

تولید نانوسولوز به عنوان ماده‌ای با ارزش افزوده بالا، از ضایعات درخت نخل

رحمان عباسی¹، محمد هادی آریائی منفرد^{2*}، حسین یوسفی³، پژمان رضایتی چرانی⁴، احمد رضا سرائیان⁵

¹ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

^{2*} استادیار گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

Email: hadiaryaie@gmail.com

³ دانشیار گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

⁴ استادیار گروه مهندسی صنایع سلولزی، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء بهبهان، ایران

⁵ دانشیار بازنشسته گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

چکیده

در حال حاضر به دلیل کمبود منابع چوبی جنگلی و محدودیت‌های زیست محیطی، تلاش برای استفاده از ضایعات کشاورزی به عنوان منابعی ارزان و در دسترس برای تأمین منابع سلولزی و تولید محصولات سلولزی گسترش یافته است. در دور تازه‌ای از تحقیقات محققان از ضایعات کشاورزی مختلف مانند پوست قهوه، پسماند درختچه چای، باقی‌مانده‌های کاه سیر، کاه گندم، کاه سویا، باگاس و .. برای تولید نانوسولوزهای با مورفولوژی و ابعاد متفاوت و با ویژگی‌های خاص استفاده کرده‌اند. در این مطالعه ابتدا سه گونه درخت نخل (روغن، شکر و خرما) معرفی و ضایعات و آناتومی یک درخت نخل شرح داده شده است. سپس تحقیقات انجام شده در زمینه تهیه نانوساختارهای سلولز از ضایعات و قسمت‌های مختلف درخت نخل (مانند خوشه بدون میوه، ساقه برگ، برگچه‌های برگ، فیبر لایه میانی میوه، پوست هسته، تنه و غلاف) با روش‌ها و پیش‌تیمارهای مختلف (اکسیداسیون TEMPO، آبکافت اسیدی، آسیاب، آنزیمی و آمونیوم پرسولفات) مورد بررسی قرار گرفت. روش‌ها و منابع سلولز متفاوت، هنگام به دست آوردن نانوسولوز تأثیر زیادی در ویژگی‌های نانوسولوز تولیدی دارد. ضایعات و قسمت‌های مختلف نخل مانند سایر منابع سلولزی دارای درصد‌های متفاوتی از لیگنین، سلولز، همی سلولز و مواد استخراجی می‌باشد. از نظر آناتومی، مورفولوژی و ترکیبات شیمیایی الیاف، تفاوت معنی‌داری در قسمت‌های مختلف (مانند خوشه بدون میوه و ساقه برگ) یک گونه درخت نخل و قسمت‌های یکسان (مثلاً خوشه بدون میوه) در گونه‌های مختلف آن وجود دارد و در نتیجه ویژگی‌های نانوسولوز تولیدی می‌تواند متأثر از این تفاوت‌ها باشند. روش‌های مختلف کوچک‌سازی ابعاد سلولز از میکرو به نانو تمایز بیشتری (نسبت به منبع سلولز) در خواص نانوسولوزهای تولیدی ایجاد می‌کند. برای مثال، در روش هیدرولیز اسیدی نانوکریستالی‌های با ضریب منظر پایین و درجه کریستالی بالا تولید می‌شود در حالی که در روش مکانیکی نانوفیبریل‌های دارای ساختار شبکه‌ای و ضریب منظر بالا و در روش تمپو فیبریل‌های نخستین سلولزی با ضخامت کمتر از نانوفیبریل-ها و سطح اکسید شده تهیه می‌شوند. وجود این تفاوت‌های متأثر از نوع منبع سلولزی و روش تولید می‌تواند اثر معنی‌داری بر خواص فرآورده نانوسولوزی نهایی داشته باشد.

واژگان کلیدی: ضایعات نخل، نانوسولوز، TEMPO، الیاف.

Production of nanocellulose as a high value-added material from residues of palm tree

Rahman Abbasi¹, Mohammad Hadi Aryaie Monfared*², Hossein Yousefi³, Pejman Rezayati Charani⁴, Ahmad Reza Saraeyan⁵

*Email: hadiaryaie@gmail.com

¹M.Sc. Pulp and Paper, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

²Assistant Professor, Paper Science and Technology Department, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

³Associate Professor, Wood Science and Technology Department, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

⁴Assistant professor, Department of Cellulose Technology Engineering, Natural resources faculty, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Behbahan, Iran, Tel: 06152731662

⁵Emirate Associate Professor, Paper Science and Technology Department, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

Abstract

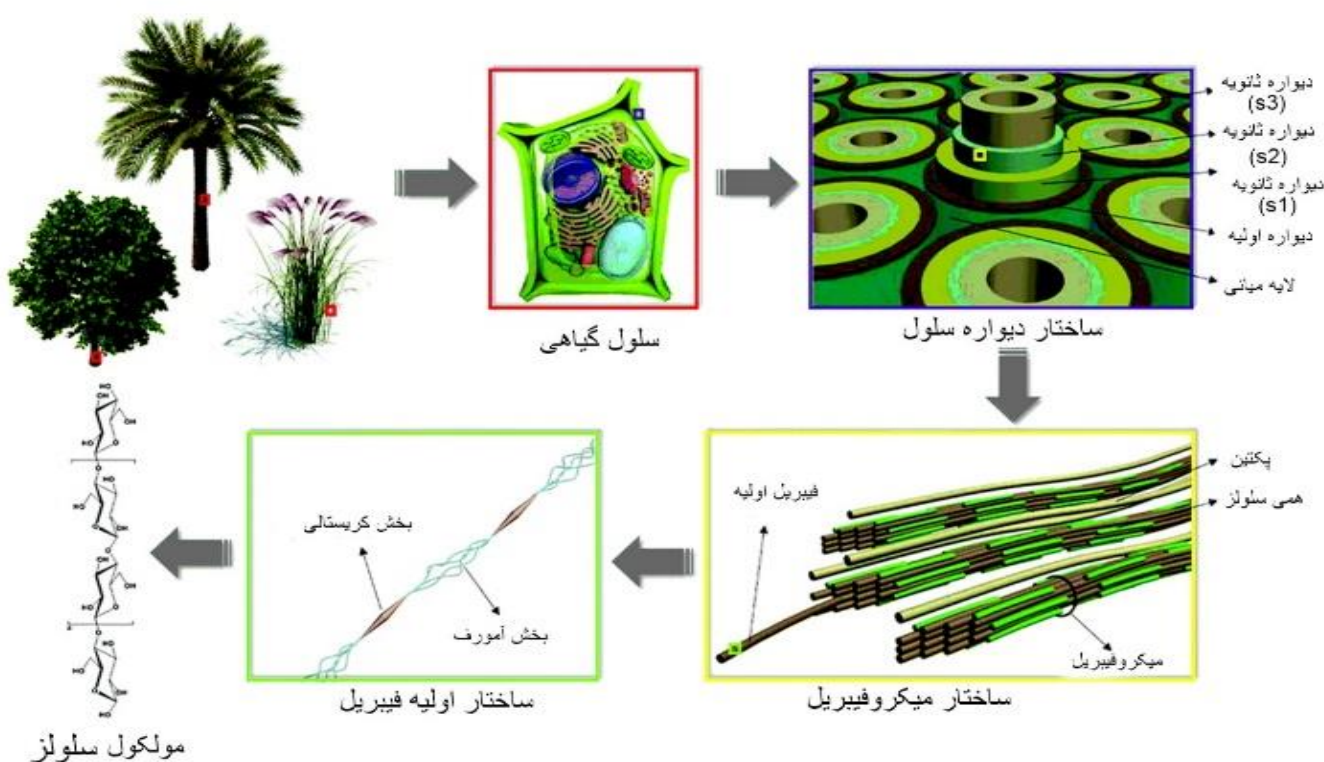
At present, try to use of agricultural waste as a cheap source and available resources for the preparation of cellulose sources and production of cellulose products has spread due to scarcity of forest wood resources and environmental constraints. In the new research, researchers have used various agricultural wastes, such as coffee husk, tea plant waste, garlic straw residues, wheat straw, soybean straw, bagasse, etc. to produce different nanocellulose with different dimension, morphology and properties. In this study, three palm tree species (oil, sugar and date) were introduced and biomass and anatomy of a palm tree were described. Then, researches on cellulose nanostructures from waste and different parts of palm tree (such as empty fruit bunch, rachis, leaflet, kernel shell, mesocarp fiber, trunk, sheath) was investigated by different pretreatment and methods (TEMPO oxidation, acid hydrolysis, grinding, enzymatic and ammonium persulfate). Different methods and cellulose sources have a great influence on the nanocellulose properties when obtaining nanocellulose. The palm tree and its different parts and wastes have different percentages of lignin, cellulose, hemicellulose and extractives like other cellulose sources. In terms of anatomy, morphology, and fibers chemical composition, there are significant differences in the different parts (such as empty fruit bunch, rachis) of a species of palm tree and the identical parts (such as empty fruit bunch) in different species., therefore the nanocellulose properties can be significantly affected by such differences. Compared to cellulose source, different downsizing methods of cellulose from micro to nanoscale have greater effect on nanocellulose properties. For example, acid hydrolysis gives cellulose nanocrystals with low aspect ratio and high crystallinity. Mechanical-based downsizing produces cellulose nanofibrils with network structure and high aspect ratio and TEMPO-mediated oxidation results in cellulose elementary fibrils with lower diameter (compared to nanofibrils) and oxidized surfaces. These differences originated from different types of cellulose sources or the downsizing methods can have significant effect on the properties of the final products of nanocellulose.

Keywords: Palm Waste, Nanocellulose, TEMPO, Fibers.

مقدمه

ساختار ترتیبی سلولز از منبع اولیه مثل درختان و گیاهان غیرچوبی تا مولکول سلولز نشان داده شده است. امروزه برای کاهش قیمت مواد اولیه، جلوگیری از اثرهای زیست‌محیطی منفی، کاهش بهره‌برداری از منابع چوبی جنگلی و کاهش واردات کشورهای دارای کمبود چوب، استفاده از منابع غیرچوبی برای تأمین منبع سلولز در حال گسترش است. همچنین تقاضای صنایع دوست‌دار محیط زیست برای تولید مواد با هزینه کم و دوست‌دار محیط‌زیست از پسماندهای زیستی، بیش‌تر شده است [4,3].

