



دانشگاه گیلان، دانشکده علوم

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

جلد بیست و نهم، شماره دوم، ۱۳۹۸

۱۰۵-۱۲۵

<http://jwfst.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwfst.2019.16689.1811

حذف روغن و حلال آلی از محیط آبی با استفاده از آبروژل سلولزی تهیه شده از کاه برنج

ماندانا دیلمیان^۱ و *بابک نوروزی^۲

^۱ دانشجوی دکتری گروه مهندسی نساجی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران،

^۲ دانشیار گروه مهندسی نساجی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۲/۰۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۳/۲۵

چکیده

سابقه و هدف: پسماندهای زیستی مانند لیگنوسلولزها به دلیل قابلیت تجدیدپذیری، زیست‌تخریب‌پذیری و هزینه کم برای پالایش و پاکسازی آب آلوده بسیار مورد توجه هستند. تولید جاذب‌هایی با ظرفیت جذب قابل توجه به عنوان راهکاری نوین در حذف آلودگی‌های آبی، امری ضروری است. آبروژل‌های سلولزی به دلیل خواص ویژه خود مانند دانسیته کم، مساحت سطح ویژه و تخلخل زیاد، از عملکرد و کارایی خوبی به عنوان جاذب برخوردارند. این مواد از نظر فراوانی در طبیعت، سادگی فرایند تولید و ارزش اقتصادی بالا جایگاه ویژه‌ای دارند. این مقاله به ارزیابی کارایی آبروژل سلولزی آبگریز استخراج شده از کاه برنج در حذف حلال‌های آلی غیرقابل امتزاج در آب می‌پردازد.

مواد و روش‌ها: کاه برنج، پس از شستشو و خشک شدن، آسیاب و واکس موجود در آن با استفاده از فرایند سوکسوله حاوی ترکیب تولوئن/ اتانول خارج می‌شود. جداسازی لیگنین با محلول کلریت سدیم در محیط اسیدی انجام و سپس، نمونه خشک با محلول هیدروکسید پتاسیم ترکیب شده تا همی سلولز و سیلیکا از الیاف خارج گردد. سوسپانسیون با همگن ساز دور زیاد مدل وایز تیز به مدت ۲ ساعت و دور ۲۰۰۰ rpm تحت تلاطم مکانیکی شدید فیبرزدایی می‌شود و سپس تحت دستگاه فراصوت با شدت زیاد مدل کیونیکا با بسامد ۲۰ kHz قرار می‌گیرد. جهت تولید آبروژل سلولزی، سوسپانسیون‌های فیبرهای سلولزی حاوی پیونددهنده عرضی در غلظت‌های مختلف وزنی (۱-۲ wt%)، تهیه می‌شود. سوسپانسیون‌های حاصل پس از انجام مرحله پیش انجماد، به مدت ۴۸ ساعت در داخل خشک‌کن انجمادی ۵۰- درجه سانتی‌گراد مدل کریست فریز درایر- آلفا به مدت یک شبانه‌روز خشک می‌گردد. به منظور ایجاد پوشش آبگریز بر روی سطح سلولز از ماده تری متوکسی سیلان با استفاده از روش رسوب بخار شیمیایی (CVD) استفاده گردید. تأثیر این روش در تولید آبروژل‌های آبگریز با استفاده از تکنیک زاویه تماس آب مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین ظرفیت جذب آب، دانسیته و تخلخل، ساختار و مورفولوژی آبروژل‌های سلولزی مطالعه شد. در پایان نیز کاربرد آبروژل‌های سلولزی آبگریز تهیه شده در پاکسازی و تصفیه آب آلوده به انواع حلال‌های آلی و روغن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت.

یافته‌ها: در فرایند پیش انجماد استفاده از نیتروژن مایع سبب انجماد بسیار سریع هیدروژل‌های میکرو/نانو فیبرهای سلولزی گردیده، در نتیجه ساختار شبکه‌ای آبروژل که متشکل از الیاف بسیار ظریف می‌باشد، به خوبی حفظ می‌شود. افزودن پیونددهنده

* نویسنده مسئول: babaknoroozi@guilan.ac.ir

عرضی پلی آمید اپی کلرو هیدرین رزین سبب بهبود استحکام و پایداری ساختار آبروژل سلولزی در حالت تر می‌شود. با افزایش غلظت فیبرهای سلولزی، دانسیته آبروژل سلولزی افزایش و به‌طور همزمان تخلخل آن کاهش می‌یابد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع آبروژل‌های سلولزی نشان‌دهنده ساختار متخلخل با حفراتی در ابعاد یک تا چند صد میکرومتر است که در آبروژل به‌صورت همگن و در تمام جهات توزیع یافته‌اند. نتایج بررسی زاویه تماس نمونه آبرگیز شده نشان‌دهنده متوسط مقدار ۱۵۱/۷ درجه است که دارای قابلیت جذب بسیار مطلوبی برای انواع روغن (روغن پمپ، نفت خام، روغن دیزل و پارافین) و حلال‌های آلی (تولون، استون، دی متیل فرمامید، و کلروفرم) می‌باشد.

نتیجه‌گیری: آبروژل‌های سلولزی آبرگیز، به دلیل دانسیته بسیار کم و تخلخل زیاد از قابلیت جذب مطلوب انواع حلال‌های آلی و روغن‌ها با ظرفیت جذب $130-69 \text{ g.g}^{-1}$ برخوردار می‌باشد. این آبروژل‌ها می‌توانند جاذب مناسبی برای جداسازی آلاینده‌های آلی از آب باشد.

واژه‌های کلیدی: آبرگیزی، آبروژل سلولزی، پیونددهنده عرضی، کاه برنج، ماده جاذب

مقدمه

امروزه آلودگی آب ناشی از روغن و فرآورده‌های شیمیایی حاصل از صنایع پتروشیمی، یکی از عمده‌ترین معضلات زیست محیطی به‌شمار می‌رود. پاکسازی آب آلوده با استفاده از روش‌های گوناگونی مانند سوزاندن درجا (۶)، روش‌های شیمیایی (شامل استفاده از دیسپرس‌کننده یا جامدکننده) (۲۲)، روش‌های مکانیکی (استفاده از ابزارهایی مانند اسکیمرها، واحدهای مکش، بوم‌ها) (۲۸) و استفاده از آنزیم‌ها (۱) و جاذب‌ها (جاذب‌های مصنوعی، مواد معدنی و طبیعی) (۱۲) انجام می‌شود. در این میان، جاذب‌ها به دلیل هزینه کم، بازدهی موثر و تولید مواد جانبی کم‌تر به‌عنوان روشی مؤثر و بهینه مورد توجه می‌باشند. مواد جاذب طبیعی مانند مواد لیگنوسلولزی به دلیل خواص ویژه‌ای مانند قابلیت تجدیدپذیری، زیست‌تخریب‌پذیری، دانسیته و هزینه کم بسیار دارای اهمیت هستند. تعدادی از عمده‌ترین مواد جاذب طبیعی مورد بررسی برای حذف حلال‌های شیمیایی و روغن‌ها عبارتند از: کاه برنج، الیاف پنبه‌ای، باگاس، الیاف کاپوک^۱ و خرده‌چوب (۳، ۳۱ و ۳۵). اگرچه، علی‌رغم فواید ذکر شده، معایبی نظیر عدم آبرگیزی

