

ساخت و بررسی خواص آئروژل لیگنوسلولزی از کلش ساقه برنج

عاطفه رحیمی^۱، یحیی همزه^{۲*}، علی عبدالخانی^۳ و سحاب حجازی^۳

۱- فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

۲- *استاد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران، پست الکترونیک: hamzeh@ut.ac.ir

۳- دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

تاریخ پذیرش: اسفند ۱۳۹۷

تاریخ دریافت: آذر ۱۳۹۷

چکیده

در این تحقیق از پسماندهای کلش ساقه برنج به‌عنوان ماده لیگنوسلولزی تجدیدپذیر برای تولید آئروژل لیگنوسلولزی نانو ساختار استفاده شد. بدین منظور، ابتدا بودر کلش برنج در محلول قلیایی آب - هیدروکسید سدیم تیمار شد و مخلوط حاصل با توالی انجام - ذوب، تبادل حلال و در آخر با خشک‌کن انجمادی به یک آئروژل لیگنوسلولزی بسیار متخلخل و سبک تبدیل شد. خواص محصول حاصل شامل دانسیته و میزان تخلخل کل تعیین شد و سایر خواص فیزیکی و شیمیایی با روش‌های آنالیز شامل XRD، FTIR، SEM، جذب نیتروژن (BET) و DSC ارزیابی شد. نتایج نشان داد که تیمار قلیایی سبب انحلال و خروج بخش زیادی از مواد ساختاری کلش برنج در جریان ساخت آئروژل می‌شود که نتیجه آن تولید محصولی با چگالی کم، تخلخل پیوسته، سطح ویژه زیاد و اندازه حفره‌های نانومتری است. آئروژل حاصل دارای زمینه‌ای متشکل از ذرات و الیاف به‌هم پیوسته با ابعادی در مقیاس نانومتر بود که تفاوت زیادی از نظر شیمیایی و فیزیکی با کلش ساقه برنج اولیه داشت.

واژه‌های کلیدی: کلش برنج، آئروژل، لیگنوسلولزی، مواد متخلخل، نانو مواد.

مقدمه

خوراک دام، تولید پوشال برای بستر دامداری‌ها و در حجم کمی نیز تولید چندسازه‌هایی مانند تخته خرده‌چوب و تخته فیبر نیمه سنگین و تولید کاغذ از پسماندهای کشاورزی نیز استفاده می‌شوند. کلش برنج یک پسماند لیگنوسلولزی ارزان، فراوان و تجدیدشونده در بسیاری از کشورهاست. این ماده تجدیدشونده حاوی مقدار قابل توجهی سلولز، لیگنین، همی سلولزها، مواد معدنی مانند سیلیس و مقدار پتاسیم است و ترکیبات مونوساکاریدی همی سلولز کلش ساقه برنج از واحدهای گلوکز، زایلوز و آرابینوز است و گلوکان‌ها و لیگنین کلش ساقه برنج شامل واحدهای آروماتیک غیرتراکمی گویاسیل و سیرینجیل با مقدار کمی

سالانه میلیون‌ها تن محصولات زراعی یکساله در ایران برداشت می‌شود که پسماندهای لیگنوسلولزی قابل توجهی را به‌جا می‌گذارد. با توجه به اهمیت پسماندهای کشاورزی به‌عنوان یکی از منابع مهم لیگنوسلولزی و تجدیدشونده، می‌توان از آنها برای جبران کمبود مواد لیگنوسلولزی در کشور بهره‌برداری کرد. در حال حاضر عمده‌ترین مصارف پسماندهای زراعی در کشور برای کاربردهای سنتی و روستایی است که شاخص‌ترین آنها استفاده در جیره غذایی دام‌ها به‌ویژه در فصول سرد سال است. به‌علاوه، در برخی از فرایندهای صنعتی و تولید محصولات خاص مانند انواع

لیگنوسلولزی از شالیزارهای گیلان جمع‌آوری شد و پس از هواخشک کردن تا رطوبت حدود ۵٪، با آسیاب آزمایشگاهی به قطعات ریز تبدیل شد. پودر حاصل با غربال آزمایشگاهی با منافذ ۴۰ مش غربال شد و ذرات عبور کرده از غربال ۴۰ مش و قرارگرفته روی غربال ۶۰ مش به‌عنوان مواد اولیه برای ساخت آتروژل استفاده شد. پودر حاصل در آن در دمای ۴۵ درجه سلسیوس کاملاً خشک شد و داخل کیسه‌های پلی‌اتیلن ذخیره و برای ساخت آتروژل لیگنوسلولزی استفاده شد. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده برای انحلال و سشتشو شامل هیدروکسید سدیم، اسید استیک، اتانول با خلوص بالا از شرکت مرک تهیه شد.