سلولز یک بسیار طبیعی نیمه بلوری، تجدیدشونده، شفاف، کم‌تراکم و حاوی نواحی بلوری و آمورف¹ است [1]. همچنین سلولز یک هوموپلی‌ساکارید خطی است که از واحدهای گلوکوزیل پیوندی (4 → 1) بتا تشکیل شده است که هر کدام یک هیدروکسی اولیه (C6-OH) و دو گروه هیدروکسی ثانویه (C2-OH) و (C3-OH) دارند. این گروه‌های هیدروکسی، آب-دوستی مواد سلولزی را افزایش می‌دهند [2]. در شکل 1



شکل 1- طرح شماتیک ساختار ترتیبی سلولز از منبع اولیه تا مولکول سلولز [5].

[7]. نانوسلولز یک نانوماده طبیعی با محدوده قطر نانومتر و طول چند میکرومتر است که می‌توان آن را از دیواره سلولی گیاه استخراج کرد. این نانوماده دارای خواص ویژه، مانند سفتی، سطح ویژه بالا، زیست‌تخریب‌پذیری، چگالی کم

الیاف لیگنوسلولزی² یکی از بزرگ‌ترین منابع تجدیدپذیر برای تولید نانوسلولز² است [6]. هر ماده سلولزی مانند محصولات زراعی، بقایای محصولات و پسماندهای زراعی می‌تواند به‌عنوان یک منبع برای تولید نانوسلولز مورد توجه قرار گیرد [

³ Nanocellulose

¹ Amorf

² Lignocellulose Fiber

آبکافت اسیدسولفوریک برای تولید نانوبلور سلولز [14]، از باگاس با پیش‌تیمار آنزیمی و روش همگن‌ساز فشار بالا برای تولید نانوالیاف سلولز [15] استفاده شده است.

در کشور ما سالانه مقدار زیادی پسماند نخل خرما تولید می‌شود که بدون استفاده بهینه سوزانده و دفع می‌شود که منجر به آلودگی‌های زیست محیطی می‌شود. استفاده از این پسماند کشاورزی ارزان و در دسترس در ساخت محصولات سلولزی و نانوسلولز، می‌تواند باعث ایجاد ارزش افزوده برای نخل و کاهش استفاده از چوب‌های جنگلی و نیز مزایای اقتصادی فراوان گردد. کشورهایی مانند مالزی سرمایه‌گذاری‌های زیادی در زمینه‌های ضایعات لیگنوسلولزی بر پایه نخل انجام داده‌اند اما در کشور ما تحقیقات چندانی صورت نگرفته است. در این تحقیق به معرفی چند گونه نخل، قسمت‌ها و پسماندهای مختلف آن و تولید نانوسلولز با روش‌های مختلف از آن‌ها می‌پردازیم.

پسماند و قسمت‌های مختلف نخل

در دنیا گونه‌های نخل زیادی وجود دارد. در مراحل مختلف کاشت و برداشت میوه نخل، پسماندهایی شامل ساقه برگ، برگچه برگ و خوشه بدون میوه (EFB)^۵ و... تولید می‌شود که می‌تواند به‌عنوان منابع لیگنوسلولزی مورد استفاده قرار بگیرد [16]. همچنین در یک کارخانه آسیاب نخل روغن (تهیه روغن از خوشه‌های تازه نخل روغن^۶) پسماندهایی مانند خوشه بدون میوه، لایه میانی میوه (PMF)^۷، پوست هسته (PKS)^۸ تولید می‌شود [17]. یک هکتار از مزارع نخل روغنی سالانه حدود 55 تن ماده خشک را به‌صورت ضایعات فیبری تولید می‌کند [18]. ترکیبات الیاف طبیعی موجود در بخش‌های مختلف نخل دارای درصد سلولز بیشتری نسبت به لیگنین است [19]. هرس سالانه درخت نخل خرما^۹ شامل برش حدود 10 تا 30 برگ جدید است که منجر به تولید

(حدود 1/6 گرم بر مترمکعب) و ویژگی‌های مقاومتی عالی است که به‌وسیله‌ی تجزیه الیاف سلولز و جداسازی مناطق بلوری تشکیل می‌شود [8]. نانوسلولز را می‌توان در سه نوع اصلی طبقه‌بندی کرد: سلولز نانوبلور (CNC)^۱، نانوالیاف سلولز (CNF)^۲ و نانوسلولز باکتریایی (BNC)^۳. اگرچه ترکیب شیمیایی این سه نوع نانوسلولز مشابه است اما مورفولوژی، اندازه ذرات، درجه بلوری و برخی خواص آن‌ها به دلیل منشأ و روش استخراج متفاوت، باهم فرق می‌کند [7].

روش‌های مکانیکی و شیمیایی متفاوتی برای تهیه نانوالیاف سلولز وجود دارد اما مصرف زیاد انرژی در هنگام جداسازی فیبرها از یک‌دیگر مهم‌ترین مشکلی است که باید برطرف شود. روش‌های شیمیایی مانند آبکافت اسیدی، پیش‌تیمار اسید-قلیا و پیش‌تیمار اکسیداسیون قبل از فرآیندهای مکانیکی می‌توانند باعث کاهش مصرف انرژی شود [6]. پیش‌تیمار گامی مهم برای حذف اجزای غیرسلولزی از سلولز و افزایش بهره‌وری فرآیند تولید نانوسلولز است [2]. برای تهیه نانوساختارهای سلولز از روش‌های مختلفی از قبیل سوپراسیاب دیسکی، آبکافت اسیدی، همگن‌سازی، آبکافت آنزیمی، اکسیداسیون TEMPO^۴ و جداسازی با کمک حلال استفاده می‌شود. روش‌های مکانیکی مانند همگن‌سازی و آسیاب کردن دیسکی، نانوالیاف سلولز تولید می‌کند [9].

در تحقیقات مختلف از ضایعات لیگنوسلولزی مختلف حاصل از پسماند کشاورزی، به‌عنوان مواد اولیه برای تولید نانوسلولز استفاده شده است برای مثال از پوست قهوه با روش آبکافت اسیدی برای تولید میکروبلور و نانوبلور [10]، از پسماند چایی با روش آبکافت اسید هیدروکلریک برای تولید میکروبلور سلولز [11]، باقی‌مانده‌های کاه سیر با روش آبکافت اسیدسولفوریک برای تولید نانوبلور سلولز [12]، از کاه گندم با روش اکسیداسیون TEMPO برای تولید نانوالیاف لیگنوسلولز [13]، از کاه سویا با روش آبکافت آنزیمی و همگن‌سازی مکانیکی برای تولید نانوالیاف سلولز و با روش

⁶ Oil Palm

⁷ Palm Mesocarp Fiber

⁸ Palm Kernel SHell

⁹ Date Palm

¹ Cellulose Nanocrystal

² Cellulose Nanofiber

³ Bacterial Nanocellulose

⁴ 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-Oxyl

⁵ Empty Fruit Bunch

2012 تقریباً 83 میلیون تن ضایعات خشک نخل روغن (مانند تنه³، برگ⁴ و خوشه بدون میوه) را تولید کرده است و پیش‌بینی می‌شود تا سال 2020 با افزایش تقاضای جهانی برای روغن نخل، تولید سالانه به 85 تا 110 میلیون تن افزایش یابد [22]. در شکل 2، سه نمونه از پسماند تولیدی در کارخانه آسیاب نخل روغن (تهیه روغن از خوشه‌های تازه نخل روغن) نشان داده شده است. خوشه بدون میوه در ماشین خرمن‌کوب، جایی که میوه‌ها از خوشه میوه خارج می‌شوند تولید می‌شود. فیبر لایه میانی میوه در جداکننده میوه-فیبر تولید می‌شود و پوست هسته نیز از جداکننده پوسته-هسته تولید می‌شود [17]. در شکل 3 برخی از ضایعات نخل روغن شامل خوشه، تنه و برگ به‌عنوان منابع الیاف نشان داده شده است.



شکل 2- خوشه بدون میوه، فیبر لایه میانی میوه، پوست هسته

شکل 3- خوشه بدون میوه، فیبر لایه میانی (گوشته) میوه، پوست هسته [17].

میلیون‌ها تن پسماند زیستی (35 کیلوگرم پسماند در هر درخت) می‌شود که بدون استفاده باقی می‌ماند. علی‌رغم کاربردهای سنتی از این پسماندهای زیستی، بخش زیادی از این پسماندها سوزانده شده و یا در طبیعت رها می‌شود [20].

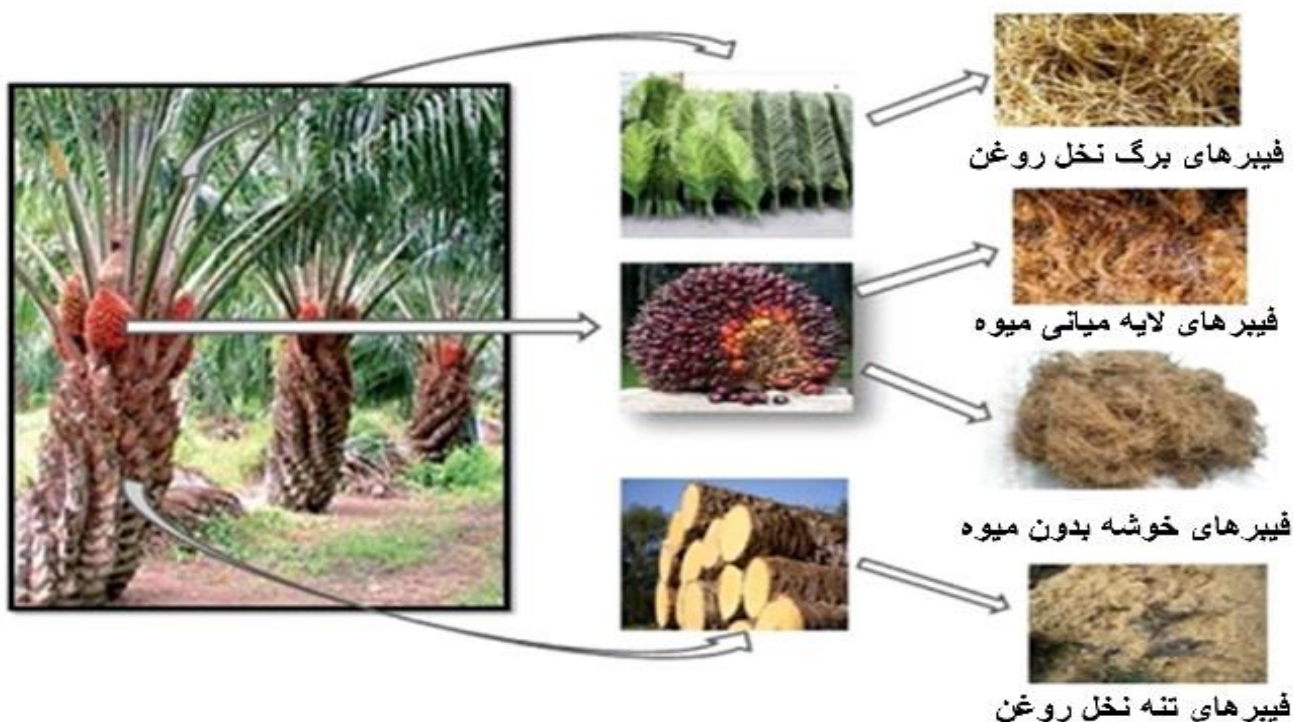
انواع نخل

گونه‌های نخل زیادی در دنیا وجود دارد، اما در تحقیقات انجام شده برای تهیه نانوسلولز، چند گونه نخل بیش‌تر کاربرد داشته است مانند نخل شکر¹، نخل روغن و نخل خرما:

