جامد با کاتالیزگر سنتز شده نشان می دهد، مقدار کمتری از کاتالیزگر $MNP@PimSO_3H$ برای آبکافت سلولوز لازم است که این به دلیل مقدار بیشتر بارگذاری

نشان می دهد. طبق نتایج، مقدار گلوکوز تولید شده به وسیله سولفوریک اسید طی زمان یکسان نسبت به واکنش کاتالیز شده با $MNP@PimSO_3H$ کمتر است. هر چند مقدار تبدیل سلولوز به محصولات زیاد است. اما، با گذشت زمان بر مقدار محصولات جانبی محلول در آب نظیر فورمیک اسید، استیک اسید و گلیکولیک اسید افزوده می شود. این در حالی است که بازده محصولات جانبی محلول در آب در واکنش آبکافت کاتالیز شده با $MNP@PimSO_3H$ پس از گذشت ۷۲ h نیز همچنان کم است. این نتایج نشان می دهد، اسید جامد $MNP@PimSO_3H$ فرایند آبکافت را بهتر از سولفوریک اسید محلول انجام می دهد. از آنجا که سلولوز درشت مولکول است، هنگامی که جذب سطح کاتالیزگر جامد شود، واکنش آبکافت روی سطح انجام شده و گلوکوز تولید شده پیوسته وارد محلول می شود. بنابراین، تمایل گروه های اسیدی برای واکنش با سلولوز بیشتر از فرایند تخریب گلوکوز محلول در آب خواهد بود.

بازیابی کاتالیزگر

معمولاً در فرایند تولید زیست توده به وسیله کاتالیزگر جامد، آبکافت کامل سلولوز ممکن نیست و بنابراین جداسازی کاتالیزگر جامد از مواد اولیه دشوار است. افزون بر این، مقدار کاتالیزگر جامد استفاده شده در فرایند آبکافت زیاد بوده و تقریباً هم وزن مقدار سلولوز در خوراک است. از آنجا که این کاتالیزگرهای جامد نسبت به H_2SO_4

جدول ۱ - مقایسه فعالیت کاتالیزگرهای گزارش شده با کاتالیزگر سنتزی در فرایند آبکافت سلولوز.

مرجع	بازده تولید گلوکوز (%)	زمان (h)	دما (°C)	حلال	مقدار کاتالیزگر (mg)	کاتالیزگر
۳۰	۸/۵	۱۲	۱۳۰	H_2O	۲۰۰	$HNbMoO_6$
۳۱	۹۳	۱۰	۱۲۰	H_2O	۵۰۰	$CP-SO_3H$
۱۰	۶۴	۳	۱۲۰	H_2O	۱۲۰۰	$AC-SO_3H$
۳۲	۷	۲	۹۰	H_2O	۵۰	$BC-SO_3H$
۳۳	۶۳	۴	۱۲۰	$[BmIm]Cl/H_2O$	۳۰۰	$CS-SO_3H$
۳۴	۷۴/۵	۲۴	۲۵۰	H_2O	۱۰۰	$CMK-3-SO_3H$
۳۵	۵۰/۴	۲۴	۱۵۰	H_2O	۱۰۰	$Si_mC_n-SO_3H$
۳۶	۵۰/۵	۲	۱۸۰	H_2O	۲۳۰	$H_3PW_{12}O_{40}$
۳۷	۵۰	۳	۱۵۰	H_2O	۱۵۰	$F_{e3}O_4-SBA-SO_3H$
۳۸	۳۰/۲	۳	۱۵۰	H_2O	۱۰۰	$MNPs@SiO_2-SO_3H$
۳۹	۱۷/۷	۵	۱۶۰	H_2O	۲۵	$GO-SO_3H$
کاتالیزگر حاضر	۴۸	۲۴	۱۵۰	H_2O	۳۳	$MNP@PimSO_3H$

الف مقدار سلولوز در تمام موارد ۱۰۰ mg است.

کاتالیزگر حاصل در فرایند آبکافت سلولوز و تبدیل به گلوکوز استفاده شد. نتایج نشان داد، کاتالیزگر اسیدی فعالیت زیادی دارد و در مقایسه با سایر کاتالیزگرهای فرایند آبکافت مقدار بیشتری از گلوکوز به دست می‌دهد. کاتالیزگر تولیدشده در مقایسه با کاتالیزگر اسیدی معدنی نظیر سولفوریک اسید گزینش‌پذیرتر عمل کرد و محصولات جانبی محلول در آب کمتری به دست داد. کاتالیزگر پس از هر بار واکنش قابلیت جداسازی مغناطیسی را دارد و به راحتی از محیط واکنش جدا می‌شود. نتایج بازبایی کاتالیزگر نشان داد، کاتالیزگر قابلیت استفاده مجدد را دارد و از فعالیت آن چندان کاسته نمی‌شود. این نتایج نشان می‌دهد، فرایند حاضر در تولید زیست‌توده بسیار مؤثر است و قابلیت افزایش تولید در مقیاس صنعتی را دارد.

