شیمی سبز و فناوری های پایدار

مروری بر روش‌های تهیه نانوالیاف سلولز: منابع، استخراج، آماده‌سازی و شناسایی

نیما محمودی اسفندرانی[†]، محمد امین هوشمند[†]، مارال قهرمانی[*]، مهدی عبداللهی

مهندسی فرآیندهای پلیمریزاسیون، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

[*]E-mail address: maral.ghahramani@modares.ac.ir

چکیده

سلولز یکی از مهم‌ترین پلیمرهای طبیعی است که حدود ۱۰[۱۲]×۱٫۵ تن از کل تولید سالانه زیست توده‌ها[۱] را به خود اختصاص داده است. این پلیمر در صنایع مختلفی استفاده می‌شود و مورد توجه بسیاری از صنعت‌گران و محققین می‌باشد. در دهه‌های اخیر با توجه به خواص نانو سلولزها (NC) و همچنین مصارف عمده آنها در صنایع مختلف، استفاده از این محصول، نظر صنعت را به خود جلب کرده است. NCها به سه دسته نانو بلور سلولز (CNC)، نانو الیاف سلولز (CNF) و نانو سلولز باکتریایی (BNC) تقسیم می‌شوند. CNF، به دلیل ویژگی‌های متمایز مانند استحکام مکانیکی بالا، شیمی سطح قابل تنظیم، نسبت نظری بالا، بلوری بودن، ویژگی‌های غشایی، غیرسمی بودن و زیست تخریب‌پذیری، به عنوان یک بستر سبز تجدیدپذیر بالقوه برای بسته‌بندی مواد غذایی، پوشش‌ها، پرکننده کامپوزیت‌ها و بسیاری از کاربردهای دیگر مورد توجه قرار گرفته است. CNF طی چند مرحله فرآینددهی زیست توده‌ها حاصل می‌شود. برای این منظور، ابتدا باید از زیست توده مورد نظر، سلولز خالص را استخراج کرد. بنابراین، توجه به منبع و روش دست‌یابی به سلولز خالص مورد اهمیت است. در مرحله بعد، سلولز خالص به CNF تبدیل می‌شود. این مرحله به دو روش شیمیایی و مکانیکی انجام می‌شود، روش شیمیایی شامل اکسیداسیون یا انحلال در مایعات یونی می‌شود. در روش مکانیکی از دستگاه‌های مختلفی مانند آسیاب گلوله‌ای (BM)، خردکن و غیره استفاده می‌شود یا از انفجار بخار و انجماد، CNF حاصل می‌شود. این مقاله، مسیرهای کلی خالص‌سازی سلولز، تهیه و شناسایی CNF را بحث و بررسی می‌کند.

واژگان کلیدی: سلولز، منابع سلولز، استخراج سلولز، نانو الیاف سلولز، شناسایی نانو الیاف سلولز

[†]. دو نویسنده مشارکت یکسانی در تکیمل مقاله داشته‌اند.

[1] Biomass

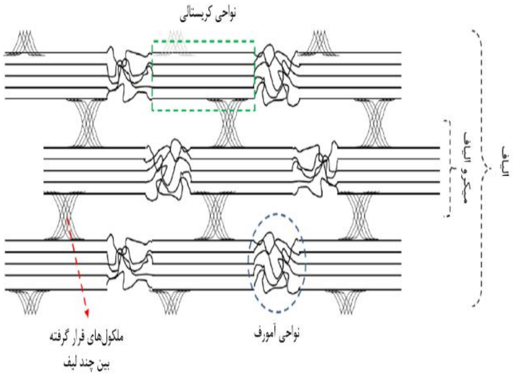
مقدمه

سلولز[۲] (به لاتین: غنی از سلولهای کوچک) مهم‌ترین و فراوان ترین پلیمر طبیعی آلی در کره زمین به شمار می‌آید و جزء ساختار اصلی دیواره سلول گیاهی است. از این رو، در همه گیاهان، از جمله درختان بسیار توسعه یافته و همچنین سایر موجودات اولیه مانند جلبک‌های دریایی[۳]، تاژک داران[۴] و باکتری‌ها یافت می‌شود. سلولز ماده اصلی چوب (۴۰ تا ۴۵ درصد)، الیاف پنبه (۹۰٪) و کنف خشک (۴۵٪) است [۱]. این پلیمر آلی حدود ۱۰^۱۲×۱,۵ تن از کل تولید سالانه زیست توده‌ها را تشکیل می‌دهد و منبع تقریباً پایان ناپذیری از مواد خام برای تأمین نیاز محصولات زیست سازگار است [۲].

علاوه بر چوب و گیاهان، سلولز را می‌توان در گونه‌های مختلف باکتری، جلبک‌ها و تونیکات‌ها[۵] (جانور دریایی که از پروتئین‌ها و کربوهیدرات‌ها تشکیل می‌شود) نیز یافت. سلولز یک هموپلی‌ساکارید با واحدهای تکرارشونده آنیدرو گلوکز[۶] (AGU) است که با پیوندهای بتا گلیکوساید[۷] به یکدیگر متصل شده‌اند. درجه پلیمری‌شدن[۸] (DP) اندازه‌گیری تعداد AGUها در پلیمر است و از آنجایی که هیچ پلیمری از نظر طول همگن نیست، توزیع وزن مولکولی تأثیر مهمی بر خواص الیاف خواهد داشت. DP یک پلیمر سلولزی می‌تواند تا ۱۰۰۰۰ در سلولز چوب و حتی بیشتر از آن (به عنوان مثال در الیاف گیاهی پنبه بومی) باشد. پس از واکنش‌های تخریب و فرآیندهای خالص‌سازی، DP به حدود ۳۰۰-۱۷۰۰ در سلولز چوب کاهش می‌یابد [۲].

به دلیل ساختار خطی و کاملاً منظم سلولز و گروه‌های هیدروکسیل فراوان، مولکول‌های سلولز می‌توانند ساختارهای بلوری منظمی را تشکیل دهند که با پیوندهای هیدروژنی در کنار هم نگه داشته می‌شوند. این نواحی بلوری خواص مکانیکی مهمی به الیاف سلولزی می‌بخشند. گروه‌های هیدروکسیل در سلولز می‌توانند پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های سلولزی مختلف (پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی[۹]) یا درون خود سلولز (پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی[۱۰]) ایجاد کنند. پیوندهای درون مولکولی به زنجیره پلیمری سفتی می‌بخشد، در حالی که پیوندهای بین مولکولی به پلیمرهای خطی اجازه می‌دهد تا ساختارهای ورقه‌ای تشکیل دهند. بلورینگی بالا و پیوندهای هیدروژنی فراوان در الیاف سلولزی باعث می‌شود که سلولز در آب و اکثر حلال‌های آلی معمول نامحلول باشد [۳]. **شکل-۲** نمایی از نواحی مختلف موجود در الیاف سلولز را نمایش می‌دهد.

نانو سلولز (NC) یک نانوالیاف طبیعی است که می‌تواند با جداسازی سلولز از منابع زیست توده مانند چوب، گیاهان و موجودات زنده تهیه شود. NC بسته به منبع طبیعی می تواند خواص مکانیکی متفاوتی داشته باشد (**جدول-۱**)[۴]، بنابراین در تهیه و استفاده از نانو ذرات برای کاربردهای مختلف در صنعت، توجه به منبع استخراج و فراوانی آن‌ها مورد اهمیت است.



شکل-۱ بخشی از الیاف سلولزی که در آن نواحی بلوری و آمورف نشان داده شده است. هیدرولیز اسید قوی مناطق آمورف را حذف می‌کند و فقط قسمت‌های بلوری (CNC) باقی می‌ماند. عملیات مکانیکی الیاف را در هر دو ناحیه آمورف و بلوری باقی می‌گذارد، اما برخی از پیوندهای بین رشته‌ای شکسته می‌شوند و فیبرهایی در ابعاد نانومتر در عرض و اندازه میکرومتر در طول (CNF) ایجاد می‌کنند [۳].

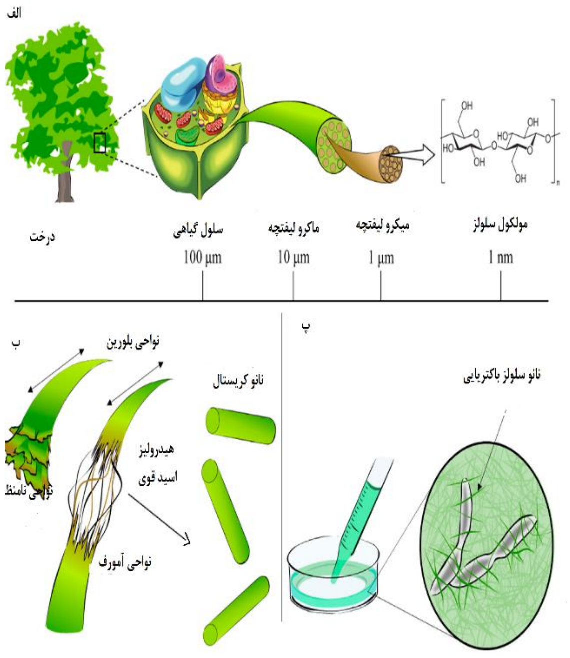
[2] Cellulose
[3] Seaweeds
[4] Flagellates
[5] Tunicates
[6] Anhydro glucose unit Units
[7] β-۱,۴-Glycosidic
[8] Degree of Polymerization
[9] Intermolecular Hydrogen Bonds
[10] Intramolecular Hydrogen Bonds

NCها به سه دسته کلی نانو الیاف سلولز[11] (CNF)، نانو بلورهای سلولز[12] (CNC) و نانوسلولز باکتریایی[13] (BNC) طبقه‌بندی می‌شوند. CNF یک دسته از نانوالیاف کشیده است (**شکل-۲ (الف)**)، همان‌گونه که مشاهده می‌شود، زنجیره-های سلولزی با سطح وسیعی در هم پیچیده و انعطاف پذیر هستند. CNF از نواحی بی‌شکل (آمورف[14])، با عرض دهها تا چند صد نانومتر، و زنجیره‌های نرم و بلند با طول مقیاس میکرومتر تشکیل شده است [۵]. الیاف سلولزی از زیست توده‌های لیگنوسلولزی[15] بشدت متراکم شده تشکیل شده و معمولاً دارای دو ناحیه است، یک ناحیه بلوری که استحکام و سفتی را ایجاد می‌کند و دیگری ناحیه آمورف که به سلول‌های گیاهی انعطاف می‌دهد [۶]. CNFها معمولاً از الیاف طبیعی پیش تیمار شده از طریق یک فرآیند مکانیکی مشتق می-شوند. در این فرآیند، نیروی برشی بسیار بالا منجر به استخراج CNF در امتداد طول از الیاف پیش تیمار شده می‌شود.

جدول-۱

خواص مکانیکی برخی الیاف طبیعی از منابع مختلف [۴]

لیف	استحکام کششی (MPa)	مدول یانگ (MPa)	ازدیاد طول تا پارگی (٪)
پنبه	۲۶۴-۶۵۴	۴۹۸۰-۱۰۹۲۰	۳-۷
پشم	۱۲۰-۱۷۴	۲۳۴۰-۳۴۲۰	۲۵-۳۵
ابریشم	۲۵۲-۵۲۸	۷۳۲۰-۱۱۲۲۰	۲۰-۲۵
کتان	۳۰۰-۹۰۰	۲۴۰۰۰	۲,۷-۳,۹
کنف	۳۴۲-۶۷۲	۴۳۸۰۰	۱,۷-۱,۸
سیسال	۴۴۴-۵۵۲	-	۲-۲,۵
رامی	۳۴۸-۸۱۶	۵۳۴۰۰	۳,۶-۳,۸



شکل-۲ الف) ساختار سلسله مراتبی سلولز موجود در گیاهان یا درختان از مقیاس متر تا نانومتر ب) نمودار شماتیک واکنش بین سلولز و اسید قوی برای به دست آوردن CNC پ) BNC کشت شده از باکتریهای سنتز کننده سلولز [۵]

با این حال، این فرآیند تولید معمولاً با مصرف انرژی بالا همراه است که باعث لایه لایه شدن الیاف می‌شود. فرآیند پیش عمل‌آوری شیمیایی به کاهش مصرف انرژی تا ۹۸٪ کمک می‌کند [۷]. CNFها نسبت منظر بالایی دارند (عرض nm ۴- ۲۰، طول µm ۲-۰,۵) و دارای هر دو ناحیه آمورف و بلوری هستند. تمایز CNF از میکرو الیاف سلولز[16] (MFC) بر اساس فرآیند فیبریلاسیون[17] است که قطر ذرات ریزتر را تولید می-کند. با این حال، در مقالات، اصطلاحات MFC و CNF گاهی اوقات به جای یکدیگر استفاده می‌شوند، که ممکن است منجر به سردرگمی شود [۸]. نقاط قوت و ضعف رایج ترین روش-های مکانیکی برای استخراج CNF در ادامه به طور مفصل مورد بحث قرار گرفته است.

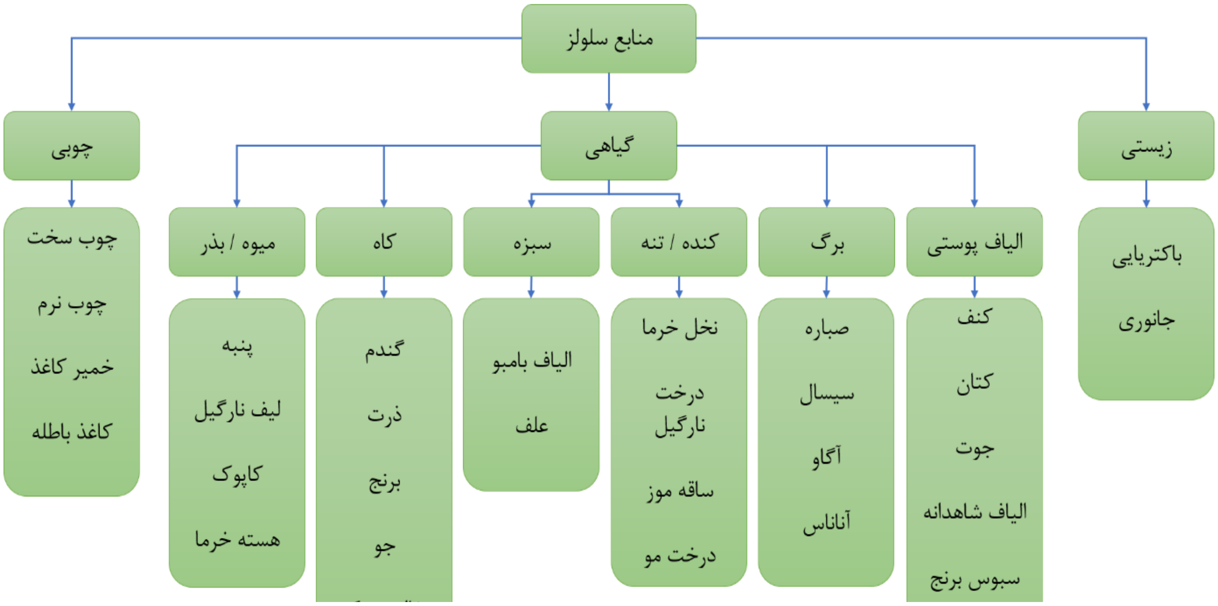
موارد کاربرد زیادی برای مواد مبتنی بر NCها به ویژه CNF وجود دارد که چشم انداز گسترده و فراگیر این گروه از مواد

[11] Cellulose Nano Fiber
[12] Cellulose Nano Crystal
[13] Bacterial Nano Cellulose
[14] Amorph

[15] Lignocellulosic Biomass
[16] Micro Fibrillated Cellulose
[17] Fibrillation

را در زندگی روزمره نشان می‌دهد. از CNFها به‌عنوان افزودنی‌های استحکام دهنده در مواد نانوکامپوزیتی، افزودنی‌های غذایی و پوشش‌ها در صنایع پلاستیک، کاغذ، صنایع غذایی، خودرو و ساختمان استفاده می‌شود. به طور مشابه، NC به عنوان یک ماده جدید و نوظهور با خواص فوتونیک و الکتریکی عالی در مواد آرایشی، پزشکی، داروسازی، فیلم‌های فوتونیک، وسایل الکترونیکی قابل بازیافت و چاپ سه‌بعدی نیز استفاده می‌شود. همه کاربردهای CNF به خواص عالی آن از جمله غیر سمی بودن، سبک وزنی، پایداری ابعادی، پایداری حرارتی، سازگاری با محیط زیست، قابلیت بازیافت، و زیست تخریب پذیر بودن آن مرتبط است [۹]. نانو کامپوزیت‌های زیستی[۱۸] مبتنی بر CNF نیز کاربردهای متعددی در صنایع مختلف دارند. کاربرد بالقوه CNF و کامپوزیت‌های زیستی آن به طور گسترده توسط صنعت کاغذ و بسته بندی[۱۹] پذیرفته شده است. با این حال، ساختاری[۲۰]، خودروسازی (برای ساخت قطعات بر اساس ریز الگوها[۲۱])، الکترونیک (به عنوان غشایی برای دستگاه الکتروآکوستیک[۲۲])، داروسازی (برای کاربردهای زیست پزشکی) و لوازم آرایشی مورد توجه قرار گرفته شده است. علاوه بر این، کامپوزیت های CNF را می توان به عنوان غشاء برای اولترافیلتراسیون[۲۳]، تبادل یون[۲۴]، سلول‌های سوختی[۲۵] و غیره به کار برد [۶].