نخل شکر: نخل شکر با نام دیگر آرنگاپیناتا (*Arenga pinnata*) یک درخت محبوب چندمنظوره است که به‌طور عمده در مناطق گرمسیری یافت می‌شود. این درخت متعلق به خانواده *palmae* است که 181 جنس و 2600 گونه شناخته شده دارد. میوه آن شیرین و خوراکی است و از فیبرهای آن برای بافتن کلاه و تشک، ساخت طناب و جارو، راه‌سازی، استفاده در سقف و پناهگاه برای پرورش ماهی استفاده می‌شود. از مغز تنه‌ی آن برای تولید آرد ساگو² و از ریشه‌ی آن به‌عنوان دمنوش برای درمان سنگ کلیه، برای دفع حشرات، ساخت تخته و آلات موسیقی استفاده می‌شود [21]. نخل روغن: نخل روغن (*Elaeis guineensis*) بیش‌ترین تولیدکننده روغن خوراکی جهان است. این درخت در 43 کشور در 11 میلیون هکتار کشت می‌شود. یک هکتار از مزارع نخل روغن سالانه حدود 55 تن ماده خشک را به‌صورت ضایعات فیبری تولید می‌کند [18]. مالزی به‌عنوان یک تولیدکننده و صادرکننده بزرگ روغن نخل، تنها در سال

³ Trunk
⁴ Leave

¹ Sugar Palm
² Sago Flour



شکل 3- ضایعات نخل روغن که منابع الیاف است [23].

سانتی متری است [3,8]. هر درخت به طور میانگین بین 18 تا 50 کیلوگرم خرما تولید می کند [16]. مردم از قسمت های مختلف این درخت برای کاربردهای مختلف (مانند طناب، زنبیل و سبد)، در زندگی روزمره استفاده می کنند [25].

- آناتومی نخل

آناتومی انواع نخل (مانند نخل خرما) شامل قسمت های مختلفی مانند تنه، پایه برگ¹، میان برگ²، برگ، برگچه³، غلاف⁴، ساقه های میوه⁵، هسته خرما⁶، خوشه بدون میوه و غیره است. این قسمت های مختلف نخل، دارای درصدهای متفاوتی از همی سلولز، سلولز، لیگنین و مواد استخراجی است و معمولاً درصد مواد استخراجی آن ها نسبت به سایر منابع چوبی بیش تر است [26]. در ادامه بعضی از قسمت های

- نخل خرما

درخت نخل خرما (*Phoenix dactylifera*) یک درخت گرمسیری و نیمه گرمسیری گسترش یافته در خاورمیانه است. مصر یکی از کشورهایی است که به عنوان بیشترین تولیدکننده میوه نخل خرما در جهان شناخته شده است [24,8]. نخل خرما به طور معمول در خاورمیانه، آفریقای شمالی، جزایر قناری، پاکستان، هند و ایالات متحده (کالیفرنیا) یافت می شود. در جهان بیش از 100 میلیون نخل خرما وجود دارد و هر نخل می تواند بیش از 100 سال رشد کند [25]. این درخت 4 تا 5 سال بعد از کاشت میوه می دهد، خوشه های میوه آن حدود 15 تا 20 کیلوگرم وزن دارند و شامل 1000 تا 4000 میوه بیضی شکل 3 تا 5

⁴ Coir

⁵ Fruit Stem

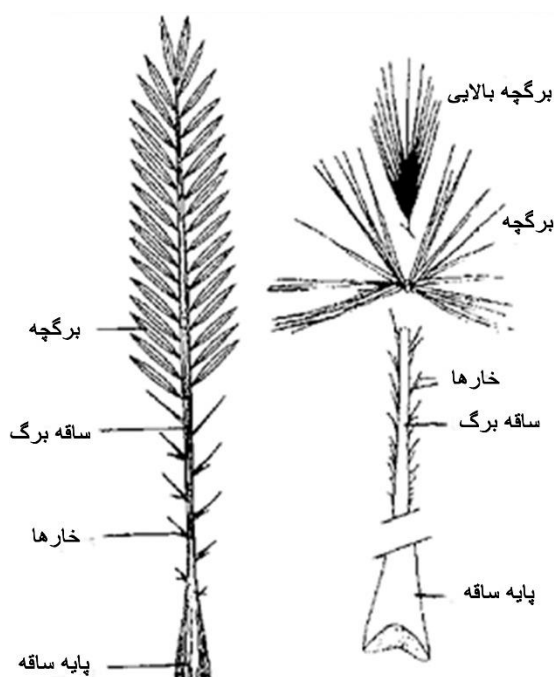
⁶ Date Stone

¹ Frond Base

² Frond Midrib

³ Leaflets

ساقه برگ: میان برگ⁶ یا ساقه برگ⁷ به شکل مثلثی است و در سطح مقطع دارای دو زاویه جانبی و یک زاویه پشتی است. بعضی از قسمت‌های ساقه برگ دارای خار است. در نوک ساقه برگ ممکن یک برگچه یا دو برگچه به شکل V باشد. غلاف⁸: پایه یک برگ را غلاف احاطه کرده است. این غلاف از بافت متصل‌کننده سفید تشکیل شده و با دسته‌های آوندی منشعب شده است [27].



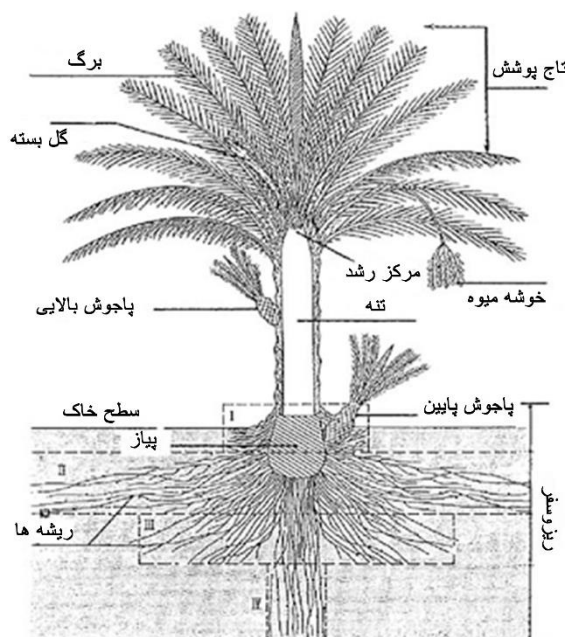
شکل 5- تصویر شماتیک از برگ دو گونه متفاوت نخل [27].

در این مطالعه چهار روش تولید نانوسلولز و سپس مرور منابع این روش‌ها روی پسماند و قسمت‌های مختلف نخل توضیح داده می‌شود.

1- پیش تیمار TEMPO برای فرآیند مکانیکی

روش اکسیداسیون کاتالیزوری با استفاده از رادیکال 2،2،6،6-تترامتیل‌پپریدین-1-اکسید در شرایط آبی

تشکیل‌دهنده درخت نخل توضیح داده شده است. تنه نخل: تنه نخل خرما، ساقه¹ یا پایه² نامیده می‌شود. مطابق با شکل 4 تنه به صورت محوری عمودی، استوانه‌ای و ستونی است که قطر آن در تمام طول آن یکسان است. این قسمت از نخل لیگنینی شده³، بدون هیچ‌گونه انشعاب و دارای رنگ قهوه‌ای است. زمانی که تاج پوشش برگ به طور کامل توسعه پیدا کند قطر تنه دیگر افزایش نمی‌یابد. متوسط محیط تنه حدود 1 تا 1.10 متر است.



شکل 4- تصویر شماتیک از یک گونه نخل (مقالات تولید و حفاظت از گیاهان (FAO) [27].

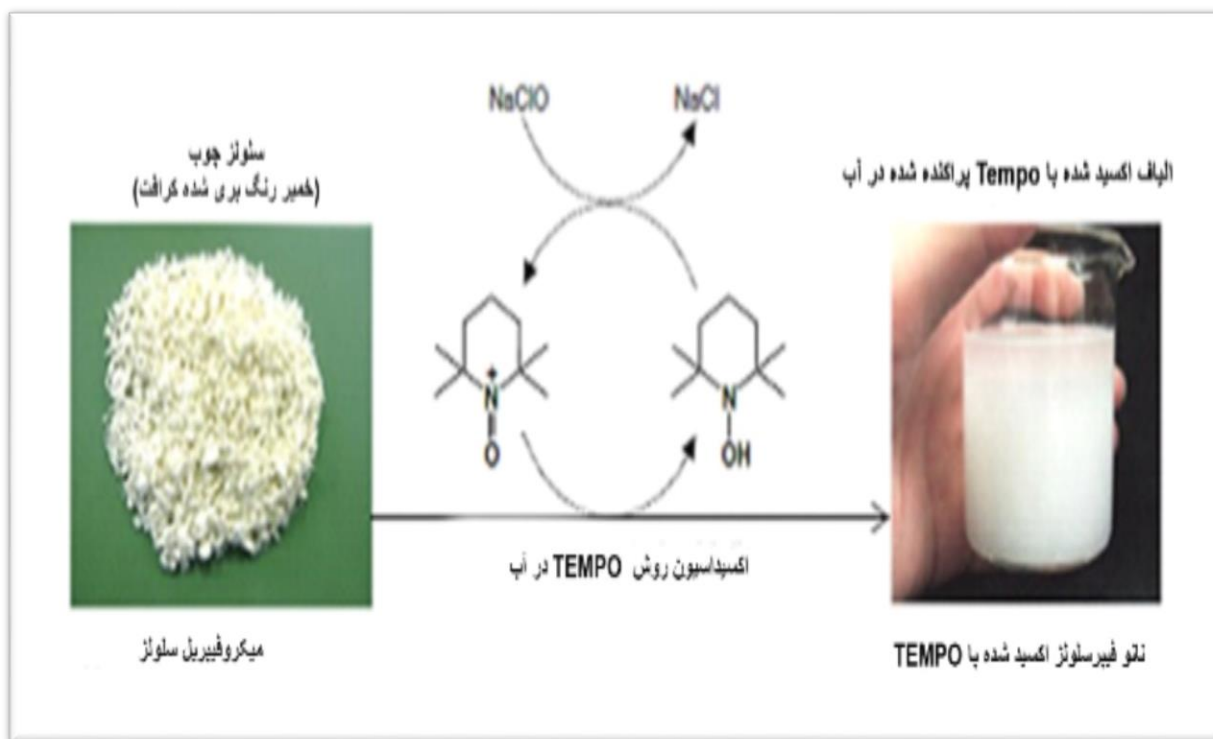
برگ نخل: برگ‌های یک نخل خرما بسته به نوع، سن و شرایط محیطی 3 تا 6 متر طول (متوسط 4 متر) و طول عمر معمول 3 تا 7 سال دارد. بزرگ‌ترین عرض میانی برگ 0/5 متر است اما در قسمت‌های دیگر برگ فقط نیمی از این اندازه را دارد و به سرعت از پایه به سمت بالا باریک می‌شود. مطابق با شکل 4 یک برگ کامل از برگچه، ساقه، پایه ساقه⁴ و خارها⁵ تشکیل شده است.