مناسب، گنجایش جذب کم و عدم شناور شدن کاربرد گسترده این مواد طبیعی را محدود نموده است. خصوصیات ساختاری ماده جاذب تأثیر به‌سزایی در جذب آلاینده‌های روغنی و آلی دارد. در این بین، تخلخل و دانسیته ماده جاذب دو خصوصیت بارز و تعیین‌کننده میزان ظرفیت جذب می‌باشند. ارتقا ساختار در راستای تولید مواد بسیار متخلخل می‌تواند تا حدود زیادی برطرف‌کننده محدودیت‌های ظرفیت جذب جاذب‌ها باشد. آبروژل و فوم‌ها دو دسته مواد بسیار متخلخل و سبک هستند که از طریق نوع تخلخل خود قابل شناسایی هستند. در حالی که فوم‌ها معمولاً به‌وسیله حباب‌های گوی شکل پایدار تولید می‌شوند، ساختار آبروژل‌ها از شبکه متخلخل باز و در هم تنیده‌ای تشکیل شده که ۹۰-۹۹٪ حجم آن توسط هوا اشغال شده است (۲۵ و ۲۹). این ماده بسیار متخلخل، از ژل‌های متورم شده در داخل محیط حلال تولید می‌شود. از آنجایی که تخلخل، دانسیته و سطح ویژه آبروژل کاملاً به ماده اولیه مصرفی بستگی دارد، کاربردهای مختلفی مانند جاذب آلودگی، عایق‌های صوتی و حرارتی، کاربردهای نوری، سنسورها، کاتالیزورها و حامل‌های کاتالیزور و به‌عنوان قالب

روبرو می‌سازد. از این رو لازم است اتصال ساختار آبروژل با پیوندهای عرضی کووالانسی باشد تا ساختار فوم در آب پایدار بماند. استحکام آبروژل سلولزی را می‌توان با استفاده از مواد پیوند دهنده عرضی، کومونومرها و افزایش درجه پیوند عرضی بهبود بخشید (۲، ۷، ۱۰، ۳۹ و ۴۰).

مینگ و همکارانش (۲۰۱۴)، آبروژل‌های کربنی را از ترکیب سوسپانسیون مایع (۲٪) حاوی میکروفیبرهای سلولزی و رزین پلی آمید اپی کلروهایدرین رزین (PAE) با نام تجاری کایمن ۵ درصد وزن خشک میکروفیبر سلولزی) تهیه نمودند. در این مطالعه پس از انجام حرارت‌دهی بر روی ساختار متخلخل آبروژل‌ها به مدت ۳ ساعت تحت دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد پیوند عرضی میان فیبرهای سلولزی برقرار می‌شود. گروه‌های کلروهایدرین و آزتیدینوم کلراید موجود در پیونددهنده عرضی با برقراری پیوند با گروه‌های کربوکسیل بر روی سطح سلولز، سبب اتصال فیبرهای سلولزی به یکدیگر می‌شود (۲۶). در مطالعه‌ای دیگر ژانگ و همکارانش (۲۰۱۵)، آبروژل‌های نانوا/ میکروالیاف سلولزی را با استفاده از پیونددهنده عرضی کایمن پایدار نمودند. هنگامی که نمونه‌های تولید شده پس از برقراری پیوند عرضی در داخل آب قرار می‌گیرند، بیش از ۹۸ درصد شکل اصلی آن در کم‌تر از ۱۰ ثانیه به حالت اول باز می‌گردد. هر چند، در حدود ۱۸ درصد از شکل ظاهری آبروژل فشرده در اتانول قابل بازیابی است و هیچ نوع برگشت‌پذیری پس از آغشته‌سازی نمونه فشرده شده در تولوئن مشاهده نمی‌شود. شبکه بهم متصل آبروژل سلولزی پس از برقراری پیوند عرضی، در داخل آب داغ و تلاطم‌های مکانیکی (هم زدن مکانیکی در آب با دور ۲۰۰ rpm) پایداری خود را به خوبی حفظ می‌نماید (۳۹).

جهت سایر مصارف، برای آن در نظر گرفته شده است (۱۳). مهم‌ترین چالش در زمینه تولید آبروژل‌ها، حذف حلال مایع از داخل ژل است. چرا که خروج حلال بدون استفاده از تکنیک ویژه و به‌عنوان مثال خشک نمودن در دمای محیط سبب بسته شدن ساختار نانو حفره‌ای موجود و به دنبال آن جمع‌شدگی و شکستگی در ساختار ژل خشک شده می‌شود. خشک‌کن انجمادی^۱ روشی مناسب در جهت خروج حلال از ژل و حفظ ساختار آبروژل است. امروزه تولید آبروژل از منابع لیگنوسلولزی به دلیل فراوانی و دسترس بودن به‌عنوان مهم‌ترین منبع جایگزینی سوخت‌های فسیلی و مواد شیمیایی بسیار مورد توجه می‌باشد (۱۸ و ۲۴). آبروژل‌های سلولزی بر اساس مواد اولیه مورد استفاده در تولید به سه گروه دسته‌بندی می‌شوند، آبروژل‌های سلولزی بازیافتی (۹ و ۲۳)، آبروژل‌های مشتقات سلولزی (۱۷، ۲۰ و ۳۴) و آبروژل‌های سلولزی طبیعی (۷، ۱۹، ۳۷، ۳۸ و ۴۱).

ساختار شبکه‌ای سه‌بعدی بسیار متخلخل آبروژل‌های سلولزی در طی فرایند خشک نمودن با خشک‌کن انجمادی از جایگزینی ژل با هوا حاصل می‌شود (۱۶، ۳۲ و ۳۳). آبروژل‌های سلولزی حاصل از پسماند‌های سلولزی اغلب استحکام مکانیکی خوبی ندارند و با قرار گرفتن در آب به‌صورت قطعات جدا از هم درآمده و ساختار دچار تخریب می‌شود. در این نوع آبروژل، ساختار ماکروسکوپی از طریق برقراری پیوند هیدروژنی و درهم‌گیری میان میکرو/نانوفیبریل‌های سلولزی حفظ می‌شود. با غوطه‌ور شدن آبروژل‌های سلولزی در آب، پیوندهای هیدروژنی سلولز-سلولز با سلولز-آب جایگزین شده و در نتیجه شبکه دچار از هم پاشیدگی می‌شود. این مورد، کاربرد آبروژل‌های سلولزی را با محدودیت

1- Freeze drying

شده و زاویه تماس آب 145° حاصل شد. ظرفیت جذب این نوع آبروژل برای سه نوع نفت خام متفاوت $18.5-18.5$ و 20.5 g.g^{-1} گزارش شده است (۳۰). فنگ و همکاران (۲۰۱۵)، در پژوهش خود آبروژل‌های سلولزی حاصل از کاغذ باطله را با ماده تری متوکسی سیلان پوشش دادند. بر طبق نتایج این پژوهشگران به دلیل کاهش انرژی سطحی سلولز تحت تاثیر ماده آبگریز سیلان، شبکه آبروژل سلولزی آبگریز با زاویه‌های تماس به ترتیب 150° و 153° درجه برای سطوح داخلی و خارجی آبروژل حاصل شد (۱۱). کروهنون و همکاران (۲۰۱۱)، آبروژل سلولزی را با دانسیته $20-330$ g.cm^{-3} و تخلخل بیش از ۹۸ درصد تولید نمودند. در این مطالعه هیدروژل‌های نانوسلولزی (خمیر چوب پهن‌برگان هموزنایز شده به صورت مکانیکی با درصد خشکی (۲ درصد) توسط خشک‌کن انجمادی خشک شدند. نانوفیبریل‌ها در این آبروژل با یک لایه نانوسکوپیی از دی اکسید تیتانیوم پوشانیده شده و سطح آن روغن دوست و در عین حال آبگریز شد. این آبروژل‌های عامل‌دار شده انواع حلال‌های آلی و روغن‌ها را جذب نمودند (۲۱).