CNF با طیف وسیعی از کاربردها، در دهه گذشته به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به افزایش قابل توجه تحقیقات بین رشته‌ای بر روی CNF و توسعه محصولات NC طی دهه‌های گذشته در سراسر جهان، این مقاله سعی بر انجام مروری بر منابع سلولز، روش‌های استخراج سلولز، آماده سازی و روش‌های شناسائی CNF برای استفاده در کاربردهای مختلف CNF دارد.



شکل-۳ طبقه بندی منابع سلولزی مرسوم

استفاده از نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر CNF به دلیل ابعاد نانو مقیاس، استحکام و سختی بالا برای استفاده در صنایع مختلفی مانند ساختمان‌سازی (برای ساخت کامپوزیت‌های

۲-منابع سلولز

[18] Bio Nanocomposites
[19] Packaging
[20] Structural Composites
[21] Micropatterns
[22] Electroacoustic Device
[23] Ultrafiltration
[24] Ion Exchange
[25] Fuel Cells

جدول-۲

اجزاء تشکیل دهنده منابع سلولزی

نوع منبع سلولزی	نام منبع سلولزی	سلولز (٪)	همی‌سلولز (٪)	لیگنین (٪)	سایر مواد (٪)	منابع
چوبی	چوب سخت	۴۳-۴۷	۲۵-۳۵	۱۶-۲۴	۲-۸	[۱۲]
	چوب نرم	۴۰-۴۴	۲۵-۲۹	۲۵-۳۱	۱-۵	[۱۲]
	خمیر کاغذ	۹۶	۳	۱	۰	[۱۳]
	کاغذ باطله	۶۵	۱۲	۱۵	۸	[۱۳]
گیاهی	پنبه	۹۵	۲	۱	۰,۴	[۱۲]
	لیف نارگیل	۳۲-۴۳	۱۰-۲۰	۴۳-۴۹	۴	[۱۲]
	هسته خرما	۳۴	۱۷	۲۱	۲۸	[۱۴]
	کاه گندم	۳۰	۵۰	۱۵	۵	[۱۲]
	کاه ذرت	۴۴	۲۸	۲۰	۸	[۱۵]
	کاه برنج	۶۲	۲۳	-	-	[۱۶]
	تفاله نیشکر[۲۶]	۴۰	۳۰	۲۰	۱۰	[۱۲]
	الیاف بامبو	۴۲	۲۷	۲۳	۸	[۱۷]
	ساقه موز	۷۰	۲۰	۶	۴	[۱۸]
	درخت نارگیل	۳۲	-	۳۷	-	[۱۷]
	صباره[۲۷]	۷۴	۱۳	۱۰	۳	[۱۹]
	سیسال[۲۸]	۷۳	۱۴	۱۱	۲	[۱۲]
	آگاو[۲۹]	۶۷	۲۵	۵	۳	[۲۰]
	آناناس	۷۵	۱۳	۱۰	۲	[۱۷]
	کتان[۳۰]	۷	۱۳	۵	۹	[۲۱]
	کنف[۳۱]	۳۶	۲۱	۱۸	۲	[۱۲]
	جوت[۳۲]	۷۱	۱۴	۱۳	۲	[۱۲]
	الیاف شاهدانه[۳۳]	۷۰	۲۲	۶	۲	[۱۲]
	سبوس برنج	۳۵	۳۰	۱۸	۱۷	[۲۲]
	پوست پیاز	۴۱	۱۶	۳۸	۵	[۲۳]

[26] Sugarcane Bagasse
[27] Henequen
[28] Sisal
[29] Agave
[30] Flax
[31] Kenaf
[32] Jute
[33] Hemp

سلولز را می‌توان از منابع گیاهی و حیوانی استخراج کرد [۱۰]. مناطق بلوری و آمورف در الیاف سلولزی به نسبت‌های متفاوتی در بین گونه‌های گیاهی وجود دارد. به همین دلیل، خصوصیات (به ویژه ابعاد) مواد NC تا حد زیادی به مواد خام آن بستگی دارد [۱۱]. **شکل-۳** نمایی از منابع مختلف و مرسوم جهت استحصال سلولز را به تفکیک نشان می‌دهد. منابع سلولزی به سه دسته کلی چوبی، گیاهی و زیستی تقسیم می‌شوند، با وجود اینکه منابع چوبی نیز جزئی از منابع گیاهی هستند اما به علت مصرف بیش از حد صنعت از سلولز چوبی، این منبع به صورت جداگانه آورده شده است. منابع گیاهی نیز به چند دسته تقسیم می‌شوند که بستگی به محل استخراج سلولز از گیاه دارد.

در **جدول-۲** اجزاء تشکیل دهنده شاخص‌ترین منابع سلولزی به صورت جداگانه مشاهده می‌شود. بیشترین مقادیر تشکیل دهنده این منابع شامل سلولز، همی سلولز[۳۴] و لیگنین[۳۵] می‌باشد. اما در برخی موارد، بعضی از ترکیبات از این اجزاء مقدار بیشتری را از ساختار سلولزی به خود اختصاص می‌دهند.

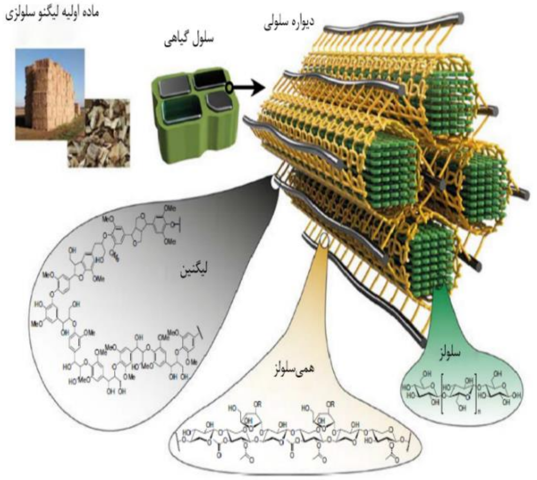
۳-تهیه نانو الیاف سلولز

گیاهان، منبع اصلی طبیعی سلولز، متشکل از مولکول‌های سلولز دیواره‌های سلولی و دیگر بخش‌های پلی‌ساکاریدی هستند و به ریخت‌شناسی پیچیده‌ای از الیاف سلولزی منجر می‌شود. این الیاف به صورت کلی از سه بخش درونی، میانی و بیرونی تشکیل شده‌اند. بخش بیرونی متشکل از لیگنین، بخش میانی از همی‌سلولز و بخش درونی آن، که عمده یک لیف را تشکیل می‌دهد، از آلفا سلولز تشکیل شده است. چند لیف در کنار هم تشکیل یک پروتو لیف[۳۶] را می‌دهند و چند پروتو لیف با یک دیگر تشکیل یک میکرولیف را می‌دهند [۳]. **شکل-۴** نمایی از ساختار یک لیف و همچنین ساختار شیمیایی آن را به نمایش می‌گذارد.

برای دستیابی به CNF مدنظر، پس از انتخاب منبع طبیعی مناسب، باید با استفاده از روش‌های شیمیایی به سلولز خالص رسید و پس از آن با استفاده از روش‌های شیمیایی و فیزیکی، CNF حاصل می‌شود. **شکل-۵** نمایی از فرآیندهای مختلف برای رسیدن به CNF را نشان می‌دهد.

۳-۱-استخراج سلولز

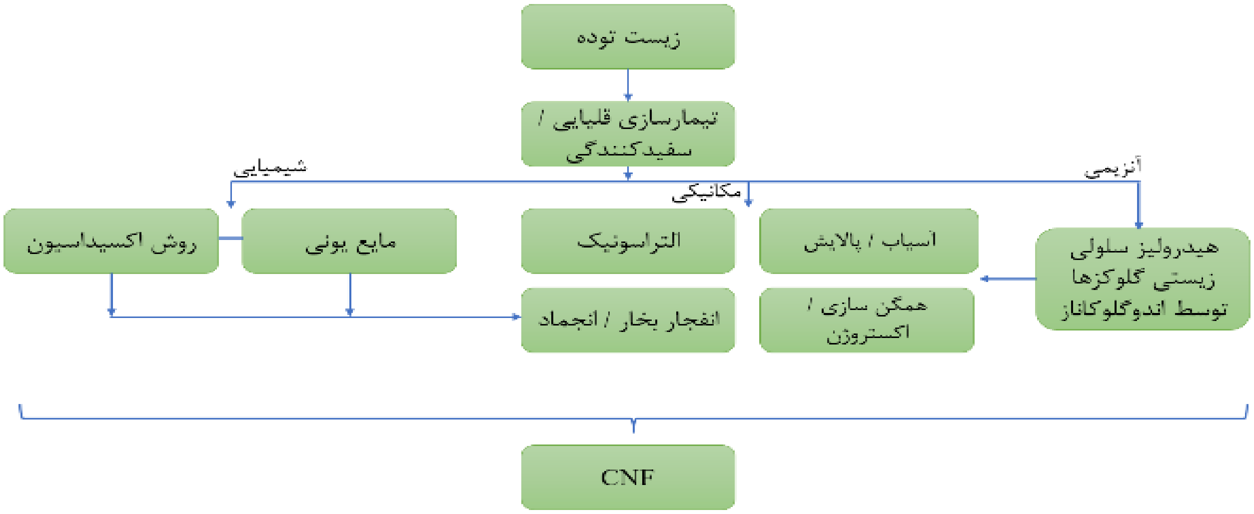
خمیر سلولز[۳۷] از الیاف سلولزی تشکیل شده و معمولاً از منابع گیاهی به دست می‌آید. آزادسازی این الیاف از منابع گیاهی اصولاً به روش شیمیایی انجام می‌شود و هدف حل‌کردن ماتریس لیگنین و همی‌سلولز احاطه کننده الیاف سلولز است و معمولاً میزان زیادی از تخریب کربوهیدرات‌ها را به طور همزمان در پی دارد. یکی از مهم‌ترین مشکلات خمیر سلولز شیمیایی، اثرات زیست‌محیطی محصولات فرعی و بقایای فرآیندهای تهیه آن است. متداول‌ترین روش برای انحلال لیگنین و همی‌سلولز بر اساس فرآیند کرافت[۳۸] است که به



شکل-۴ اجزاء و ساختار دیواره لیگنوسلولزی سلول گیاهی (همی سلولز در مقابل آلفا سلولز یک هتروپلی ساکارید شاخه‌ای است که از گلوکز تشکیل شده و به پنتوزهای مختلف گونه‌های گیاهی مانند زایلوز، مانوز و آرابینوز وابسته است) [۲۴]

[34] Hemicellulose
[35] Lignin
[36] Protofibril

[37] Cellulose pulp
[38] Kraft Process



شکل-۵ نمایی از مسیر خالص سازی سلولز برای رسیدن به CNF [۹]

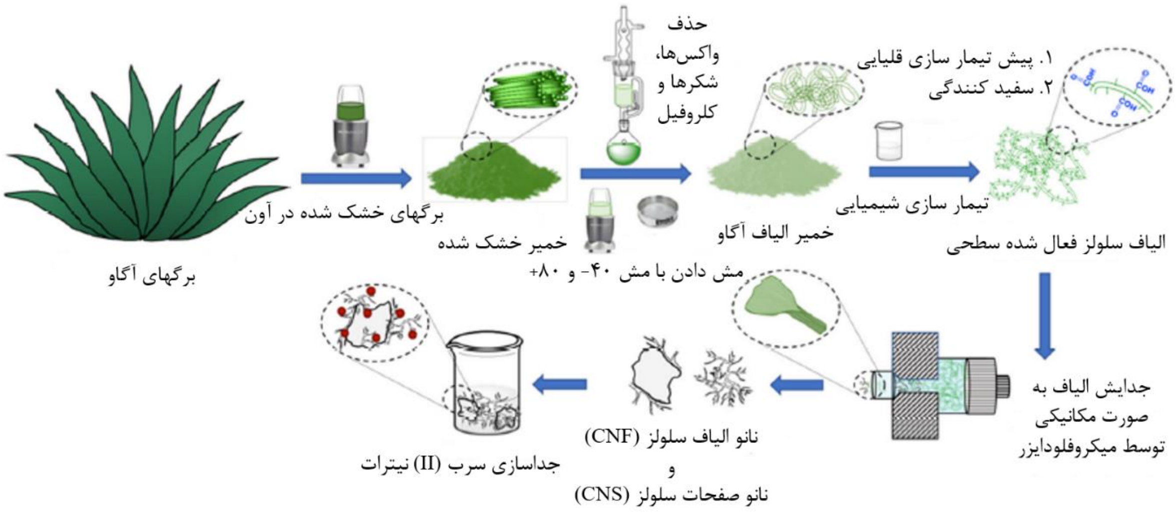
سال ۱۸۸۴ بر می‌گردد و شامل دو مرحله کلی می‌باشد: ۱- مرحله تیمارسازی قلیایی[۳۹] و ۲- سفیدکنندگی[۴۰]. در مرحله اول از هیدروکسید سدیم (NaOH) و سولفید سدیم (Na_2S) استفاده می‌شود و به دنبال آن مرحله دوم سفیدکنندگی انجام می‌شود. معمولاً فرآینددهی شیمیایی در مرحله دوم توسط مواد مختلفی مانند آب اکسیژنه (H_2O_2)، دی اکسید کلر (Cl_2O)، ازن (O_3) و یا پراستیک اسید (PAA) می‌شود. در سالهای اخیر چندین تیمار بدون کلر و یا سولفید به منظور کاهش اثرات زیست محیطی فرآیند خمیرسازی سلولز پیشنهاد شده است [۱۹]. برخی از محققان به منظور بهبود فرآیند خالص‌سازی، در مرحله دوم از فرآیندهایی دیگری مانند شست و شو با آب مقطر و یا سوکسوله[۴۱] کردن با الکل و یک حلال آلی و روش‌های پراکسیدی نیز استفاده می‌کنند.

