



روشی سازگار با محیط زیست در تهیه پودر نانوسلولز

آیناز هلاکوئی، امید رضانی*، حسین کرمانیان و فرانک محمدکاظمی

گروه پالایش زیستی، دانشکده مهندسی فناوری های نوین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۸/۰۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۳/۱۸

هلاکوئی، آ.، ا. رضانی، ح. کرمانیان و ف. محمدکاظمی. ۱۳۹۸. روشی سازگار با محیط زیست در تهیه پودر نانوسلولز. فصلنامه علوم محیطی. ۱۷(۲): ۱۵-۳۱.

سابقه و هدف: نانوفیبریل های سلولزی بصورت سوسپانسیون آبی با مقدار ماده جامد کم و ویسکوزیته بالا عرضه می شود که در اثر ماهیت به شدت هیدروفیلی فیبریل های سلولز می باشد. بدلیل هزینه های حمل بالا، توجه اصلی بر افزایش حداکثری مقدار ماده جامد خشک است که در عمل بدلیل تراکم غیرقابل برگشت پیوندهای هیدروژنی سلولز در زمان خشک کردن ممکن نمی باشد. این پدیده، استخوانی شدن نامیده می شود که متاثر از آن نانوفیبریل های سلولزی بعد از اینکه بطور کامل خشک شدند، در آب پراکنده نشده یا به سختی پراکنده می شوند. در پژوهش حاضر، روشی سازگار با محیط زیست برای تهیه پودر خشک از نانوفیبریل های سلولزی با قابلیت بازپراکندگی در آب آزمون شده است که بر پایه جذب کربوکسی متیل سلولز می باشد.

مواد و روش ها: بدین منظور، جذب کربوکسی متیل سلولز بر روی سوسپانسیون نانوفیبریل های سلولزی در دماهای مختلف ۲۲ (دمای محیط) و ۱۲۱ درجه سانتی گراد (اتوکلاو) مطالعه شد و مقدار آن بوسیله تیتراسیون هدایت سنجی اندازه گیری گردید. بعنوان جنبه نوآورانه پژوهش، ویژگی های هیدرودینامیکی سوسپانسیون شامل ذرات بازپراکنده شده نانوسلولز شامل آزمون های ویسکوزیته، کدورت، حجم ویژه هیدرودینامیکی و میزان جذب آب مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین، اندازه ذرات پودر تولید شده از طریق آزمون پراکندگی دینامیکی نور مورد مطالعه قرار گرفت.

نتایج و بحث: بررسی نتایج نشان داد که در بالاترین سطح افزودن کربوکسی متیل سلولز (۴۰ میلی لیتر) و اعمال دمای ۱۲۱ درجه سانتی گراد به مدت ۲۵ دقیقه داخل اتوکلاو، بیشترین جذب صورت پذیرفته است که به دستیابی به میزان زیاد در کلیه ویژگی های هیدرودینامیکی در قیاس با نمونه شاهد و دیگر نمونه های تیمار شده منجر شد. برخلاف این یافته، اطلاعات به دست آمده از آزمون پراکندگی دینامیکی نور نشان داد که شاخص پراکندگی و اندازه هیدرودینامیکی همه نمونه های تیمار شده بسیار بالاتر از نانوسلولز تیمار نشده بودند که به دلخواه و توده شدن ذره های سلولزی در محیط آبی نسبت داده شد.

نتیجه گیری: با استفاده از این روش، پودر نانوسلولزی با قابلیت پراکندگی مناسب در آب پس از خشک کردن در آن حاصل شد و بنابراین می توان نتیجه گیری کرد که با افزودن مقدار مناسبی CMC به نانوسلولز، پراکنش، بهبود یافته و قابلیت جذب آب پودرهای تولید شده افزایش پیدا

*Corresponding Author: Email Address. o_ramezani@sbu.ac.ir

می کند. دستاوردهای این روش جدید، تولید، حمل و نقل و ذخیره سازی نانوفیبریل های سلولزی را در کاربردهای صنعتی تسهیل می بخشد.

واژه‌های کلیدی: نانوفیبریل های سلولز، استخوانی شدن، قابلیت پراکندگی، کربوکسی متیل سلولز.

مقدمه

امروزه تمایل به استفاده از نانوسلولز در کاربردهای مختلف در دهه‌های اخیر بطور گسترده‌ای افزایش یافته است. نانوسلولز به واسطه دارا بودن ابعاد بسیار ریز و منحصر به فرد میله مانند یا ساختار لیفی، به طور فزاینده‌ای برای طراحی مواد کاربردی استفاده می شود (Kettunen, 2013). بطور عمده، دو گروه مختلف نانوسلولز وجود دارند که براساس روش تولید و حضور یا عدم حضور بخش های آمورف سلولزی تقسیم بندی می شوند: ویسکرها های سلولز یا نانوسلولز کریستالین (NCC) که دلیل قرار گرفتن در معرض تیمارهای شیمیایی اسیدی قوی، بخش عمده‌ای از ساختار آمورف خود را از دست داده اند، گروه دیگر که بطور عمده از متداول ترین انواع نانوسلولزهای شامل بخش آمورف سلولزی هستند میکروفیبریل سلولز (MFC) می باشند که بطور کلی توسط لایه لایه شدگی خمیر چوب بر اثر فشار مکانیکی، قبل و یا بعد از تیمار شیمیایی و یا آنزیمی به دست می آیند. خواص ویژه نانوسلولز آن را ماده‌ای جالب برای کاربردهای متنوعی مانند صنایع کاغذ و مقوا، صنایع غذایی، پزشکی، آرایشی، دارویی و غیره می سازد. نانوسلولز بطور معمول بصورت یک سوسپانسیون آبی بسیار رقیق (با مقدار ماده خشک تقریباً ۳ درصد) نگهداری می شود. از مشکل های نگهداری نانوسلولز بصورت سوسپانسیون آبی، می توان به هزینه بالای حمل و نقل، نیاز به تجهیزات ذخیره سازی بزرگ و امکان تجزیه و تخریب باکتریایی اشاره کرد. بدین منظور، تمایل بسیار زیادی در صنعت بویژه تولید و نگهداری نانوسلولز بصورت ماده خشک وجود دارد. پس از خشک شدن نانوسلولز بدلیل شکل گیری پیوند هیدروژنی اضافی بین نواحی آمورف فیبریل های سلولزی، پودرهای حاصل بصورت توده‌ای بوده و در اثر خیس شدن مجدد پیوندها از هم باز نمی شوند که به آن استخوانی شدن اطلاق می شود. در نتیجه، از نقطه نظر صنعتی آماده سازی پودر نانوفیبریل سلولزی که به راحتی در آب پراکنده شود از هردو لحاظ اقتصادی و محیط زیستی می تواند مورد

توجه قرار گیرد (Eyholzer et al., 2010). بمنظور جلوگیری از شکل-گیری پدیده استخوانی شدن در الیاف سلولزی و امکان بازپراکندگی مجدد نانوسلولز خشک در زمان قرارگیری در معرض محیط-های آبی، راهکارهای متعددی اتخاذ گردیده است که شامل بهره گیری از تکنیک های مختلف خشک کردن، افزودن عامل ها و مواد مسدودکننده پیوند شیمیایی و اصلاح شیمیایی سطح الیاف است. روش های مختلفی برای خشک کردن نانوکریستال ها و نانوفیبریل های سلولز وجود دارد که شامل خشک کردن در هوای آزاد، خشک کردن در آون، خشک کردن انجمادی، خشک کردن فوق بحرانی و خشک کردن پاششی می باشد (Vronova et al., 2012; Peng et al., 2012, Peng et al., 2013, Mohd Amin et al., 2014, Kamal et al., 2014, Khoshkava et al., 2012, Ramanen et al., 2012, Paudel et al., 2013). روش دیگر انسداد پیوندهای هیدروژنی پیش از خشک کردن از طریق افزودن مواد شیمیایی مناسب و دوباره پراکنده سازی الیاف MFC با استفاده از اعمال نیروی مکانیکی است. بعنوان نمونه، برای اولین بار در یکی از مطالعه های انجام شده، پودر MFC با قابلیت پراکنده شدن مجدد تنها با اضافه کردن یک مسدودکننده پیوند هیدروژنی (NaCl) به سوسپانسیون نانوالیاف قبل از خشک کردن به دست آمد (Beck et al., 2012). Missoum et al., 2012 اثبات کردند که تبدیل H^+ به Na^+ در NCCها کاهش قابل توجهی در تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی در سلولز را سبب می شود، بنابراین به پراکندگی پذیری مناسب آن ها در آب حتی هنگامی که بطور کامل خشک شده اند نیز کمک می نماید. یکی از توسعه-یافته ترین این روش ها، اصلاح شیمیایی سطحی سلولز و نانوسلولز است که هدف آن تبدیل گروه های هیدروکسیل در سطح MFC به گروه های عاملی دیگر است که بطور گسترده‌ای استفاده می شود. روش های مختلف برای تغییر سطح MFC گزارش شده است که شامل سیلیلاسیون (Andresen et al., 2006, Gousse et al., 2004)، اکسیداسیون