با توجه به اهمیت حذف آلاینده‌های آلی و روغنی از منابع آبی آلوده شده با استفاده از مواد جاذب کارآمد، در این پژوهش به ساخت و ارزیابی کارایی آبروژل سلولزی آبگریز با هدف پالایش آب آلوده از حلال‌های آلی غیرقابل امتزاج در آب پرداخته شده است. ساختار بسیار متخلخل و دانسیته بسیار کم این آبروژل‌های سلولزی، از ویژگی‌های بارز آن‌ها در جذب بسیار مطلوب انواع حلال آلی و روغن می‌باشد. همچنین استفاده از کاه برنج به عنوان منبعی ارزان و یکی از عمده‌ترین پسماندهای زیستی به ویژه

با توجه به خواص مطلوب تخلخل زیاد (در حدود $99/8$ درصد)، سطح به حجم زیاد ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) $1600 \sim 1000$)، ظرفیت جذب مناسب، دانسیته کم ($0.004-0.05$ g.cm^{-3})، نرخ جذب زیاد و هزینه کم، آبروژل‌های سلولزی یکی از بهترین گزینه‌ها برای جذب موثر روغن و مواد هیدروکربنی غیرقطبی می‌باشند. هر چند به منظور بازیابی بهتر و جلوگیری از جذب هم‌زمان آب با مواد غیرقطبی، لازم است خاصیت آبدوستی ذاتی آبروژل‌های سلولزی به خاصیت آبگریزی تغییر یابد. بنابراین استفاده از مواد روش‌هایی مانند نانوساختارهای فلورینه شده، نانوذرات سیلیکونی، نانو پوشش‌های اکسید فلزی-سیلان با استفاده از فرآیند رسوب بخار شیمیایی بر روی آبروژل سلولزی و ایجاد خاصیت روغن دوستی و آبگریزی ضروری می‌باشد (۱۴، ۱۷، ۲۷ و ۳۰).

وانگ و همکاران (۲۰۱۵)، با بهره‌گیری از روشی آسان، موفق به تولید ابرجاذب‌هایی فوق سبک و الاستیک با قیمت کم و قابلیت استفاده مجدد از الیاف سلولزی تجدیدپذیر شدند. منبع سلولز مورد استفاده در این گروه از خمیر چوب پهن‌برگان بوده است. آن‌ها در مطالعات خود آبروژل‌های سلولزی را با استفاده از رسوب بخار شیمیایی تحت واکنش سیلان آبگریز نمودند. زاویه تماس آب سطح نمونه آبگریز 154° درجه می‌باشد که این امر نشان‌دهنده خاصیت ابر آبگریزی اسفنج‌های سلولزی است. الاستیسیته این آبروژل خوب بوده و عملکرد آن به عنوان جاذب در مقابل انواع روغن‌ها و حلال‌های آلی مطلوب گزارش شده است ($88-228$ g.g^{-1}) (۳۶). در طی پژوهش‌های ناین و همکاران (۲۰۱۳)، آبروژل‌های سلولزی حاصل از ضایعات کاغذ با استفاده از متیل تری متوکسی سیلان از طریق فرایند رسوب بخار شیمیایی آبگریز

ساعت تحت دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا همی سلولز و سیلیکا از الیاف خارج شده و الیاف سلولزی خالص بر جای بماند. سوسپانسیون غلیظ سفید رنگ حاصل از این مرحله، با آب کافی شستشو داده شده تا ترکیب کاملاً خنثی شود. در ادامه، سوسپانسیون الیاف سلولزی با همگن ساز دور بالا مدل وایز تیز^۱ به مدت ۲ ساعت و دور rpm ۲۰۰۰۰ تیمار گردید. پس از انجام تیمار مکانیکی با دستگاه همگن ساز، سوسپانسیون فیبر سلولزی حاصل به یک بشر ۱۰۰ ml منتقل شد و پروب تیتانیومی (قطر ۳ سانتی‌متر) دستگاه فراصوت با شدت زیاد (HIUS) مدل کیونیکا^۲ با بسامد ۲۰ kHz در ناحیه میانی محتویات سوسپانسیون سلولزی در بشر قرار گرفت. مدت زمان و شدت دستگاه در این مرحله به ترتیب ۴۰ دقیقه و ۸۰٪ (۵۶۰ وات) در نظر گرفته شد. قرارگیری بشر در داخل حمام آب/یخ (بدون تغییر دما تا پایان عملیات) به منظور جلوگیری از عدم افزایش ناگهانی دمای سوسپانسیون سلولزی تحت امواج فراصوت بسیار حایز اهمیت است. جهت تولید آبروژل سلولزی، سوسپانسیون‌های میکرو/نانو فیبریل‌های سلولزی با غلظت‌های گوناگون (۱-۲ wt%)، حاوی پیونددهنده عرضی (۱۰ wt%)، ۸، ۶، ۴، ۲) تهیه گردید. سوسپانسیون‌های حاصل پس از انجام مرحله پیش انجاماد، به مدت ۴۸ ساعت در داخل خشک‌کن انجمادی به مدت یک شبانه‌روز خشک شدند. در نهایت پس از انجام یک مرحله عملیات حرارتی در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به منظور ایجاد پوشش آبگریز بر روی سطح سلولز از ماده تری متوکسی سیلان با استفاده از روش رسوب بخار شیمیایی (CVD) استفاده گردید.

در ناحیه شمال کشور جهت استخراج سلولز مورد توجه قرار گرفته است. در این مقاله پس از استخراج فیبرهای سلولزی طولی در مقیاس نانو تا میکرو با استفاده از فرایندهای شیمیایی و مکانیکی، آبروژل‌های سلولزی تولید و کارایی آن جهت رفع آلودگی آب بررسی می‌شود.

مواد و روش‌ها

به منظور انجام این پژوهش از ساقه کاه برنج به عنوان منبعی ارزان و یکی از عمده ترین پسماندهای زیستی استفاده شد. ابتدا، به منظور زدودن خاک و آلودگی کاه برنج با مقادیر کافی آب گرم شستشو داده شده، سپس تحت هوای محیط به مدت ۷۲ ساعت خشک شد. کاه برنج تمیز، آسیاب و به طور کامل از الک با نمره مش ۶۰ عبور داده شد. واکس موجود در کاه با استفاده از فرآیند سوکسوله حاوی ترکیب تولوئن/ اتانول (به نسبت ترکیبی ۱:۲) در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت ۲۴ ساعت از آن خارج و کاه عاری از مواد روغنی حاصل گردید. به منظور جداسازی لیگنین، پودر خشک کاه بدون واکس با محلول کلریت سدیم (۱/۲۵ درصد) با نسبت وزن به حجم ۱:۱۵ در محیط اسیدی (pH ترکیب با استفاده از اسید استیک بر روی ۴-۳ تنظیم شد) به مدت ۱ ساعت ترکیب می‌شود. این واکنش به مدت ۵ مرتبه تکرار و در نهایت با قرار دادن ظرف ترکیب در داخل یخ متوقف شد. هولوسلولز/ سیلیکای حاصل از این مرحله، در ابتدا فیلتر و سپس با مقدار آب کافی شستشو داده شده و در نهایت در داخل اجاق حرارتی با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک شبانه‌روز خشک شد. پس از انجام لیگنین‌زدایی، نمونه خشک در محلول هیدورکسید پتاسیم با نسبت وزن به حجم 20 mL.g^{-1} در دمای اتاق به مدت ۱۶ ساعت ترکیب شده و در انتهای عملیات مجدداً به مدت ۲

1- Wise Tis, HG-15D-Set-B

2- Qsonica, Q700

عرضی (ρ_{PAE}) $1/150 \text{ mg.cm}^{-3}$ و دانسیته سلولز ($\rho_{Cellulose}$) $1/6 \text{ mg.cm}^{-3}$ در نظر گرفته شده است. ساختار و مورفولوژی آبروژل‌های سلولزی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل AIS-2100 (سرون تکنولوژی^۲) در ولتاژ ۱۰ kV مورد بررسی قرار گرفت.