در کنار فرآیندهای خمیرسازی سنتی، اخیراً خمیرسازی بیولوژیکی یا آنزیمی نیز مورد توجه زیادی قرار گرفته است. این روش بر توانایی میکروارگانیسم‌های خاص و آنزیم‌های ترشح شده آنها (به عنوان مثال، زایلاناز[۴۲]) برای بسپارش مستقیم همی سلولز و حمله به سطح مشترک لیگنین و سلولز متکی است. این روش خمیرسازی، جداسازی سلولز خالص شده را با حداقل تخریب امکان‌پذیر می‌سازد و خمیرهای با کیفیت برتر را فراهم می‌کند [۱۹]. در این پژوهش بیشتر بر روی خالص‌سازی سلولز با استفاده از روش‌های شیمیایی تمرکز شده است.

همانطور که پیش‌تر ذکر شد، متداول ترین روش خمیرسازی شیمیایی که کماکان در بیش از ۷۵٪ صنایع کاغذسازی تجاری مورد استفاده قرار می‌گیرد، فرآیند کرافت است [۲۵]. با این حال، محققان به طور مداوم در حال توسعه فرآیندهای خمیرسازی بهبود یافته به منظور به حداکثر رساندن بازده سلولز خالص، به دست آوردن نوع خاصی از سلولز یا کاهش اثرات زیست محیطی (کاهش مصرف انرژی و تولید محصولات جانبی سمی) هستند.

فرانسیسکو و همکاران (Francisco., *et.al.*) در کار خود بر روی برگ‌های خام آگاو، طی چند مرحله پیش تیمارسازی توانستند به سلولز خالص برسند. آنها ابتدا برگ‌های خام آگاو را با آب مقطر شستند تا ناخالصی‌های آن را جدا کنند، سپس برگ ها را خرد کرده و فرآیند سوکسوله را با استفاده از اتانول و استون انجام دادند که منجر به جدایی واکس‌ها، کلروفیل[۴۳] و شکرهای ساده از آگاو گشت. در ادامه با استفاده از NaOH، فرآیند پیش تیمارسازی قلیایی انجام شد. پس از اتمام فرآیند پیش عمل‌آوری قلیایی، با استفاده از اسید پراستیک، آب

[39] Alkaline Pretreatment
[40] Bleaching
[41] Soxhlet
[42] Xylanase
[43] Chlorophyll



شکل-۶ نمایی از روش تهیه CNF و CNS از برگ‌های خام آگاو [۲۶]

اکسیژنه، استیک اسید، سولفوریک اسید و آب دیونیزه مرحله سفید کنندگی انجام شد و خمیر سلولز خالص حاصل شد. در انتها با استفاده از همگن سازی با فشار بالا، CNF و همچنین نانو صفحات سلولز[۴۴] (CNS) حاصل شد. آن‌ها با استفاده از یون سرب (II) موجود در سرب (II) نیترات سلولز نیز NCهای بدست آمده را خالص کردند [۲۶] (**شکل ۶**). **شکل-۷** تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی[۴۵] (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری[۴۶] (TEM) را برای نمونه بدست آمده از برگ‌های خام آگاو را به نمایش می‌گذارد. همان گونه که مشاهده می‌شود، تیمار شیمیایی منجر به باز شدن الیاف نمونه و جدایش جزئی آن‌ها می‌شود، اما پس از تهیه، CNF و CNS به مقدار بسیار زیادی از هم دور شده‌اند. این پراکنش توسط میکروفلودایزر ایجاد شده است. تصویر TEM نیز این پراکنش را به خوبی نمایان می‌کند.

آبه و همکارانش (Abe., *et.al.*) با استفاده از پودر چوب کاج مش داده شده به سلولز خالص دست یافتند. آنها در ابتدا با استفاده از دستگاه سوکسوله و با مخلوطی از اتانول و تولوئن فرآیند سوکسوله را انجام دادند. سپس با استفاده از محلول سدیم کلریت اسیدی شده فرآیند سفیدکنندگی را به قدری انجام دادند تا نمونه به رنگ سفید در بیاید. در انتها نمونه با استفاده از پتاسیم هیدروکسید تحت پیش تیمارسازی قلیایی قرار داده شد [۲۷]. تصاویر میکروسکوپ انتشار میدانی الکترونی روبشی[۴۷] (FE-SEM) نمونه الیاف چوب را قبل و پس از انجام عمل‌آوری شیمیایی در **شکل-۸** می‌توان مشاهده کرد. همان گونه که مشاهده می‌شود، الیاف چوبی دارای عرض میکرومتری است که با استفاده از تیمارهای شیمیایی و خالص شدن الیاف سلولز آن، به مقیاس‌های کوچکتر تبدیل می‌شود. این شکل اهمیت انجام تیمارهای شیمیایی جهت تهیه NCها را به خوبی نشان می‌دهد.

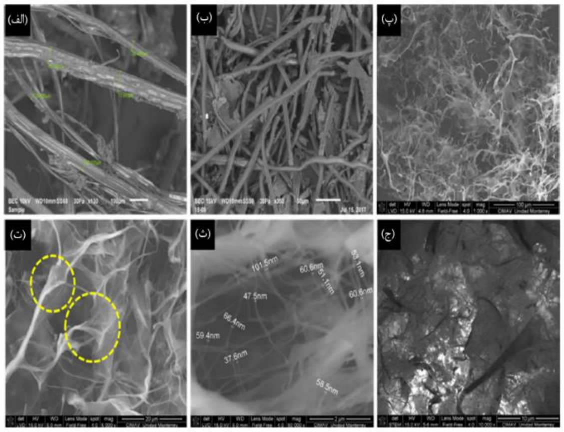
موران و همکاران (Moran., *et.al.*) از دو روش متفاوت با یک پیش تیمارسازی اولیه یکسان برای تهیه الیاف سلولز از کنف صباره استفاده کردند. آنها پس از جداسازی ناخالصی‌های خارجی الیاف با شست‌وشو با آب دیونیزه، با استفاده از دستگاه سوکسوله و با مخلوطی از اتانول و تولوئن مرحله واکس‌زدایی را انجام دادند. پس از انجام این مرحله، از دو روش متفاوت برای دستیابی به سلولز استفاده شد. در روش اول، ابتداً الیاف به همراه NaOH در اتانول تحت پیش عمل‌آوری قلیایی قرار داده شد، سپس توسط محلول بافر آب اکسیژنه با pH=۱۱,۵ مرحله سفیدکنندگی انجام گرفت. در ادامه، یک مرحله تیمارسازی دیگر با استفاده از محلول NaOH و سدیم بورات

[۴۴] Cellulose Nano Sheet
[۴۵] Scanning Electron Microscope
[۴۶] Transmission Electron Microscopy
[۴۷] Field Emission Scanning Electron Microscope

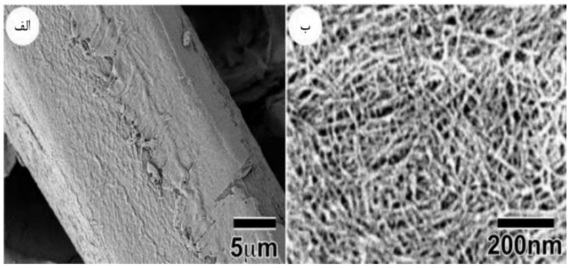
ده آب انجام شد. پس از این مرحله، الیاف با استفاده از مخلوط اسید نیتریک و اسید استیک تیمار شدند. در روش دوم با محلول بافر سدیم کلریت و سدیم بی‌سولفات با pH=۴ ابتدا مرحله سفیدکنندگی انجام شد. در ادامه، الیاف با محلول NaOH عمل‌آوری شدند [۲۸].

شکل-۹ نتایج بدست آمده از تست تبدیل فوریه طیف سنجی مادون قرمز[48] (FTIR) را برای چهار نمونه لیگنین تجاری، نمونه سلولز تجاری، سلولز استخراج شده از فرآیند اول و سلولز استخراج شده از فرآیند دوم را نشان می‌دهد [۲۸]. برای اثبات حذف لیگنین در طی مراحل فوق، از تست FTIR استفاده می‌شود. با توجه به کاهش شدت پیک شاخص لیگنین در عدد موجی cm^{-1} ۱۷۰۰، که متعلق به گروه کربونیل موجود در لیگنین است، می‌توان ادعا کرد که این فرآیندها مؤثر بوده و باعث کاهش مقدار لیگنین در منابع گیاهی شده است. نتایج نشان می‌دهد در هر دو فرآیند لیگنین و همی‌سلولز به خوبی از آلفا سلولز جدا شده‌اند. **شکل-۱۰** تصاویر SEM الیاف کنف صباره و هر مرحله از تیمارسازی در فرآیندهای اول و دوم را نشان می‌دهد. با توجه به این تصاویر می‌توان متوجه شد که روش تیمارسازی دوم، باعث جدایش و پراکنش بهتر الیاف می‌شود و نتایج بهتری نسبت به روش اول حاصل می‌شود.

کمپیراپاپون (Kampeerapappun) در پژوهش خود بر روی کاه ذرت، از یک روش بسیار ساده و زیست سازگارتر استفاده کرد. او در ابتدا کاه ذرت تمیز و خردشده را درون محلول NaOH تحت پیش عمل‌آوری قلیایی قرار داد. در انتها یک مرحله سفیدکنندگی با استفاده از محلول سدیم کلریت انجام و در انتها کاه ذرت درون آب مقطر شسته شد [۲۹]. **شکل-۱۱** تصاویر SEM را برای نمونه کاه ذرت در مراحل مختلف خالص‌سازی نشان می‌دهد. با توجه به این تصاویر، می‌توان اذعان داشت که هر مرحله از فرآیندهای شیمیایی چه تأثیری بر روی ساختار الیاف سلولز دارد. شست‌وشو با آب مقطر باعث حذف آلودگی‌ها و متورم شدن الیاف می‌شود، در تیمارسازی قلیایی، بخشی از الیاف از آن‌ها جدا شده و الیاف سلولزی قابل مشاهده می‌شوند و در مرحله سفیدکنندگی، الیاف به خوبی خالص شده و کاملاً قابل مشاهده می‌باشند.



شکل-۷ تصاویر SEM و STEM از نمونه‌های تهیه شده از برگ‌های آگاو: الف) برگ‌های خام آگاو، ب) الیاف سلولز، پ) CNF و CNS تهیه شده، ت) CNF و CNS نواحی زرد پدیده باز شدن نانو الیاف را نشان می‌دهد، ث) CNF و CNS. بزرگنمایی تصویر (ت) تا ۵۰۰۰۰ برابر، ج) تصویر TEM از CNF و CNS در حالت میدان روشن[49] [۲۶]



شکل-۸ تصاویر FE-SEM، الف) الیاف چوب، ب) سطح الیاف چوب پس از جدایش لیگنین و همی‌سلولز [۲۷]

روش‌های متعددی برای خالص‌سازی سلولز توسط محققان ارائه شده است که هر کدام مزایا و معایب خود را دارا می‌باشند، برای دستیابی به یک روش مناسب جهت تهیه سلولز خالص، باید با توجه به کاربرد نهایی از روشی استفاده کرد که بیشترین کارایی را ایجاد کند و همچنین تا حد ممکن روش زیست سازگاری باشد.

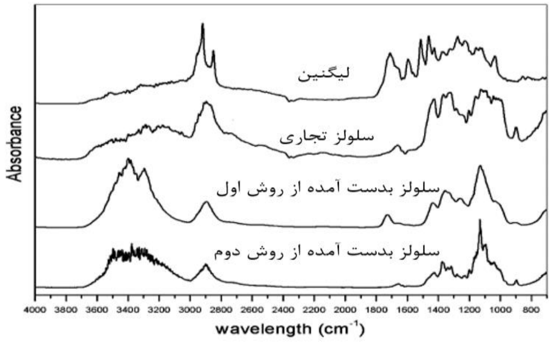
۳-۲-آماده‌سازی CNF از سلولز خالص

به صورت کلی روش اصلی آماده سازی CNF بر اساس فرآیندهای مکانیکی است. روش‌های مکانیکی پس از

[48] Fourier-transform Infrared Spectroscopy

[49] Bright Field Mode

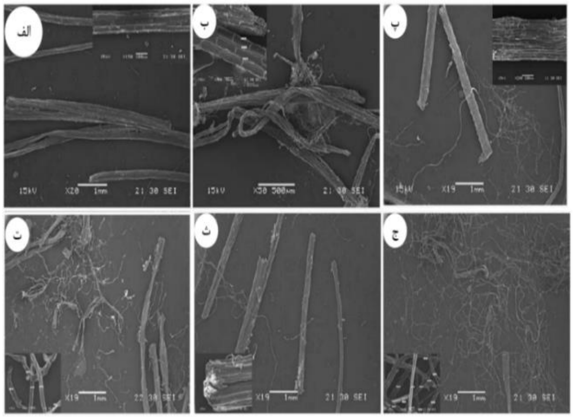
تیمارهای شیمیایی برای تجزیه یا حذف مواد آمورف یا عامل‌دارکردن بخشی از سطح ذرات انجام می‌شوند. برای شکستن پیوند هیدروژنی بین الیاف، مراحل اصلی تیمارسازی اعمال شده عبارتند از: حذف جزئی مواد ماتریس و عملیات شیمیایی. پیش تیمارسازی‌های مناسب مواد سلولزی باعث افزایش دسترسی به گروه‌های هیدروکسیل، افزایش بلورینگی و مساحت سطح داخلی و شکستن پیوند هیدروژنی الیاف سلولزی و در نتیجه افزایش واکنش پذیری الیاف به دست آمده می‌شود [۳۰]. پس از اتمام تیمارسازی‌های شیمیایی، به منظور بهبود بازده فرآیندهای نانوکردن الیاف، از روش‌های شیمیایی و مکانیکی مختلفی جهت تهیه CNF استفاده می‌شود. که درادامه به صورت کامل هر کدام از این روش‌ها به صورت جداگانه بررسی شده و مزایا و معایب آن‌ها مورد بحث قرار گرفته است.