⁵ Spines
⁶ Midrib
⁷ Petiole
⁸ Sheath

¹ Stem
² Stipe
³ Lignified
⁴ Frond Midrib

ملائیم، روشی مستقیم و کارآمد برای اکسیداسیون گزینش- پذیر هیدروکسیل در سطح الیاف سلولزی و تبدیل آن‌ها به کربوکسیلات سدیم است [2]. گروه‌های کربوکسیل با ایجاد بارهای منفی در دیواره سلولی بین فیبریل‌های نخستین نیروهای دفع‌کننده ایجاد می‌کنند که موجب باز شدن پیوستگی‌های جانبی فیبریل‌های نخستین توسط پیوند هیدروژنی می‌شوند. در نتیجه تیمار اکسیداسیون باعث آبدار شدن¹ و تورم الیاف می‌شود [28]. در واقع TEMPO یک رادیکال نیتروکسیل پایدار و محلول در آب است که ساختار شیمیایی آن به ترتیب به ساختارهای هیدروکسیل آمین و کاتیون N-Oxoammonium تغییر می‌کند. نیتروکسیل پایدار و محلول در آب است که ساختار شیمیایی آن به ترتیب به ساختارهای هیدروکسیل آمین و کاتیون

ملائیم، روشی مستقیم و کارآمد برای اکسیداسیون گزینش- پذیر هیدروکسیل در سطح الیاف سلولزی و تبدیل آن‌ها به کربوکسیلات سدیم است [2]. گروه‌های کربوکسیل با ایجاد بارهای منفی در دیواره سلولی بین فیبریل‌های نخستین نیروهای دفع‌کننده ایجاد می‌کنند که موجب باز شدن پیوستگی‌های جانبی فیبریل‌های نخستین توسط پیوند هیدروژنی می‌شوند. در نتیجه تیمار اکسیداسیون باعث آبدار شدن¹ و تورم الیاف می‌شود [28]. در واقع TEMPO یک رادیکال نیتروکسیل پایدار و محلول در آب است که ساختار شیمیایی آن به ترتیب به ساختارهای هیدروکسیل آمین و کاتیون N-Oxoammonium تغییر می‌کند. نیتروکسیل پایدار و محلول در آب است که ساختار شیمیایی آن به ترتیب به ساختارهای هیدروکسیل آمین و کاتیون



شکل 6- تهیه نانوالیاف اکسید شده با روش TEMPO از سلولز چوب (خمیر رنگبری شده کرافت) [29].

¹ Hydration

مطابق با داده‌های شیمیایی و مورفولوژی سطح، امکان ارائه و طرح یک مدل سینتیکی اکسیداسیون ناهمگن به وجود آمد [2].

روهایزو و وانرویسیلی (2016) نانوبلورسلولز بسیار پایدار و با قابلیت پراکندگی بالا را از میکروبلور سلولز خوشه بدون میوه نخل روغن و با بازده 93 درصد از طریق اکسیداسیون TEMPO به کمک سونو (حمام آب اولتراسونیک) و فرآیند فراصوت ثانویه³³ با موفقیت جدا کردند. میکروبلور سلولز از طریق خمیرسازی با روش سودا-آنتراکینون و رنگبری TCF³⁴ با توالی اکسیژن، اوزون و پراکسید (OZP) (کاپای خمیر رنگبری شده 1/4) و سپس با آبکافت اسیدی با HCl 2/5 مولار و آسیاب کردن در یک آسیاب توپی از میکروبلور خوشه بدون میوه نخل روغن به دست آمد، سوسپانسیون میکروبلور با روش اکسیداسیون TEMPO به کمک سونو و سپس تیمار مکانیکی با دستگاه‌های سانتریفیوژ با استفاده از یک میله‌ی اولتراسونیک به دست آمد. تیمار کردن با کمک سونو اثر قابل توجهی در افزایش 100 درصدی در ظرفیت کربوکسیلات و افزایش 39 درصدی در بازده درمقایسه با فرآیند بدون کمک سونو داشت. ریخت‌شناسی نانوبلور به شکل بلور میله‌ای با طول متوسط و عرض 122 و 6 نانومتر بود [22].

2- آبکافت اسیدی

نانوبلور سلولز، نانومواد سلولزی سوزن‌مانند با عرض 5 تا 10 نانومتر و طول 100 تا 500 نانومتر است که از سلولز خام و با شرایط آبکافت اسید کنترل شده سنتز می‌شود [1]. یکی از معمول‌ترین فرآیندهای مورد استفاده در تولید نانوبلور سلولز آبکافت اسیدسولفوریک است [35]. تیمار با روش آبکافت اسیدی به شست‌وشوی مواد معدنی ریز و ناشسته باقی‌مانده، آبکافت مناطق بی‌شکل سلولز و تسهیل تولید نانوالیاف، کمک می‌کند [36]. جداسازی مناطق بی‌شکل از میکروالیاف سلولز به جداسازی نانوبلورهای سلولز با درجه

اصلاح سطح با پیش‌تیمار اکسیداسیون TEMPO باعث کاهش مصرف انرژی در فرآیند تبدیل مکانیکی می‌شود و نانوالیاف‌های سلولز تولید شده را برای تولید صنعتی مناسب می‌کند و همچنین به کمک تیمار مکانیکی همگن، می‌تواند نانوالیاف سلولزی یکنواخت تولید کند [6]. از پسماند کشاورزی متنوعی برای تولید نانوسلولز از روش TEMPO استفاده شده است، مانند استخراج نانوسلولز به روش TEMPO از ساقه‌ی پنبه [31]، الیاف کلش برنج و ابری شده با بخار [32]، غلاف ذرت و پوسته جو [33].

درمورد نخل، بنه‌مو و همکاران (2014) اندازه و ویژگی‌های ویسکوالاستیک نانوالیاف سلولز به دست آمده از ساقه برگ درخت نخل خرما را با تغییر زمان اکسیداسیون بررسی کردند. آن‌ها یافتند که درصد کربوکسیلات با زمان واکنش افزایش می‌یابد و مقدار بازده بالا نشان داد که تقریباً تمام سلولز سفید شده پس از 15 دوره بدون در نظر گرفتن زمان اکسیداسیون تجزیه می‌شود. همچنین نتایج نشان داد که برای تجزیه نیازی به اکسیداسیون کامل سطح نیست و واکنش به صورت یکنواخت در تمام فیبر رخ داده است. افزایش زمان اکسیداسیون، روش استخراج را تسهیل می‌کند، اما تخریب سلولز باعث کاهش نسبت ابعاد نانوالیاف سلولز می‌شود. آن‌ها یافتند تعداد عبور از طریق هموزنی‌اسیون تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر درجه بلورینگی نانوالیاف سلولز دارد. استخراج نانوالیاف سلولز از ساقه برگ درخت نخل خرما نسبت به سایر گیاهان مورد مطالعه در مقالات نسبتاً آسان است [34].

در تحقیق دیگری صبیای و همکاران (2011) اکسیداسیون بالا را تحت شرایط ویژه با کمک TEMPO از فیبرهای برگ درخت نخل خرما که هنوز حاوی اجزای اولیه لیگنین و همی‌سلولز بودند انجام دادند. الیاف کربوکسیلی به دست آمده هنوز حاوی مقادیر زیادی از لیگنین و همی‌سلولز (به ترتیب 12 و 34 درصد وزنی) بود. کربوکسیل‌دار شدن سطح الیاف لیگنوسلولزی نخل خرما (DPLF)³² تأیید شد و

³⁴ Totally Chlorine Free

³² Date Palm Lignocellulosic Fibers

³³ Subsequent Sonication

مطابق با شکل 7 هیندی (2017) نانوبلورهای سولفات سلولز را از الیاف خیسانده شده برگچه برگ نخل خرما با کمک آبکافت اسیدسولفوریک به دست آورد. ابتدا برگچه‌ها از برگ درخت‌های 20 ساله جداسازی و به قطعات 2 سانتی-متری برش داده شد. سپس 50 گرم از نمونه‌ها با روش فرانکلین (نمونه‌ها در محلول شامل 35 درصد پراکسید هیدروژن و اسیداستیک به نسبت 1 به 1 در آون با دمای 60 درجه به مدت 48 ساعت یا تا زمانی که نمونه‌ها ظاهر سفید پیدا کنند نگهداری شد) تجزیه³⁸ شد. الیاف تجزیه شده، شست‌وشو و هوا خشک گردید سپس با 64 درصد وزنی اسیدسولفوریک، در دمای 70 درجه و به مدت 30 دقیقه همراه با همزدن، آبکافت شد تا نانوبلورهای سلولز جفت شده با گروه‌های سولفات، تشکیل شود. پس از آبکافت، فرآیند تیمار فراصوت و سانتریفیوژ برای جداسازی نانوبلورها انجام شد. نانوبلور به دست آمده درجه بلورگی بالا (85.5) و اندازه متوسط 2/7 نانومتر دارد. نتایج FTIR³⁹ خلوص بالای آن‌ها را مطابق سلولز 1 نشان داد. در نتیجه برگچه‌های برگ ماده جدید مناسبی برای تولید نانوبلور سلولز سولفات هستند [37].