تهیه آتروژل لیگنوسلولزی طی چندین مرحله متوالی انجام شد (شکل ۱). ابتدا، پودر ساقه برنج (شماره ۱ در شکل ۱) با غلظت ۵ درصد وزنی ماده خشک در محلول آبی هیدروکسید سدیم (۸ درصد وزنی) در دمای ۹۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت تیمار شد (شماره ۲ در شکل ۱). مخلوط حاصل پس از سرد شدن و پیرسازی در دمای محیط به یک مخلوط ژل مانند (شماره ۳ در شکل ۱) تبدیل شد که در قالب‌هایی به قطر ۲۰ میلی‌متر و ارتفاع ۲۰ میلی‌متر قرار داده شد (شماره ۴ در شکل ۱). قالب‌ها در فریز با دمای ۲۰- درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت تا نمونه داخل آن منجمد شود. نمونه منجمدشده به مدت ۴ ساعت روی یک توری پلاستیکی در دمای محیط قرار گرفت تا ذوب شود. توالی انجماد-ذوب چهار بار انجام شد. بعد از چهارمین مرحله ذوب، نمونه به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰- درجه سلسیوس نگهداری شد تا برای مرحله تبادل حلال آماده شود (شماره ۵ در شکل ۱). مرحله تبادل حلال با استفاده از محلول اسید استیک در آب (یک درصد وزنی) برای خنثی‌سازی سود باقیمانده و بعد دو مرحله تبادل حلال با اتانول به ترتیب با اتانول/آب (۷۰ درصد حجمی) و بعد با اتانول خالص (۹۹ درصد)، هریک به مدت ۶ ساعت انجام شد (شماره ۶ در شکل ۱). دلیل اصلی مراحل انجماد-ذوب و تبادل حلال، ایجاد و بهبود استحکام شبکه آتروژل حاصل و کاهش هم‌کشیدگی ناشی از نیروهای موینگی در

پی-هیدروکسی‌فنیل است (Ebrahimiyan Pirbazari et al., 2015; Hu et al., 2016).

با پیشرفت‌های اخیر در مورد استفاده از پسماندهای لیگنوسلولزی علاوه بر کاربردهای ذکرشده، تهیه نانو مواد متخلخل مانند نانو مواد معدنی و آتروژل‌های سلولزی از این مواد مورد توجه محققان واقع شده است (Huang et al., 2016; Chen et al., 2016). آتروژل اصطلاحی عمومی است که به نوع ویژه‌ای مواد متخلخل، کم چگال سطح ویژه زیاد و اندازه حفره‌هایی با ابعادی در مقیاس نانو اطلاق می‌شود. ویژگی منحصر به فرد آتروژل‌ها شامل چگالی بسیار پایین در حدود $0.03-0.05 \text{ g/cm}^3$ ، سطح ویژه زیاد در حدود $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ و تخلخل زیاد $80-99\%$ است (Long et al., 2018). یکی از منابع مفید و مناسب برای تهیه آتروژل‌های لیگنوسلولزی پسماندهای غیرچوبی است (Fan et al., 2017; Long et al., 2018; Mussana et al., 2018). آتروژل‌های لیگنوسلولزی معمولاً در یک فرایند سه مرحله‌ای شامل انحلال/برکنده‌سازی مواد لیگنوسلولزی، تشکیل ژل لیگنوسلولزی با تکنیک سل-ژل و در پایان خشک کردن آن در خشک‌کن با شرایط بحرانی یا با خشک‌کن انجمادی تهیه می‌شوند (Long et al., 2018). فرایند خشک کردن باید طوری انجام شود که در محصول حاصل هم‌کشیدگی روی ندهد و آتروژل ساختار سه‌بعدی خود را حفظ کند. اخیراً روش‌های نوین سازگار با محیط‌زیست برای انحلال مواد لیگنوسلولزی و تبدیل آنها به محصولات با ارزش افزوده بیشتر مطرح و به‌طور موفقیت‌آمیزی آزمون و گزارش شده‌اند (Li et al., 2015; Zhu et al., 2016; Nishiwaki-Akine et al., 2017).

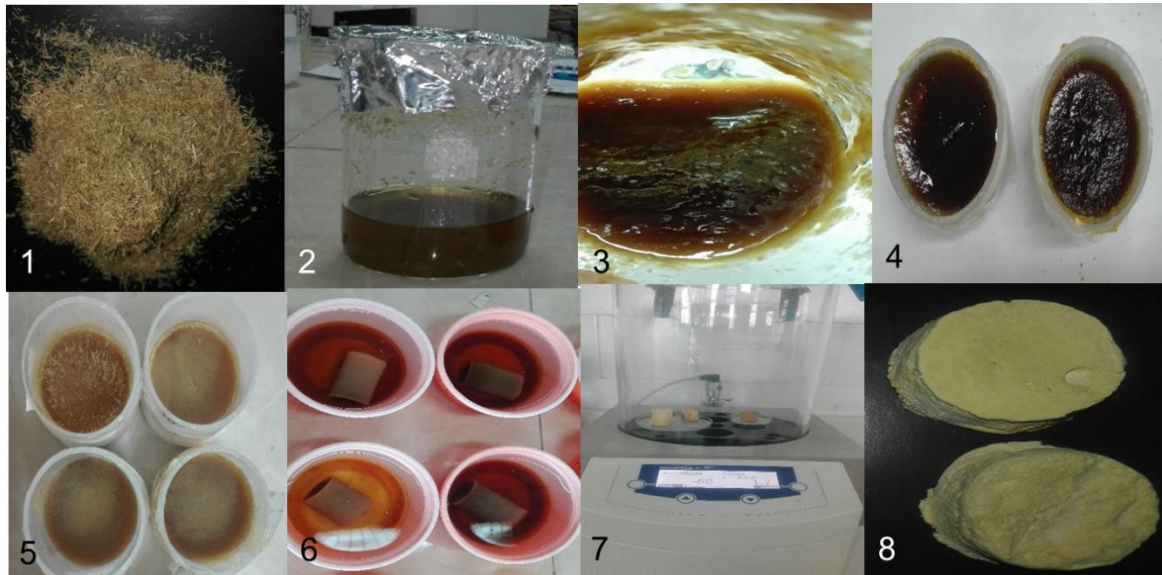
با توجه به فراوانی کلش برنج در ایران و عدم استفاده مطلوب از آن، در این تحقیق قابلیت تولید آتروژل لیگنوسلولزی با استفاده از پیش تیمار کلش برنج در محلول آبی هیدروکسید سدیم به‌عنوان یک ماده سازگار با محیط‌زیست مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق کلش برنج هاشمی به‌عنوان پسماند

۳۵- درجه سلسیوس انجام شد (شماره ۷ در شکل ۱) تا نمونه‌های آئروژل میله‌ای شکل حاصل از قالب خارج شود (شماره ۸ در شکل ۱).