شکل-۹ طیف FTIR برای چهار نمونه لیگنین تجاری، نمونه سلولز تجاری، سلولز استخراج شده از فرآیند اول و سلولز استخراج شده از فرآیند دوم[۲۸]

۳-۲-۱-آماده سازی CNF به روش شیمیایی

CNFها عمدتاً با استفاده از روش‌های مکانیکی بدست می‌آیند، از روش‌های شیمیایی معمولاً به عنوان یک مرحله پیش‌آماده‌سازی برای تهیه نانو الیاف کمک گرفته می‌شود تا در نهایت میزان انرژی مصرفی در روش‌های مکانیکی کاهش یابد. تهیه CNF به کمک روش‌های شیمیایی از مواد مختلف مانند چوب، پنبه، رامی، و سلولز باکتریایی و تونیکات‌ها، به طور گسترده در سطح آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفته است. در بیشتر موارد، گروه‌های عاملی باردار آنیونی بر روی سطوح MFC وارد می‌شوند تا دافعه الکترواستاتیکی[50] قوی بین MFC در آب ایجاد کنند. یک مثال پرکاربرد برای تهیه NC با استفاده از روش‌های شیمیایی، هیدرولیز اسیدی سلولز است که علاوه بر ایجاد گروه‌های عاملی باردار آنیونی به علت هیدرولیز قوی، نواحی آمورف را نیز از بین می‌برند و منجر به تهیه CNC می‌شود [۳۱]. حال اگر بتوان با استفاده از روش‌های شیمیایی دیگر گروه‌های عاملی باردار آنیونی را بر روی سطوح الیاف سلولز ایجاد کرد، دافعه الکترواستاتیک با غلبه بر نیروهای پیوند هیدروژنی بین الیاف باعث جدایش الیاف از هم شده و منجر به تسهیل آماده سازی و کاهش میزان مصرف انرژی در فرآیند ساخت CNF می‌شود.



شکل-۱۰ تصاویر SEM در مراحل مختلف فرآیند استخراج سلولز؛ الف) الیاف کنف صباره، ب) عمل‌آوری اول از فرآیند اول، پ) عمل‌آوری دوم از فرآیند اول، ت) عمل‌آوری سوم از فرآیند اول، ث) عمل‌آوری اول از فرآیند دوم، ج) تیمارسازی دوم از فرآیند دوم [۲۸]

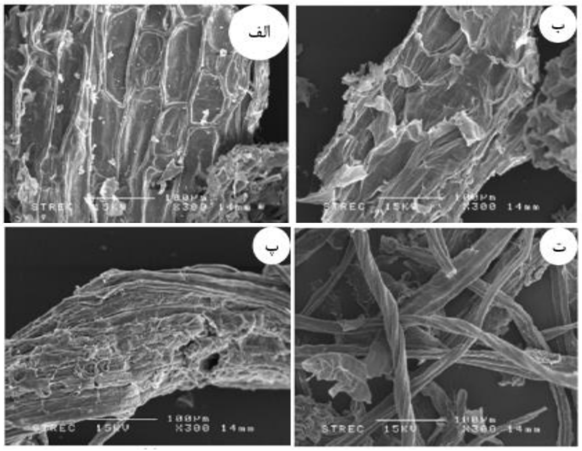
از برجسته‌ترین این اصلاحات شیمیایی می‌توان به اکسیداسیون با استفاده از۲،۲،۶،۶ ترا متیل پیپریدین-N-اکسیل[51] (TEMPO) و همچنین استفاده از حلال‌های یونی و اصلاح شیمیایی با تبادل یون اشاره کرد.

۳-۲-۱-۱- اکسیداسیون با TEMPO

از سال ۱۹۹۳، زمانی که دیویس و فلیچ[52] استفاده از رادیکال TEMPO را برای اکسیداسیون انتخابی گروه‌های الکلی نوع

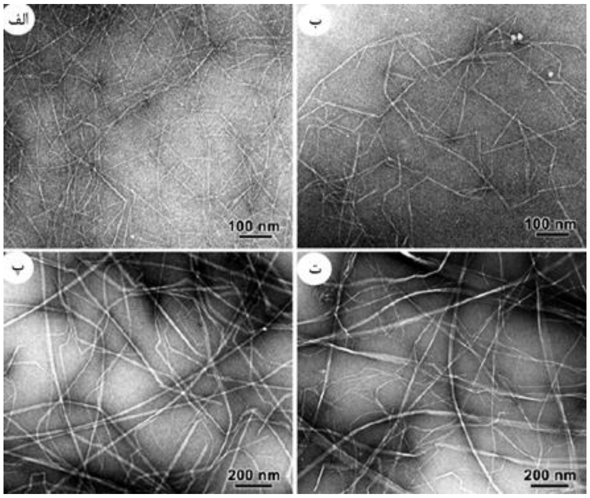
[50] Electrostatic Repulsion
[51] 2,2,6,6-Tetra Methyl Piperidine-N-Oxyl
[52] Davis and Flitsch

اول[53] مونوساکاریدها گزارش کردند، این فرآیند به یکی از موضوعات مورد مطالعه در زمینه اکسیداسیون انتخابی سلولز تبدیل شده است [۳۲]. در سال ۱۹۹۴ دی‌نووی و همکارنش (De Nooy., *et.al.*) اکسیداسیون انتخابی گروه‌های الکلی نوع اول پلی‌ساکاریدها را به گروه‌های کربوکسیلات با استفاده از TEMPO، سدیم هیپوبرومید (NaBrO) و سدیم هیپوکلریت (NaClO) در pH اسیدی گزارش کردند [۳۳]. این رویکرد بعدها توسط سایتو و همکارنش (Saito., *et.al.*) برای اکسید کردن سلولز (با محتوای کربوکسیل تا ۱٫۵۲ mmol/g) و تولید CNF با استفاده از واکنش شیمیایی استفاده شد. واکنش اکسیداسیون در دمای اتاق به مدت چند ساعت با سلولز هرگز خشک نشده از منابع مختلف (خمیر چوب سفید شده با سولفیت، پنبه، تونیکات و سلولز باکتریایی) انجام شد. در نهایت، پس از انجام یک مرحله اصلاح مکانیکی آن‌ها موفق به تهیه CNF با عرض یکسان ۵-۳ nm شدند [۳۴]. در **شکل-۱۲** تصاویر TEM تهیه شده از نانو الیاف سلولز بدست آمده در تحقیق ذکر شده به نمایش گذاشته شده است. همان گونه که در تصویر قابل مشاهده است، آماده سازی CNF با استفاده از این روش برای منابع مختلف سلولزی نیز قابل انجام است و CNF بسیار خوبی حاصل می‌شود.



شکل-۱۱ تصاویر SEM در مراحل؛ الف) کاه ذرت تیمار نشده، ب) کاه ذرت شسته شده با آب، پ) کاه ذرت پیش تیمار شده قلیایی، ت) کاه ذرت پس از مرحله سفیدکنندگی [۲۹]

اثر اصلی TEMPO بر روی سلولز، اکسید کردن انتخابی گروه-های هیدروکسیل به گروه‌های کربوکسیل و به مقدار جزئی آلدهید بر روی سطح الیاف سلولز است. الیاف دارای بار منفی خالص روی سطح سلولز به دلیل دافعه الکترواستاتیکی بین واحدهای الیاف سلولزی، سلولز مجاور یکدیگر را دفع می‌کنند و در نتیجه باعث تسهیل از هم گسیختگی الیاف به نانو و میکروفیبریل به کمک روش‌های مکانیکی می‌شوند [۳۵]. **شکل-۱۳** سیستم نام‌گذاری کربن‌های موجود در یک AGU از زنجیره سلولزی را نشان می‌دهد.



شکل-۱۲ تصاویر الکترونی عبوری (TEM) نانو الیاف سلولز از هم گسیخته شده پس از اکسیداسیون به واسطه TEMPO ، نمونه ها هرگز خشک نشده اند: (الف) خمیر چوب سفید شده با سولفیت، (ب) پنبه، (پ) تونیکات، و (ت) سلولز باکتریایی [۳۴]

به منظور غلبه بر واپلیمریزاسیون[54] محتمل در طی واکنش TEMPO/NaBr/NaClO، چندین رویکرد استفاده شد. ژائو و همکارنش (Zhao., *et.al.*) استفاده از سیستم $TEMPO/NaClO/NaClO_2$ را برای اکسیداسیون گروه‌های الکل نوع اول در ترکیبات آلی مختلف گزارش کردند [۳۷]. سایتو و همکارانش (Saito., *et.al.*) با موفقیت از روش مشابه-ی برای اکسیداسیون سلولز استفاده کردند. واکنش تحت شرایط خنثی یا محیط اسید ضعیف در دمای $۶۰\,^{\circ}C$ به مدت ۷۲ ساعت انجام شد. نشان داده شد که DP اصلی عمدتاً هنگام استفاده از واکنش $TEMPO/NaClO/NaClO_2$ حفظ

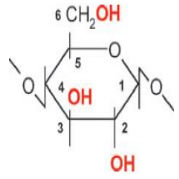
[53] Primary Alcohol

[54] Depolymerization

می‌شود [۳۸]. **شکل-۱۴** نمای واکنش اکسیداسیون هر دو نوع رویکرد ارائه شده جهت اکسیداسیون سلولز را نشان می-دهد.

۳-۲-۱-۲- مایعات یونی

مایعات یونی[55] (ILs) گروهی از نمک‌ها هستند که در دمای نسبتاً پایین به صورت مایع (۱۰۰> °C) وجود دارند. ILs به دلیل ویژگی یونی خود بسیار قطبی هستند و در نتیجه ظرفیت انحلال پلیمر طبیعی در آن‌ها افزایش یافته است. ILهایی با ویسکوزیته پایین، فرآیند انحلال را تقویت می‌کنند (عمدتاً به دلیل تحرک بیشتر یون ها)، و زمان انحلال طولانی-تر (بیش از ۱۲ ساعت) همیشه منجر به نتایج بهتر به خصوص در دماهای بالاتر نمی‌شود [۳۹]. ILها به تنهایی جهت آماده سازی CNF استفاده نمی‌شوند، اما به عنوان حلال سلولز در کنار فرآیندهای مکانیکی آماده سازی CNF کاربرد یافته‌اند.



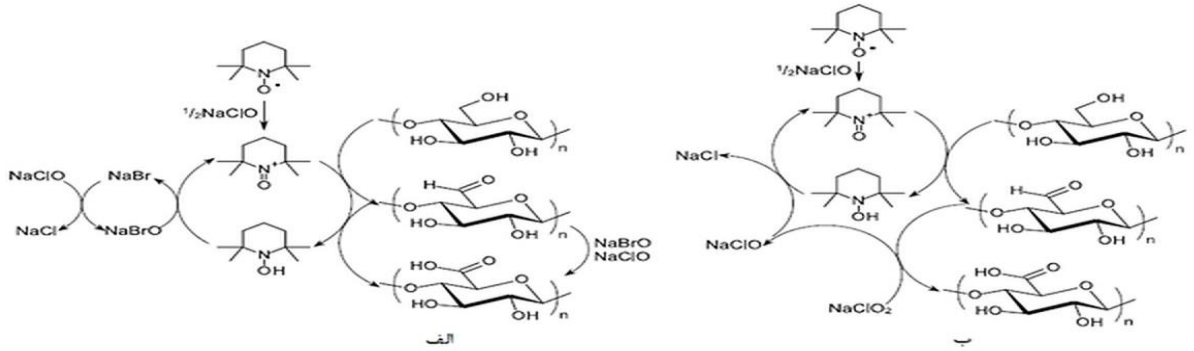
شکل-۱۳ نحوه نامگذاری اتمهای کربن موجود در واحد تکرار شونده AGU سلولز [۳۶]

۳-۲-۲-آماده سازی CNF به روش مکانیکی

روش‌های مکانیکی مختلفی برای تهیه CNF وجود دارد، در این روش‌ها با اعمال تنش برشی و کاهش و افزایش مکرر فشار، جداشدن نانوالیاف از میکروالیاف انجام می‌شود. دستگاه‌های مختلفی به منظور ایجاد تنش و جداسازی نانو الیاف مورد استفاده قرار می‌گیرند که عبارتند از: آسیاب سیاره‌ای (گلوله‌ای)[56]، پالایش[57] (شامل خرد کن[58] و آسیاب PFI[59])، قراردادن تحت فراصوت[60]، همگن ساز فشار بالا و میکروسیالی[61]، اکستروژن[62]، انفجار بخار[63] و انجماد[64]. در روش مکانیکی نیاز به صرف انرژی بالا برای جداسازی نانو الیاف می‌باشد و ممکن است صرفه اقتصادی نداشته باشد، به همین منظور لازم است از طریق روش‌های پیش آماده‌سازی، با حذف مواد غیر سلولزی از سطح الیاف، انرژی لازم برای جداکردن نانو الیاف کاهش یابد. در ادامه به معرفی روش‌های مکانیکی مورد استفاده در تهیه و استخراج نانوالیاف پرداخته خواهد شد.

۳-۲-۲-۱-آسیاب سیاره‌ای (گلوله‌ای)

یکی از روش‌های مکانیکی تهیه CNF استفاده از دستگاه آسیاب سیاره‌ای (BM) می‌باشد، BM به عنوان یک فناوری سبز، آسان، مقرون به صرفه و با پتانسیل بالا برای آماده سازی



شکل-۱۴ نمایی از واکنش اکسیداسیون گروه‌های الکل نوع اول سلولز توسط: (الف) TEMPO/NaBr/NaClO در آب در pH پایه و (ب) TEMPO/NaClO/NaClO 2 در آب در pH خنثی و کمی اسیدی [۳۸]

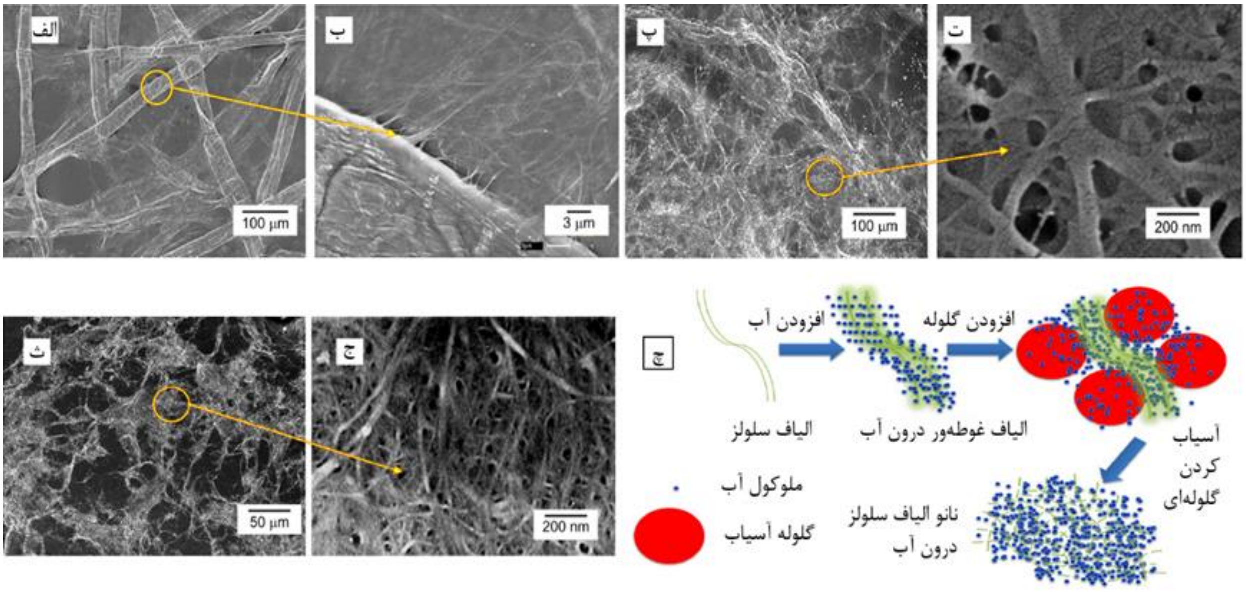
---

[55] Ionic liquids
[56] Planetary Mill (Ball)
[57] Refining
[58] Grinding
[59] PFI milling
[60] Ultrasonication
[61] High Pressure Homogenizer and Microfluidizer
[62] Extrusion
[63] Steam Explosion
[64] Cryocrushing

CNF شناخته شده است [۴۰]. BM به طوری کلی از یک استوانه تو خالی تشکیل شده که درون آن مواد و گلوله و حلال (به صورت خشک نیز قابل استفاده است) ریخته می‌شود و این محفظه‌ها حول محور دایره‌ای با سرعت مشخص می‌چرخند. ریخت‌شناسی[۶۵] (مورفولوژی) و شکل CNF استخراج شده با استفاده از BM با توجه به عواملی مانند سرعت چرخش محفظه، جنس گلوله مورد استفاده (فلزی، زیرکونیا، سرامیک، لاستیکی)، اندازه گلوله ، نوع حلال استفاده شده (آب، الکل، اسید، باز، انواع حلال‌های آلی)، نسبت جرم سلولز به جرم گلوله‌ها[۶۶] و مدت زمان آسیاب متفاوت خواهد بود [۴۰]. مهم‌ترین نکته هنگام استفاده از BM، انتخاب شرایط بهینه برای آسیاب کردن می‌باشد، زیرا اگر هریک از موارد گفته شده صحیح انتخاب نشود تخریب نمونه را به همراه خواهد داشت [۴۱]. در کنار مزایای استفاده از این روش، معایبی از جمله امکان آلودگی محصول، گسترده بودن دامنه اندازه‌های نانو مواد، طولانی بودن زمان آسیاب و تمیز کردن دستگاه وجود دارد که باید به آن‌ها توجه نمود.