اصلاح شیمیایی سطح MFC توسط افزودن CMC

محلول CMC با درصد خشکی ۰/۵ درصد و محلول نانوسلولز با درصد خشکی ۱ درصد تهیه گردید. سپس در نسبت های مختلف CMC به نانوسلولز اضافه شد. این نسبت ها شامل مقادیر ۴۰-۲۰-۰ سی سی CMC به مقدار ثابت ۱۰۰ سی سی نانوسلولز بود که بمنظور یکسان سازی درصد خشکی پس از اختلاط دو نمونه تا رسیدن به مقدار ماده خشک ۰/۵ درصد، آب مقطر به محلول اضافه گردید. سپس نمونه ها بمنظور همگن سازی به مدت ۳۰ دقیقه تحت همزن دیجیتال (IKA RW 20 digital) با دور ۸۰۰ دور در دقیقه قرار گرفت. و پس از آن تحت دستگاه اولتراسونیک (MISONIX Ultra-sonic Liquid Processors) با شدت ۲۰ به مدت ۱۵ دقیقه قرار گرفتند و پس از این مرحله دوباره نمونه ها توسط همزن دیجیتال و شرایط مشابه قبل همزده شدند. سپس به منظور مقایسه شرایط اعمال دمای ۱۲۱ درجه با شرایط دمای محیط یک نمونه داخل اتوکلاو با دمای ۱۲۱ درجه به مدت ۲۵ دقیقه قرار داده شد و نمونه دیگر در دمای اتاق قرار گرفت. پس از گذشت ۲۴ ساعت بمنظور حذف CMC پیوند نیافته هر دو نمونه در چندین مرحله سانتریفیوژ (HERMLE Z 366) و شستشو شدند (۳۰ دقیقه، ۳۰۰۰ دور بر دقیقه) و در انتها نمونه ها در آون با دمای ۶۰ درجه خشک و جمع آوری گردیدند. سپس نمونه های تولید شده توسط فرو بردن در ازت مایع، منجمد شده و بلافاصله توسط آسیاب، تبدیل به پودر گردیدند و پودرهای (ذرات) به دست آمده از مش -۲۰-۱۲-۴۰-۳۰ عبور داده شدند و آزمون های مربوطه انجام گردید و این نمونه ها با نمونه MFC تیمار نشده ای که تنها در آون با همان دمای ۶۰ درجه خشک شده بودند، مقایسه گردید.

تعیین درصد خلوص CMC

بنابر استاندارد ۳، ۰۳-۱۴۳۹-ASTM D1 گرم کربوکسی متیل سلولز به دقت توزین شده و به یک بشر ۴۰۰ میلی لیتر منتقل و پس از افزودن ۱۵۰ میلی لیتر اتانول ۸۰ درصد که تا دمای ۶۰-۶۵ درجه سانتیگراد حرارت دیده و در یک حمام بخار با

TEMPO (Saito et al., 2006، Araki et al., 2001، Las-Chanzy and Sassi, seugette, 2008)، واکنش استیله شدن (Stenstad et al., 2008) می باشد (1995) یا واکنش انیدریدها (Eyholzer et al., 2010).

یکی دیگر از روش ها، جایگزینی گروه های هیدروکسیل فیبریل های ساختاری نانوسلولز با گروه های کربوکسی متیل می باشد (Fall et al., 2011). کربوکسی متیل سلولز (CMC) یکی از مشتقات سلولز است که از اصلاح شیمیایی سلولز طبیعی به دست می آید. CMC می تواند بطور موفقیت آمیزی بعنوان یک پلیمر مستحکم برای اصلاح سطح مواد سلولزی شامل نانوفیبریل های سلولزی استفاده شود (Brosa and Racz, 1995). CMC وسیله انسداد پیوندهای هیدروژنی سبب جلوگیری از دلمه شدن پس از خشک-کردن می شود، بطوریکه وقتی نمونه را دوباره تر می کنیم بطور کامل از هم باز می شوند. Zhou and Butcosa (2014) تاثیر افزودن CMC بر نانوفیبریل های سلولزی را بررسی کردند. پژوهش حاضر نیز جذب CMC روی MFC طبق تحقیق صورت گرفته توسط Zhou and Butcosa (2014) را بررسی می کند ولی از آزمون های متفاوتی برای توضیح رفتار بازپراکندگی نانوسلولز و جذب مجدد آب توسط آن بهره می گیرد و با توجه به این موضوع که در مطالعه انجام شده توسط Zhou and Butcosa (2014) خواص مورفولوژی، رئولوژیکی و مکانیکی نمونه ها مورد بررسی قرار گرفته، اولویت تحقیق حاضر بررسی ویژگی های هیدرودینامیکی نمونه های تولید شده می باشد. هدف تحقیق حاضر، ارزیابی روشی سازگار با محیط زیست برای دستیابی به پودر نانوسلولز با قابلیت پراکندگی پذیری مناسب در آب می باشد.

مواد و روش ها

MFC استفاده شده در این پژوهش از شرکت نانونوین پلیمر مازندران خریداری شده که به روش مکانیکی تهیه شده و به صورت ژل سفیدرنگ، بدون بو و دارای درصد خلوص ۳ درصد می باشد. CMC استفاده شده از کارخانه دایجونگ کره جنوبی تهیه شده که به صورت پودر سفید رنگ با درصد خلوص ۷/۸۷ درصد و درجه استخلاف ۵/۰ بوده و قابلیت انحلال در آب دارد.

درب دار منتقل و ۲۵۰ میلی لیتر اتانول ۸۰ درصد با دمای ۶۰-۶۵ درجه سانتیگراد افزوده و نمونه تحت خلأ (حدود ۳۵۰ میلی متر جیوه) قرار گرفت. سپس با ۵۰ میلی لیتر اتانول ۹۵ درصد شستشو داده شد. مواد باقی مانده در ظرف در دمای اتاق قرار داده شد تا تمام الکل آن تبخیر شده و سپس در دمای ۱۰۵ درجه به مدت یک ساعت خشک گردید و طبق فرمول زیر درصد کربوکسی متیل سلولز در نمونه‌های تولید شده محاسبه شد:

$$\text{درصد رطوبت نمونه (۱۰۰-)} \times \text{وزن ماده خشک شده} = \text{درصد خلوص CMC} \quad (1)$$

سوسپانسیون با محلول استاندارد ۰/۱ NaOH مولار تیترا می شود و توسط کانداکتومتر (conductometer Metrohm 712) میزان هدایت اندازه گیری شده منحنی تیتراسیون رسم شده و مقدار کل گروه‌های هیدروکسیل از معادله زیر محاسبه می شود:

$$C = \frac{(V_1 - V_0) \times C_{\text{NaOH}}}{m} \quad (2)$$

اندازه گیری ظرفیت جذب آزاد در نمونه‌های با میزان محدود می باشد بطوری که مقدار ۰/۳-۰/۱ گرم نمونه (Zohuriaan-Mehr and Kabiri, 2008) را درون یک کیسه چای ریخته سپس آن را به مدت ۳۰ دقیقه در محلول ۰/۹ درصد سدیم کلرید غوطه ور می کنیم. پس از گذشت ۳۰ دقیقه کیسه را از محلول بیرون آورده و مایع اضافی با آویختن کیسه حذف شده و زمانی که هیچ مایعی از کیسه فرو نچکید، کیسه را برداشته وزن می کنیم. همین مرحله‌ها را برای کیسه بدون نمونه نیز با همین شرایط تکرار کرده و میزان جذب از رابطه زیر محاسبه می کنیم:

$$\text{وزن اولیه کیسه چای حاوی نمونه} - \text{وزن ثانویه کیسه چای حاوی نمونه} = \text{ظرفیت جذب (g/g)} \quad (3)$$