جریان خشک کردن است. خشک کردن آئروژل با استفاده از دستگاه خشک کن انجمادی (مدل Plus Alpha2-4 LD ساخت کمپانی Christ آلمان) به مدت ۲۴ ساعت و دمای



شکل ۱- مراحل ساخت آئروژل از کلش برنج

(XRD) استفاده شد که نحوه انجام آنها قبلاً در منابع علمی ارائه شده است (Ashori et al., 2014; Babae et al., 2017). همچنین سطح ویژه BET و ابعاد حفره‌ها و منافذ BJH کلش ساقه برنج و آئروژل حاصل از آن براساس جذب و واجذب گاز نیتروژن تعیین شد.

بررسی خواص گرمایی آئروژل تهیه شده و مقایسه آن با کلش کاه برنج از گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) با استفاده از دستگاه گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC مدل ۴۰۰، شرکت صنایع الکترونیک صنایع آریا، ایران - کالیبره شده با ایندیم و نقره) انجام شد. در این آزمون وزن اولیه نمونه‌های کاملاً خشک شده در حدود ۰/۳ گرم بود و افزایش دما در جو نیتروژن به صورت ۵ درجه سلسیوس در دقیقه و با گستره دمایی ۳۰ تا ۳۷۰ درجه سلسیوس انجام شد.

چگالی ظاهری کلش ساقه برنج و آئروژل تهیه شده از آن با استفاده توزین نمونه‌هایی از آن با ترازوی دقیق (دقت ۰/۰۰۱ گرم) و اندازه‌گیری حجم آنها با روش جذب اتانول محاسبه شد (Sang et al., 2011). تخلخل نمونه‌ها نیز با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد که در آن ϕ درصد تخلخل، ρ_r و ρ_a به ترتیب چگالی ظاهری و چگالی واقعی نمونه‌هاست (Haghir Madadi et al., 2017). برای مواد لیگنوسلولزی مقدار ρ_r برابر ۱/۵ در نظر گرفته شد (Kettunen et al., 2011).

$$\phi = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_r}\right) \times 100$$

برای بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آئروژل تهیه شده از پسماندهای کلش برنج و تغییرات ایجاد شده در آن از آزمون‌های تصویربرداری الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) و پراش اشعه ایکس

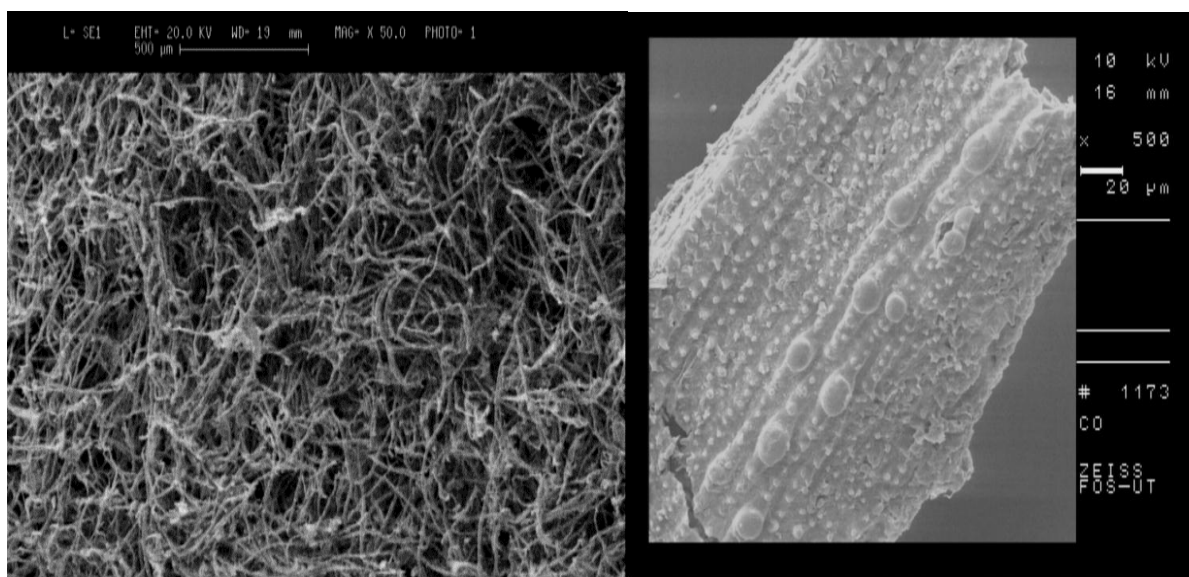
نتایج

تشکیل آئروژل از کلش برنج

همان‌طور که شکل ۱ نشان می‌دهد در این تحقیق کلش برنج با محلول هیدروکسید سدیم تیمار شد و به یک مخلوط ویسکوز قهوه‌ای رنگ تبدیل گردید. مخلوط حاصل به راحتی در اثر پی‌ریساز در آون در دمای ۴۵ درجه سلسیوس به ژل تبدیل شد و فرایند انجماد-ذوب، ژل حاصل را مستحکم‌تر و مقاوم‌تر کرد، به طوری که بعد از این مرحله یک آئروژل با شکل ثابت و مقاومت مناسب حاصل شد. چگالی ظاهری آئروژل حاصل از آن ۰/۰۲۸ g/cm^3 و همچنین درصد تخلخل آئروژل حاصل ۹۸/۱ درصد تعیین شد.