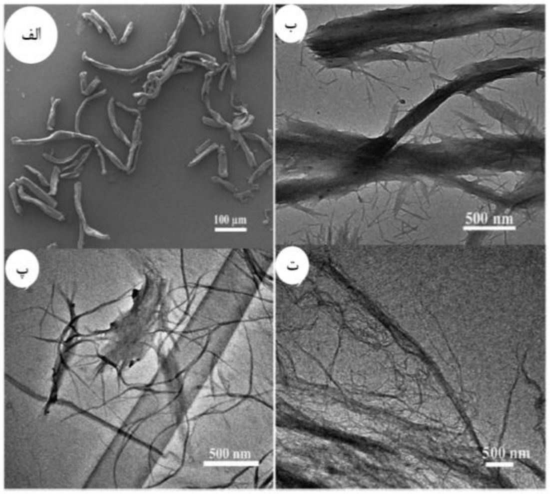
ژانگ و همکاران (Zhang., *et. al.*) نانو الیاف سلولز با قطر متوسط ۱۰۰ nm را با استفاده از شرایط آسیاب مکانیکی به همراه حلال آب با استفاده از گلوله‌های زیرکونیا با قطر ۰,۴-۰,۶ mm در مدت زمان ۱,۵ h بدون پیش عمل‌آوری قلیایی به دست آوردند. متغییرهای زیادی مانند تغییر وزن گلوله نسبت به سلولز، زمان آسیاب، قطر گلوله‌ها و پیش تیمار سازی قلیایی مورد آزمون قرار گرفتند و مقدار بهینه برای هر کدام از این متغیرها تحت شرایط پیش فرض محاسبه شد. یکی از مهمترین متغییرهای مورد بررسی در این پژوهش، قطر گلوله‌های BM بود. در قطرهای بسیار پایین، امکان تشکیل CNF پایین آمد، این در حالی بود که در قطرهای بالاتر، مقادیر CNF بیشتری حاصل شد. اگرچه هرچه اندازه قطر بیشتر شود امکان تخریب سلولز و تشکیل کلوخه نیز بیشتر خواهد شد [۴۱]. **شکل-۱۵** نمایی از فرآیند آماده سازی CNF به همراه تصاویر SEM گرفته شده از CNFهای آماده شده با اندازه قطر گلوله‌های مختلف را به نمایش می‌گذارد.

هوانگ و همکاران (Huang., *et. al.*) توانستند CNF با قطر ۲۰ nm و طول چند میکرون را با استفاده از BM با سرعت چرخش ۲۰۰ rpm تحت زمان‌های متغییر و اصلاح با سوکسینیک انیدرید[۶۷] به دست آوردند. نانو الیاف تهیه شده



شکل-۱۵ تصاویر SEM سلولزهای آماده شده با گلوله‌های با قطر؛ الف) و ب) ۰,۳ mm ، پ) و ت) ۰,۴ mm -۰,۶ ، ث) و ج) ۰,۸ mm - ۱ ، چ) نمایی از فرآیند آماده سازی CNF با استفاده از BM [۴۱]

[۶۵] Morphology
[۶۶] Ball to Cellulose Ratio
[۶۷] Succinic Anhydride



تصویر SEM از؛ الف) سلولز اصلاح نشده، ب) تصویر TEM از CNF اصلاح نشده پراکنده شده در دی متیل سولفوکسید (DMSO)، پ) CNF اصلاح شده و پراکنده شده در DMS، ت)CNF اصلاح شده و پراکنده شده در o-xylene [۴۲].

به علت داشتن گروه کربوکسیل بر روی سطح، از پایداری عالی (با پتانسیل زتا[68] ۳۸،۷-) برخوردار بودند. آسیاب سیاره‌ای همراه حلال‌های آلی با مواد شیمیایی واکنشی، تأثیر چشمگیری در پراکندگی نانو و مشتق شدن سطح سلولز دارند [۴۲]. در **شکل-۱۶** تصاویر SEM و TEM سلولز اصلاح نشده و همچنین اصلاح شده و پراکنده شده در حلال‌های مختلف قابل مشاهده است.

رائو و همکاران (Rao., *et. al.*) برای تهیه CNF از حلال‌هایی با قطبیت مختلف همچون تولوئن و پنتا فلورو بنزوئیل کلرید[69] (PFBC) و دی متیل فرمامید[70] (DMF) و ترکیبی از PFBC و DMF در محفظه PM از جنس زیرکونیا استفاده کردند. این محققان توانستند CNF اصلاح شده با گروه‌های فلوئور و آبگریز تهیه بکنند و پراکندگی ذرات را در حلال‌های مختلف مورد بررسی قرار دهند. نتایج نشان داد که هنگام استفاده از ترکیب حلال‌های ذکر شده، پراکندگی بهتر نانو ذرات حاصل می‌شود [۴۳].

۳-۲-۲-۲-پالایش

فرآیند پالایش به منظور متورم‌سازی و بازکردن دیواره سلولی گیاه انجام می‌شود. این روش نوعی خردکردن است که با کاهش اندازه سلولز نسبت سطح به حجم را افزایش می‌دهد. پالایش، می‌تواند قبل از تیمارسازی شیمیایی و یا بعد از تیمارسازی شیمیایی برای آماده سازی CNF استفاده می‌شود [۴۴]. معمولاً ابتدا پالایش انجام می‌شود تا نسبت سطح به حجم نمونه‌ها افزایش یابد و سپس فرآیند تیمارسازی شیمیایی انجام می‌شود. پس از تیمارسازی شیمیایی و حذف لیگنین و سایر مواد، نمونه‌ها می‌توانند تحت پالایش مجدد قرار گیرند. موارد زیر را می‌توان نوعی از پالایش در نظر گرفت.

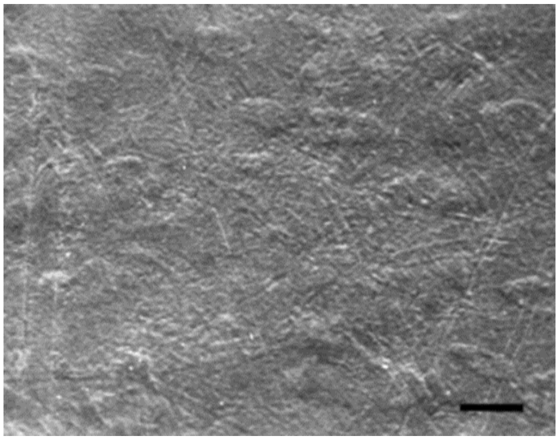
۳-۲-۲-۲-۱-خردکن

این نوع از آسیاب، دارای ۲ صفحه (معمولاً از جنس سرامیک) می‌باشد که با فاصله کم از هم شروع به چرخش می‌کنند و تنش برشی و اصطکاک بر روی نمونه اعمال می‌کنند و ساختار دیواره سلولی متشکل از نانوالیاف در یک ساختار چند لایه و پیوندهای هیدروژنی به واسطه نیروهای برشی ایجاد شده توسط سنگ‌های آسیاب شکسته و سپس الیاف با اندازه نانو از سلولز تهیه می‌شود [۴۵]. مزایای این روش شامل امکان استفاده از غلظت بالا آب و فیبر (۲-۵ ٪)، سادگی در استفاده و هزینه پایین استفاده از آن می‌باشد [۴۶].

تانی‌گوچی و همکاران (Taniguchi., *et. al.*) با استفاده از منابع سلولزی مختلف از جمله خمیر چوب و پنبه، CNFهای با قطری در محدوده nm ۹۰ - ۲۰ با استفاده از خردکن تهیه کردند و برای این کار از محلول ٪ ۹۵- ۹۰ آب در کنار سلولز استفاده شد [۴۷]. **شکل-۱۷** تصویر SEM بدست آمده از خمیر الیاف چوب را در مقیاس میکرومتر نشان می‌دهد. الیاف CNF تشکیل شده به قدری ریز شدند که به صورت واضح قابل مشاهده نمی‌باشند، اما با دقت بیشتر می‌توان به حضور

[68] Zeta Potential
[69] Penta Fluoro Benzoyl Chloride
[70] Dimethyl Formamide

نانو الیاف درون تصویر پی برد. برای وضوح بالاتر در چنین مواردی باید از TEM یا FE-SEM استفاده شود.



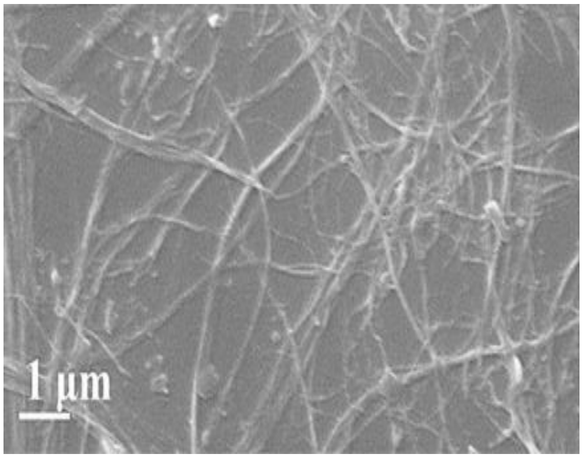
شکل-۱۷ CNF تهیه شده از خمیر چوب توسط خردکن (مقیاس ۱۰ میکرومتر) [۴۷]

۳-۲-۲-۲-۲-آسیاب PFI

از این دستگاه برای کوبیدن خمیرهای شیمیایی در دفعات بالا و همچنین فیبریلاسیون الیاف استفاده می‌شود و تقریباً شبیه به خردکن عمل می‌کند. زنگ و همکارانش (.Zeng., *et. al*) برای آماده‌سازی CNF از خمیر چوب نرم سفید شده در کنار تعلیق ساز استفاده کردند، g ۳۰۰ الیاف خمیر چوب نرم سفید شده پراکنده با غلظت ۱۰,۰ درصد وزنی در سلول فرز آسیاب PFI آزمایشگاه قرار گرفت و برای ۵۰۰۰۰ یا ۷۰۰۰۰ چرخش با فشار ۳,۳۳ نانومتر بر میلی متر تصفیه شد. در تحقیق ذکر شده، CNF با توزیع اندازه ذرات مناسب حاصل شد (**شکل-۱۸**) [۴۸].

۳-۲-۲-۳-امواج فراصوت

یکی از روش‌های مکانیکی موثر برای تهیه CNF، استفاده از امواج فراصوت (التراسونیک[71]) با قدرت بالا می‌باشد [۱۱]. در این روش از انرژی صوتی برای جداسازی الیاف استفاده می‌شود. بازده استفاده از اولتراسونیک وابسته به غلظت الیاف، قدرت دستگاه، دما، زمان استفاده از دستگاه، سیکل انتخابی و فاصله می‌باشد و تغییر در هریک از این موارد می‌تواند تاثیر بسزایی در کیفیت محصول نهایی داشته باشد [۴۹].

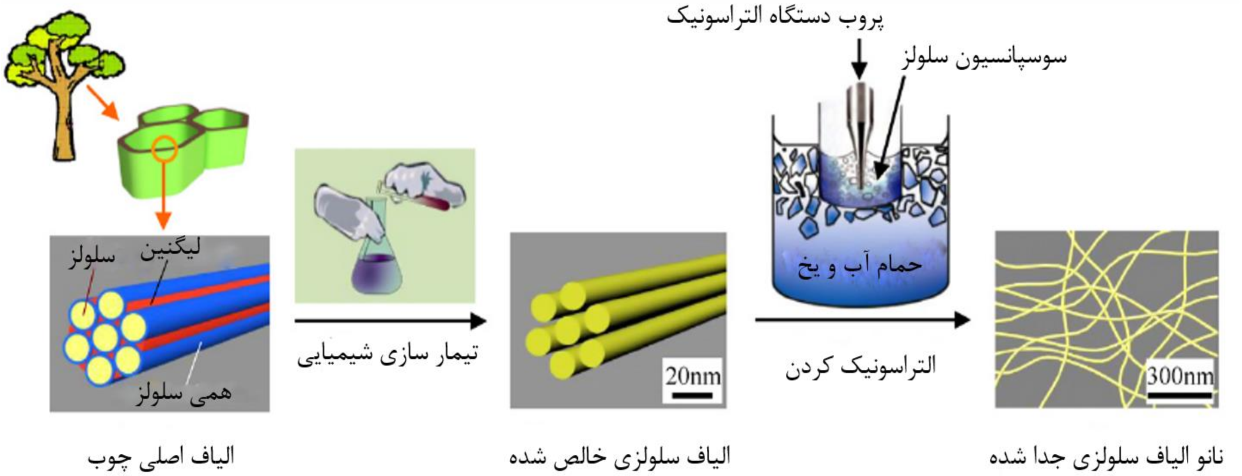


شکل-۱۸ تصویر SEM از فیبریلاسیون الیاف سلولزی به کمک آسیاب PFI [۴۸]

از اولتراسونیک در کنار سایر روش‌های مکانیکی از جمله BM و خردکن به منظور جداسازی بهتر الیاف و افزایش پایداری آن‌ها استفاده شده است [۵۰]. این روش دارای هزینه بالاتری نسبت به سایر روش‌ها می‌باشد و در نتیجه استفاده از آن در مقایس صنعتی محدود می‌شود زیرا هنگام استفاده، دما بالا می‌رود و ممکن است به بافت ماده آسیب وارد شود. **شکل-۱۹** نمایی از نحوه آماده سازی CNF به روش امواج فراصوت را نشان می‌دهد. با توجه به تصویر ارائه شده، سوسپانسیون الیاف سلولزی پس از خالص‌سازی توسط تیمار شیمیایی درون حمام آب و یخ قرار می‌گیرد و کاونده (پروب[72]) دستگاه التراسونیک درون آن قرار می‌گیرد. امواج فراصوت ایجاد شده منجر به پراکنش الیاف سلولزی شده و در نتیجه CNF حاصل خواهد شد.