مساحت سطح ویژه آبروژل‌های سلولزی با استفاده از یکی از پرکاربردترین روش‌های مورد استفاده در تعیین تخلخل به نام^۳ (BET) اندازه‌گیری شد. بدین منظور نمونه‌های آبروژل سلولزی در ابتدا به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد در محیط خلا تحت حرارت قرار گرفت و پس از آن که از خروج رطوبت محتوی نمونه اطمینان حاصل شد، بالون حاوی نمونه در مخزن نیتروژن مایع قرار گرفته و با افزایش تدریجی فشار گاز نیتروژن در هر مرحله میزان حجم گاز جذب شده توسط ماده محاسبه شد. با کاهش تدریجی فشار گاز، میزان واجذب ماده اندازه‌گیری و در نهایت نمودار حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط آبروژل سلولزی، براساس فشار نسبی در دمای ثابت رسم گردید. محاسبات مساحت سطح ویژه و توزیع اندازه تخلخل بر اساس روش BET چند نقطه‌ای در محدوده فشار نسبی (P/P_0) $0/05 - 0/2$ در دمای ۱۹۶- درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. توزیع اندازه تخلخل با استفاده از ایزوترم جذب گاز نیتروژن بر اساس روش^۴ (BJH) محاسبه گردید و حجم کلی تخلخل براساس مقدار گاز جذب شده در فشار نسبی $P/P_0 = 0/98$ تخمین زده شد (۴).

جهت بررسی نقش پیونددهنده عرضی بر ثبات ابعادی و رفع ضعف استحکام در حالت تر، آبروژل‌های سلولزی بدون پیونددهنده عرضی و حاوی پیونددهنده عرضی در غلظت‌های مختلف (۱۰wt%، ۸، ۶، ۴، ۲)، به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی تحت تلاطم مکانیکی قرار گرفتند و در پایان تصاویر آن‌ها توسط دوربین دیجیتال ثبت گردید. علاوه بر این، ظرفیت جذب آب آبروژل‌های سلولزی با استفاده از رابطه (۱) محاسبه گردید.

$$Q_{H_2O} = \frac{m_w - m_d}{m_d} \quad (1)$$

در این رابطه، m_w وزن نمونه پس از جذب آب و m_d وزن نمونه در حالت خشک است. دانسیته ظاهری آبروژل‌ها ($\rho_{aerogel}$, mg.cm^{-3}) بر اساس فرمول دانسیته و با اندازه‌گیری جرم و ابعاد هر نمونه با استفاده از ترازوی دقیق و کولیس دیجیتال محاسبه شد. تخلخل^۱ (P , %) آبروژل سلولزی براساس رابطه (۲) محاسبه شد.

$$P (\%) = \left[1 - \frac{\rho_{aerogel}}{\rho_s} \right] \times 100 \quad (2)$$

در این معادله $\rho_{aerogel}$ دانسیته ظاهری آبروژل و ρ_s دانسیته توده کامپوزیت سلولزی حاوی پیونددهنده عرضی است که با توجه به رابطه (۳) محاسبه می‌شود.

$$\rho_s = \frac{1}{\frac{W_{cellulose}}{\rho_{cellulose}} + \frac{W_{PAE}}{\rho_{PAE}}} \quad (3)$$

در این معادله $W_{cellulose}$ کسر وزنی سلولز و W_{PAE} کسر وزنی پیونددهنده است. دانسیته ماده پیونددهنده

2- Seron Technology
3- Brunauer-Emmett-Teller (BET)
4- Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

1- Porosity

هستند، اما هنگامی که در تماس با آب قرار می‌گیرند و مولکول‌های آب به داخل ساختار آن نفوذ می‌نمایند، دچار از هم‌پاشیدگی شده و ساختار آن کاملاً بی‌شکل شده و یا از بین می‌رود. اولین راهکار جهت رفع ضعف استحکام در حالت تر آبروژل‌های سلولزی، افزایش غلظت آبروژل سلولزی می‌باشد. بنابراین، احتمال بهبود استحکام در حالت تر نمونه‌ها با افزایش ماده محتوی آبروژل مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر آبروژل‌های سلولزی با غلظت‌های مختلف (۱/۵ wt%، ۱، ۰/۸، ۰/۶، ۰/۴، ۰/۲) پس از یک روز قرارگیری در داخل آب در شکل (۱) - الف آورده شده است. همان‌طور که مشخص است، میزان پایداری نمونه‌ها حتی در بیش‌ترین میزان غلظت (۱/۵ درصد) در داخل آب بسیار کم است. این امر به دلیل نفوذ مولکول‌های آب به داخل ساختار متخلخل آبروژل، گسستن پیوندهای هیدروژنی مابین زنجیرهای سلولزی و برقراری پیوندهای هیدروژنی جدید با آن‌ها می‌باشد. نتایج این آزمایش در عدم حضور همزمان مغناطیسی و بدون ایجاد جابه‌جایی و تحرک در نمونه انجام شد و بنابراین در غلظت‌های بیش‌تر (۱/۵ wt%) ساختار نمونه به دلیل متراکم بودن، کاهش تخلخل و در هم تنیدگی بیش‌تر الیاف، بهتر حفظ شده است. تصاویر آبروژل‌های سلولزی حاوی پیونددهنده عرضی در غلظت‌های مختلف در شکل (۱) - ب آمده است. بر اساس مشاهدات این آزمایش، با افزایش پیونددهنده عرضی استحکام و پایداری ساختار آبروژل سلولزی در حالت تر افزایش می‌یابد. این آزمایش به‌طور مجدد در آب در حال جوش تکرار شد و نتایج مشابهی بدست آمد که نشان از تاثیر مثبت پیونددهنده عرضی بر حفظ ساختار آبروژل سلولزی است. این نتایج با گزارش‌های سایر

قابلیت ترشوندگی سطحی آبروژل‌های سلولزی آبدوست و آبریز براساس آزمون زاویه تماس و به کمک دستگاه مدل CAG-10 شرکت Jican در دمای محیط اندازه‌گیری شد. جهت انجام این آزمون یک قطره آب (۳ میکرولیتر آب یون زدایی شده) بر روی سطح نمونه آبروژل سلولزی قرار داده شده و تصاویر قطره بر روی سطح آبروژل از اولین لحظه تماس با سطح تا مدت زمان ۳۰۰ ثانیه با استفاده از دوربین دیجیتال ثبت شد. بررسی میزان ترشوندگی سطح با توجه به اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب روی سطح صورت گرفت.

ظرفیت جذب آبروژل‌های سلولزی آبریز شده در مقابل انواع حلال‌های آلی و روغن‌ها با استفاده از رابطه (۴) محاسبه شد. بدین‌منظور، آبروژل‌های سلولزی با ابعاد یکسان ($20 \times 14 \text{ mm}^2$) در داخل یک فیلتر فلزی مشبک قرار گرفته و فیلتر به‌طور مستقیم در داخل بشر شیشه‌ای حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر حلال و یا روغن به مدت ۳۰ دقیقه فرو برده شد. سپس فیلتر فلزی از داخل مایع خارج شده و پس از گذشت یک دقیقه وزن نمونه به دقت ارزیابی گردید. ظرفیت جذب هر نمونه با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد.

$$Q_t = \frac{m_w - m_d}{m_d} \quad (4)$$

در این معادله Q_t (g.g^{-1}) ظرفیت جذب مایع آبروژل است و m_w (g) و m_d (g) به ترتیب وزن آبروژل بعد و قبل از جذب مایع است.