تصاویر SEM

بررسی ساختار و مورفولوژی سطح مقطع آئروژل لیگنوسلولزی تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، در کلش برنج ساختارهای برجسته ریز و درشتی وجود دارد که در آن، ساختار دیواره شامل اپیدرم و دسته‌های آوندی و سلول‌های پارانشیمی قابل مشاهده است. مشابه چنین ساختاری توسط سایر محققان نیز گزارش شده است که در آن ساختار میکروسکوپی کلش برنج خام و کلش برنج تیمار شده با قلیا مقایسه شده است (Li et al., 2012). از سوی دیگر، مشخص است که نمونه آئروژل از رشته‌های لیفی درهم‌تنیده با یک ساختار سه بعدی متشکل از حفره‌ها و منافذ بسیار باز و بهم پیوسته تشکیل شده است.



شکل ۲- تصاویر الکترونی SEM از نمونه‌های ساقه برنج (سمت راست) و آئروژل حاصل از آن (سمت چپ)

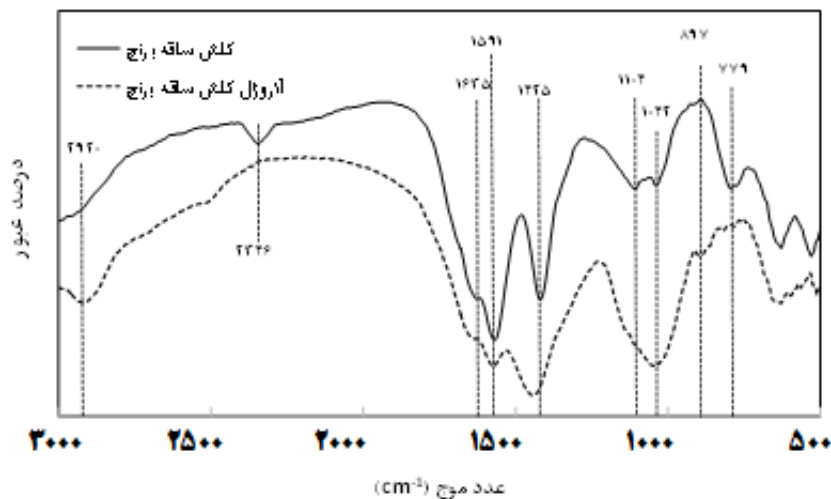
طیف‌سنجی FTIR

برای شناسایی گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در نمونه‌های آئروژل و پودر ساقه برنج از طیف‌سنج مادون قرمز (FTIR) استفاده شد. طیف جذبی FTIR نمونه کلش ساقه برنج خام و آئروژل حاصل از آن ساختار تقریباً

مشابه‌ای را نشان می‌دهند، اما شدت باندهای جذب دو نمونه با یکدیگر متفاوت است. پیک جذبی در ناحیه 3440 cm^{-1} بیانگر حضور گروه‌های هیدروکسیل آب‌دوست فراوان در نمونه کلش ساقه برنج و آئروژل حاصل از آن است و پیک جذبی در ناحیه 2920 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی متقارن

لیگنین و پیوند C-H در گروه متوکسی لیگنین است (Pan and Sano, 1999; Rahnama *et al.*, 2013) و با توجه به کاهش شدید شدت آن در آئروژل می توان گفت که تیمار قلیایی سبب کاهش مقدار لیگنین یا متیل زدایی لیگنین شده است. پیک جذبی در ناحیه 897 cm^{-1} ناشی از ساختار سلولز I است (Carrillo *et al.*, 2004) و افزایش شدت آن در طیف مربوط به آئروژل نشان دهنده افزایش غلظت نسبی سلولز I و افزایش درصد کریستالیت سلولز در آئروژل است. همچنین، پیک جذبی در ناحیه 780 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی پیوند C-H (گروه فنلی) حلقه آروماتیک لیگنین است که کاهش آن می تواند به علت تخریب و حذف بخشی از لیگنین در اثر تیمار قلیایی باشد (Bagewadi *et al.*, 2017).