[71] Ultrasonic

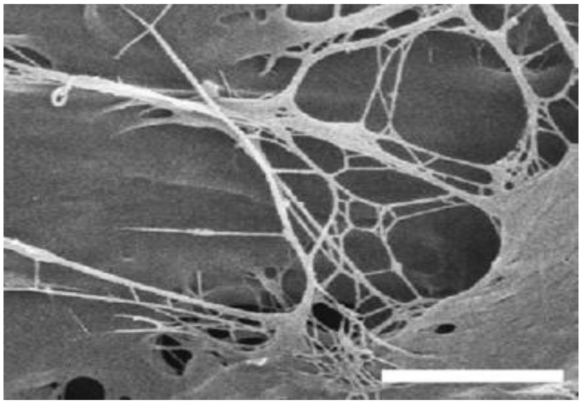
[72] Probe



شکل-۱۹ نمایی از مراحل آماده سازی CNF توسط امواج فراصوت [۱۱]

۳-۲-۲-۴-تعلیق ساز

تعلیق ساز به دو نوع میکروسیالی و فشار بالا تقسیم‌بندی می‌شود. در **شکل-۲۱** تصاویر آن‌ها قابل مشاهده است. تعلیق سازها دستگاه‌هایی هستند که کاونده آنها داخل نمونه قرار می‌گیرد و با به جریان انداختن آن و باز و بسته شدن دریچه، فشار بالا اعمال می‌شود. این اعمال فشار سبب ایجاد نیروی برشی زیاد و اعمال نیرو به تعلیق‌های سلولز و در نتیجه سبب باز شدن دیوار سلولی خارجی و فیبریلاسیون الیاف می‌شود. قدرت دستگاه و فشار اعمالی در تعلیق سازها قابل تنظیم می‌باشد [۵۱]. این روش مکانیکی تهیه CNF به راحتی می‌تواند به تولید صنعتی افزایش مقیاس داده شود و به طور مداوم قابل بهره برداری قرار گیرد [۵۲]. در یکی از کارهای ارائه شده توسط اسپنس و همکارانش (Spence., *et. al.*) CNF در نسبت٪wt/v ۰،۷ و فشار ۵۰ Mpa در درجه های مختلف گذر (تعداد مراحل ورود و خروج به دستگاه) به کمک دستگاه تعلیق ساز تهیه شد، در **شکل-۲۰** تصویر SEM آن قابل مشاهده است. تاثیر افزایش فشار بر روی فیبریلاسیون نمونه به خوبی قابل مشاهده می‌باشد. احتمال گرفتگی دستگاه به روش میکروسیالی نسبت به فشار بالا کمتر می باشد (گرفتگی‌ها در مجراهای دستگاه که باعث از کار افتادن دستگاه می‌شود) [۵۲]. درانتخاب تعلیق سازها ظرفیت دستگاه، دامنه سرعت، نوع سازگاری آن با نمونه‌های مختلف در نظر گرفته می‌شود.



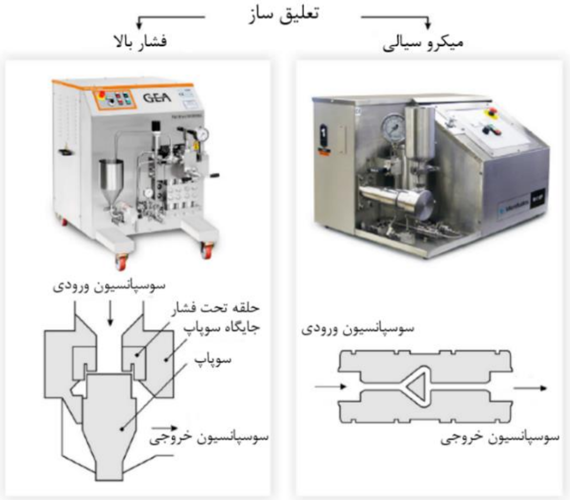
شکل-۲۰ تصویر SEM از نانو الیاف تهیه شده از خمیر چوب در ۵ گذر با فشار ۱۰،۰۰۰ psi توسط تعلیق ساز میکروسیالی، خط مقیاس، نشان دهنده ۲ µm می‌باشد [۵۲]

۳-۲-۲-۵-اکستروژن

در این روش، CNF از طریق لایه برداری پس از شکستن دیواره سلولی لایه‌های خارجی تهیه می‌شود و امکان استفاده از درصد بالای سلولز نسبت به محلول (۴۰-۲۵ درصد وزنی بر جرمی) وجود دارد و مورد توجه صنعت قرار گرفته است [۴۶]. از جمله مشکلات این روش، بالا رفتن دما می‌باشد، زیرا باعث تخریب سلولز می‌شود [۵۳].

هو و همکارانش (Ho., *et. al.*) از اکسترودر دارای دو ماردون با سرعت چرخش ۴۰۰ rpm برای تهیه CNF از خمیر چوب استفاده کردند. متغییر شرایط آزمایش، تعداد دفعات وارد کردن نمونه و خارج کردن آن از اکسترودر بود. با افزایش

تعداد گذرها، دمای الیاف بالا می‌رفت و امکان تخریب نمونه فراهم می‌شد، از طرفی افزایش گذرها سبب فیبریلاسیون بهتر و یکنواختی الیاف می‌شود [۵۳]. **شکل-۲۲** تصاویر SEM نانو الیاف سلولزی تهیه شده توسط این روش را نشان می‌دهد.



شکل-۲۱ نمایی از تعلیق ساز میکروسیالی و تعلیق ساز فشار بالا [۳۲]

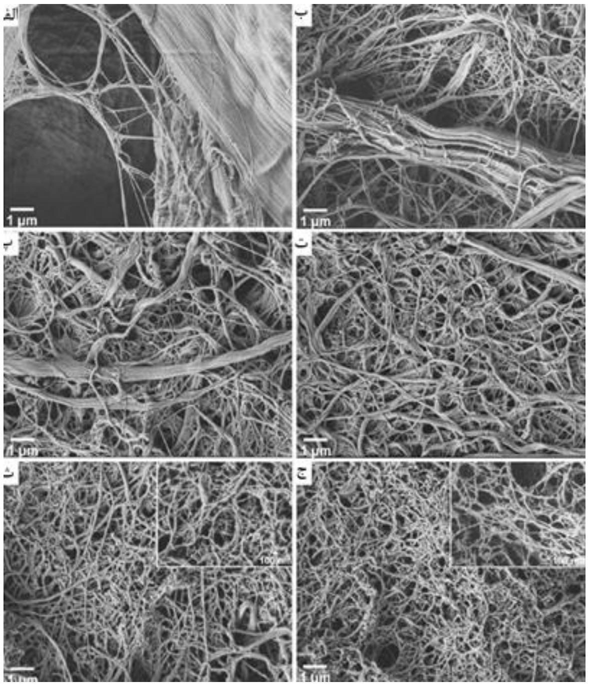
۳-۲-۲-۶-انفجار بخار

در این روش، تعلیق‌های آب و سلولز در آب داغ (دمای $^{\circ}$C ۲۷۰-۱۸۰) پخته می‌شوند و تحت فشار (bar ۱۶-۱۴) برای مدت زمان کوتاه قرار می‌گیرند و بخار به صورت ناگهانی برای تجزیه ساختار سلولزی و پاره شدن دیواره سلولی آزاد می‌شود. نیروی مکانیکی حرارتی ایجاد شده در اثر تبخیر ناگهانی آب باعث فیبریلاسیون سلولز می‌شود که به عنوان روشی سازگار با محیط زیست در نظر گرفته می‌شود [۴۶]. این روش همچنین منجر به هیدرولیز مقادیر قابل توجهی همی سلولز به قندهای اولیه و الیگومرهای محلول در آب و پلیمریزاسیون برخی از لیگنین‌های موجود می‌شود [۵۴].

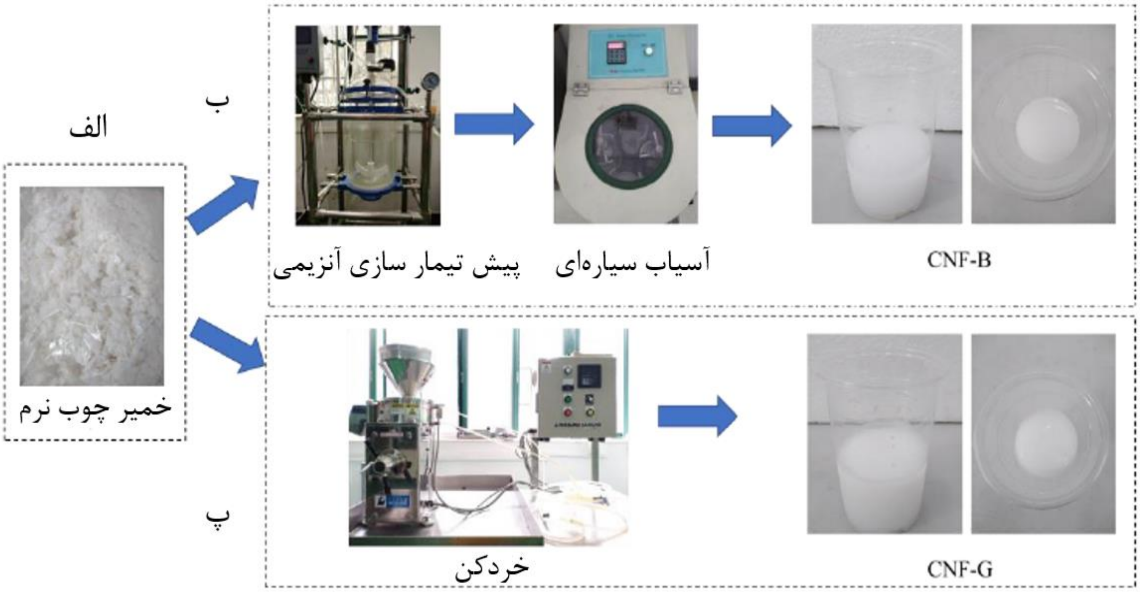
دیپا و همکارانش (Deepa., *et. al.*) توانستند CNF را از الیاف موز با استفاده از روش انفجار بخار استخراج کنند. بررسی ترکیب شیمیایی و ریختشناسی CNF تأیید کرد که قبل و بعد از عمل‌آوری شیمیایی، شواهدی برای حذف ترکیبات غیر سلولزی مانند همی‌سلولز و لیگنین در طی انفجار بخار، سفید کردن و تیمارهای اسیدی وجود دارد. علاوه بر این، نتایج نشان داد که احتمال کاهش قطر فیبر در طول انفجار بخار و به دنبال آن تیمارهای اسیدی وجود دارد. درصد بازده و نسبت ابعاد CNF به‌دست‌آمده با این روش در مقایسه با سایر روش‌های مرسوم بسیار بالا می‌باشد [۵۵].

۳-۲-۲-۷-انجماد

خردکردن در اثر انجماد یکی دیگر از روش‌های مکانیکی برای آماده سازی CNF می‌باشد، در این روش برای تولید CNF، منابع زیست توده قبل از فرآیند به منظور حذف نواحی غیر سلولزی تحت تیمار شیمیایی قرار می‌گیرند. پس از این مرحله، الیاف تحت فرآیند انجماد قرار می‌گیرند. در این فرآیند، الیاف پیش تیمار شده با استفاده از نیتروژن مایع در حالت منجمد قرار می‌گیرند و سپس نیروهای برشی بالا بر روی الیاف اعمال می‌شود. تحت ضربه مکانیکی، بلور یخ



شکل-۲۲ تصاویر SEM نمونه‌های؛ الف) ماده اولیه سلولزی، ب) الیاف سلولز پس از ۱ گذر، پ) الیاف سلولز پس از ۳ گذر، ت) الیاف سلولز پس از ۵ گذر، ث) الیاف سلولز پس از ۱۰ گذر، ج) الیاف سلولز پس از ۱۴ گذر، از درون اکستروژن دو ماردونه. تصاویر ث و ج مربوط به بزرگ‌نمایی بیشتر است [۵۳]



شکل-۲۳ مراحل آماده سازی CNF؛ الف) خمیر چوب نرم سفید شده، ب) آماده سازی CNF-B با استفاده از پیش تیمار سازی آنزیمی و آسیاب سیاره‌ای، پ) آماده سازی CNF-G با استفاده از خردکن [۵۸]

بر دیواره‌های سلولی سلولز از پیش تیمار شده فشار وارد می‌کند و در نتیجه منجر به تجزیه در امتداد محور طولی سلولز و تشکیل CNF می‌شود. الیاف تهیه شده دارای اندازه در محدوده nm ۸۰ – ۵ و طول حدود چند هزار نانومتر می‌باشند. به دلیل ناتوانی این روش در تولید نانو الیاف کوچک، به ندرت برای اهداف تجاری استفاده می‌شود [۵۶].

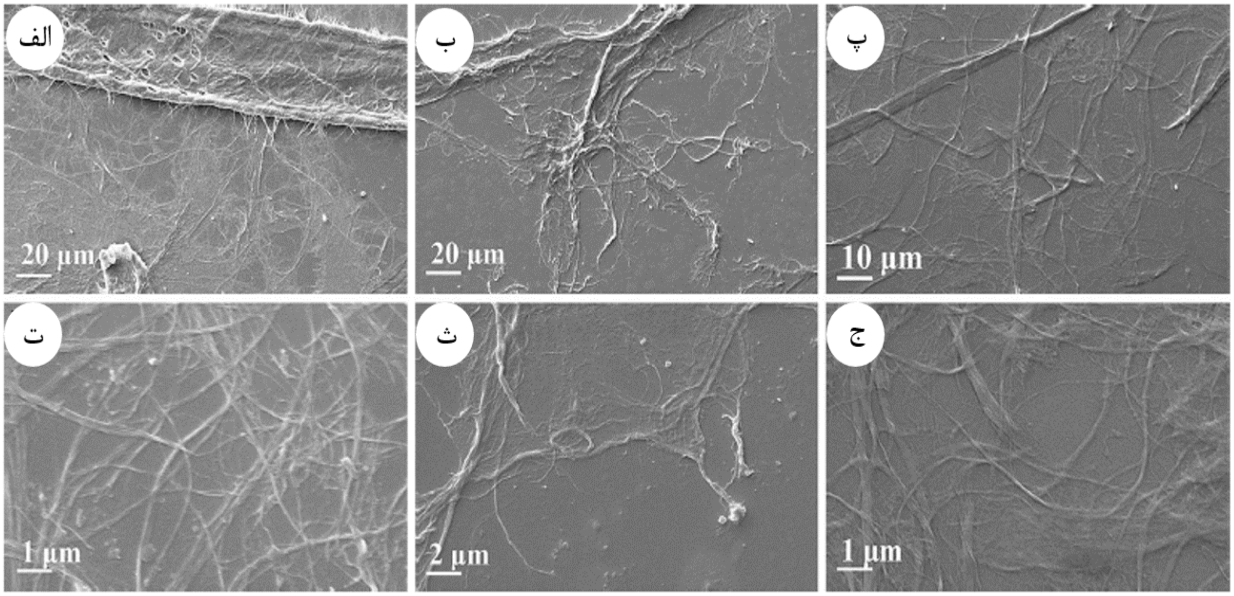
۳-۲-۴-آماده سازی CNF با استفاده از روش‌های ترکیبی

می‌توان هر کدام از روش‌های شیمیایی عنوان شده برای آماده‌سازی CNF را به صورت ترکیبی با روش مکانیکی نیز انجام داد و یا این که از ترکیبی از روش‌های مکانیکی به منظور تهیه CNF بهره برد. تعدادی از روش‌های آماده سازی CNF به تنهایی کارایی لازم را برای رسیدن به بیشترین بازده جهت تولید CNF را ندارند، برخی از روش‌های مکانیکی نیز نیازمند صرف انرژی بالایی برای آماده سازی CNF هستند، در این شرایط، استفاده از روش‌های ترکیبی جهت آماده‌سازی CNF گزینه مطلوب به حساب می‌آید.