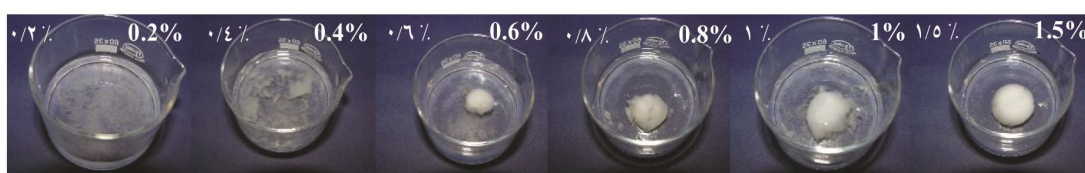
نتایج و بحث

اگرچه آبروژل‌های سلولزی بدون ماده پیونددهنده عرضی از ثبات ابعادی در حالت خشک برخوردار

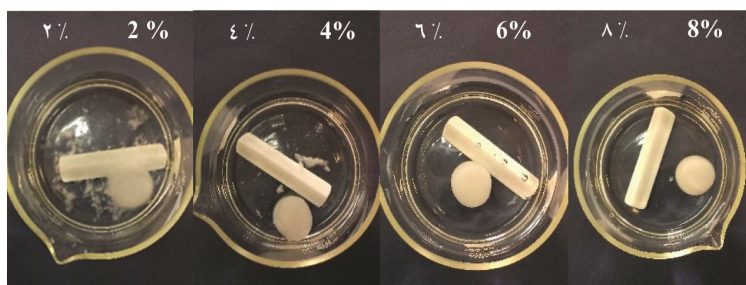
پیوندهای هیدروژنی با مولکول‌های آب می‌باشد (با توجه به ساختار شیمیایی PAE شکل (۶)). در حالی که، با افزایش غلظت پیونددهنده عرضی (فراتر از مقدار ۸ wt%)، پیوندهای کووالانسی بیش‌تری میان PAE و زنجیره‌های پلیمری سلولز برقرار می‌گردد که این پیوندها نقش به‌سزایی در جمع‌شدگی ساختار آبروژل سلولزی در طی فرایند تیمار حرارتی دارند. بنابراین، به‌دلیل کاهش حجم تخلخل در ساختار، از ظرفیت جذب آب کاسته می‌شود. با توجه به دلایل ذکر شده، بهینه‌ترین غلظت پیونددهنده عرضی wt% ۸ در نظر گرفته شد. نتایج این آزمون در جدول ۱ خلاصه شده است.

مقالات مطابقت دارد (۳۹). محدوده غلظت بهینه پیونددهنده عرضی بر اساس ظرفیت جذب آب آبروژل سلولزی تعیین شد. از آنجایی‌که روند تغییرات دانسیته تابع وزن نمونه است، با افزایش پیونددهنده عرضی دانسیته آبروژل‌های سلولزی افزایش می‌یابد و به‌طور عکس میزان تخلخل آن‌ها کاهش می‌یابد (شکل (۲) - الف). در عین حال با افزایش پیونددهنده عرضی تا غلظت ۶ wt%، ظرفیت جذب آب نمونه افزایش و سپس با افزایش بیش‌تر ماده تا ۱۰ درصد، ظرفیت جذب تا میزان 67 g.g^{-1} کاهش می‌یابد (شکل (۲) - ب). علت افزایش ظرفیت جذب آب با افزایش ماده پیونددهنده عرضی در کثرت گروه‌های عاملی این ماده و توانایی آن در ایجاد

(الف) (a)

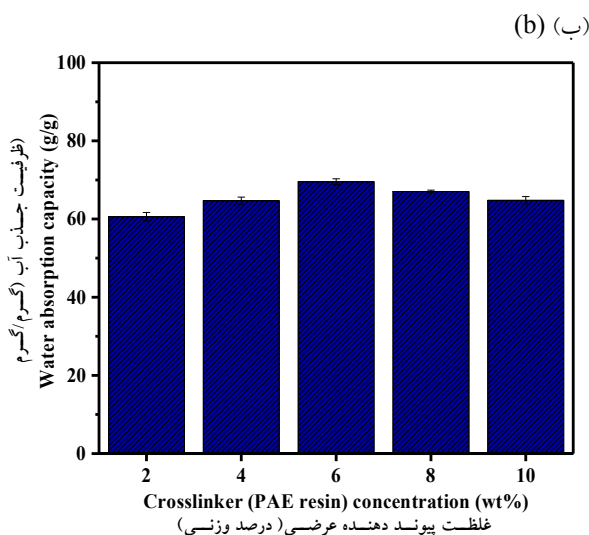
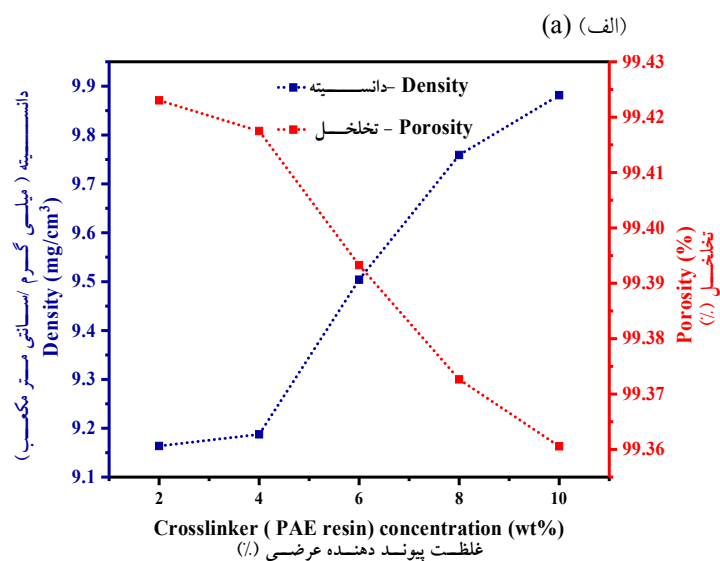


(ب) (b)



شکل ۱- پایداری و ثبات ابعادی آبروژل‌های سلولزی در داخل آب برای نمونه‌های الف) بدون پیونددهنده عرضی، ب) آبروژل‌های سلولزی در دانسیته‌های 9.16 ، 9.18 ، 9.5 ، 9.75 mg.cm^{-3} حاوی پیونددهنده عرضی به ترتیب در غلظت‌های ۰.۲٪، ۰.۴٪، ۰.۶٪، ۰.۸٪.

Figure 1. Stability of cellulose aerogel in water, a) Samples without cross linker, b) Samples with different densities (from left to right 9.16, 9.18, 9.5 and 9.75 mg.cm^{-3}) containing cross linker (PAE) in different concentration (from left to right 2, 4, 6 and 8 wt%).

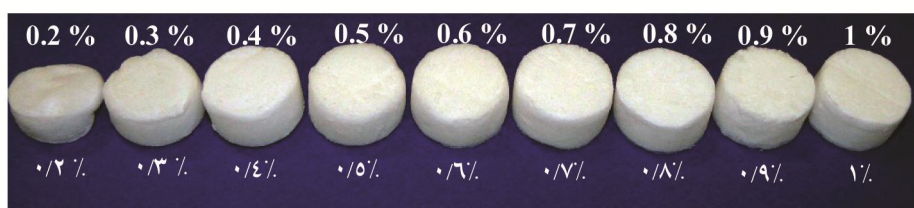


شکل ۲- نمودار (الف) دانسیته-تخلخل آبروژل سلولزی تابعی از غلظت پیونددهنده عرضی، (ب) ظرفیت جذب آبروژل سلولزی.

Figure 2. a) Density and porosity of cellulose aerogel versus cross linker concentration, b) Cellulose aerogel adsorption capacity.