و نامتقارن ساختارهای الیفاتیک اشباع شده ($-\text{CH}_2-$) است. جذب در ناحیه 2346 cm^{-1} مربوط به پیوندهای C=C و C-O غیرمزدوج در ساختار لیگنین و مواد استخراجی است که در آئروژل به شدت کاهش داشته است. پیک های مشاهده شده در نواحی 1042 ، 1104 و 1635 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی ساختارهای O-H و C-O همی سلولزهاست که کاهش شدت جذب در این ناحیه بیانگر حذف بخشی از همی سلولزها در اثر تیمار قلیایی است (Auxenfans, *et al.*, 2017; Zheng *et al.*, 2018). طیف جذبی در ناحیه 1591 cm^{-1} مربوط به ارتعاش واحدهای آروماتیک سیرینجیل لیگنین کلش برنج است که در آئروژل تهیه شده به دلیل تیمار قلیایی کاهش یافته است. طیف جذبی در کلش ساقه برنج در باند 1425 cm^{-1} مربوط به ساختار آروماتیکی



شکل ۳- مقایسه نمودارهای FTIR کلش ساقه برنج و آئروژل حاصل از آن

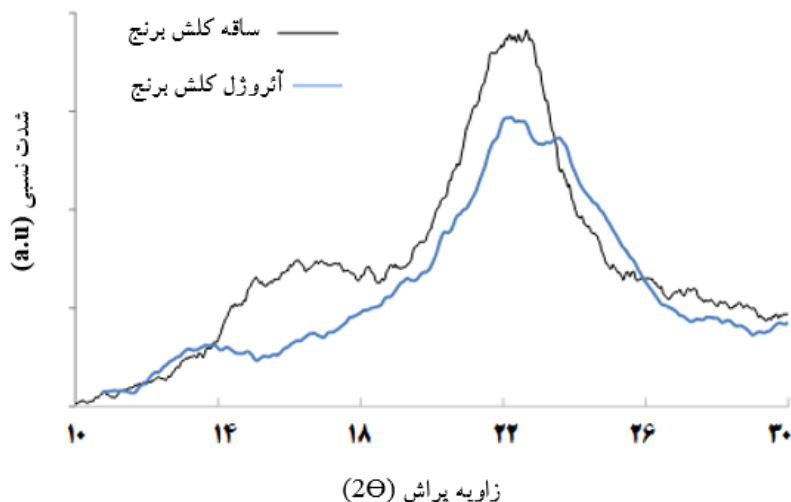
(2011). بر اساس رابطه سگال، درصد بلورینگی سلولز در کلش خام برنج $58/6\%$ درصد و برای آئروژل حاصل از آن برابر با $62/1\%$ درصد محاسبه شد. افزایش شاخص بلورینگی احتمالاً به دلیل حذف لیگنین و همی سلولزهای کلش برنج که ماهیت آمورف دارند، روی داده است. مشابه این تغییرات در اثر تیمار کلش برنج با پراکسید هیدروژن روی داده است

آزمون XRD

نتایج آزمون XRD کلش خام برنج و آئروژل حاصل از آن در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طور که مشخص است، پیک های پراش مربوط به کلش برنج معرف ساختار سلولز I (سلولز تغییر نیافته) است و بخش آمورف آن در بخش فرورفته طیف ($2\theta=18/7$) دیده می شود (Terinte *et al.*,

چشمگیری داشته است که می‌تواند بیانگر تبدیل بخشی از سلولز I به سلولز II در زمان ساخت آتروژل باشد.

(Singh et al., 2013). به‌علاوه مشاهده می‌شود که در اثر تیمار قلیایی شدت پیک در ناحیه ۱۶/۸ درجه کاهش



شکل ۴- مقایسه طیف XRD ساقه کلش برنج (پیک سیاه) و آتروژل حاصل از آن (پیک آبی)

از انحلال چوب در حلال یونی و استفاده از توالی انجماد - ذوب (Li et al., 2011; Lu et al., 2012) و کمتر از مقدار گزارش شده برای آتروژل تهیه شده از باگاس با استفاده از حلال یونی (Wang et al., 2012) و آتروژل حاصل از سلولز با استفاده از انحلال آن در DMSO/LiCl است.

آزمون جذب و واجذب نیتروژن

نتایج آزمون جذب و واجذب نیتروژن نمونه کلش برنج و آتروژل حاصل از آن در جدول ۱ ارائه شده است. سطح ویژه آتروژل حاصل از کلش برنج ۵/۳۹ مترمربع بر گرم تعیین شد که در دامنه مقدار گزارش شده برای آتروژل حاصل

جدول ۱- خواص فیزیکی آتروژل و کلش برنج با استفاده از روش جذب نیتروژن

ماده	سطح ویژه (SBET) (m ² /g)	قطر منافذ (nm)	حجم خالی کل (m ³ /g)
کلش برنج	۴/۷۷	۸/۹۴	۰/۰۱۰۶
آتروژل	۵/۳۹	۱۲/۹۶	۰/۰۱۷۵

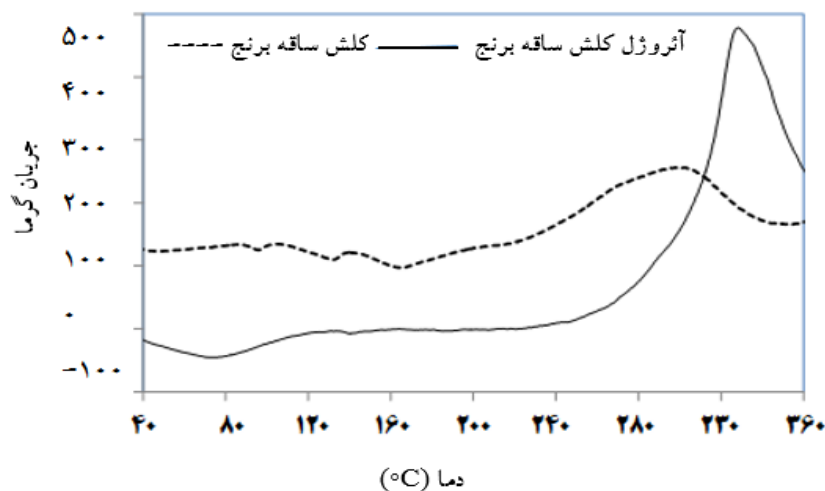
آزمون DSC

با توجه به اینکه دمای تخریب مواد لیگنوسلولزی تحت تأثیر ساختار بزرگ مولکول سلولز است، پایداری دمایی کلش ساقه برنج و آتروژل حاصل از آن با استفاده از DSC بررسی شد (شکل ۵). ترموگرام‌های حاصل یک پیک گرماگیر در