صورت گرفت. در این آزمون از نانوسلولز هرگز خشک نشده بعنوان نمونه شاهد استفاده گردید، ۰/۲ گرم نمونه در ۱۶۵ سی سی آب مقطر به مدت ۳ ساعت خیسانده شد سپس نمونه‌ها بمنظور پراکنده سازی یکسان در دستگاه اولتراسونیک به مدت زمان ۶ دقیقه با شدت ۲۰ قرار گرفتند و سپس ویسکوزیته آن

دمای ۶۰-۶۵ درجه سانتیگراد قرار داده و توسط یک همزن شیشه‌ای به مدت ۱۰ دقیقه همزده شد سپس همزدن متوقف و بشر در حمام بخار در حالت سکون قرار داده شد تا مواد غیر محلول ته نشین گردد و سپس مایع رویی جدا شد. دوباره ۱۵۰ میلی لیتر اتانول ۸۰ درصد با دمای ۶۰-۶۵ درجه سانتیگراد به بشر اضافه و مرحله قبل تکرار گردید. پس از ته نشینی مواد، تمام مواد غیر محلول را به یک ظرف

تیتراسیون هدایت سنجی

میزان گروه‌های کربوکسیل توسط تیتراسیون هدایت سنجی مشخص می شود. حدود ۵۰ میلی گرم نمونه در ۱۵ ml ۰/۱ مولار غوطه‌ور شده، پس از همزدن به مدت ۱۰ دقیقه،

که در آن، C میزان گروه کربوکسیل، V₁ و V₀ حجم‌های واندن محلول سدیم هیدروکسید اضافه شده، C غلظت NaOH و m وزن خشک الیاف اکسید شده می باشد در نتیجه، مقدار گروه‌های کربوکسیل بطور قابل توجهی پس از اکسیداسیون افزایش می یابد که اشاره به تشکیل گروه‌های کربوکسیلات آنیونی با دانسیته بالا بر سطح نانو الیاف است (Jin et al., 2014).

آزمون کیسه چای

این روش، متداول ترین، سریع ترین و مناسب ترین روش برای

اندازه گیری ویسکوزیته

دستگاه بروکفیلد (VISCO STAR PLUS FUNGILAB S.A.) با اسپیندل شماره L₁ استفاده شد، دور دستگاه حدود ۲۰۰ rpm، و دمای سوسپانسیون پودرها ۲۲ درجه سانتیگراد بود. اندازه گیری ویسکوزیته براساس آزمون SCAN-P 50-84

آنالیز دستگاهی پژوهشکده گیاهان و مواد اولیه دارویی دانشگاه شهید بهشتی صورت پذیرفت. آزمون DLS، اندازه ذرات را در محیط محلول مشخص می کند. بمنظور انجام تست DLS، مخلوطی از آب مقطر و الیاف با میزان ماده جامد خشک ۰/۱ درصد تهیه شد. برای پراکنده سازی یکسان، نمونه ها با استفاده از دستگاه اولتراسونیک تحت شدت ۵۰ و به مدت زمان ۱۵ دقیقه تیمار شدند. در نهایت یک سوسپانسیون آماده آزمایش با حجم ۵ میلی لیتر تهیه گردید. با توجه به اهمیت اندازه ذرات و بازپراکنندگی آن ها در حالت سوسپانسیون، در پژوهش حاضر آزمون نمونه ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) یا دستگاه های مشابه موضوعیت نداشت.

نتایج و بحث

جذب CMC بر روی MFC

فرآیند جذب انواع مختلف مواد شیمیایی بطور گسترده ای مورد بررسی قرار گرفته است. جذب CMC بر روی MFC تحت شرایط دمایی مختلف، دمای محیط (22°C) و دمای داخل اتوکلاو (121°C) مورد بررسی قرار گرفت. بنابر نتایج به دست آمده مشخص شد با افزایش درجه حرارت، اتصال غیرقابل برگشت بطور قابل توجهی تقویت می گردد و در دمای بالا کمابیش تمام CMC افزوده شده به سوسپانسیون، جذب MFC می شود. شکل ۱ نمونه ای از آزمون تیتراسیون انجام شده برای تیماری که میزان CMC 20 cc به MFC افزوده شده را نشان می دهد در این آزمون، ابتدا با افزودن HCL، هدایت محلول افزایش یافته سپس با افزودن NaOH هدایت محلول کم می شود که مربوط به کاهش غلظت یون های هیدروژن است سپس هدایت محلول ثابت می گردد که در این حالت تنها NaOH در محلول موجود است از این نقطه به بعد با افزودن NaOH میزان هدایت محلول نیز افزایش می یابد (خاطر نشان می شود این نمودار برای کلیه افزودن ها از جمله نمونه تیمار نشده نیز ترسیم گردیده است). میزان گروه کربوکسیل، یک عامل تعیین کننده برای درجه تبدیل نانو الیاف می باشد. منحنی تیتراسیون حضور گروه های اسیدی ضعیف و قوی را نشان می دهد. مقدار اسید قوی با

ها اندازه گیری شد. هرچه رفتار ژله ای پودر تولید شده بیشتر باشد، تورم بیشتر و عدد ویسکوزیته بالاتر خواهد بود، در نتیجه جذب CMC بالا بوده است و از نظر رفتار هیدرودینامیکی بهترین ذرات، ذراتی هستند که دارای بیشترین ویسکوزیته باشند. ذرات با ویسکوزیته کمتر، رفتاری مشابه رفتار آب دارند.

اندازه گیری کدورت

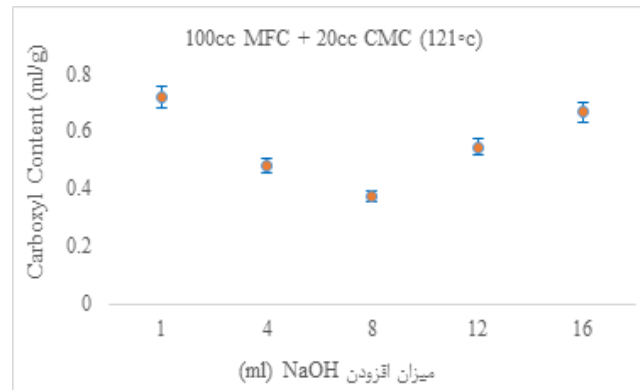
برای اندازه گیری سطح ویژه پودرها میزان جذب نور سوسپانسیون با درصد مواد خشک ۰/۰۵ توسط دستگاه کدورت سنج مدل LAMOTT 2020 WE TURBIDITY METER اندازه گیری شد. نمونه ها به مدت ۳ ساعت در آب مقطر خیسانده شدند، سپس به منظور پراکنده سازی یکسان در دستگاه اولتراسونیک به مدت زمان ۶ دقیقه با شدت ۲۰ قرار گرفتند و میزان جذب نور آن ها اندازه گیری و بصورت کاهش کدورت، نشان دهنده کاهش سطح ویژه می باشد.

اندازه گیری حجم ویژه هیدرودینامیکی (HSV)^۱

برای اندازه گیری حجم ویژه هیدرودینامیکی میزان ۰/۰۸ گرم نمونه (تیمار شده و تیمار نشده) در ۱۰۰ سی سی آب مقطر به مدت ۳ ساعت خیسانده شد و سپس نمونه ها در دستگاه اولتراسونیک به مدت زمان ۶ دقیقه و با شدت ۲۰ برای پراکنده سازی یکسان قرار گرفتند و نمونه ها در استوانه ۵۰ به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار داده شدند و سپس میزان ته نشینی نمونه ها اندازه گیری شد. اندازه گیری حجم ویژه هیدرودینامیکی یک سنجه مناسب برای ارزیابی فیزیکی نرمه ها می باشد که نشان دهنده میزان ته نشینی نرمه ها می باشد. حجم کمتر مواد ته نشین شده، نشان دهنده نظم ساختار یکنواخت است که فضای خالی کمتری باقی مانده است.