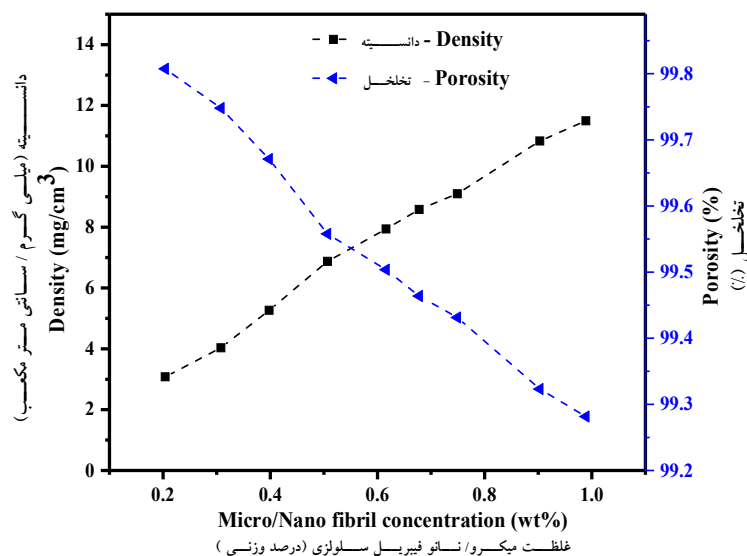
سلولزی پس از ایجاد پیوند عرضی به عنوان تابعی از غلظت‌های مختلف آبروژل‌های سلولزی در شکل ۴ ترسیم شده است. با افزایش غلظت فیبرهای سلولزی از مقدار ۰/۲ wt% تا ۱ wt%، متوسط دانسیته آبروژل‌های سلولزی از مقدار $3/08 \text{ mg.cm}^{-3}$ به $11/5 \text{ mg.cm}^{-3}$ افزایش می‌یابد (شکل ۴). این در حالیست که در محدوده غلظت مشابه، تخلخل آبروژل‌های سلولزی از ۹۹/۸ به ۹۹/۲۸ درصد کاهش می‌یابد.

همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، در غلظت‌های کم‌تر از ۰/۳ wt%، به دلیل کاهش مقدار فیبر سلولزی در سوسپانسیون و بنابراین برقراری پیوندهای هیدروژنی ضعیف درون و برون مولکولی امکان تولید آبروژل سلولزی با ابعاد مناسب از این غلظت فراهم نگردید. علاوه بر این با افزایش غلظت سوسپانسیون سلولزی (فراتر از ۱/۵ wt%)، ماده خشک شده در خشک‌کن انجمادی بسیار متراکم و سخت می‌گردد و به دلیل کاهش حجم تخلخل، همانند فوم رفتار می‌کند. دانسیته و تخلخل آبروژل‌های



شکل ۳- آبروژل‌های سلولزی در دانسیته‌های مختلف حاصل از سوسپانسیون فیبر سلولزی در غلظت‌های مختلف.

Figure 3. Cellulose aerogel with various densities obtained from cellulose suspension with different concentration.



شکل ۴- دانسیته و تخلخل آبروژل‌های سلولزی پس از ایجاد پیوند عرضی در غلظت ثابت و بهینه ۰.۸ wt%.

Figure 4. Density and porosity of cellulose aerogels after crosslinking in optimum concentration of 8 wt%.

بدست آمده در این بخش به خوبی با نتایج سایر پژوهشگران مطابقت دارد (۲، ۷ و ۱۵).

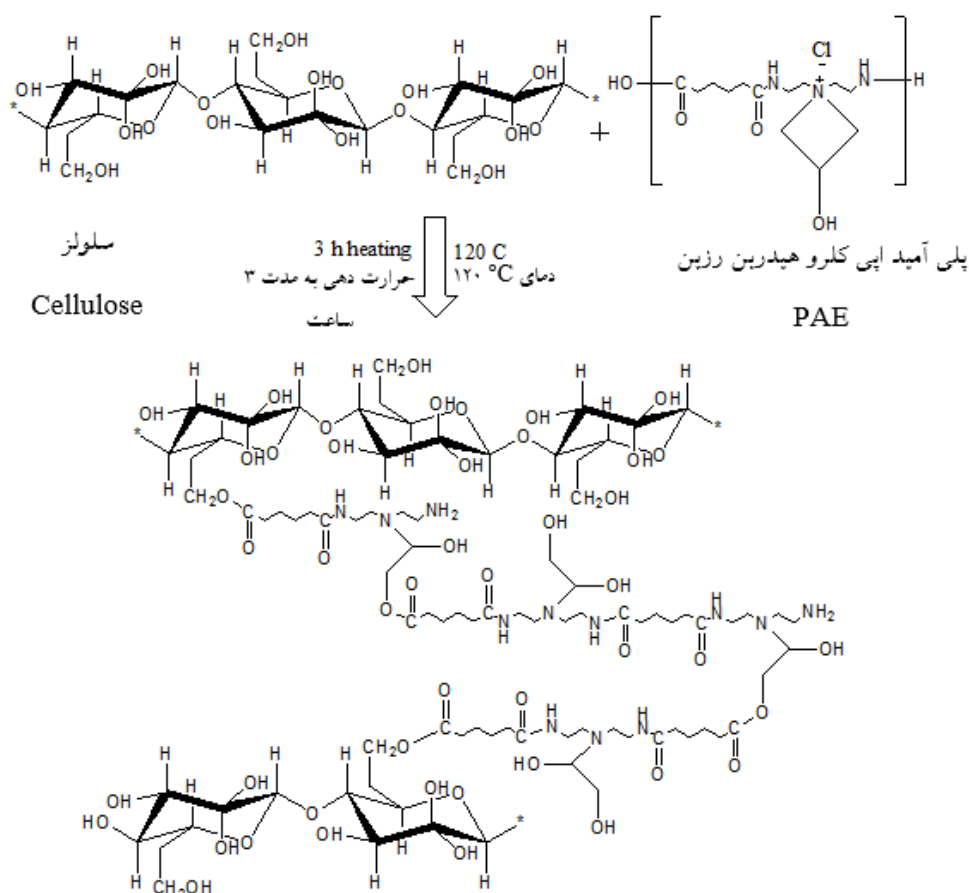
مشاهدات میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) در شکل (۷)-الف، نشان‌دهنده نانوفیبریل‌های سلولزی منفرد با ساختاری در هم تنیده است که به خوبی از کاه برنج در مقیاس نانومتری استخراج یافته‌اند. این نانوفیبریل‌های سلولزی با متوسط قطری و طولی به ترتیب ۱۰ nm و ۱/۸ μm دارای نسبت ضریب منظر (نسبت طول به ضخامت) فراتر از ۱۸۰ می‌باشد. هرچه میزان نسبت طول به ضخامت نانوفیبریل‌های سلولزی افزایش یابد امکان استفاده از آن‌ها به‌عنوان تقویت‌کننده در ماتریکس پلیمری افزایش می‌یابد.

آبروژل‌های سلولزی تولید شده به دلیل حجم زیاد تخلخل در ساختار سه‌بعدی خود بسیار سبک هستند. جهت ارزیابی سبکی، آبروژل سلولزی تولید شده در کم‌ترین مقدار غلظت (۰/۲ wt%) (دانسیته ۰/۲ mg.cm⁻³) بر روی قاصدکی قرار گرفته و تصویر آن ثبت شد. همان‌طور که در شکل ۵ مشخص است، آبروژل سلولزی بدون خم نمودن الیاف قاصدک بر روی آن قرار گرفته است. مکانسیم برهمکنش میان گروه‌های عاملی رزین PAE (گروه‌های حلقوی آزتیدینیوم کلراید و گروه‌های کربوکسیلیک) و گروه‌های هیدروکسیل سلولز در شکل ۷ آورده شده است. نتایج



شکل ۵- نمایی از آبروژل سلولزی با کم‌ترین دانسیته بر روی گل قاصدک.

Figure 5. Image of a dandelion standing motionless on top of a low density aerogel.



شکل ۶- مکانسیم پیشنهادی واکنش میان پیوندهنده عرضی و زنجیره سلولز.