با توجه به اطلاعات جدول ۱، مشخص است که میانگین اندازه حفره‌های آتروژل بزرگ‌تر از میانگین اندازه حفره‌های موجود در کلش برنج است. این موضوع می‌تواند به دلیل انحلال برخی از مواد موجود در کلش در جریان تیمار قلیایی و خروج آنها از آتروژل در مراحل تهیه آن باشد.

دهیدراتاسیون در کلش ساقه برنج می تواند نشانه‌ای از کمتر بودن درجه بلورینگی سلولز کلش ساقه برنج در مقایسه با درجه بلورینگی سلولز موجود در آئروژل حاصل از آن باشد (Ibrahim et al., 2013).

محدوده ۷۰-۱۱۰ درجه سلسیوس برای هر دو نمونه را نشان می دهند که ناشی از تبخیر آب موجود در آنهاست. این دما برای کلش ساقه برنج ۹۴/۸ درجه سلسیوس و برای آئروژل حاصل از آن ۷۳/۵ درجه سلسیوس است. کمتر بودن دمای



شکل ۵- ترموگرام کلش ساقه برنج و آئروژل حاصل از آن با استفاده از روش DSC

شد. برای تهیه آئروژل لیگنوسلولزی از کلش ساقه برنج، از حلال‌ها و مواد غیرسمی استفاده شد. با تیمار قلیایی و سایر مراحل مندرج در شکل ۱، آئروژل لیگنوسلولزی متشکل از رشته‌های لیفی درهم تنیده با یک ساختار سه بعدی حاوی حفره‌ها و منافذ بسیار باز و بهم پیوسته به دست آمد. تشکیل چنین ساختاری به دلیل حذف بخش قابل توجهی از مواد آلی و معدنی موجود در کلش برنج در زمان پیش تیمار قلیایی، مراحل انجماد-ذوب، شستشو و تبادل حلال روی داده است. این ساختار مشابه ساختارهای گزارش شده برای انواع آئروژل حاصل از مواد لیگنوسلولزی (Chen et al., 2016) و به ویژه Pääkkö et al., (2008). طیف FTIR نمونه کلش ساقه برنج خام و آئروژل حاصل از آن ساختار تقریباً مشابهی را نشان داد، به طوری که طیف‌های جذب مربوط به گروه‌های عاملی لیگنین و همی سلولزها کاهش و طیف‌های جذب سلولز I به طور نسبی

در ترموگرام کلش ساقه برنج چند پیک گرماگیر تا دمای ۱۶۴ درجه سلسیوس دیده می شود که ناشی از مواد غیرسلولزی مانند همی سلولزهاست؛ اما در ترموگرام آئروژل کلش ساقه برنج تعداد پیک‌های گرماگیر کاهش یافته و فقط یک پیک گرماگیر در دمای ۱۴۰ درجه سلسیوس دیده شد. پیک گرمازای ناشی از تجزیه حرارتی کلش برنج در دمای ۳۰۰/۴ درجه سلسیوس دیده شد و در آئروژل حاصل از آن این پیک به دمای ۳۲۹ درجه سلسیوس جابجا شده است.

بحث

آئروژل‌ها از انواع مواد نانو متخلخل هستند که به دلیل خواص منحصر به فرد در کاربردهای مختلف نقش مهمی دارند. از این رو در این تحقیق از کلش ساقه برنج به عنوان یک ماده تجدیدپذیر و در دسترس و همچنین برای کاهش مسائل زیست محیطی ناشی از سوزاندن آن برای تهیه آئروژل استفاده

سیاسگزارى

این پژوهش با حمایت مالی ستاد ویژه توسعه فناوری نانو انجام شده است، بدین وسیله از این همکاری و حمایت تقدیر و تشکر به عمل می آید.