آزمون پراکنندگی دینامیکی نور یا تفرق نور پویا (DLS)^۲

بمنظور بررسی اندازه ذرات تولید شده آزمون پراکنندگی دینامیکی نور یا تفرق نور پویا یا در اصطلاح DLS در آزمایشگاه



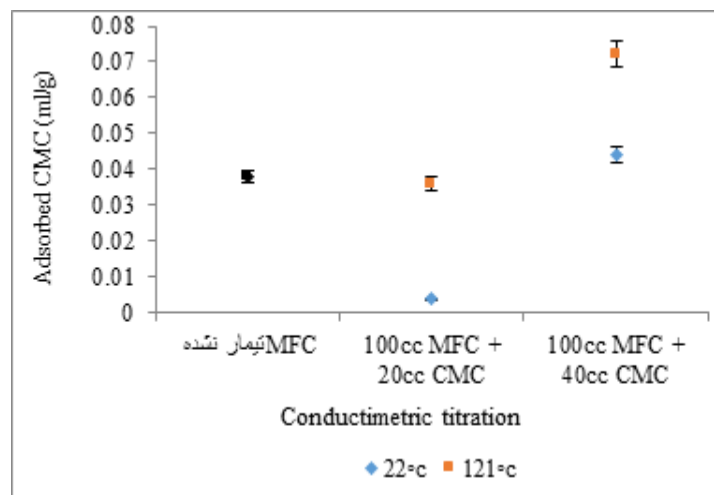
شکل ۱- منحنی تیتراسیون هدایت سنجی برای نمونه تحت شرایط دمای 121 °C

Fig. 1- Conductometric titration curve for the sample under temperature conditions of 121 °C

محاسبه گردید و همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود میزان جذب در مقدار افزودن 40 cc CMC به MFC بطور قابل توجهی افزایش داشته و همچنین با اعمال دمای 121 درجه به مدت 25 دقیقه داخل اتوکلاو میزان جذب بیشتری صورت گرفت که مشابه نتایج به دست آمده توسط Zhou and Butcosa (2014) می باشد. جذب CMC وابسته به بخش غیر قابل جایگزینی سلولز است و CMC با زنجیره های سلولز سطح MFC پیوند هیدروژنی برقرار کرده که مشابه جذب یک پلیمر غیر-یونی، متیل سلولز، بر روی خمیر چوب می باشد. پژوهش های Ishimaru and Lindstrom (1984) نشان داد که با افزایش دما، انحلال پذیری و به دنبال آن میزان جذب افزایش می یابد. به بیان دیگر، با افزایش دما قدرت رقابت حلال (آب) کاهش

افزودن HCL و مقدار اسید ضعیف با مقدار گروه کربوکسیل مطابقت دارد (Araki et al., 2001; Perez et al., 2003).

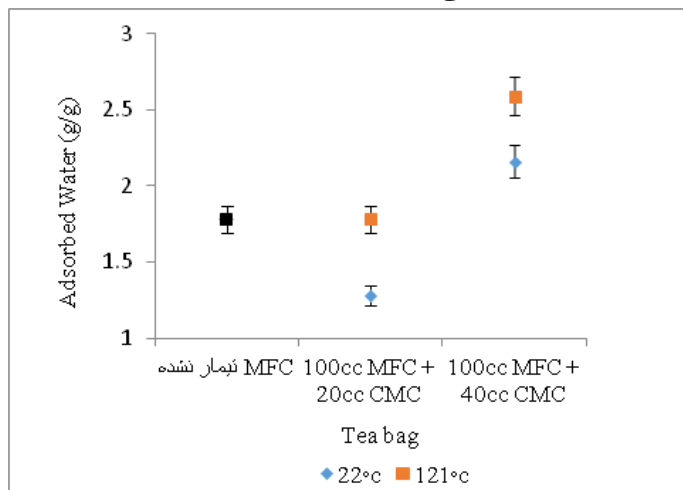
مختلف کود در دو سال آزمایش اختلاف معنی داری را نشان ندادند. به نظر می رسد که طول این دوره کمتر از دیگر مرحله های رشد گندم تحت تأثیر عامل های محیطی است و بعبارت دیگر انتظار می رود که وراثت پذیری بالاتری داشته باشد. تغییرپذیری ها در مرحله آبستنی نیز بطور نسبی مشابه همین مرحله است. اگرچه مصرف 200 کیلوگرم در هکتار کود اوره کمی شیب تغییرپذیری ها را افزایش داده، بطوری که شیب 68 درصدی افزایش طول دوره از شاهد تا مصرف سپس از روی منحنی های رسم شده و طبق محاسبه صورت گرفته از طریق معادله شماره 2 میزان جذب CMC بر روی MFC



شکل ۲- میزان جذب CMC بر روی MFC در شرایط دمایی مختلف و در مقایسه با MFC تیمار نشده به روش تیتراسیون

Fig. 2- CMC adsorption rate on MFC under different temperature conditions and in comparison with untreated MFC by titration method

که مشابه نتایج به دست آمده از آزمون تیتراسیون می باشد. ولی در مخلوط MFC و 40cc CMC میزان جذب افزایش یافته و در شرایط دمای ۱۲۱ درجه میزان جذب افزایش قابل توجهی داشته است و انتظار می رود که با افزایش مقدار افزودن CMC بویژه در شرایط اعمال دمای ۱۲۱ درجه همچنان میزان جذب افزایش یابد. (Eyholzer *et al.*, (2010) عنوان کردند که کربوکسی متیل دار کردن، ساختار کریستالینیتت سلولز را تغییر داده و سبب کاهش کریستالینیتت می گردد. این مسئله موجب دسترس پذیری بیشتر و افزایش میزان جذب خواهد بود. افزایش دما نیز به نوبه خود میزان جذب را افزایش می دهد.



شکل ۳- میزان جذب آب CMC-MFC در شرایط دمایی مختلف و در مقایسه با MFC تیمار نشده به روش آزمون کیسه چای
 Fig. 3- Water absorption rate of CMC-MFC at different temperature conditions and in comparison with untreated MFCs using tea bag test method

Nguyen *et al.* (2007) بنابر تحقیقی به این نتیجه دست یافتند که با افزایش اندازه ذرات، ویسکوزیته کاهش می یابد. (Lu and Fan (2008) نیز این نظریه را تأیید کردند. (Pastor-iza-Gallego *et al.* (2011) بیان کردند در یک غلظت حجمی ثابت، نمونه های نانوسیال با میانگین اندازه ذرات کوچکتر، ویسکوزیته بالاتری دارند. ویسکوزیته سوسپانسیون - MFC CMC پراکنده شده در آب با مقدار جذب CMC بر روی MFC افزایش می یابد. ویسکوزیته، میزان مقاومت سیالات را بیان می کند بطوری که هرچه رفتار ژله ای بیشتر باشد، ویسکوزیته افزایش می یابد. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می گردد با افزودن CMC، ویسکوزیته افزایش یافته و مطابق نتایج به

می یابد و این به افزایش جذب پلیمر غیر یونی کمک می کند.

بررسی رفتار هیدرودینامیکی MFC-CMC آزمون کیسه چای

آزمون کیسه چای میزان جذب آب در MFC را مشخص می نماید که نتایج حاصله نشان دهنده میزان جذب خیلی بالا در شرایط تیمار با دمای ۱۲۱ درجه و میزان افزودن 40 cc CMC به MFC بود. همان طور که از شکل ۳ استنباط می شود، میزان جذب در MFC تیمار نشده و مخلوط MFC با 20cc CMC قرار گرفته در اتوکلاو با هم برابر است اما در مخلوط MFC و 20 cc CMC تیمار شده در دمای محیط میزان جذب کمتری مشاهده می گردد

ویسکوزیته

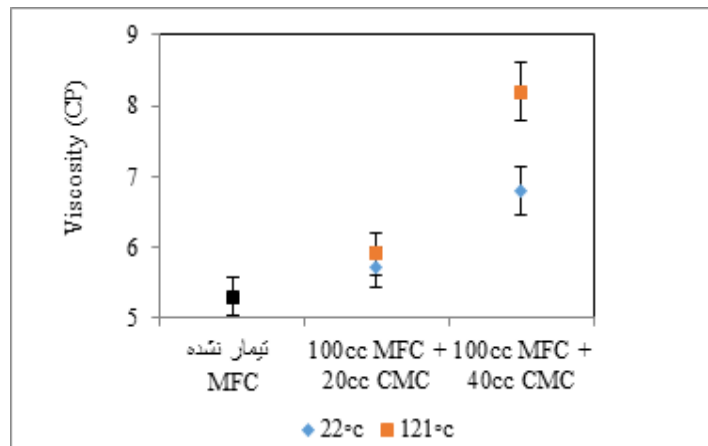
ویسکوزیته یکی از مهمترین ویژگی های نانوسیالات است بویژه در برنامه های کاربردی وابسته به دما که در آن ها انتقال دما و جریان سیال رخ می دهد. تغییر در ویژگی های ویسکوزیته، کاربردهای صنعتی متأثر از قدرت پمپاژ همچنین ضرایب انتقال حرارت را تحت تأثیر قرار می دهد. عامل های مختلفی چون دما، اندازه ذرات، غلظت و ضخامت نانولایه ها بر ویسکوزیته تأثیر دارند (Nguyen *et al.* (2007). (Mehrabi *et al.*, 2013) بیان کردند اثر اندازه نانوذرات برای حجم های با غلظت بالا در مقایسه با حجم های با غلظت کمتر از ۴٪ بسیار مهمتر می باشد.