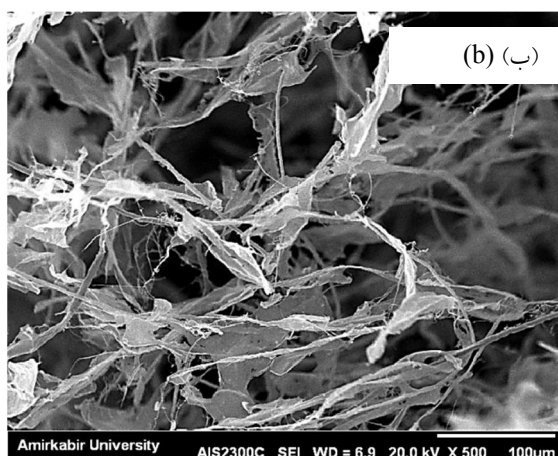
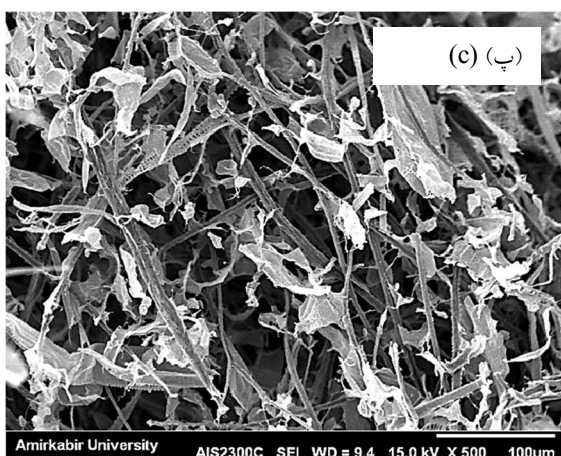
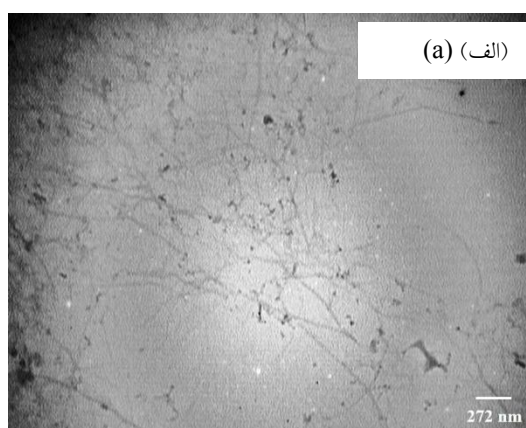
Figure 6. Proposed mechanism of interaction between cellulose polymer chain and the cross linker.

ساختار متخلخل با حفراتی در ابعاد یک تا چند صد میکرومتر است که این حفرات در آبروژل به صورت همگن و در تمام جهات توزیع یافته‌اند. در مقایسه با آبروژل‌های سلولزی متراکم، آبروژل‌های سلولزی با

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در شکل (۷) - ب و پ، از سطح مقطع آبروژل‌های سلولزی با غلظت ۰/۳ wt% (دانسیته 0.3 mg.cm^{-3}) و ۱ wt% (دانسیته $1.1/5\text{ mg.cm}^{-3}$) نشان‌دهنده

منفرد سلولزی را با فشار در فضای میان بلورها محبوس می‌سازد. با انجام فرایند تصعید در خشک‌کن انجمادی حفره‌ها جایگزین بلورهای یخ می‌شود و تجمعات فیبرهای سلولز در حد فواصل این حفره‌ها بر جای می‌ماند. به همین دلیل است که تجمعات فیبرهای سلولزی دارای ساختار ورقه‌ای شکل هستند (۴۱).

دانسیتیه کم، دارای حفرات بسیار بزرگ‌تری هستند و تجمعات فیبرهای سلولزی به همراه میکرو نانوفیبریل‌های مجزا، به صورت شبکه در هم تنیده‌ای در ساختار آن مشاهده می‌شود (شکل (۸) - الف). در حقیقت رشد بلورهای یخ در حین عملیات پیش-انجماد تاثیر به‌سزایی در خودآرایی فیبرهای سلولزی دارد. بلورهای یخ هم‌زمان با رشد خود فیبرهای



شکل ۷- الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از سوسپانسیون رقیق سلولزی با غلظت ۰/۱ wt% و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع آبروژل سلولزی در دانسیته‌های ب) 3.08 mg.cm^{-3} ، پ) 11.5 mg.cm^{-3} .

Figure 7. a) Transmission electron microscopy image of a diluted sample with concentration of 0.1 wt%, Scanning electron microscope images of the cross section of cellulose aerogel in different densities: b) 3.08 mg.cm^{-3} , c) 11.5 mg.cm^{-3} .

است. بر طبق طبقه‌بندی ارائه شده توسط آیوپاک^۱، آبروژل‌های میکرو فیبر سلولزی مورد مطالعه در این پژوهش با ایزوترم‌های هیستریسیس نوع پنجم

مساحت سطح ویژه و توزیع اندازه تخلخل آبروژل‌های سلولزی با استفاده از ایزوترم‌های جذب نیتروژن محاسبه و نتایج در جدول ۲ گردآوری شده

1- IUPAC

سلولزی با دانسیته $۶/۹ \text{ mg.cm}^{-3}$ و تخلخل $۹۹/۵۶$ به ترتیب در حدود $۱۸۲/۱۷ \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ و $۰/۰۷ \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ محاسبه شد.

مطابقت دارد. این نوع ایزوترم به برهمکنش میان جاذب با حفراتی از نوع مزوحفره و جذب شونده اشاره دارد. با ارزیابی ایزوترم‌های جذبی، مساحت سطح ویژه و حجم تجمعی تخلخل برای آبروژل

جدول ۲- مساحت سطح ویژه و توزیع اندازه تخلخل آبروژل‌های سلولزی.

Table 2. Specific surface area and pore distribution of cellulose aerogel.

حجم تخلخل بر اساس BJH ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	مساحت سطح ویژه ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	تخلخل (%)	دانسیته (mg.cm^{-3})
BJH Adsorption cumulative volume of pores	BET Surface Area	Porosity	Density
0.07	182.17	99.56	6.9

جراحی تیز به صورت شیب دار به دو نیم تقسیم شد. سپس با استفاده از از قطره چکان بر روی سطح شیب دار آن، قطره آب چکانده شد، همان‌طور که در تصاویر شکل (۸)- پ مشخص است قطره بدون توقف از سطح آبروژل لیز خورده و به داخل بشر پرتاب می‌شود.