منابع مورد استفاده

- Ashori, A., Babae, M., Jonoobi, M. and Hamzeh, Y., 2014. Solvent-free acetylation of cellulose nanofibers for improving compatibility and dispersion. *Carbohydrate Polymers*, 102, 369-375.
- Aulin, C., Netrval, J., Wågberg, L. and Lindström, T., 2010. Aerogels from nanofibrillated cellulose with tunable oleophobicity. *Soft Matter*, 6(14), 3298-3305.
- Auxenfans, T., Crônier, D., Chabbert, B. and Paës, G., 2017. Understanding the structural and chemical changes of plant biomass following steam explosion pretreatment. *Biotechnology for Biofuels*, 10(1), 36-52.
- Babae, M., Hamzeh, Y., Jonoobi, M. and Ashori, A., 2017. Chemical modification of cellulose nanofibers and its impact on their hydrophobicity and dispersibility. *Journal of Forest and Wood Products*, 67(2), 295-306.
- Bagewadi, Z. K., Mulla, S. I. and Ninnekar, H. Z., 2017. Optimization of laccase production and its application in delignification of biomass. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 6(4), 351-365.
- Carrillo, F., Colom, X., Sunol, J. J. and Saurina, J., 2004. Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres. *European Polymer Journal*, 40(9), 2229-2234.
- 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(2), 1325-1334.
- Ebrahimian Pirbazari, A., Fakhari Kisom, B. and Ghamangiz Khararoodi, M., 2015. Anionic surfactant-modified rice straw for removal of methylene blue from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 65(3), 1-15.
- Fan, P., Yuan, Y., Ren, J., Yuan, B., He, Q., Xia, G., Chen, F. and Song, R., 2017. Facile and green fabrication of cellulose based aerogels for lampblack filtration from waste newspaper. *Carbohydrate Polymers*, 162, 108-114.
- Haghiri Madadi, M., Bahramian A.R. and Hadizade Raeesi, H., 2018. Improvement in ablation and thermal properties of ultra-lightweight silicone/cork composites insulator using novolac aerogel. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 30(6), 512-529.

افزایش داشته است. در نتیجه می توان گفت که آئروژل حاصل بدون تخریب زیاد ساختار سلولز کلش ساقه برنج تشکیل شده است. سطح ویژه آئروژل ۵/۳۹ (m²/g) و چگالی ظاهری آن ۰/۰۲۸ (g/cm³) و اندازه حفره های آن ۱۲/۹۶ نانومتر تعیین شد که در دامنه مقادیر گزارش شده (Liao *et al.*, 2016; Long *et al.*, 2018) برای آئروژل های حاصل از مواد لیگنوسلولزی است. تخلخل، اندازه حفره ها و چگالی ظاهری آئروژل های حاصل از الیاف لیگنوسلولزی تابع غلظت مخلوط اولیه آنهاست، به طوری که با افزایش غلظت مخلوط از ۰/۵ تا ۳/۱۵ درصد، چگالی ظاهری آئروژل های حاصل نیز از ۰/۰۵۳ تا ۰/۰۳ افزایش می یابد (Aulin *et al.*, 2010). با آزمون XRD مشخص شد که درصد بلورینگی الیاف موجود در آئروژل در مقایسه با کلش برنج افزایش یافته است. این موضوع نشان می دهد که در اثر تیمار قلیایی اعمال شده بخشی از سلولز کلش برنج حل شده است و در مراحل بعدی تهیه آئروژل به سلولز II بازسازی شده است. مشابه این نتایج در زمان ساخت آئروژل با انحلال میکروکریستال های سلولزی در حلال یونی و تبدیل سلولز I به سلولز II گزارش شده است (Xu *et al.*, 2015). با آزمون جذب و واجذب نیتروژن سطح ویژه و اندازه حفره های آئروژل حاصل بررسی و با کلش برنج مقایسه شد. مقایسه نتایج حاصل از این تحقیق با مقادیر گزارش شده برای آئروژل های حاصل از سایر حلال های مواد لیگنوسلولزی نشان می دهد که محلول سود با شرایط استفاده شده در این تحقیق به طور کامل سبب انحلال مواد لیگنوسلولزی نشده است، در حالی که حلال های یونی و DMSO/LiCl می توانند حلال مناسبی برای تهیه آئروژل با سطح ویژه بسیار زیاد از مواد لیگنوسلولزی باشند (Wang *et al.*, 2012). پایداری دمایی و بیشتر بودن دمای تخریب آئروژل در مقایسه با کلش برنج با آزمون DSC تأیید شد که ناشی از افزایش درجه بلورینگی سلولز در آئروژل است که توسط آزمون XRD نیز مشاهده شد. با توجه به تخلخل، سطح ویژه و خواص ساختاری آئروژل حاصل می تواند در کارکردهای مختلفی مانند انواع جاذب ها و عایق سازی به کار رود.