گنزالس و همکارانش (Gonzalez., *et. al.*) با استفاده از خمیر سلولز تجاری، با دو مرحله تیمارسازی شیمیایی و مکانیکی به CNF دست یافتند، در فرآیند تیمارسازی شیمیایی از روش اکسیداسیون به کمک TEMPO استفاده شد و در ادامه با استفاده از یک تعلیق ساز با فشار بالا در فشار bar ۶۰۰ الیاف CNF با اندازه عرضی میانگین nm ۴۰ – ۳۰ حاصل شد [۵۷].

زنگ و همکارانش (Zeng., *et. al.*) با استفاده از خمیر چوب نرم سفید شده و آنزیم‌های اندو گلوکاناز[۷۳] یک مرحله پیش عمل‌آوری قبل از BM انجام دادند، همین منبع بدون انجام هرگونه پیش تیمار سازی مضاعفی نیز منجر به تولید CNF شد [۵۸]. **شکل-۲۳** نمایی از مراحل انجام این آزمایش را به نمایش گذاشته است.

[73] Endoglucanase



شکل-۲۴ تصاویر SEM از؛ الیاف خمیر کاغذ پس از عمل‌آوری توسط پالایش، آسیاب گلوله‌ای و خردکن، الف) و ت) الیاف خمیر کاغذ پس از پالایش توسط آسیاب PFI پس از ۵۰،۰۰۰ دور، ب) و ث) الیاف خمیر کاغذ پس از ۴ ساعت آسیاب گلوله‌ای، پ) و ج) الیاف خمیر کاغذ پس از ۱۵ عبور از خردکن با فاصله ۱۰۰ میکرومتر [۴۸]

زنگ و همکاران (Zeng., *et. al.*) تاثیر روش‌های مکانیکی مختلف آماده سازی CNF را بر روی شکل و خواص شارش-شناسی CNF مطالعه کردند، در این تحقیق از دستگاه‌هایی چون آسیاب سیاره‌ای، خردکن، امواج فراصوت، تعلیق سازها، آسیاب PFI و ترکیبی از دستگاه‌ها استفاده شد و الیاف تولیدشده از روش‌های مختلف بایکدیگر مقایسه شدند (**شکل ۲۴**) [۴۸].

۳-۳-عمل‌آوری نهایی CNF

به منظور حذف آلودگی‌های ایجاد شده در حین فرآیندهای آماده سازی CNF و افزایش خلوص و بازدهی CNF، نیاز است یک مرحله عمل‌آوری نهایی نیز بر روی CNF تهیه شده انجام شود. برای تیمار سازی نهایی می‌توان از روش‌های مختلفی مانند استفاده از دستگاه ایجاد نیروی گریز از مرکز[۷۴]، دیالیزکردن و قرار دادن الیاف تحت امواج فراصوت استفاده کرد. در ادامه به این روش‌ها پرداخته خواهد شد.

۳-۳-۱- استفاده از دستگاه ایجاد نیروی گریز از مرکز

در فرآیند سانتریفیوژ، نیروی گریز از مرکز برای جدا کردن ذرات از محلول و خالص‌سازی سوسپانسیون CNF از نمک، اسید، باز و دیگر آلودگی‌های موجود در آن اعمال می‌شود. این عمل معمولاً چند بار تکرار می‌شود و مایع رویین جدا می‌شود و الیاف در کف ظرف مجدداً در آب حل می‌شود و سانتریفیوژ می‌شوند [۵۶].

۳-۳-۲-دیالیز

فرآیند دیالیز یکی از فرآیندهای تصفیه است که برای حذف مواد اضافی موجود در نانوذرات سلولز استفاده می‌شود. سوسپانسیون کدر سانتریفیوژ شده در برابر آب دیونیزه، آب مقطر و آب فوق خالص دیالیز می‌شود. کیسه دیالیز مورد استفاده برای این فرآیند، غشای سلولزی دارای برش مولکولی ۱۴۰۰۰دالتون است که سوسپانسیون برای مدت ۲ الی ۳ روز در آن قرار می‌گیرد و خالص می‌شود [۵۶].

۳-۳-۳-فراصوت دهی

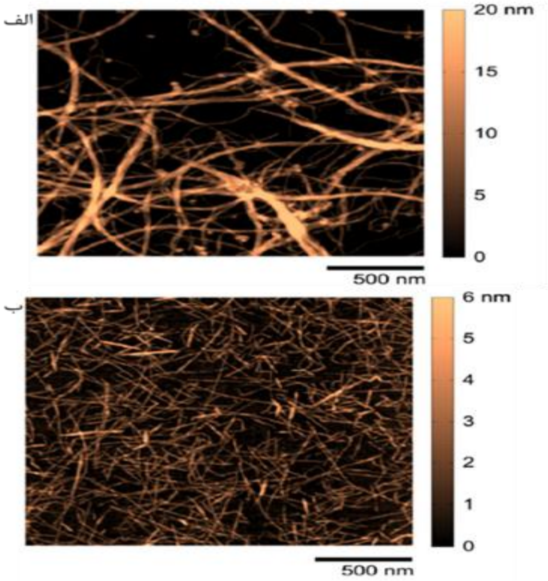
فراصوت دهی یک فرآیند مکانیکی پرانرژی است که در آن از انرژی صوت برای ایجاد نیروی هیدرودینامیکی لازم برای

[74] Centrifuges

تفکیک زنجیره‌های CNF استفاده می‌شود. پس از تثبیت pH، سوسپانسیون NC به مدت ۱۰ تا ۱۵ دقیقه با دامنه ۶۵ تا ۷۰ درصد تحت فرآیند فراصوت قرار می‌گیرد تا آلفا سلولز تجزیه نشده به مقیاس‌های نانو تجزیه شود. سوسپانسیون همیشه باید در یک حمام یخ نگهداری شود تا از گرم شدن بیش از حد و به دنبال آن تجزیه سلولز در طول فرآیند جلوگیری شود [۵۶].

۴-روش‌های شناسایی CNF

کیفیت CNF آماده شده با همه روش‌ها یکسان نمی‌باشد و با توجه به متغییرهایی چون مواد اولیه مورد استفاده، فرآیند استخراج سلولز، عملکرد، طول الیاف، نوع سفیدکننده و دستگاه مورد استفاده و غیره، می‌توان CNF متفاوتی را تهیه کرد [۴۶]. طیف وسیعی از خواص برای ارزیابی CNF وجود دارد که می‌توان به کمک آن کیفیت CNF استخراج شده را بررسی کرد. برخی از این خواص عبارتند از: ۱. ریخت‌شناسی (مورفولوژی[۷۵]) ۲. درجه فیبریلاسیون ۳. شارش شناسی



شکل-۲۵ تصاویر AFM از CNF آماده شده به روش؛ الف) مکانیکی (اصلاح شیمیایی در این نمونه انجام نشده است) ب) مکانیکی-شیمیایی(اصلاح شیمیایی کربوکسیله کردن در این نمونه توسط TEMPO انجام شده است) [۳۲]

۴-۱-ریخت‌شناسی

ریخت‌شناسی CNF بدست آمده یکی از مهم‌ترین پارامترهای کنترل در طول فرآیند تولید است. ریخت‌شناسی CNF به شدت به منبع سلولز و فرآیند تولید بستگی دارد. با استفاده از تکنیک‌های مختلف مانند TEM، FE-SEM یا میکروسکوپ نیرویی اتمی[۷۶] (AFM) و همچنین نحوه آماده‌سازی نمونه، می‌توان تصاویری از نمونه آماده شده تهیه و آن را تجزیه و تحلیل کرد. به طور مثال CNF تهیه شده به روش مکانیکی در مقایسه با CNF تهیه شده به روش مکانیکی-شیمیایی دارای قطر بالاتری می‌باشد که توسط میکروسکوپ‌ها قابل مشاهده و مقایسه می باشد [۳۲]. **شکل-۲۵** تصاویر AFM مربوط به CNF آماده شده به روش مکانیکی و همچنین مکانیکی-شیمیایی را نشان می‌دهد.

۴-۲-درجه فیبریلاسیون

یکی از مشخصه‌های تعیین کیفیت CNF، تعیین میزان فیبریلاسیون سلولز می‌باشد، به این معنا که باز شدن دیوارهای سلولی و رشته رشته شدن سلولز تا چه حد انجام شده است. برای این کار می‌توان تصاویر میکروسکپی نمونه-های تهیه شده را بررسی کرد [۵۹]. از روش‌هایی دیگری چون استفاده از دستگاه ایجاد نیروی گریز از مرکز [۶۰]، اندازه-گیری انتقال و پراکندگی نور، میزان کدرشدگی و فیلم حاصل از CNF نیز می توانیم میزان جدا شدن الیاف سلولزی را بررسی کرد [۶۱].

۴-۳-جریان‌شناسی

CNF ابتدا به صورت تعلیق‌های آبی تهیه می‌شود و با توجه به ماهیت آب دوست سلولز و توانایی حفظ آب بسیار در اثر ایجاد شبکه، ژل ایجاد می‌کنند. گرانروی ویژه[۷۷] از جمله خاصیت‌های مطلوب CNF می‌باشد، همین موضوع کاربرد این ماده را در صنایع گوناگون از جمله صنعت آرایشی، بهداشتی، حفاری و غیره توسعه داده است. گرانروی تعلیق‌های حاوی CNF با افزایش برش کاهش می‌یابد، یعنی رفتار رقیق‌شدن

[۷۵] Morphology
[۷۶] Atomic Force Microscope
[۷۷] Specific Viscosity

در اثر برش[78] نشان می‌دهند. برخی از شرایط از جمله کاهش pH، سبب افزایش گرانروی می‌شود. اصلاح شیمیایی سلولز توسط اکسیداسیون به کمک TEMPO سبب افزایش گرانروی تعلیق سلولز و آب می‌شود و با اعمال شرایط مکانیکی برای تهیه CNF، این افزایش گرانروی شدیدتر می‌شود. از طرفی، اعمال شرایط قوی در اکسیداسیون و اصلاح شیمیایی سلولز نیز کاهش گرانروی آنها را به همراه خواهد داشت [۳۲].

۵- بحث و نتیجه گیری

صنعت آینده جهان به پلیمرهای طبیعی مانند سلولز وابسته است، از این رو پلیمرهای نانو مقیاسی مانند CNF که دارای منابع تجدیدپذیر هستند، از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشند. با توجه به مطالعات صورت گرفته، برای دستیابی به خواص مطلوب در CNF، توجه به منبع استخراج سلولز مورد اهمیت است. پس از یافتن منبع مورد نظر، با استفاده از پیش عمل‌آوریهای شیمیایی، سلولز خالص از منبع گیاهی استخراج می‌شود. استخراج سلولز به روش‌های گوناگونی انجام می‌شود، اما متداول‌ترین مراحل استخراج سلولز، واکس زدایی، پیش تیمار سازی قلیایی و سفیدکنندگی می‌باشند. تلاش‌ها برای دستیابی به فرآیندهای موثر و زیست سازگار برای خالص سازی سلولز همچنان جزء موضوعات مورد بررسی محققین می‌باشد. پس از دستیابی به سلولز خالص، با استفاده از روش-های مکانیکی و شیمیایی، CNF تهیه خواهد شد. از روش‌های شیمیایی معمولاً به منظور کاهش انرژی لازم جهت آماده-سازی CNF، در کنار روش‌های مکانیکی می‌توان بهره برد. روش‌های مکانیکی مورد استفاده جهت آماده‌سازی CNF شامل BM، انواع خردکن، انواع تعلیق‌ساز، امواج فراصوت، اکستروژن، انفجار بخار و انجماد می‌باشد. هرکدام از روش‌های مکانیکی فوق در این مقاله به صورت مجزا مورد بحث و بررسی قرار گرفتند. برای دستیابی به بهترین کاربرد و بیشترین بهره-برداری در صنعت مدنظر، فرآیند آماده سازی CNF باید با دقت انتخاب شود. انتخاب فرآیند مناسب، مستقیماً به خواص عملکردی مورد انتظار از CNF و هزینه مورد انتظار جهت تولید آن بستگی دارد. می توان با استفاده از ترکیب روش‌های مختلف و بهره برداری از مزایای روش‌های مختلف به صورت همزمان، بازده و کیفیت محصول نهایی را بهبود بخشید. از میان روش های ذکر شده، روش آسیاب گلوله‌ای یکی از روش‌های ساده، اقتصادی و موثر برای تولید CNF از الیاف پیش اصلاح شده است. پس از تهیه CNF، به منظور خالص-سازی و جدایش آلودگی‌های وارد شده در حین فرآیند آماده-سازی CNF، محصول تحت فرآیند تیمارسازی نهایی قرار می-گیرد تا CNF خالص حاصل شود. از جمله این فرآیندها می-توان به سانتریفیوژ کردن، دیالیز و فراصوت‌دهی اشاره کرد. در انتها با بررسی روش‌های شناسایی CNF، می‌توان از اصالت CNF تهیه شده اطمینان حاصل کرد.

منابع:

[۱] T.-D. Ngo, C. Danumah, and B. Ahvazi, "Production of cellulose nanocrystals at InnoTech Alberta," *Nanocellulose and sustainability*, pp. ۲۸۷-۲۶۹, .۲۰۱۸

[۲] D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink, and A. Bohn, "Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material," *Angewandte chemie international edition*, vol. ۴۴, no. ۲۲, pp. -۳۳۵۸ ۳۳۹۳, .۲۰۰۵

[۳] M. Börjesson and G. Westman, "Crystalline nanocellulose—preparation, modification, and properties," *Cellulose-fundamental aspects and current trends*, vol.۲۰۱۵ ,۷ .