بلورگی بالا کمک می‌کند [37]. معمولاً نانوبلور سلولز با استفاده از آبکافت اسیدی قوی استخراج می‌شود [38]. تحقیقاتی زیادی در مورد تولید نانوبلور سلولز با روش‌های آبکافت اسیدی مختلف و منابع سلولزی متفاوت انجام گرفته است، مانند استخراج نانوبلور سلولز از فیبر لایه کنگره‌ای کارتن کهنه با استفاده از اسیدفسفریک و آبکافت آنزیمی [35] از تفاله نیشکر با تیمار قلیایی، رنگبری و سپس تهیه میکروبلور سلولز با آبکافت رقیق و در نهایت آبکافت میکروبلور سلولز با اسیدسولفوریک و هیدروکلریک اسید غلیظ [39]، از میکروبلور سلولز با استفاده از آبکافت اسیدسولفوریک به کمک مایکروویو³⁵ [40]، از فیبر نارگیل³⁶ با رنگبری و آبکافت اسیدسولفوریک 50 درصد [41]. تحقیقاتی در مورد تولید نانوبلور سلولز از پسماند نخل با روش آبکافت اسیدی وجود دارد. آذرینا و همکاران (2017) نانوبلور سلولز خمیر خوشه بدون میوه نخل روغن را به روش آبکافت اسید با کمک فراصوت به دست آوردند. خمیر خوشه بدون میوه با برش‌های 3 سانتی‌متری از مواد اولیه، انجام پیش‌آبکافت و فرآیند سودا بر روی نمونه، آماده شد، سپس خمیر با هیدروکسید سدیم 4 درصد پیش‌تیمار شد. در نهایت خمیر با محلول اسیدسولفوریک 64 درصد در حمام فراصوت و 2 ساعت تیمار فراصوت³⁷، آبکافت شد. نتایج نشان داد مواد اولیه خوشه بدون میوه حاوی 59/14 درصد سلولز است و می‌تواند به عنوان یکی از مواد تولیدی بالقوه برای تولید نانوبلور سلولز باشد. فرآیند خمیرسازی شامل پیش‌آبکافت و خمیرسازی سودا سبب افزایش درصد سلولز بالا حدود 87/7 درصد شده است. نانوبلور به دست آمده کروی شکل است. همچنین نتایج نشان داد درجه بلورگی نانوبلور سلولز بیش‌تر از الیاف خوشه بدون میوه اولیه و خمیر خوشه بدون میوه است. نانوبلور به دست آمده به صورت قابل توجهی پایداری حرارتی بالایی نسبت به الیاف خوشه بدون میوه اولیه و خمیر خوشه بدون میوه نشان داد [38].

³⁸ Digest

³⁹ Fourier Transform Infrared Spectrometer

³⁵ Microwave

³⁶ Coir Fibre

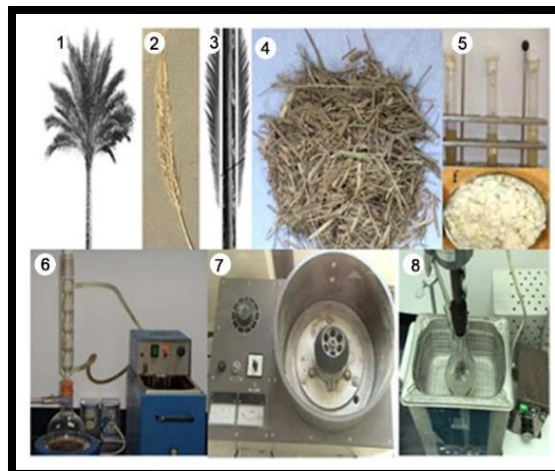
³⁷ Sonication

شد و سپس تیمار قلیایی با سدیم‌هیدروکسید 2 درصد در دمای 80 درجه و به مدت 1 ساعت انجام گرفت، رنگبری با NaClO_2 در pH 4/8 و دمای 70 درجه به مدت 1 ساعت انجام شد و در نهایت نانوبلور با آبکافت اسیدسولفوریک 65 درصد به مدت 45 دقیقه به دست آمد [43].

چنگ و همکاران (2017) از الیاف لایه میانی میوه درخت نخل روغن، نانوبلور سلولز تولید کردند. ابتدا الیاف لایه میانی میوه نخل روغن (OPMF)⁴⁵ با هیدروکسید سدیم 4 درصد در دمای 80 درجه به مدت 3 ساعت تیمار قلیایی شد. سپس سه بار با مقادیر مساوی از بافر استات (محلول 2/7 گرم هیدروکسید سدیم و 7/5 میلی‌لیتر اسیداستیک در 100 میلی‌لیتر آب مقطر)، کلرید آبی (1/7 درصد وزنی) و آب مقطر، رنگبری شد. در نهایت با استفاده از اسید سولفوریک 65 درصد در دمای 45 درجه به مدت 45 دقیقه آبکافت اسیدی انجام گرفت. آنالیزهای ترکیبات شیمیایی، FTIR، XRD، TGA، SEM و TEM انجام گرفت. نتایج ثابت کرد که آبکافت اسیدی می‌تواند بلورگی OPMF سفید شده را افزایش و سلولز را به مقیاس نانو کاهش دهد. پس از آبکافت اسیدی قطر و اندازه کاهش قابل توجهی داشت. نتایج نشان داد OPMF قابلیت تبدیل شدن به یک منبع الیاف برای تولید نانوبلور سلولز را دارد که می‌تواند به‌عنوان پرکننده‌های تقویت‌کننده، در صنایع مختلف استفاده شود [44].

3- روش آسیاب دیسکی

روش سوپراسیاب دیسکی، روشی سریع، ساده، یک مرحله‌ای و بازده بالای تولید نانوالیاف سلولزی است. در این فرآیند الیاف سلولز در مقیاس میکرو از طریق یک شکاف بین دیسک‌های سنگی، چرخشی عبور داده می‌شوند. فشارهای چرخه‌ای مکرر و تنش‌های برشی منجر به تولید نانوالیاف سلولز می‌شود [9]. اگر چه تحقیقات زیادی در زمینه استفاده‌ی نانوالیاف سلولز تهیه شده به روش آسیاب در



شکل 7- فرآیند جداسازی نانوبلورهای سولفاته سلولز از برگچه برگ نخل خرما با روش آبکافت اسیدی با اسیدسولفوریک. تصویر: 1) نخل خرما 2) یک برگ هوا خشک شده 3) جداسازی برگچه‌ها 4) خرد کردن برگچه‌ها 5) خیساندن به روش فرانکلین و خشک کردن فیبرهای سلولزی خیسانده شده با آن 6) فرآیند آبکافت با اسیدسولفوریک 7) فرآیند تیمار فراصوت 8) انجام سانتریفیوژ برای جداسازی نانوبلورهای سلولزی [37].

در تحقیق دیگری هاستوتی و همکاران (2018) نانوبلور-های سلولز را با استفاده از آبکافت اسیدی خمیرکاغذ کرافت رنگبری شده با اسید هیدروکلریک و همگن‌سازی با فراصوت از خوشه‌های بدون میوه نخل روغن با موفقیت جدا کردند، آنالیزهای FTIR⁴⁰، XRD⁴⁰، TGA⁴¹، SEM⁴²، TEM⁴³ انجام شد. نتایج آن‌ها نشان داد که سوسپانسیون‌های نانوبلور سلولز تهیه شده بعد از 6 ماه بدون هیچ‌گونه ته‌نشینی، پایدار می‌ماند و شکست دوگانه صاف⁴⁴ و پراکندگی نانو بالا است. همچنین ضریب درصد نانوبلور سلولز مشتق شده از خوشه‌های بدون میوه نخل روغن و پایداری حرارتی آن‌ها، بیش‌تر از نانوبلورهای سلولز چوب است [42].

بنداهو و همکاران (2009) از ساقه‌ی برگ درخت نخل خرما نانو بلور تهیه کردند و به‌عنوان تقویت‌کننده نانو در لاتکس رزین طبیعی استفاده کردند. ابتدا خالص‌سازی با اتانول و تولوئن (به نسبت 62:38) به مدت 24 ساعت انجام

⁴³ Transmission Electron Microscopy

⁴⁴ Clear Birefringence

⁴⁵ Oil Palm Mesocarp Fiber

⁴⁰ X-Ray Diffraction

⁴¹ Thermogravimetric Analysis

⁴² Scanning Electron Microscope

و مواد شیمیایی در طول فرآیند جداسازی، مورد بررسی قرار گرفته است [16]. تولید آنزیمی نانوبلورهای سلولز یک روش جایگزین و ارزان‌تر از روش شیمیایی است که نیاز به مواد شیمیایی سخت را برطرف می‌کند و انرژی کم‌تری برای گرمایش و فیبریلایسیون مکانیکی نیاز دارد. علاوه بر این، آنزیم‌هایی که به‌طور انتخابی باعث کاهش نواحی بی‌شکل از الیاف سلولز می‌شوند بدون تجزیه قابل توجه مناطق بلوری، منجر به حفظ شیمی سطح گروه هیدروکسیل نانوبلورهای سلولز تولید شده می‌شود. حفظ گروه‌های هیدروکسیل امکان به‌کارگیری مواد شیمیایی راحت‌تر را فراهم می‌کند. در نتیجه پتانسیل تجاری‌سازی را گسترش می‌دهد [47].

در مقاله‌ای تحت عنوان جداسازی نانوالیاف سلولز از ساقه‌های میوه نخل خرما به کمک آنزیم، حسن و همکاران (2014) نانوالیاف سلولز را از خمیر کاغذ ساقه‌های میوه نخل خرما با پیش‌تیمار آنزیم زایلاناز و آسیاب کردن با نیروی سایشی فوق‌العاده زیاد^{۴۶} به‌دست آوردند. در این تحقیق خرما از ساقه‌ها جدا و به طول 2-3 سانتی‌متر بریده و خشک گردید. خمیر کاغذ آن با تیمار قلیایی سدیم هیدروکسید به‌دست آمد. رنگبری خمیر با کمک کلرید سدیم و اسیداستیک انجام گرفت. سپس 20 گرم خمیر رنگبری شده در غلظت‌های متفاوت آنزیم زایلاناز (0/01، 0/02 و 0/04 نسبت به وزن خمیر) در 500 میلی‌لیتر بافر سیترات (pH 5/3) در درصد خشکی 10 درصد به مدت 4 ساعت در دمای 50 درجه پیش‌تیمار گردید. با افزایش دما تا 90 درجه آنزیم‌ها غیرفعال و تیمار پایان یافت. در نهایت خمیر رنگبری شده پیش‌تیمار شده با آنزیم با درصد خشکی 2 درصد در آسیاب با قدرت سایشی فوق‌العاده زیاد، 60 بار عبور داد شد تا میکروفیبریل سلولز به‌دست آید. آن‌ها به‌این نتیجه رسیدند که پیش‌تیمار با آنزیم زایلاناز در مقایسه با عدم پیش‌تیمار با آن، باعث (1 کاهش مقدار بسپارش الیاف (2 افزایش درجه بسپارش الیاف (3 تسهیل جداسازی نانوالیاف سلولز (4 عرض نانوالیاف بیش‌تر (5 بار سطحی پایین‌تر (6 چگالی و مقاومت کششی بیشتر

ساخت نانوکامپوزیت‌ها انجام شده، اما در زمینه‌ی خواص نانوالیاف سلولز پسماند کشاورزی مخصوصاً نخل تحقیقات زیادی صورت نگرفته است [45].