CMC میزان ویسکوزیته بویژه در شرایط اعمال دمای ۱۲۱ درجه به میزان قابل توجهی افزایش یابد. Zhou and Butcosa (2014) ویسکوزیته را بعنوان تابعی از نرخ برش مورد بررسی قرار دادند و تمام نمونه ها رفتار غیرنیوتنی از خود نشان دادند که کاهش زیاد ویسکوزیته با افزایش نرخ برش همراه بود. این رفتار مشابه رفتار آب در نانوکریستال های سلولز و CNFها بود همچنین (Zhou and Butcosa, 2014) بیان کردند ویسکوزیته و قابلیت پراکنش در آب سوسپانسیون CMC-CNF با جذب CMC بر روی CNF افزایش می یابد.

کدورت

کدورت، اندازه گیری وضوح یا روشنی نسبی مایعات است. این

دست آمده، این افزایش در دمای ۱۲۱ درجه به میزان قابل توجهی بیشتر از شرایط تیمار در دمای محیط می باشد و از نظر تئوری در ویسکوزیته بالاتر، ژل بسیار چسبندگی حاصل می شود در چنین حالتی غلظت پیوند هیدروژنی نیز بالاتر است. اندازه گیری ویسکوزیته، همچنین می تواند به بررسی اثر تراکم، نیز کمک نماید بطوری که هرچه میزان تراکم بیشتر فعل و انفعالات هیدروژن ها قوی تر و در نتیجه ویسکوزیته سوسپانسیون کمتر است (Missoum et al., 2012). همان طور که در شکل مشاهده می شود ویسکوزیته MFC تیمار نشده بسیار کمتر از دیگر نمونه های تیمار شده بوده و با توجه به روند افزایشی نمودار می توان چنین برداشت نمود که با افزایش مقدار



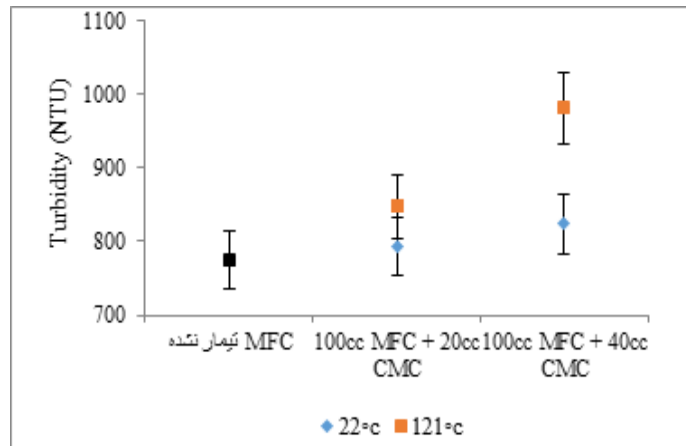
شکل ۴- ویسکوزیته MFC تیمار نشده و MFC-CMC در نسبت افزودن های مختلف و مقایسه شرایط اعمال دمای ۱۲۱°C و دمای محیط
Fig. 4- Viscosity of untreated MFC, MFC-CMC in different additive ratios, and comparison of treatment conditions at 121°C and ambient temperature

میزان کدورت افزایش می یابد. همچنین هرچه کدورت بیشتر باشد، به احتمال زیاد ذرات با اندازه بزرگتر، بیشتر هستند.

حجم ویژه هیدرودینامیکی

در شکل ۶ نمودار سنجح حجم ویژه هیدرودینامیکی را مشاهده می کنید. این نمودار نشان دهنده میزان ته نشینی پودرها پس از گذشت ۲۴ ساعت می باشد. بطور کلی حجم هیدرودینامیکی، جرم مولکولی ماده را نشان می دهد که یک محلول را اشغال می کند. هرچه جرم مولکولی بیشتر باشد، مولکول های حلال پیوند قوی تری با ماده برقرار کرده و میزان جذب افزایش می یابد.

یک ویژگی نوری از آب است و مقدار عبور نور از مایعات را بیان می کند. همان طور که پیش از این نیز بیان شد کاهش کدورت نشان دهنده کاهش سطح ویژه می باشد. همان طور که در شکل ۵ مشاهده می گردد میزان کدورت در نمونه تیمار نشده بسیار کمتر از نمونه های تیمار شده می باشد. همچنین کدورت نمونه های تیمار شده در دمای محیط کمتر از نمونه های تیمار شده در دمای ۱۲۱ درجه می باشد و میزان کدورت با افزایش میزان CMC و اعمال دمای ۱۲۱ درجه افزایش می یابد. بطور کلی اگر همه ذرات سوسپانسیون به اندازه کافی کوچک باشند، نور را پراکنده نمی سازند و کدورت صفر خواهد بود. (Ankerfors, 2012) عنوان کرد که با افزایش غلظت،



شکل ۵- میزان کدورت در MFC تیمار نشده و نمونه های تیمار شده در شرایط دمایی مختلف

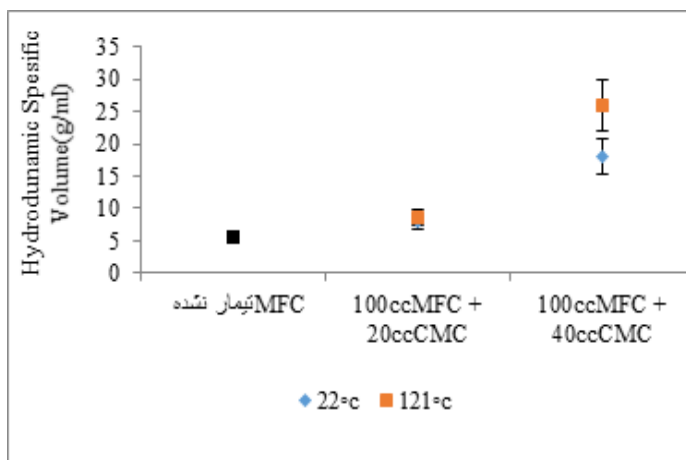
Fig. 5- The amount of turbidity in untreated MFC and treated samples under different temperature conditions

همان طور که در نمودار کاملاً مشخص است، میزان HSV در نمونه تیمار نشده بسیار کمتر از نمونه های تیمار شده می باشد. همچنین با افزایش میزان CMC مقدار HSV نیز افزایش می یابد و این افزایش در دمای ۱۲۱ درجه بسیار بیشتر از شرایط تیمار در دمای ۲۲ درجه می باشد. (Sub- ramanian et al., 2008). مقادیر کمتر HSV نشان می دهد که ذرات متراکم تر هستند و سطح ویژه کمتری دارند.