- T., 2017. Transparent woody film made by dissolution of finely divided Japanese beech in formic acid at room temperature. *Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(12), 11536-11542.
- 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(12), 2492-2499.
 - Pan, X. J. and Sano, Y., 1999. Atmospheric acetic acid pulping of rice straw IV: Physico-chemical characterization of acetic acid lignins from rice straw and woods. Part 1. Physical characteristics. *Holzforchung*, 53(5), 511-518.
 - Rahnama, N., Mamat, S., Shah, U.K.M., Ling, F.H., Rahman, N.A.A. and Ariff, A.B., 2013. Effect of alkali pretreatment of rice straw on cellulase and xylanase production by local *Trichoderma harzianum* SNRS3 under solid state fermentation. *BioResources*, 8(2), 2881-2896.
 - Sang, L., Luo, D., Xu, S., Wang, X. and Li, X., 2011. Fabrication and evaluation of biomimetic scaffolds by using collagen–alginate fibrillar gels for potential tissue engineering applications. *Materials Science and Engineering: C*, 31(2), 262-271.
 - Singh, R., Tiwari, S., Srivastava, M. and Mina, U., 2013. Effect of combination of microwave and hydrogen peroxide (H₂O₂) pretreatment on enzymatic saccharification of rice straw. *International Journal of Environmental Engineering and Management*, 4(5), 529-542.
 - Terinte, N., Ibbett, R. and Schuster, K.C., 2011. Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose I structure studied by X-ray diffraction (WAXD): Comparison between measurement techniques. *Lenzinger Berichte*, 89, 118-131.
 - Xu, M., Bao, W., Xu, S., Wang, X. and Sun, R., 2015. Porous cellulose aerogels with high mechanical performance and their absorption behaviors. *BioResources*, 11(1), 8-20.
 - Wang, Z., Liu, S., Matsumoto, Y. and Kuga, S., 2012. Cellulose gel and aerogel from LiCl/DMSO solution. *Cellulose*, 19(2), 393-399.
 - Zheng, Q., Zhou, T., Wang, Y., Cao, X., Wu, S., Zhao, M., Wang, H., Xu, M., Xheng, J. and Guan, X., 2018. Pretreatment of wheat straw leads to structural changes and improved enzymatic hydrolysis. *Scientific Reports*, 8(1), 1321.
 - Zhu, Y., Yang, L., Wu, W., Wang, Z. and Jin, Y., 2016. Complete dissolution of ball-milled masson pine using an aqueous sodium hydroxide solvent. *BioResources*, 11(3), 6017-6025.
 - Hu, S., Gu, J., Jiang, F. and Hsieh, Y. L., 2016. Holistic rice straw nanocellulose and hemicelluloses/lignin composite films. *Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(3), 728-737.
 - Huang, Y., Peng, L., Liu, Y., Zhao, G., Chen, J. Y. and Yu, G., 2016. Biobased nano porous active carbon fibers for high-performance supercapacitors. *Applied Materials & Interfaces*, 8(24), 15205-15215.
 - Ibrahim, M. M., El-Zawawy, W. K., Jüttke, Y., Koschella, A. and Heinze, T., 2013. Cellulose and microcrystalline cellulose from rice straw and banana plant waste: preparation and characterization. *Cellulose*, 20(5), 2403-2416.
 - Kettunen, M., Silvennoinen, R. J., Houbenov, Nykänen A., Ruokolainen J., Sainio J., Pore V., Kemell M., Ankerfors M., Lindström T., Ritala M., Ras R. H. A. and Ikkala O., 2011. Photoswitchable superabsorbency based on nanocellulose aerogels. *Advanced Functional Materials*, 21(3), 510-517.
 - Li, F. H., Hu, H. J., Yao, R. S., Wang, H., and Li, M. M., 2012. Structure and saccharification of rice straw pretreated with microwave-assisted dilute lye. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(17): 6270-6274.
 - Li, X., Ye, J., Chen, J., Yu, J., Ding, M. and Hong, J., 2015. Dissolution of wheat straw with aqueous NaOH/Urea solution. *Fibers and Polymers*, 16(11), 2368-2374.
 - Li, J., Lu, Y., Yang, D., Sun, Q., Liu, Y. and Zhao, H., 2011. Lignocellulose aerogel from wood-ionic liquid solution (1-allyl-3-methylimidazolium chloride) under freezing and thawing conditions. *Biomacromolecules*, 12(5), 1860-1867.
 - 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 Advances*, 6(68), 63773-63781.
 - Long, L.Y., Weng, Y.X. and Wang, Y.Z., 2018. Cellulose aerogels: synthesis, applications, and prospects. *Polymers*, 10(6), 623-651.
 - Lu, Y., Sun, Q., Yang, D., She, X., Yao, X., Zhu, G., Liu, Y., Zhao, H. and Li, J., 2012. Fabrication of mesoporous lignocellulose aerogels from wood via cyclic liquid nitrogen freezing-thawing in ionic liquid solution. *Journal of Materials Chemistry*, 22(27), 13548-13557.
 - Mussana, H., Yang, X., Tessima, M., Han, F., Iqbal, N. and Liu, L., 2018. Preparation of lignocellulose aerogels from cotton stalks in the ionic liquid-based co-solvent system. *Industrial Crops and Products*, 113, 225-233.
 - Nishiwaki-Akine, Y., Kanazawa, S., Uneyama, T., Nitta, K. H., Yamamoto-Ikemoto, R. and Watanabe,

Production and characterization of lignocellulosic aerogel from rice straw

A. Rahimi¹, Y. Hamzeh^{2*}, A. Abdolkhani³ and S. Hedjazi³

1- M.Sc. Graduate, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Shahid Chamran Blvd., 31585-4314, Karaj, Iran

2*-Corresponding Author, Professor, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Shahid Chamran Blvd., Karaj, Iran, E-mail: hamzeh@ut.ac.ir

3-Associate Professor, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Shahid Chamran Blvd., 31585-4314, Karaj, Iran

Received: Nov., 2018

Accepted: March, 2019

Abstract

Rice straw is among the important lignocellulose residues in Iran and the world. In this research, rice straw as renewable lignocellulosic materials were used to produce Nano-structural lignocellulosic aerogel. For this purpose, rice straw powder was first pre-treated in sodium hydroxide aqueous solution and the resulting gel mixture was transformed into physically bonded lignocellulosic porous and ultra-lightweight aerogel through consecutive processes including freezing-thawing, solvent exchange and freeze-drying. The product properties including apparent density and total porosity were determined, and other physical and chemical properties were evaluated using SEM, FTIR, XRD, nitrogen absorption (BET) and DSC methods. The results showed that a significant portion of the rice straw compounds were dissolved in aqueous alkali solution and removed during the subsequent stages of aerogel production. The resulting aerogel showed a nano dimensional structure composed of particles and interconnected nanofibers, which had a great chemical and physical difference from the original rice straw.

Keywords: Rice straw, aerogel, lignocelluloses, porous materials, Nano materials.