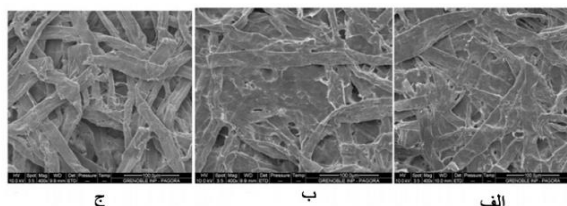
تحقیقی با هدف مقایسه ویژگی‌های نانوالیاف‌های به‌دست آمده از قسمت‌های مختلف نخل روغن توسط اوکاشیا و همکاران (2018) صورت گرفت. تحقیقات بر روی چهار نوع از پسماند مهم نخل روغن شامل خوشه بدون میوه، فیبر لایه-ی میانی در میوه، پوست هسته و تنه صورت گرفت و خواص ریخت‌شناسی، حرارتی و مکانیکی آن‌ها مقایسه شد. کمترین مقدار همی‌سلولز مربوط به PMF و بیشترین میزان لیگنین مربوط به PKS بود. نانوالیاف از طریق استخراج با نسبت 2 به 1 تولوئن/متانول، رنگبری با کلریت سدیم، تیمار با 5 درصد وزنی هیدروکسید پتاسیم برای شست‌وشوی همی‌سلولز و در نهایت آسیاب با آسیاب سنگی با 1500 دور در دقیقه تهیه شد. علی‌رغم تفاوت‌های عمده در ترکیبات شیمیایی دیواره سلولی در مواد اولیه، نانوالیاف سلولز از تمام قسمت‌های نخل روغن به‌دست آمد. ریخت‌شناسی و خواص مکانیکی فیلم نانوالیاف سلولز به‌دست آمده از تنه مزیت‌های بیش‌تری نسبت به فیلم‌های به‌دست آمده از دیگر پسماندها داشت اما در خواص تخریب حرارتی هیچ تأثیری نداشت. پایین‌ترین درجه بلورگی (69/1 و 71/1 درصد) را فیلم نانوالیاف PKS و بیشترین درجه بلورگی (77 درصد) را فیلم تنه نشان داد. بیشترین مقدار مقاومت کششی و مدول یانگ ویژه در فیلم نانوالیاف سلولز تنه و کم‌ترین خواص مکانیکی در فیلم PKS بود. این نتایج با قدرت نشان داد که می‌توان از تمام قسمت‌های مختلف نخل روغن، نانوالیاف سلولز به‌دست آورد، هرچند خواص آن‌ها ممکن است متفاوت باشد [46].

4- روش آنزیمی

روش آنزیم یک پیش‌تیمار پاک و سازگار با محیط زیست است که قبل از جداسازی میکروفیبریل سلولز انجام می‌شود. روش آنزیم در مقالات مختلفی با هدف کاهش مصرف انرژی

⁴⁶ Ultrahigh Friction Grinding

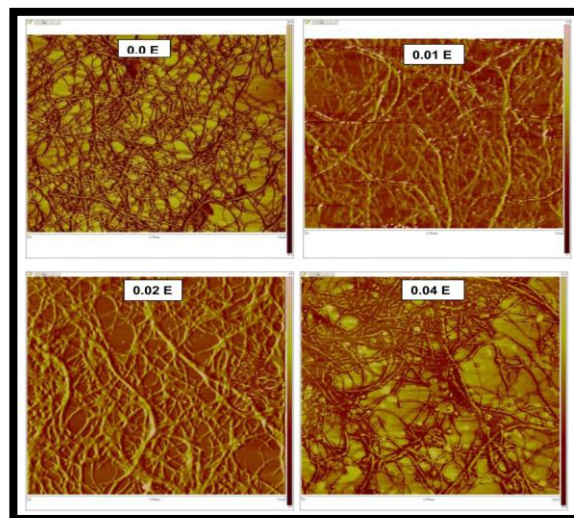
سپس الیاف با استفاده از دستگاه آسیاب دارای قدرت سایشی فوق‌العاده زیاد یا به اصطلاح سوپر ماسکولوئیدر⁵⁰ پالایش شد. عبور از دستگاه برای الیاف پیش تیمار شده با آنزیم، 60 بار و برای خمیر اکسید شده با TEMPO 20 بار انجام گرفت. نانوالیاف سلولز و نانوالیاف سلولز اکسید شده با TEMPO (TMFC)⁵¹ به نسبت 2/5 تا 25 درصد برای بهبود ویژگی‌های مقاومتی ورقه‌های کاغذ ساخته شده از خمیر سوزنی‌برگ و باگاس مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که MFC و TMFC باعث افزایش دانسیته، مقاومت‌های کششی تر و خشک، مقاومت به پارگی و باعث کاهش نفوذپذیری به هوا در ورقه‌های کاغذ خمیر سوزنی‌برگ کوبیده نشده و باگاس می‌شود. در هر صورت کوبیدن معمول الیاف خمیر سوزنی‌برگ در مقایسه با افزودن MFC تأثیر بیش‌تری در بهبود خواص مقاومتی ورقه‌های کاغذ حاصل از خمیر کاغذ چوب سوزنی‌برگ دارد. اما بهبود ویژگی‌های مقاومتی ورقه‌های کاغذ باگاس با اضافه کردن MFC و TMFC به‌طور عمومی بالاتر از زمانی است که خمیر باگاس کوبیده می‌شود. استفاده از TMFC با خمیر باگاس یا سوزنی‌برگ نتایج بهتری در بهبود ویژگی‌های مقاومت کششی (تر و خشک) نسبت به استفاده از MFC داشت [49].



شکل 9- تصویر SEM از سطح ورقه‌های کاغذ ساخته از: الف) مخلوط خمیر سوزنی‌برگ و 20 درصد TMFC ساقه‌های میوه نخل خرما (ب) مخلوط خمیر سوزنی‌برگ و 20 درصد MFC ساقه‌های میوه نخل خرما (ج) خمیر سوزنی‌برگ [49].

شکل 9 شکل‌گیری نانوالیاف سلولزی را در سطح در سطح و بین الیاف سوزنی‌برگ را در فیلم‌های MFC به وضوح نشان می‌دهد. MFC به‌عنوان پرکننده عمل می‌کند و بعضی

فیلم (7) جذب آب و نفوذپذیری به هوای کم‌تر فیلم می‌شود [16].



شکل 8- تصاویر AFM از میکروفیبریل سلولز پس از 60 بار عبور از آسیاب دارای نیروی سایشی زیاد [16].

در شکل 8 اثر پیش تیمار با درصد‌های مختلف آنزیم قابل ملاحظه است. این تصویر اثر پیش تیمار آنزیمی را بر عرض میکروفیبریل سلولز برجسته کرده است. عرض میکروفیبریل-سلولز جدا شده از الیاف پیش تیمار نشده 21 ± 9 نانومتر درحالی‌که برای الیاف پیش تیمار شده 81 ± 25 ، 23 ± 61 و 20 ± 60 نانومتر به ترتیب برای 0/01، 0/02 و 0/04 درصد آنزیم، به‌دست آمد [16].

حسن و همکاران در سال (2015) مقاله‌ی دیگری را تحت عنوان نانوالیاف سلولز (MFC)⁴⁷ و نانوالیاف سلولز اکسید شده ساقه‌های میوه نخل خرما برای بهبود ویژگی‌های ورقه‌های کاغذ ساخته شده از خمیرهای باگاس و سوزنی‌برگ کوبیده نشده⁴⁸ ارائه کردند. خمیرسازی، رنگبری و پیش تیمار آنزیمی ساقه‌های میوه نخل خرما با همان روش حسن و همکاران در سال (2014) [16] انجام گرفت و با روش سایتو و همکاران در سال (2007) [48] اکسیداسیون TEMPO را انجام دادند. سوسپانسیون خمیر ابتدا با یک مخلوط‌کن با قدرت برشی بالا⁴⁹ با سرعت پایین و با خشکی 2 درصد از هم باز شد.

⁵⁰ Supermasscolloider

⁵¹ TEMPO Microfibrillated Cellulose

⁴⁷ Microfibrillated Cellulose

⁴⁸ Unbeaten

⁴⁹ High-Shear Mixer

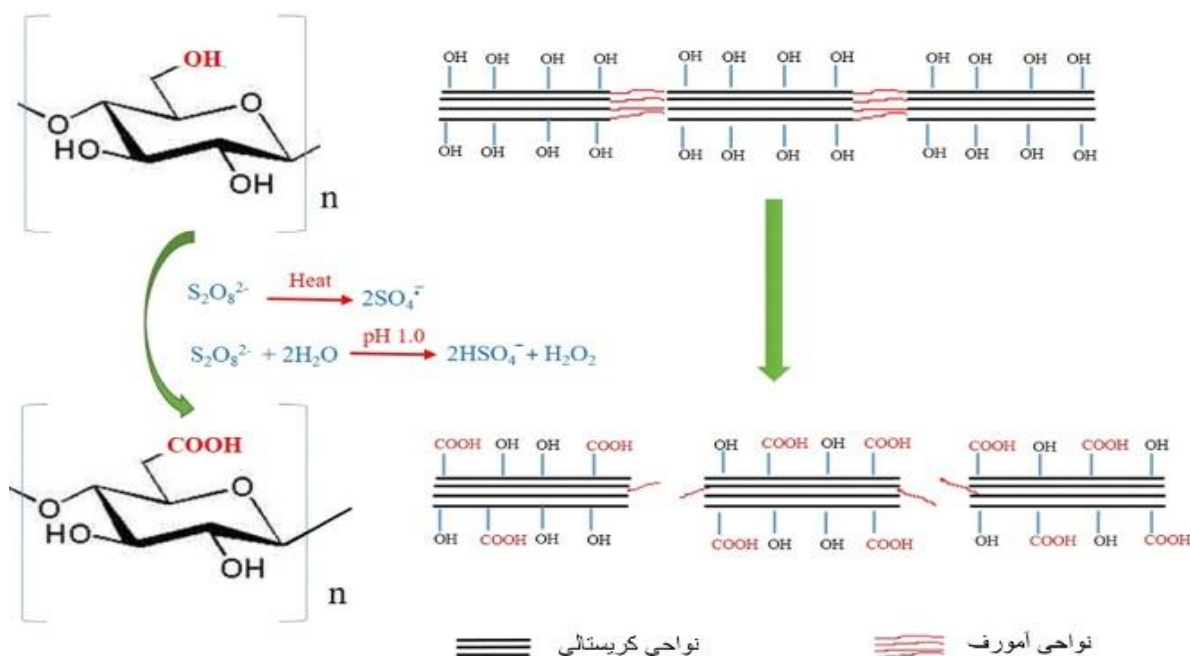
است که خطر کم‌تری نسبت به روش آبکافت اسیدی دارد و قابلیت حذف مقداری از لیگنین، همی‌سلولز، پکتین و سایر محتویات موجود در گیاه را دارد و طی فرآیند یک مرحله‌ای آن را به نانوبلور سلولز (CNC) تبدیل می‌کند. همچنین علاوه بر توانایی تولید نانوبلورها از مواد سلولزی، گروه‌های هیدروکسیل C₆ را برای تبدیل به گروه‌های کربوکسیل نانوبلورهای سلولز، اکسید می‌کند.