آزمون پراکندگی دینامیکی نور با تفرق نور پویا (DLS)

آزمون پراکندگی نور دینامیکی برای تخمین اندازه ذرات

همان طور که در نمودار کاملاً مشخص است، میزان HSV در نمونه تیمار نشده بسیار کمتر از نمونه های تیمار شده می باشد. همچنین با افزایش میزان CMC مقدار HSV نیز افزایش می یابد و این افزایش در دمای ۱۲۱ درجه بسیار بیشتر از شرایط تیمار در دمای ۲۲ درجه می باشد. (Sub-



شکل ۶- میزان حجم ویژه هیدرودینامیکی در MFC تیمار نشده و نمونه های تیمار شده در شرایط دمایی مختلف

Fig. 6- Specific hydrodynamic volume in untreated MFC and treated samples under different temperature conditions

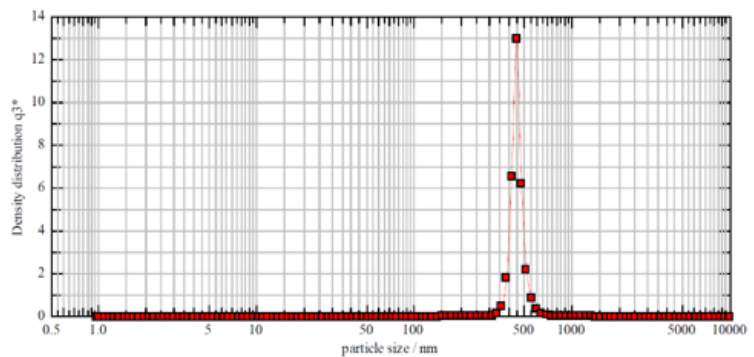
ذره در توزیع اندازه ذرات به دست آمده، مرتبط با پراکنش دانسیته همان ذره است. بر همین اساس، هر مقدار که توزیع اندازه ذرات به اصطلاح لاغرتر یا شارپتر باشد گویای اختلاف اندازه ذرات کمتر است و بر عکس. پارامترهای مختلف مربوط به هر نمونه شامل شاخص پراکندگی^۵، میانگین قطر ذره، سطح ویژه، قطر میانی سطحی و حجمی و همچنین سنجه شکل کروی در مجاور هر یک از نمودارهای آزمون پراکندگی دینامیکی نور یا تفرق نور پویا بیان شده است.

در محیط مایع به کار می رود و از نتایج آن گاهی اوقات می توان به کیفیت پراکنده و توزیع شدن (دیسپرس شدن) ذرات نیز پی برد. چنانچه اندازه گیری مشخصات ذرات در محیط آبی باشد، اصطلاح "اندازه هیدرودینامیکی"^۳ و چنانچه اندازه گیری مشخصات ذرات در محیط غیرآبی باشد واژه "اندازه سولو دینامیک"^۴ بکار گرفته می شود. همانطور که نمودار ۷ نشان می دهد، اندازه پراکنش ذرات بر اساس توزیع دانسیته مشخص شده است که در آن مشارکت و سهم هر

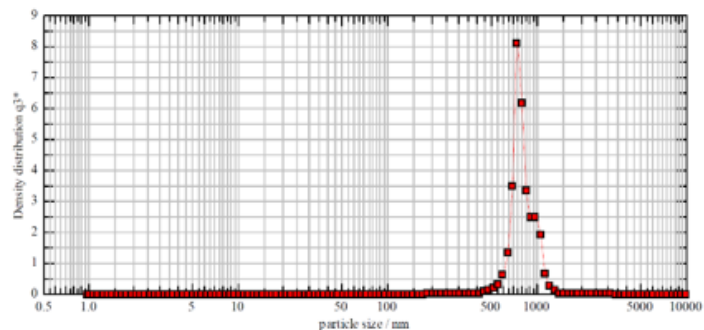
اصلاح شیمیایی سطح الیاف و استفاده از آب مقطر بعنوان بستر پراکنده سازی ذرات اصلاح شده نانوسلولز موجب شد تا میزان نیروهای مختلف شامل تبادلات آب دوستی/آب گریزی، اتصالات هیدروژنی و نیروهای دافعه الکترواستاتیکی منجر به پراکندگی گسترده‌تری از توزیع اندازه ذرات در مقایسه با نانوسلولز

سنجه پراکندگی نشان دهنده درجه همگنی یا ناهمگونی توزیع اندازه یک نمونه است. مقدار صفر سنجه پراکندگی در یک نمونه گویای پراکندگی یکنواخت اندازه ذرات است در حالی که مقادیر نزدیک به ۱ نشان دهنده توزیع گسترده‌ای از اندازه ذرات می باشد. نتایج بررسی این سنجه در پژوهش حاضر نشان داد که

الف) نانوسلولز تیمار نشده:
 سنجه پراکندگی (PDI) = ۰/۳۲
 میانگین قطر ذره $(X_{50}) = 443/58$ نانومتر
 سطح ویژه $(S_V) = 13/51$ مترمربع بر سانتیمترمکعب
 قطر میانه حجمی (VMD) = $448/20$ نانومتر
 قطر میانه سطحی (SMD) = $444/12$ نانومتر
 شاخص شکل کروی $(VMD/SMD) = 1/01$
 a) Untreated nanosellulose:
 Polydispersity Index (PDI)=0/32
 Average Particle Diameter $(X_{50})=443/58$ nm
 Specific Surface $(S_V)=13/51$ m²/cm³
 Volumetric Medium Diameter (VMD)=448/20 nm
 Surface Medium Diameter (SMD)= 444/12 nm
 Spherical shape indicator $(VMD/SMD)=1/01$

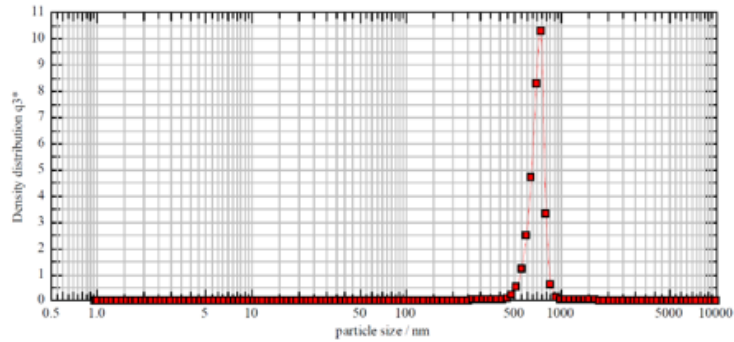


ب) ۱۰۰ CC MFC؛ ۲۰ CC CMC؛ دمای محیط:
 سنجه پراکندگی (PDI) = ۰/۵۶
 میانگین قطر ذره $(X_{50}) = 776/68$ نانومتر
 سطح ویژه $(S_V) = 7/64$ مترمربع بر سانتیمترمکعب
 قطر میانه حجمی (VMD) = $808/11$ نانومتر
 قطر میانه سطحی (SMD) = $785/27$ نانومتر
 شاخص شکل کروی $(VMD/SMD) = 1/03$
 b) 100cc MFC; 20cc CMC;
 ambient temperature:
 Polydispersity Index (PDI)=0/56
 Average Particle Diameter $(X_{50})=776/68$ nm
 Specific Surface $(S_V)=7/64$ m²/cm³
 Volumetric Medium Diameter (VMD)=808/11 nm
 Surface Medium Diameter (SMD)= 785/27 nm
 Spherical shape indicator $(VMD/SMD)=1/03$



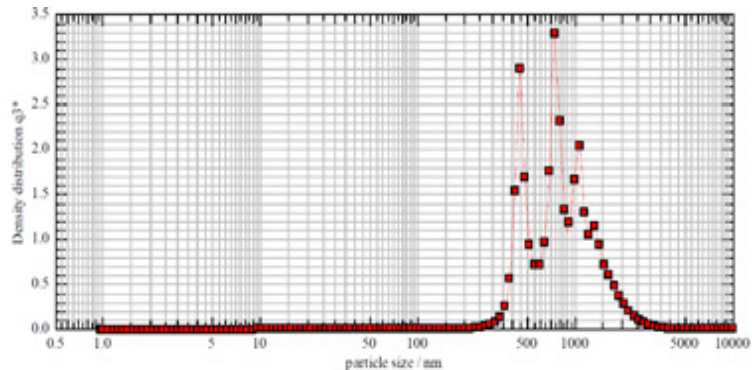
پ) (CC 100 MFC ; CC 20 CMC) اتوکلاو:

سنجه پراکندگی (PDI) = 0/36
 میانگین قطر ذره (X_{50}) = 699/21 نانومتر
 سطح ویژه (S_V) = 8/78 مترمربع برسانتیمترمکعب
 قطر میانه حجمی (VMD) = 691/73 نانومتر
 قطر میانه سطحی (SMD) = 683/46 نانومتر
 شاخص شکل کروی (VMD/SMD) = 1/01
 c) 100cc MFC; 20cc CMC;
 autoclave:
 Polydispersity Index
 (PDI)=0/36
 Average Particle Diameter
 (X_{50})=699/21 nm
 Specific Surface (S_V)=8/78
 m²/cm³
 Medium Volumetric Diameter
 (VMD)=691/73 nm
 Surface Medium Diameter
 (SMD)= 683/46 nm
 Spherical shape
 indicator(VMD/SMD)=1/01