پرتون روی سطح $MNP@PimSO_3H$ نسبت به سایر کاتالیزگرهاست. هرچند مقایسه بین کاتالیزگرها باید در شرایط کاملاً یکسان انجام شود. اما، فعالیت بیشتر کاتالیزگر $MNP@PimSO_3H$ به وضوح قابل تشخیص است.

نتیجه گیری

به طور خلاصه، در این مقاله کاتالیزگر جدیدی بر پایه پلیمر مایع یونی اسیدی با هسته مغناطیسی تهیه شد. به دلیل ماهیت پلیمری کاتالیزگر مقادیر زیادی از گونه اسیدی روی سطح کاتالیزگر قرار داشت.

مراجع

- Demirbaş A., Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals, *Energy Convers. Manage.*, **42**, 1357-1378, 2001.
- Sun Y. and Cheng J., Hydrolysis of Lignocellulosic Materials for Ethanol Production: A Review, *Bioresour. Technol.*, **83**, 1-11, 2002.
- Fukuoka A. and Dhepe P.L., Catalytic Conversion of Cellulose into Sugar Alcohols, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 5161-5163, 2006.
- Abbasian M., Pakzad M., Ramazani A., and Nazari K., Cellulose Modification Through Grafting of Polyacrylonitrile by Atom Transfer Radical Polymerization, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 332-323, 2015.
- Omrani-fard H., Ghazanfari Moghaddam A., Shamsi M., and Ataei S.A., Mechanical Properties and Kinetics of Thermal Degradation of Bioplastics Based on Straw Cellulose and Whole Wheat Flour, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **25**, 65-74, 2012.
- Zhang H., Wu J., Zhang J., and He J., 1-Allyl-3-Methylimidazolium Chloride Room Temperature Ionic Liquid: A New and Powerful Nonderivatizing Solvent For cellulose, *Macromolecules*, **38**, 8272-8277, 2005.
- Amirshahi S.H. and Ghanbar M., Chemical Modification of Cellulose to Improve Its Transfer Printability, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **13**, 227-232, 2000.
- Alvira P., Tomás-Pejó E., Ballesteros M., and Negro M., Pretreatment Technologies for an Efficient Bioethanol Production Process Based on Enzymatic Hydrolysis: A Review, *Bioresour. Technol.*, **101**, 4851-4861, 2010.
- Taherzadeh M.J. and Karimi K., Enzymatic-Based Hydrolysis Processes for Ethanol from Lignocellulosic Materials: A Review, *BioResources*, **2**, 707-738, 2007.
- Suganuma S., Nakajima K., Kitano M., Yamaguchi D., Kato H., Hayashi S., and Hara M., Hydrolysis of Cellulose by a Amorphous Carbon Bearing SO_3H , $COOH$, and OH Groups, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 12787-12793, 2008.
- Rinaldi R. and Schüth F., Acid hydrolysis of Cellulose as the Entry Point into Biorefinery Schemes, *ChemSusChem*, **2**, 1096-1107, 2009.
- Vilcoq L., Castilho P.C., Carvalho F., and Duarte L.C., Hydrolysis of Oligosaccharides over Solid Acid Catalysts: A Review, *ChemSusChem*, **7**, 1010-1019, 2014.
- Huang Y.B. and Fu Y., Hydrolysis of Cellulose to Glucose by Solid Acid Catalysts, *Green Chem.*, **15**, 1095-1111, 2013.
- Pourjavadi A., Hosseini S.H., Doulabi M., Fakoorpoor S.M., and Seidi F., Multi-layer Functionalized Poly(ionic liquid) Coated Magnetic Nanoparticles: Highly Recoverable and Magnetically Separable Brønsted Acid Catalyst, *ACS Catalysis*, **2**, 1259-1266, 2012.
- Aparicio S., Atilhan M., and Karadas F., Thermophysical Properties of Pure Ionic Liquids: Review of Present Situation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 9580-9595, 2010.