همان‌طور که در شکل 10 به صورت شماتیک نشان داده شده است، مکانیسم اصلی روش APS برای جداسازی و اکسیداسیون نانوسلولز به تشکیل رادیکال‌های آزاد (SO₄^{•-}), پراکسید (H₂O₂) و HSO₄⁻ در حین گرم شدن بستگی دارد [50].

فضاهای خالی بین الیاف ورقه‌های کاغذ را پر می‌کند و امکان برقراری اتصالات بیشتر بین الیاف را فراهم می‌سازد. همین مشاهدات در مورد ورقه‌های کاغذ ساخته شده از الیاف باگاس و سلولز میکروفیبریل شده نیز مشاهده شد [49].

5- تیمار با آمونیوم پرسولفات: استخراج نانوسلولزهای اکسید شده از الیاف نخل خرما با استفاده از تیمار آمونیوم پرسولفات

آمونیوم پرسولفات (APS)⁵²، یک ماده اکسیدکننده ارزان قیمت با حلالیت زیاد در آب و سمیت کم است که برای تولید نانوبلورهای سلولز اکسید شده مورد استفاده قرار گرفته است. فیبریل‌های نانوبلور سلولز مبتنی بر APS، فرآیندی پایدار



شکل 10- تصویر شماتیک اکسیداسیون نانوسلولز با روش آمونیوم پرسولفات [50].

⁵² Ammonium Persulfate

بحث و نتیجه‌گیری

علاوه بر منابع چوبی و جنگلی، سلولز و نانوسلولز را می‌توان از پسماندهای کشاورزی که ارزان و در دسترس هستند به- دست آورد. درخت نخل سالانه مقدار زیادی پسماند تولید می‌کند که معمولاً توسط کشاورزان سوزانده می‌شود. یک درخت نخل دارای قسمت‌های مختلفی (خوشه بدون میوه، برگ، تنه، غلاف و ..) است که نانوسلولزهای تولیدی از هر قسمت به دلیل تفاوت در آناتومی، ریخت‌شناسی و ترکیبات شیمیایی الیاف، با سایر قسمت‌های نخل و دیگر منابع سلولزی، متفاوت و دارای ویژگی‌های خاص خود است. همچنین تفاوت زیادی در قسمت‌های یکسان (مثلاً خوشه بدون میوه) در نخل‌های مختلف وجود دارد. بیش‌ترین تحقیقات انجام شده بر روی پسماند نخل روغن و خوشه بدون میوه آن صورت گرفته است. روش‌های تولید نانوسلولز در ویژگی‌های نانوسلولز نهایی مؤثر است به همین دلیل محققان روش‌های زیادی از جمله روش آبکافت اسیدی، اکسیداسیون TEMPO، مکانیکی، آنزیمی و تیمار آمونیم‌پرسولفات را برای تولید نانوسلولز از قسمت‌های مختلف گونه‌های متفاوت نخل مورد استفاده قرار داده‌اند تا نانوسلولزهایی با ویژگی‌های متفاوت و با مصرف انرژی کم‌تر و تبدیل راحت‌تر به دست آورند. بیش‌ترین روش مورد استفاده روش آبکافت اسیدی با اسیدسولفوریک برای تولید نانو بلور سلولز بوده است. نخل رایج در کشور ما نخل خرما است که مزارع آن در جنوب کشور به وفور یافت می‌شود. انجام تحقیقات به منظور محصولات با ارزش از جمله نانو سلولز از ضایعات این گونه نخل به عنوان یک منبع تجدید شونده لیگنو سلولزی و در دسترس می‌تواند باعث ایجاد ارزش افزوده و کمک به معیشت کشاورزان و در نهایت اقتصاد کشور شود.

فهرست منابع

در تحقیقی، نانوبلورهای سلولز تولید شده از لینتر پنبه از طریق تیمار پرسولفات آمونیم چگالی بار بیش‌تر (به دلیل وجود گروه‌های کربوکسیلیک تشکیل شده در طی فرایند)، روشی محلول و درجه بلورگی بیش‌تر را نسبت به تیمار آبکافت اسیدسولفوریک نشان می‌دهد. پرسولفات آمونیم به- دلیل حلالیت بالاتر، pH، چگالی و گرانی کم‌تر نسبت به پرسولفات پتاسیم و سدیم، ترجیح داده می‌شود [51]. در تحقیقی که توسط ابیر و همکاران (2018) انجام گرفت نانوسلولزهای اکسید شده از الیاف غلاف‌های نخل خرما (DPS)⁵³، با استفاده از تیمار آمونیم‌پرسولفات از خمیر رنگبری نشده و الیاف غلاف نخل مرسریزه شده استخراج شدند. تأثیر پارامترهای واکنش (به‌عنوان مثال غلظت آمونیم‌پرسولفات بین 0/5 و 1/5 مولار، به مدت 8 الی 20 ساعت و دمای 50 الی 80 درجه سانتی‌گراد) مورد بررسی قرار گرفت. کاهش قابل توجه اندازه ذرات، کاهش بار سطحی دانسیته و افزایش پایداری حرارتی به‌عنوان نتیجه آبکافت آمونیم‌پرسولفات ارائه شد [8].

در تحقیق دیگری تحت عنوان جداسازی نانوالیاف سلولزی از خوشه‌های بدون میوه نخل روغن، برخی از خواص نانوالیاف سلولزی تهیه شده توسط اکسیداسیون APS مورد بررسی قرار گرفت و با نانوالیاف سلولزی استخراج شده از طریق آبکافت اسیدی (اسیدسولفوریک) مقایسه شد. همچنین امکان‌سنجی و عملی بودن این دو روش متفاوت برای جداسازی نانوالیاف سلولزی از خوشه‌های بدون میوه نخل روغن مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده نتایج آزمون مادون قرمز تبدیل فوریه با عدم نمایش پیک مشخصه همی سلولز و لیگنین به ترتیب در طیف 1735 و 1508، حذف مؤثر همه همی سلولز و لیگنین را پس از آبکافت اسید سولفوریک، نشان داد. اما در طیف نانوالیاف سلولزی اکسید شده با APS یک پیک در 1735 مشاهده شد. پراش پرتو اشعه X از نانوالیاف سلولزی، کاهش درجه بلورگی پس از آبکافت اسیدسولفوریک و اکسیداسیون پرسولفات را نشان داد [52].

⁵³ date palm sheath fibers

- Carbohydrate polymers, 134, 581-589.
- 7- Azeredo, H. M. C., Imam, S. H., de Maria Figueirêdo, C. B., do Nascimento, D. M., & Rosa, M. F. (2015). Nanocrystalline cellulose from coir fiber: Preparation, properties, and applications. In *Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application* (pp. 15-26). Springer, Berlin, Heidelberg.
 - 8- Adel, A., El-Shafei, A., Ibrahim, A., & Al-Shemy, M. (2018). Extraction of oxidized nanocellulose from date palm (*Phoenix Dactylifera L.*) sheath fibers: Influence of CI and CII polymorphs on the properties of chitosan/bionanocomposite films. *Industrial Crops and Products*, 124, 155-165.
 - 9- Afra, E., Yousefi, H., Hadilam, M. M., & Nishino, T. (2013). Comparative effect of mechanical beating and nanofibrillation of cellulose on paper properties made from bagasse and softwood pulps. *Carbohydrate Polymers*, 97(2): 725-730.
 - 10- Collazo-Bigliardi, S., Ortega-Toro, R., & Boix, A. C. (2018). Isolation and characterisation of microcrystalline cellulose and cellulose nanocrystals from coffee husk and comparative study with rice husk. *Carbohydrate polymers*, 191, 205-215.
 - 11- Zhao, T., Chen, Z., Lin, X., Ren, Z., Li, B., & Zhang, Y. (2018). Preparation and characterization of microcrystalline cellulose (MCC) from tea waste. *Carbohydrate polymers*, 184, 164-170.
 - 1- Kian, L. K., Jawaid, M., Ariffin, H., & Karim, Z. (2018). Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from roselle-derived microcrystalline cellulose. *International journal of biological macromolecules*, 114, 54-63.
 - 2- Sbiai, A., Kaddami, H., Sautereau, H., Maazouz, A., & Fleury, E. (2011). TEMPO-mediated oxidation of lignocellulosic fibers from date palm leaves. *Carbohydrate polymers*, 86(4), 1445-1450.
 - 3- Ferrer, A., Filpponen, I., Rodríguez, A., Laine, J., & Rojas, O. J. (2012). Valorization of residual Empty Palm Fruit Bunch Fibers (EPFBF) by microfluidization: production of nanofibrillated cellulose and EPFBF nanopaper. *Bioresource Technology*, 125, 249-255.
 - 4- Abouloula, C. N., Rizwan, M., Selvanathan, V., Abdullah, C. I., Hassan, A., Yahya, R., & Oueriagli, A. (2018). A novel application for oil palm empty fruit bunch: extraction and modification of cellulose for solid polymer electrolyte. *Ionics*, 24(12), 3827-3836.
 - 5- Xue, Y., Mou, Z., & Xiao, H. (2017). Nanocellulose as a sustainable biomass material: structure, properties, present status and future prospects in biomedical applications. *Nanoscale*, 9(39), 14758-14781.
 - 6- Soni, B., & Mahmoud, B. (2015). Chemical isolation and characterization of different cellulose nanofibers from cotton stalks.