ت) (CC 100 MFC ; CC 40 CMC) دمای محیط:

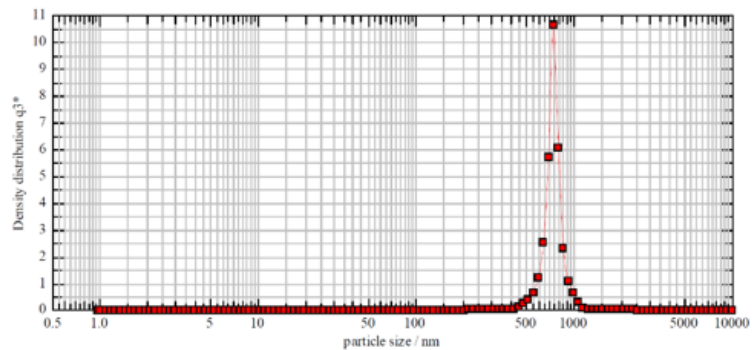
سنجه پراکندگی (PDI) = 1/53
 میانگین قطر ذره (X_{50}) = 766/51 نانومتر
 سطح ویژه (S_V) = 8/48 مترمربع برسانتیمترمکعب
 قطر میانه حجمی (VMD) = 881/23 نانومتر
 قطر میانه سطحی (SMD) = 707/18 نانومتر
 سنجه شکل کروی (VMD/SMD) = 1/25
 d) 100cc MFC; 40cc CMC;
 ambient temperature:
 Polydispersity Index
 (PDI)=1/53
 Average Particle diameter
 (X_{50})=766/51 nm
 Specific Surface (S_V)= 8/48
 m²/cm³
 Volumetric Medium Diameter
 (VMD)=881/23 nm
 Surface Medium Diameter
 (SMD)= 707/18 nm
 Spherical shape
 indicator(VMD/SMD)=1/25



اصلاح شیمیایی و در نتیجه کاهش سنجه های پراکندگی در مقایسه با نمونه های تیمار شده در دمای محیط می شود. همانطور که از ارقام ثبت شده مشخص می باشد، اندازه هیدرودینامیکی همه نمونه های تیمار شده بسیار بالاتر از نانوسلولز تیمار نشده و همچنین محدوده نانومتري است. از

تیمار نشده بشوند. تاثیر تغییرات شیمیایی حاصل از تراکم یون های کربوکسیل در نمونه حاوی 40 میلی لیتر کربوکسی متیل سلولز که در دمای محیط تیمار شده است با بالاترین شاخص پراکندگی 1/53 به خوبی مشهود است. همچنین، نتایج نشان می دهد که تیمار اتوکلاو موجب تثبیت تغییرات

ث (CC ۱۰۰ MFC : CC ۴۰ CMC): اتوکلاو:
 سنجه پراکندگی (PDI) - ۰/۴۵
 میانگین قطر ذره (X₅₀) - ۷۳۴/۳۹ نانومتر
 سطح ویژه (S_v) - ۸/۲۸ مترمربع بر سانتیمتر مکعب
 قطر میانه حجمی (VMD) - ۷۳۷/۰۶ نانومتر
 قطر میانه سطحی (SMD) - ۷۲۴/۴۸ نانومتر
 سنجه شکل کروی (VMD/SMD) - ۱/۰۲
 e) 100cc MFC; 40cc CMC;
 autoclave:
 Polydispersity Index
 (PDI)=0/45
 Average Particle diameter
 (X₅₀)=734/39 nm
 Specific Surface (S_v)=8/28
 m²/cm³
 Medium Volumetric Diameter
 (VMD)=737/06 nm
 Surface Medium Diameter
 (SMD)= 724/48 nm
 Spherical shape indicator
 (VMD/SMD)=1/02



شکل ۷- آزمون پراکندگی دینامیکی نور یا تفرق نور پویا برای نمونه‌های آزمایش

Fig. 7- Dynamic light scattering or Dynamic light diffraction for test samples

این روش ما توانستیم به پودر نانوسلولزی با قابلیت پراکندگی مناسب در آب پس از خشک کردن در آن دست یابیم و نتایج نشان داد با افزودن میزان مناسب CMC به نانوسلولز پراکنش بهبود یافت و قابلیت جذب آب پودرهای تولید شده با توجه به نتایج حاصل افزایش پیدا کرد و نتایج نشان می‌دهد تیمار در دمای 121 °C به مدت ۲۵ دقیقه داخل اتوکلاو کارایی بیشتری نسبت به تیمار در دمای محیط (22°C) دارا می‌باشد. با توجه به آن که نانوسلولز بصورت سوسپانسیون بسیار رقیق تولید می‌شود این امر مشکل‌های بسیاری از جمله در حمل و نقل و ذخیره‌سازی ایجاد می‌کند بنابراین نانوسلولز تولید شده بصورت پودر که تنها با افزودن مقداری CMC به آن تولید گردیده می‌تواند کمک ارزشمندی به صنعت نماید.

پی‌نوشت‌ها

- ¹Hydrodynamic Specific Volume
- ²Dynamic light scattering
- ³Hydrodynamic Size
- ⁴Solvodynamic Size
- ⁵Polydispersity Index (PDI)
- ⁶Agglomeration
- ⁷Aggregation

یک سو، همانطور که گفته شد، بهم چسبیدن و متراکم شدن نانوالیاف سلولزی در حین خشک شدن اجتناب ناپذیر است بطوریکه بدلیل شکل‌گیری پیوندهای غیرقابل بازگشت هیدروژنی را منجر می‌شود و بنابراین ابعاد گزارش شده دور از انتظار نمی‌باشند. از سوی دیگر، لازم به گفتن است که هدف این پژوهش دستیابی به ابعاد کوچکتر نبوده است بلکه بازپراکندگی مورد توجه است که مقایسه نتایج حاصل در نمودارهای مربوط به بازجذب آب، ویسکوزیته، کدورت و حجم ویژه هیدرودینامیکی موید دستیابی به این هدف می‌باشد. همچنین، آزمون پراکندگی نور دینامیکی یکی از بهترین روش‌ها برای برآورد دلمه‌ای ۶ یا توده‌ای شدن ذرات است و از آنجایی که اندازه‌گیری‌های این آزمون در محیطی آبی صورت می‌گیرد، انتظار می‌رود دلمه‌ای شدن رخ داده باشد که منجر به ثبت دامنه ابعادی بزرگتر می‌شود (Sharma and Varma, 2013؛ Novo et al., 2015).

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، قابلیت پراکنش پودر نانوسلولز تیمار شده با CMC در آب پس از خشک شدن بررسی شد. با استفاده از