16. Abdulkhani A., Mirshokraie S.A., Hamzeh Y., Hejazi S., and Nouri A., Elucidation of Chemical Structure of Wood Lignin by Dissolving in 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride Ionic Liquid, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **24**, 279-289, 2012.
17. Welton T., Room-temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis, *Chem. Rev.*, **99**, 2071-2084, 1999.
18. Zhang Q., Su H., Luo J., and Wei Y., A Magnetic Nanoparticle Supported Dual Acidic Ionic Liquid: A "Quasi-homogeneous" Catalyst for the One-Pot Synthesis of Benzoxanthenes, *Green Chem.*, **14**, 201-208, 2012.
19. Zhang Q., Luo J., and Wei Y., A Silica Gel Supported Dual Acidic Ionic Liquid: An Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalyst for the One-Pot Synthesis of Amidoalkyl Naphthols, *Green Chem.*, **12**, 2246-2254, 2010.
20. Fang D., Zhou X.L., Ye Z.W., and Liu Z.L., Brønsted Acidic Ionic Liquids and Their Use as Dual Solvent-Catalysts for Fischer Esterifications, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 7982-7984, 2006.
21. Pourjavadi A., Hosseini S.H., and Soleyman R., Crosslinked Poly(ionic liquid) as High Loaded Dual Acidic Organocatalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **365**, 55-59, 2012.
22. Amarasekara A.S., Acidic Ionic Liquids, *Chem. Rev.*, **116**, 6133-6183, 2016.
23. Mehnert C.P., Supported Ionic Liquid Catalysis, *Chemistry-A Eur. J.*, **11**, 50-56, 2005.
24. Valkenberg M., Hölderich W., Immobilisation of Ionic Liquids on Solid Supports, *Green Chem.*, **4**, 93-98, 2002.
25. Ghasemzadeh Mohammadi H., Jamshidbeigi S., and Dargahi M., Nanomagnetic Hydrogels Based on Carboxymethylcellulose/Diatomaceous Earth Grafted with Acrylamide for Adsorption of Cationic Crystal Violet Dye, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 171-185, 2018.
26. Pourjavadi A., Hosseini S.H., Moghaddam F.M., Foroushani B.K., and Bennett C., Tungstate Based Poly(ionic liquid) Entrapped Magnetic Nanoparticles: A Robust Oxidation Catalyst, *Green Chem.*, **15**, 2913-2919, 2013.
27. Pourjavadi A., Hosseini S.H., Hosseini S.T., and Aghayeemeibody S.A., Magnetic Nanoparticles Coated by Acidic Functionalized Poly(amidoamine) Dendrimer: Effective Acidic Organocatalyst, *Catal. Commun.*, **28**, 86-89, 2012.
28. Pourjavadi A., Hosseini S.H., Zohreh N., and Bennett C., Magnetic Nanoparticles Entrapped in the Cross-linked Poly(imidazole/imidazolium) Immobilized Cu (II): An Effective Heterogeneous Copper Catalyst, *RSC Adv.*, **4**, 46418-46426, 2014.
29. Zhu S., Wu Y., Chen Q., Yu Z., Wang C., Jin S., Ding Y., and Wu G., Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids and Its Application: A Mini-Review, *Green Chem.*, **8**, 325-327, 2006.
30. Takagaki A., Tagusagawa C., and Domen K., Glucose Production from Saccharides Using Layered Transition Metal Oxide and Exfoliated Nanosheets as Awater-Tolerant Solid Acid Catalyst, *Chem. Commun.*, 5363-5365, 2008.
31. Shuai L. and Pan X., Hydrolysis of Cellulose by Cellulase-mimetic Solid Catalyst, *Energ. Environm. Sci.*, **5**, 6889-6894, 2012.
32. Wu Y., Fu Z., Yin D., Xu Q., Liu F., Lu C., and Mao L., Microwave-assisted Hydrolysis of Crystalline Cellulose Catalyzed by Biomass Char Sulfonic Acids, *Green Chem.*, **12**, 696-700, 2010.
33. Guo H., Qi X., Li L., and Smith Jr R.L., Hydrolysis of Cellulose over Functionalized Glucose-Derived Carbon Catalyst in Ionic Liquid, *Bioresour. Technol.*, **116**, 355-359, 2012.
34. Pang J., Wang A., Zheng M., and Zhang T., Hydrolysis of Cellulose into Glucose over Carbons Sulfonated at Elevated Temperatures, *Chem. Commun.*, **46**, 6935-6937, 2010.
35. Van de Vyver S., Peng L., Geboers J., Schepers H., de Clippel F., Gommers C.J., Goderis B., Jacobs P.A., and Sels B.F., Sulfonated Silica/Carbon Nanocomposites as Novel Catalysts for Hydrolysis of Cellulose to Glucose, *Green Chem.*, **12**, 1560-1563, 2010.
36. Tian J., Wang J., Zhao S., Jiang C., Zhang X., and Wang X., Hydrolysis of Cellulose by the Heteropoly Acid H3PW12O40, *Cellulose*, **17**, 587-594, 2010.
37. Lai D.M., Deng L., Guo Q.X., and Fu Y., Hydrolysis of Biomass by Magnetic Solid Acid, *Energ. Environm. Sci.*, **4**, 3552-3557, 2011.
38. Takagaki A., Nishimura M., Nishimura S., and Ebitani K., Hydrolysis of Sugars Using Magnetic Silica Nanoparticles with Sulfonic Acid Groups, *Chem. Lett.*, **40**, 1195-1197, 2011.
39. Zhang M., Wu M., Liu Q., Wang X., Lv T., and Jia L., Graphene Oxide Mediated Cellulose-Derived Carbon as a Highly Selective Catalyst for the Hydrolysis of Cellulose to Glucose, *Appl. Catalysis A: General*, **543**, 218-224, 2017.