- shell. *Biomass and Bioenergy*, 56, 351-360.
- 18- Ramli, R., Junadi, N., Beg, M. D., & Yunus, R. M. (2015). Microcrystalline cellulose (MCC) from oil palm empty fruit bunch (EFB) fiber via simultaneous ultrasonic and alkali treatment. *Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 9(1), 8-11.
- 19- Alshabanat, M. (2018). Morphological, thermal, and biodegradation properties of LLDPE/treated date palm waste composite buried in a soil environment. *Journal of Saudi Chemical Society*.
- 20- Bourmaud, A., Dhakal, H., Habrant, A., Padovani, J., Siniscalco, D., Ramage, M. H., ... & Shah, D. U. (2017). Exploring the potential of waste leaf sheath date palm fibres for composite reinforcement through a structural and mechanical analysis. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 103, 292-303.
- 21- Ilyas, R. A., Sapuan, S. M., & Ishak, M. R. (2018). Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from sugar palm fibres (*Arenga Pinnata*). *Carbohydrate polymers*, 181, 1038-1051.
- 22- Rohaizu, R., & Wanrosli, W. D. (2017). Sono-assisted TEMPO oxidation of oil palm lignocellulosic biomass for isolation of nanocrystalline cellulose. *Ultrasonics sonochemistry*, 34, 631-639.
- 12- Kallel, F., Bettaieb, F., Khiari, R., García, A., Bras, J., & Chaabouni, S. E. (2016). Isolation and structural characterization of cellulose nanocrystals extracted from garlic straw residues. *Industrial Crops and Products*, 87, 287-296.
- 13- Sánchez, R., Espinosa, E., Domínguez-Robles, J., Loaiza, J. M., & Rodríguez, A. (2016). Isolation and characterization of lignocellulose nanofibers from different wheat straw pulps. *International journal of biological macromolecules*, 92, 1025-1033.
- 14- Martelli-Tosi, M., Masson, M. M., Silva, N. C., Esposto, B. S., Barros, T. T., Assis, O. B., & Tapia-Blácido, D. R. (2018). Soybean straw nanocellulose produced by enzymatic or acid treatment as a reinforcing filler in soy protein isolate films. *Carbohydrate polymers*, 198, 61-68.
- 15- Saelee, K., Yingkamhaeng, N., Nimchua, T., & Sukyai, P. (2016). An environmentally friendly xylanase-assisted pretreatment for cellulose nanofibrils isolation from sugarcane bagasse by high-pressure homogenization. *Industrial Crops and Products*, 82, 149-160.
- 16- Hassan, M. L., Bras, J., Hassan, E. A., Silard, C., & Mauret, E. (2014). Enzyme-assisted isolation of microfibrillated cellulose from date palm fruit stalks. *Industrial Crops and Products*, 55, 102-108.
- 17- Sabil, K. M., Aziz, M. A., Lal, B., & Uemura, Y. (2013). Effects of torrefaction on the physiochemical properties of oil palm empty fruit bunches, mesocarp fiber and kernel

- oceanica: the rheological aspect. *Carbohydrate polymers*, 134, 664-672.
- 29- Isogai, A. (2013). Wood nanocelluloses: fundamentals and applications as new bio-based nanomaterials. *Journal of wood science*, 59(6), 449-459.
- 30- Phanthong, P., Reubroycharoen, P., Hao, X., Xu, G., Abudula, A., & Guan, G. (2018). Nanocellulose: extraction and application. *Carbon Resources Conversion*.
- 31- Soni, B., & Mahmoud, B. (2015). Chemical isolation and characterization of different cellulose nanofibers from cotton stalks. *Carbohydrate polymers*, 134, 581-589.
- 32- Wang, Z., Qiao, X., & Sun, K. (2018). Rice straw cellulose nanofibrils reinforced poly (vinylalcohol) composite films. *Carbohydrate Polymers*, 197, 442-450.
- 33- Valdebenito, F., Pereira, M., Azocar, L., Briones, R., & Chinga-Carrasco, G. (2017). On the nanofibrillation of corn husks and oat hulls fibres. *Industrial crops and products*, 95, 528-534.
- 34- Benhamou, K., Dufresne, A., Magnin, A., Mortha, G., & Kaddami, H. (2014). Control of size and viscoelastic properties of nanofibrillated cellulose from palm tree by varying the TEMPO-mediated oxidation time. *Carbohydrate polymers*, 99, 74-83.
- 35- Tang, Y., Shen, X., Zhang, J., Guo, D., Kong, F., & Zhang, N. (2015). Extraction of cellulose nano-crystals from old corrugated container fiber
- 23- Birnin-Yauri, A. U., Ibrahim, N. A., Zainuddin, N., Abdan, K., Then, Y. Y., & Chieng, B. W. (2016). Influence of kenaf core fiber incorporation on the mechanical performance and dimensional stability of oil palm fiber reinforced poly (lactic acid) hybrid biocomposites. *BioResources*, 11(2), 3332-3355.
- 24- Bendahou, A., Dufresne, A., Kaddami, H., & Habibi, Y. (2007). Isolation and structural characterization of hemicelluloses from palm of Phoenix dactylifera L. *Carbohydrate Polymers*, 68(3), 601-608.
- 25- Alawar, A., Hamed, A. M., & Al-Kaabi, K. (2009). Characterization of treated date palm tree fiber as composite reinforcement. *Composites Part B: Engineering*, 40(7), 601-606.
- 26- Nasser, R., Salem, M., Hiziroglu, S., Al-Mefarrej, H., Mohareb, A., Alam, M., & Aref, I. (2016). Chemical analysis of different parts of date palm (Phoenix dactylifera L.) using ultimate, proximate and thermogravimetric techniques for energy production. *Energies*, 9(5), 374.
- 27- Zaid, A., & De Wet, P. F. (1999). Chapter I botanical and systematic description of date palm. *FAO plant production and protection papers*, 1-28.
- 28- Bettaieb, F., Nechyporchuk, O., Khiari, R., Mhenni, M. F., Dufresne, A., & Belgacem, M. N. (2015). Effect of the oxidation treatment on the production of cellulose nanofiber suspensions from Posidonia

- 42- Hastuti, N., Kanomata, K., & Kitaoka, T. (2018). Hydrochloric Acid Hydrolysis of Pulps from Oil Palm Empty Fruit Bunches to Produce Cellulose Nanocrystals. *Journal of Polymers and the Environment*, 1-12.
- 43- Bendahou, A., Kaddami, H., Raihane, M., Habibi, Y., & Dufresne, A. (2009). Matériaux nanocomposites à base de whiskers de cellulose du palmier dattier. *Rev. Roum. Chim*, 54, 571-575.
- 44- Chieng, B. W., Lee, S. H., Ibrahim, N. A., Then, Y. Y., & Loo, Y. Y. (2017). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from oil palm mesocarp fiber. *Polymers*, 9(8), 355.
- 45- هادیلام، م. افرا، ا. قاسمیان، ع. و یوسفی، ح. 1392. تهیه و ارزیابی خواص نانوفیبر سلولز تهیه شده با روش آسیاب. پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل، 20:2 ص 139-149.
- 46- Okahisa, Y., Furukawa, Y., Ishimoto, K., Narita, C., Intharapichai, K., & Ohara, H. (2018). Comparison of cellulose nanofiber properties produced from different parts of the oil palm tree. *Carbohydrate polymers*, 198, 313-319.
- 47- Anderson, S. R., Esposito, D., Gillette, W., Zhu, J. Y., Baxa, U., & Mcneil, S. E. (2014). Enzymatic preparation of nanocrystalline and microcrystalline cellulose. MAY 2014, Volume 13 Number 5, TAPPI JOURNAL 2014; pp. 35-42., 13(5), 35-42.
- 48- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., & Isogai, A. (2007). Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native using phosphoric acid and enzymatic hydrolysis followed by sonication. *Carbohydrate polymers*, 125, 360-366.
- 36- Khawas, P., & Deka, S. C. (2016). Isolation and characterization of cellulose nanofibers from culinary banana peel using high-intensity ultrasonication combined with chemical treatment. *Carbohydrate polymers*, 137, 608-616.
- 37- Hindi, S. S. (2017). Suitability of date palm leaflets for sulphated cellulose nanocrystals synthesis. *Nanoscience and Nanotechnology Research*, 4(1), 7-16.
- 38- Azrina, Z. Z., Beg, M. D. H., Rosli, M. Y., Ramli, R., Junadi, N., & Alam, A. M. (2017). Spherical nanocrystalline cellulose (NCC) from oil palm empty fruit bunch pulp via ultrasound assisted hydrolysis. *Carbohydrate polymers*, 162, 115-120.
- 39- Panicker, A. M., Rajesh, K. A., & Varghese, T. O. (2017). Mixed morphology nanocrystalline cellulose from sugarcane bagasse fibers/poly (lactic acid) nanocomposite films: synthesis, fabrication and characterization. *Iranian Polymer Journal*, 26(2), 125-136.
- 40- Kos, T., Anžlovar, A., Kunaver, M., Huskić, M., & Žagar, E. (2014). Fast preparation of nanocrystalline cellulose by microwave-assisted hydrolysis. *Cellulose*, 21(4), 2579-2585.
- 41- Ikhuria, E. U., Omorogbe, S. O., Agbonlahor, O. G., & Etiuma, R. A. Nanocellulose Crystals from Coir Fibre for Template Application.

- cellulose. *Biomacromolecules*, 8(8), 2485-2491.
- 49- Hassan, M. L., Bras, J., Mauret, E., Fadel, S. M., Hassan, E. A., & El-Wakil, N. A. (2015). Palm rachis microfibrillated cellulose and oxidized-microfibrillated cellulose for improving paper sheets properties of unbeaten softwood and bagasse pulps. *Industrial Crops and Products*, 64, 9-15.
- 50- Oun, A. A., & Rhim, J. W. (2017). Characterization of carboxymethyl cellulose-based nanocomposite films reinforced with oxidized nanocellulose isolated using ammonium persulfate method. *Carbohydrate polymers*, 174, 484-492.
- 51- Mascheroni, E., Rampazzo, R., Ortenzi, M. A., Piva, G., Bonetti, S., & Piergiovanni, L. (2016). Comparison of cellulose nanocrystals obtained by sulfuric acid hydrolysis and ammonium persulfate, to be used as coating on flexible food-packaging materials. *Cellulose*, 23(1), 779-793.
- 52- Goh, K. Y., Ching, Y. C., Chuah, C. H., Abdullah, L. C., & Liou, N. S. (2016). Individualization of microfibrillated celluloses from oil palm empty fruit bunch: Comparative studies between acid hydrolysis and ammonium persulfate oxidation. *Cellulose*, 23(1), 379-390.