- Araki, J., Wada, M. and Kuga, S., 2001. Steric stabilization of a cellulose microcrystal suspension by poly(ethylene glycol) grafting. *Langmuir*. 17, 21-27.
- Andresen, M., Johansson, L.S., Tanem, B.S., Stenius, P., 2006. Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. *Cellulose*. 13,665-677.
- Ankerfors, M., 2012. Microfibrillated cellulose: Energy-efficient preparation techniques and key properties (Doctoral dissertation, KTH Royal Institute of Technology).
- Ambjornsson H.A, Schenzel, K. and Germgard, U., 2013. Carboxymethyl cellulose produced at different mercerization conditions and characterized by NIR FT raman spectroscopy in with multivariate analytical methods. *Bio Resources*. 8(2), 1918-1932.
- Brosa, J. and Recz, I., 1995. Carboxymethylcellulose of fibrous character, a survey. *Cellulose Chem. Technol.* 29, 657-663.
- Beck, S., Bouchard, J. and Berry, R., 2012. Dispersibility in water of dried nanocrystalline cellulose biomacromolecules 13,1486-1494.
- Butchosa, N. and Zhou, Q., 2014. Water redispersible cellulose nanofibrils adsorbed with carboxymethyl cellulose. *Cellulose*. 21:4349-4358.
- Eyholzer, CH., Bordeanu, N., Lopez-Suevos, F., Rentsch, D., Zimmermann, T. and Oksman, K., 2010. Preparation and characterization of water-redispersible microfibrillated cellulose in powder form. *Cellulose*. 17,19-30.
- Fall, A. B., Lindström, S. B., Sundman, O., Ödberg, L. and Wågberg, L., 2011. Colloidal stability of aqueous microfibrillated cellulose dispersions. *Langmuir*. 27(18), 11332-11338.
- Gousse C, Chanzy H, Cerrada M.L. and Fleury E., 2004. Surface silylation of cellulose microfibrils: preparation and rheological properties. *Polymer*. 45, 1569-1575.
- Ishimaru Y. and Lindstrom T., 1984. Adsorption of water-soluble, nonionic polymers onto cellulosic fibers. *J Appl Polym Sci*. 29, 1675-1691.
- Jin L, Wei Y, Xu Q, Yao W. and Cheng, Zh., 2014. Cellulose nanofibers prepared from TEMPO-oxidation of kraft pulp and its flocculation effect on kaolin clay. *Applied Polymer*. 40450.
- Kettunen, M., 2013. Cellulose nanofibrils as a functional material. Aalto University publication series Doctoral Dissertations 114.
- Khoshkava V. and Kamal, MR., 2014. Effect of drying conditions on cellulose nanocrystal (CNC) agglomerate porosity and dispersibility in polymer nanocomposites. *Powder Technology*. 261, 288-298.
- Lasseguette, E., 2008. Grafting onto microfibrils of native cellulose. *Cellulose*. 15, 571-580.
- Missoum, K, Bars, J. and Belgacem, M.N., 2012. Water redispersible dried microfibrillated cellulose by adding sodium chloride. *Biomacromolecules*. 13, 4118-4125.
- Missoum, K, Belgacem, M.N. and Bras, J., 2013. Nanofibrillated cellulose surface modification: a review. *Materials*. 6, 1745-1766.
- Mehrabi, M., Sharifpur, M. and Meyer, J.P., 2013. Viscosity of nanofluids based on an artificial intelligence model. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 43, 16-21.
- Mohd Amin MCI, Abadi, A.G. and Katas, H., 2014. Pu-

- rification, characterization and comparative studies of spray-dried bacterial cellulose microparticles. *Carbohydrate Polymers*. 99, 180-189.
- Nguyen, C.T., Desgranges, F., Roy, G., Galanis, N., Mare, T., Boucher, S. and Angue Mintsa, H., 2007. Temperature and particle-size dependent viscosity data for water-based nanofluids – hysteresis phenomenon. *International journal of heat and fluid flow*. 28, 1492-1506.
- Namburu, PK, Kulkarni, DP, Dandekar, A. and Das, DK., 2007. Experimental investigation of viscosity and specific heat of silicon dioxide nanofluids. *Micro and Nano Letters*. 2(3), 67-71.
- Novo, L.P., Bras, J., García, A., Belgacem, N. and Curvelo, A.A., 2015. Subcritical water: a method for green production of cellulose nanocrystals. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 3(11), 2839-2846.
- Perez, D.D, Montanari, S. and Vignon, M.R., 2003. TEMPO-mediated oxidation of cellulose III. *Biomacromolecules*. 4, 1417-1425.
- Pastoriza-Gallego, M.J, Casanova, C., Legido, J.L. and Peneiro, M.M., 2011. Cuo in water nanofluid: Influence of particle size and polydispersity on volumetric behaviour and viscosity. *Fluid phase equilibria*. 300, 188-196.
- Paudel, A, Worku, Z.A, Meeus, J., Guns, S. and Mooter, GVD., 2012. Manufacturing of solid dispersions of poorly water soluble drugs by spray drying: formulation and process considerations. *International journal of pharmaceutical*. 453 (1), 253-284.
- Peng, Y, Gardner, D.J. and Han, Y., 2012. Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method. *Cellulose*. 19, 91-102.
- Peng, Y., Han, Y. and Gardner, D.J., 2012. Spray-drying cellulose nanofibrils: Effect of drying process parameters on particle morphology and size distribution. *Wood Fiber Science*. 44(4), 1-14.
- Peng, Y., Gardner, D.J., Han, Y., Cai, Z. and Tshabalala, M.A., 2013. Influence of drying method on the surface energy of cellulose nanofibrils determined by inverse gas chromatography. *Journal of Colloid and Interface Science*. 405, 58-95.
- Peng, Y., Gardner, D.J., Han, Y., Kiziltas, A., Cai, Z. and Tshabalala, M.A., 2013. Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. *Cellulose*. 20, 2379-2392.
- Ramanen, P., Penttila, P.A., Svedstrom, K. and Maunu SL., 2012. The effect of drying method on the properties and nanoscale structure of cellulose whiskers. *Cellulose*. 19, 901-912.
- Sassi, J.F. and Chanzy, H., 1995. Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose. *Cellulose* 2:111-127.
- Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J.L., Vignon, M. and Isogai, A., 2006. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*. 7, 1687-1691.
- Sharma, P.R. and Varma, A.J., 2013. Functional nanoparticles obtained from cellulose: engineering the shape and size of 6-carboxycellulose. *Chemical Communications*. 49(78), 8818-8820.
- Stenstad, P., Andresen, M., Tanem, B.S. and Stenius, P., 2008. Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose. *Cellulose*. 15, 35-45.
- Subramanian, R., Kononov, A., Kang, T., Paltakari, J. and Paulapuro, H., 2008. Structure and properties of some natural cellulosic fibrils. *Bioresources*. 3(1), 192-203.
- Voronova, M.I., Zakharov, A.G., Kuznetsov, O.Y. and

Surov, O.V., 2012. The effect of drying technique of nanocellulose dispersions on properties of dried materials. *Materials Letters*. 68, 164-167.

Zohuriaan-Mehr, M.J. and Kabiri, K., 2008. Superabsorbent polymer materials: a review. *Iranian Polymer Journal*. 17 (6), 451-477.





An environmentally friendly approach for the production of nanocellulose powder

Aynaz Halakouyi, Omid Ramezani, Hossein Kermanian and Faranak Mohammadkazemi

Amin Gharanjik, Jafar Kambouzia* and Saeed Soufizadeh

Biorefinery Department, New Technologies Engineering Faculty, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

Received: 2016.10.30 Accepted: 2019.05.24

Halakouyi, A., Ramezani, O., Kermanian, H. and Mohammadkazemi, F., 2019. An environmentally friendly approach for the production of nanocellulose powder. *Environmental Sciences*. 17(2), 15-31.

Introduction: Due to the hydrophilic nature of cellulose, nanofibrillated cellulose (NFC) is supplied in low solid content and high viscosity. As a cost saving strategy, increasing the possible highest solid content is preferred, which is hardly feasible owing to the irreversible hydrogen bonding formation during drying. This phenomenon known as Hornification prevents the cellulose nanofibrils to be readily dispersed in water after being dried. This research assessed an environmentally friendly procedure for the production of water-dispersible nanofibrillated cellulose powder based on carboxymethyl cellulose (CMC) absorption.

Material and methods: The absorption of varying amounts of CMC (0, 20 and 40 ml to constant 100 ml NFC) on cellulose nanofibrils in different temperatures of 22 °C (ambient) and 121 °C (autoclave) was investigated using conductometric titration. As the innovative part of the project, hydrodynamic properties of the dispersed NFC suspension including viscosity, turbidity, hydrodynamic specific volume, and water uptake were explored. Besides, the size of powder particles was probed by Dynamic Light Scattering (DLS).

Results and discussion: The results indicated that in the highest addition level of CMC (40 ml) and autoclaving at 121 °C for 25 min, the highest absorption was observed, which yielded maximum results in all hydrodynamic properties compared

*Corresponding Author: *Email Address.* o_ramezani@sbu.ac.ir

to the control and other treated samples. On the contrary, data recorded for DLS signified that Poly Dispersity Index and the hydrodynamic diameter of the treated samples were bigger than untreated NFC, which was ascribed to the aggregation and agglomeration of cellulose particles in aqueous media.

Conclusion:Based on the method presented in this research, NFC powders with suitable dispersibility were obtained after oven-drying. It is concluded that the addition of adequate CMC to NFC results in increased dispersion and waſter absorption capacity. The achievements of this novel method facilitates the production, handling, and ſtorage of NFC in industrial applications.

Keywords:Nanofibrillated cellulose (NFC), Hornification, Dispersibility, Carboxymethyl cellulose (CMC).