[۴] P. Joseph, K. Joseph, and S. Thomas, "Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites," *Composites science and Technology*, vol. ۵۹, no. ۱۱, pp. ۱۶۴۰-۱۶۲۵, .۱۹۹۹

[۵] D. Miyashiro ,R. Hamano, and K. Umemura, "A review of applications using mixed materials of cellulose, nanocellulose and carbon

[78] Shear Thinning

cellulose nanofibres," *Waste Management,* vol. ۸۰, pp. ۳۲۶-۳۱۹, .۲۰۱۸

[۱۴] E. Galiwango, N. S. A. Rahman, A. H. Al-Marzouqi, M. M. Abu-Omar, and A. A. Khaleel, "Isolation and characterization of cellulose and α-cellulose from date palm biomass waste," *Heliyon,* vol ,۵ .no. ۱۲, p. e۰۲۹۳۷, .۲۰۱۹

[۱۵] J. Xu, E. F. Krietemeyer, V. M. Boddu, S. X. Liu, and W.-C. Liu, "Production and characterization of cellulose nanofibril (CNF) from agricultural waste corn stover," *Carbohydrate Polymers,* vol. ۱۹۲, pp. ۲۰۷-۲۰۲, .۲۰۱۸

[۱۶] M. L. Hassan, A. P. Mathew, E. A. Hassan, N. A. El-Wakil, and K. Oksman, "Nanofibers from bagasse and rice straw: process optimization and properties," *Wood science and technology,* vol. ۴۶, no. ۱, pp. ۲۰۵-۱۹۳, .۲۰۱۲

[۱۷] M. Jonoobi *et al.*, "Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review," *Cellulose,* vol. ۲۲, no. ۲, pp. ۹۶۹-۹۳۵, .۲۰۱۵

[۱۸] E. Abraham *et al.*, "Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach," *Carbohydrate Polymers,* vol. ۸۶, no. ۴, pp. ۱۴۷۵-۱۴۶۸, .۲۰۱۱

[۱۹] A. Vazquez, M. L. Foresti, J. I. Moran, and V. P. Cyras, "Extraction and production of cellulose nanofibers," in *Handbook of polymer nanocomposites. Processing, performance and application*: Springer, ۲۰۱۵, pp. .۱۱۸-۸۱

[۲۰] N. A. Rosli, I. Ahmad, and I. Abdullah, "Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from Agave angustifolia fibre," *BioResources,* vol. ۸, no. ۲, pp. ۱۹۰۸-۱۸۹۳, .۲۰۱۳

[۲۱] A. Bhatnagar and M .Sain, "Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites," *Journal of reinforced plastics and composites,* vol. ۲۴, no. ۱۲, pp. ۱۲۶۸-۱۲۵۹, .۲۰۰۵

[۲۲] M. S. Islam, N. Kao, S. N. Bhattacharya, R. Gupta, and P. K. Bhattacharjee, "Effect of low pressure alkaline delignification process on the nanotubes," *Nanomaterials,* vol. ۱۰, no. ۲, p. ۱۸۶, .۲۰۲۰

[۶] A. Sharma, M. Thakur, M. Bhattacharya, T. Mandal, and S. Goswami, "Commercial application of cellulose nano-composites–A review," *Biotechnology Reports,* vol. ۲۱, p. e۰۰۳۱۶, .۲۰۱۹

[۷] K. Nagarajan *et al.*, "A comprehensive review on cellulose nanocrystals and cellulose nanofibers: Pretreatment, preparation, and characterization," *Polymer Composites,* vol. ۴۲, no. ۴, pp. ۱۶۳۰-۱۵۸۸, .۲۰۲۱

[۸] R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, and J. Youngblood, "Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites," *Chemical Society Reviews,* vol. ۴۰, no. ۷, pp. .۲۰۱۱ ,۳۹۹۴-۳۹۴۱

[۹] A. Farooq *et al.*, "Cellulose from sources to nanocellulose and an overview of synthesis and properties of nanocellulose/zinc oxide nanocomposite materials," *International journal of biological macromolecules,* vol. ۱۵۴, pp. -۱۰۵۰ ۱۰۷۳, .۲۰۲۰

[۱۰] D. Lavanya, P. Kulkarni, M. Dixit, P. K. Raavi, and L. N. V. Krishna, "Sources of cellulose and their applications—A review," *International Journal of Drug Formulation and Research,* vol. ۲, no. ۶, pp. ۳۸-۱۹, .۲۰۱۱

[۱۱] M. M. Ibrahim and W. K. El-Zawawy , "Extraction of cellulose nanofibers from cotton linter and their composites," in *Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application*: Springer, ۲۰۱۵, pp. .۱۶۴-۱۴۵

[۱۲] H. A. Khalil, A. Bhat, and A. I. Yusra, "Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review," *Carbohydrate polymers,* vol. ۸۷, no. ۲, pp. ۹۷۹-۹۶۳, .۲۰۱۲

[۱۳] M. Hietala, K. Varrio, L. Berglund, J. Soini, and K. Oksman, "Potential of municipal solid waste paper as raw material for production of

production of nanocrystalline cellulose from rice husk," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,* vol. ۸۰, pp. ۸۳۴-۸۲۰, .۲۰۱۷

[۲۳] J. P. Reddy and J.-W. Rhim, "Extraction and characterization of cellulose microfibers from agricultural wastes of onion and garlic," *Journal of Natural Fibers,* vol. ۱۵, no. ۴, pp. ۴۷۳-۴۶۵, .۲۰۱۸

[۲۴] S. Brethauer, R. L. Shahab, and M. H. Studer, "Impacts of biofilms on the conversion of cellulose," *Applied microbiology and biotechnology,* vol. ۱۰۴, no. ۱۲, pp. ۵۲۱۲-۵۲۰۱, .۲۰۲۰

[۲۵] J. Toland, L. Galasso, D. Lees, and G. Rodden, "Pulp Paper International," *Paperloop,* vol. ۵, .۲۰۰۲

[۲۶] E. Hernández-Francisco *et al.*, "Entangled cellulose nanofibrils/nanosheets derived from native mexican agave for lead (II) ion removal," *Cellulose,* vol. ۲۷, no. ۱۵, pp. ۸۷۹۸-۸۷۸۵, .۲۰۲۰

[۲۷] K. Abe, S. Iwamoto, and H. Yano, "Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of ۱۵nm from wood," *Biomacromolecules,* vol. ۸, no. ۱۰, pp. .۲۰۰۷ ,۳۲۷۸-۳۲۷۶

[۲۸] J. I. Morán, V. A. Alvarez, V. P. Cyras, and A. Vázquez, "Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers," *Cellulose,* vol. ۱۵, no. ۱, pp. ۱۵۹-۱۴۹, .۲۰۰۸

[۲۹] P. Kampeerapappun, "Extraction and characterization of cellulose nanocrystals produced by acid hydrolysis from corn husk," *Journal of Metals, Materials and Minerals,* vol. ۲۵, no. ۱, .۲۰۱۵

[۳۰] H.-Y. Yu, Z.-Y. Qin, L. Liu, X.-G. Yang, Y. Zhou, and J.-M. Yao, "Comparison of the reinforcing effects for cellulose nanocrystals obtained by sulfuric and hydrochloric acid hydrolysis on the mechanical and thermal properties of bacterial polyester," *Composites Science and Technology,* vol. ۸۷, pp. ۲۸-۲۲, .۲۰۱۳

[۳۱] A. Dufresne, "Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial," *Materials today,* vol. ۱۶, no. ۶, pp. ۲۲۷-۲۲۰, .۲۰۱۳

[۳۲] O. Nechyporchuk, M. N. Belgacem, and J. Bras, "Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances," *Industrial Crops and Products,* vol. ۹۳, pp. ۲۵-۲, .۲۰۱۶

[۳۳] A. De Nooy, A. Besemer, and H. Van Bekkum, "Highly selective tempo mediated oxidation of primary alcohol groups in polysaccharides," *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas,* vol. ۱۱۳, no. ۳, pp. -۱۶۵ ۱۶۶, .۱۹۹۴

[۳۴] T. Saito, Y. Nishiyama, J.-L. Putaux, M. Vignon, and A .Isogai, "Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose," *Biomacromolecules,* vol. ۷, no. ۶, pp. ۱۶۹۱-۱۶۸۷, .۲۰۰۶

[۳۵] S. H. Osong, S. Norgren, and P. Engstrand, "Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review," *Cellulose,* vol. ۲۳, no. ۱, pp. ۱۲۳-۹۳, .۲۰۱۶

[۳۶] D. Roy, M. Semsarilar, J. T. Guthrie, and S. Perrier, "Cellulose modification by polymer grafting: a review," *Chemical Society Reviews,* vol. ۳۸, no. ۷, pp. ۲۰۶۴-۲۰۴۶, .۲۰۰۹

[۳۷] M. Zhao *et al.*, "Oxidation of primary alcohols to carboxylic acids with sodium chlorite catalyzed by TEMPO and bleach," *Journal of Organic Chemistry,* vol. ۶۴, no. ۷, pp. ,۲۵۶۶-۲۵۶۴ .۱۹۹۹

[۳۸] T. Saito *et al.*, "Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions," *Biomacromolecules,* vol. ۱۰, no. ۷, pp. ۱۹۹۶-۱۹۹۲, .۲۰۰۹

[۳۹] A. Pinkert, K. N. Marsh, S .Pang, and M. P. Staiger, "Ionic liquids and their interaction with

grinding and refining," *Cellulose,* vol. ۲۸, no. ۶, pp. ۳۴۰۸-۳۳۸۹, .۲۰۲۱

[۴۹] M. T. Islam, M. M. Alam, A. Patrucco, A. Montarsolo, and M. Zoccola, "Preparation of nanocellulose: A review," *AATCC Journal of Research,* vol. ۱, no. ۵, pp. ۲۳-۱۷, .۲۰۱۴

[۵۰] C. M. Ewulonu, J. L. Chukwuneke, I. C. Nwuzor, and C. H. Achebe, "Fabrication of cellulose nanofiber/polypyrrole/polyvinylpyrrolidone aerogels with box-Behnken design for optimal electrical conductivity," *Carbohydrate polymers*, vol. ۲۳۵, p. ۱۱۶۰۲۸, .۲۰۲۰

[۵۱] A. N. Nakagaito and H. Yano, "The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites," *Applied Physics A,* vol. ۷۸, no. ۴, pp. ۵۵۲-۵۴۷, .۲۰۰۴

[۵۲] K. L. Spence, R. A. Venditti ,O. J. Rojas, Y. Habibi, and J. J. Pawlak, "A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods," *Cellulose,* vol. ۱۸, no. ۴, pp. ۱۱۱۱-۱۰۹۷, .۲۰۱۱

[۵۳] T. T. T. Ho, K. Abe ,T. Zimmermann, and H. Yano, "Nanofibrillation of pulp fibers by twin-screw extrusion," *Cellulose,* vol. ۲۲, no. ۱, pp. ۴۳۳-۴۲۱, .۲۰۱۵

[۵۴] J. Fernandez-Bolanos, B. Felizon, A. Heredia, R. Rodrıguez, R. Guillen, and A. Jimenez, "Steam-explosion of olive stones: hemicellulose solubilization and enhancement of enzymatic hydrolysis of cellulose," *Bioresource Technology,* vol. ۷۹, no. ۱, pp. ۶۱-۵۳, .۲۰۰۱

[۵۵] B. Deepa *et al.*, "Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion," *Bioresource technology,* vol. ۱۰۲, no. ۲, pp. ۱۹۹۷-۱۹۸۸, .۲۰۱۱

[۵۶] K. Nagarajan, A. Balaji, S. T. K. Rajan, and N. Ramanujam, "Preparation of bio-eco based cellulose nanomaterials from used disposal paper cups through citric acid hydrolysis,"

cellulose," *Chemical reviews,* vol. ۱۰۹, no. ۱۲, pp. ۶۷۲۸-۶۷۱۲, .۲۰۰۹

[۴۰] C. C. Piras, S. Fernández-Prieto, and W. M. De Borggraeve, "Ball milling: a green technology for the preparation and functionalisation of nanocellulose derivatives," *Nanoscale Advances,* vol. ۱, no. ۳, pp. ۹۴۷-۹۳۷, .۲۰۱۹

[۴۱] L. Zhang, T. Tsuzuki, and X. Wang, "Preparation of cellulose nanofiber from softwood pulp by ball milling," *Cellulose,* vol. ۲۲, no. ۳, pp. .۲۰۱۵ ,۱۷۴۱-۱۷۲۹

[۴۲] P. Huang, Y. Zhao, S. Kuga, M. Wu, and Y. Huang, "A versatile method for producing functionalized cellulose nanofibers and their application," *Nanoscale,* vol. ۸, no. ۶, pp. -۳۷۵۳ ۳۷۵۹, .۲۰۱۶

[۴۳] X. Rao, S. Kuga, M. Wu, and Y. Huang, "Influence of solvent polarity on surface-fluorination of cellulose nanofiber by ball milling," *Cellulose,* vol. ۲۲, no. ۴, pp. ۲۳۴۸-۲۳۴۱, .۲۰۱۵

[۴۴] S. Kalia, S. Boufi, A. Celli, and S. Kango, "Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications," *Colloid and Polymer Science,* vol. ۲۹۲, no. ۱, pp. ۳۱-۵, .۲۰۱۴

[۴۵] I. Siró and D. Plackett, "Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review," *Cellulose,* vol. ۱۷, no. ۳, pp. ۴۹۴-۴۵۹, .۲۰۱۰

[۴۶] V. Kumar, P. Pathak, and N .K. Bhardwaj, "Waste paper: An underutilized but promising source for nanocellulose mining," *Waste management,* vol. ۱۰۲, pp. ۳۰۳-۲۸۱, .۲۰۲۰

[۴۷] T. Taniguchi and K. Okamura, "New films produced from microfibrillated natural fibres," *Polymer International* ,vol. ۴۷, no. ۳, pp. ۲۹۴-۲۹۱, .۱۹۹۸

[۴۸] J. Zeng, F. Hu, Z. Cheng, B. Wang, and K. Chen, "Isolation and rheological characterization of cellulose nanofibrils (CNFs) produced by microfluidic homogenization, ball-milling,

Carbohydrate polymers, vol. ۲۳۵, p. ۱۱۵۹۹۷, .۲۰۲۰

[۵۷] I. González, F. Vilaseca, M. Alcalá, M. Pèlach, S. Boufi, and P. Mutjé, "Effect of the combination of biobeating and NFC on the physico-mechanical properties of paper," *Cellulose*, vol. ۲۰, no. ,۳pp. ۱۴۳۵-۱۴۲۵, .۲۰۱۳

[۵۸] J. Zeng, L. Liu, J. Li, J. Dong, and Z. Cheng, "Properties of cellulose nanofibril produced from wet ball milling after enzymatic treatment vs. mechanical grinding of bleached softwood kraft fibers," *BioResources*, vol. ۱۵, no. ,۲pp. -۳۸۰۹ ۳۸۲۰, .۲۰۲۰

[۵۹] A. Chaker, S. Alila, P. Mutjé, M. R. Vilar, and S. Boufi, "Key role of the hemicellulose content and the cell morphology on the nanofibrillation effectiveness of cellulose pulps," *Cellulose*, vol. ۲۰, no. ۶, pp. -۲۸۶۳ ۲۸۷۵, .۲۰۱۳

[۶۰] C. A. Carrillo, J. Laine, and O. J. Rojas, "Microemulsion systems for fiber deconstruction into cellulose nanofibrils," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. ۶, no. ۲۴, pp. ۲۲۶۲۷-۲۲۶۲۲, .۲۰۱۴

[۶۱] Y. Qing, R. Sabo, J. Zhu, U. Agarwal, Z. Cai, and Y. Wu, "A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches," *Carbohydrate polymers*, vol. ۹۷, no. ۱, pp. ۲۳۴-۲۲۶, .۲۰۱۳