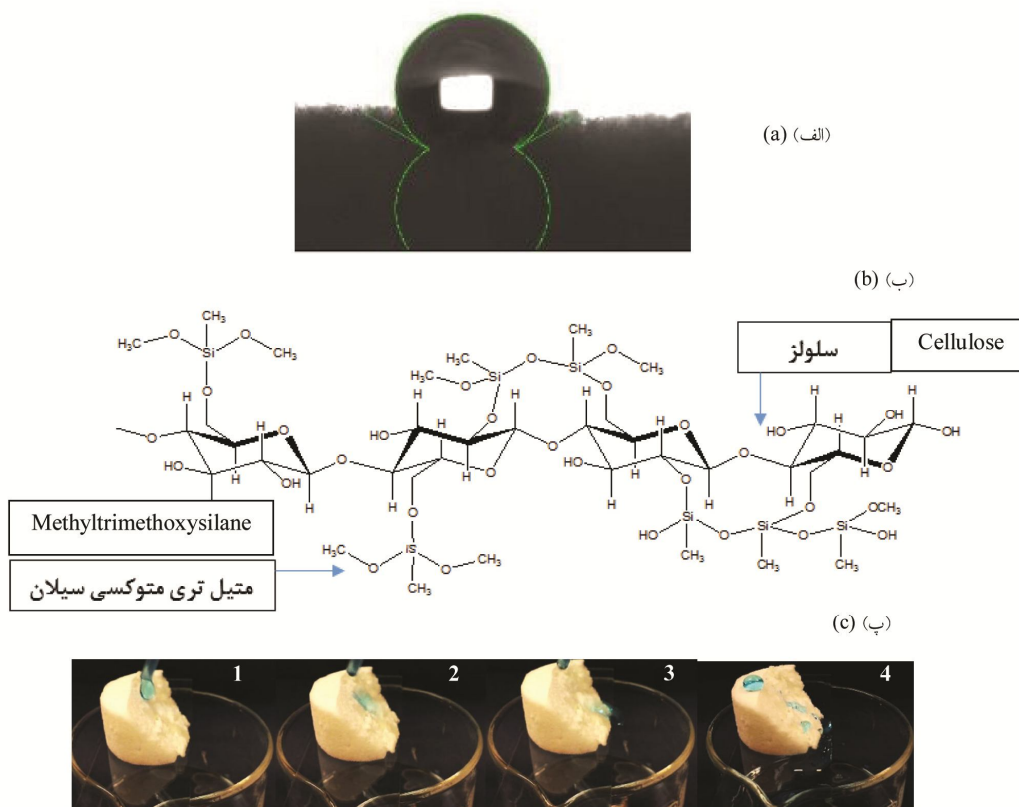
به منظور ارزیابی دقیق‌تر و بررسی عملکرد، آبروژل سلولزی آبرگیز شده در داخل بشر حاوی آب فرو برده می‌شود. انعکاس آئینه‌ای ایجاد شده بر سطح آبروژل موجود در آب نشان‌دهنده تشکیل یک لایه میان هوای محبوس در داخل آبروژل و آب پیرامون آن است (شکل ۹). هنگامی که نمونه آبرگیز در داخل آب غوطه‌ور می‌شود به دلیل انعکاس‌های داخلی لایه هوای محبوس، اثر انعکاس نوری به وجود می‌آید. با توجه به ساختار سطح می‌توان رفتار فوق آبرگیزی پوشش‌ها را براساس مدل کاسی-باکستر^۱ توضیح داد (۵، ۸). این مدل که به مدل ناهمگن و مرکب معروف است، برای رفتار فوق آبرگیز در سطوح زیر به کار برده می‌شود. در این مدل قطره آب روی یک حد واسط ترکیبی متشکل از جامد و هوا بین قطره و سطح معلق شده است. در واقع این مدل بیانگر مکان‌های تشکیل قطره در بالای برآمدگی‌های سطحی ماده جامد می‌باشد. در این حالت هوا در زیر قطره و

به منظور ارزیابی کیفیت و پایداری تکمیل آبرگیز در آبروژل سلولزی، میزان ترشوندگی سطح در طی زمان متوالی اندازه گیری شد. زمانی که قطره مایع روی سطح ماده جامد قرار می‌گیرد، عدم پخش آن، باعث ایجاد شکل ثابت و زاویه تماس تعادلی می‌شود، زاویه تماس تعادلی، قابلیت ترشدن سطح جامد به وسیله مایع را نشان می‌دهد. نتایج و تصاویر موجود در شکل (۸)- الف، نشان‌دهنده متوسط مقدار زاویه تماس $۱۵۱/۱۷$ درجه است. با توجه به تصاویر، تغییرات زاویه تماس قطره آب روی سطح آبرگیز آبروژل سلولزی در طی زمان مورد بررسی بیش از ۱۵۰ درجه بوده، بنابراین سطح آبروژل سلولزی تکمیل شده با متیل تری متوکسی سیلان ابر آبرگیز می‌باشد. این مورد با بررسی مکانسیم برقراری پیوند میان متیل تری متوکسی سیلان و زنجیره پلیمری سلولز در شکل (۸)- ب قابل توضیح است. در واقع ماده تری متوکسی متیل سیلان در طی فرایند حرارتی در محیط خلا با گروه‌های هیدروکسیل زنجیره پلیمری سلولزی پیوند کووالانسی برقرار می‌سازد. در نتیجه به دلیل اشغال گروه‌های هیدروکسیل و آرایش یافتگی گروه‌های متیل بر روی زنجیره سلولزی، پوششی آبرگیز سطح زنجیره‌های سلولزی را احاطه می‌کند. به منظور ارزیابی ویژگی ابرآبرگیزی سطوح داخلی آبروژل، در ابتدا آبروژل با استفاده از تیغ

1- Cassie-Baxter

می‌شود. این مورد نشان‌دهنده قابلیت شناور ماندن بسیار مطلوب آبروژل سلولزی می‌باشد.

سطح ناهموار محبوس می‌شود. با توجه به مشاهدات، چنانچه پنس نگهدارنده آبروژل از آن جدا گردد، نمونه بدون جذب آب با شتاب به سطح مایع پرتاب



شکل ۸- الف) زاویه تماس تعادلی آبروژل سلولزی آگریز، ب) مکانسیم پیشنهادی واکنش میان پیونددهنده عرضی و زنجیره سلولز، پ) بررسی خاصیت آگریزی در سطوح میانی آبروژل (از چپ به راست).

Figure 8. a) Water contact angle of hydrophobic cellulose aerogel, b) Proposed mechanism of interaction between cellulose polymer chain and methyltrimethoxy silane c) Exhibiting the water repelling effect of the inner surface inside of a hydrophobic aerogel (from left to right).



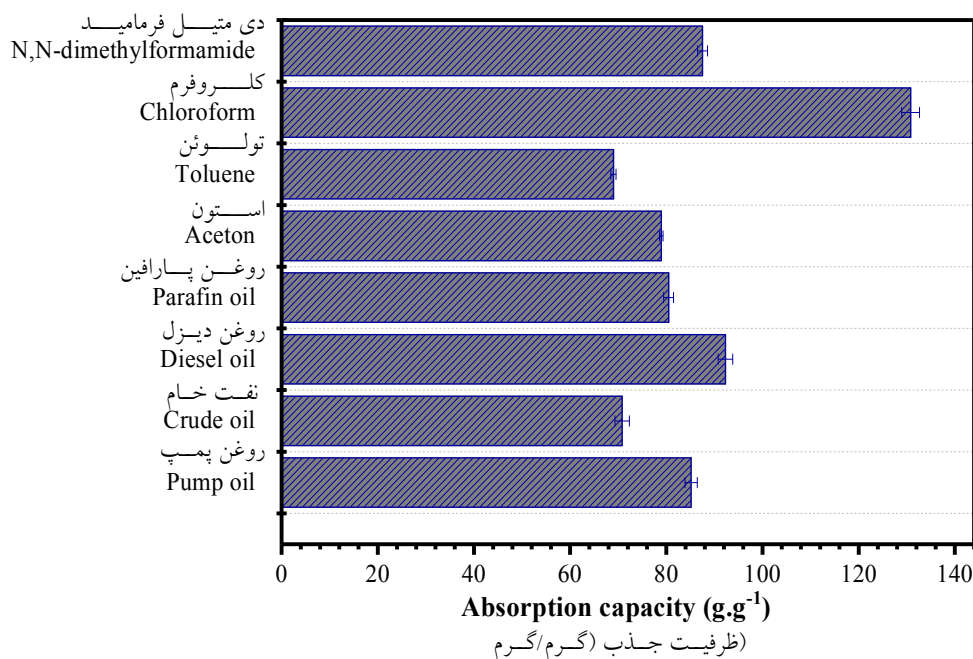
شکل ۹- انعکاس آئینه‌ای آبروژل سلولزی آگریز در آب.

Figure 9. Mirror reflection of hydrophobic cellulose aerogel.

می‌کند، سپس جریان‌های اندکی از سیال به فضای درونی حفرات حرکت می‌کنند. در ادامه روند، سیال به داخل آیروزل سلولزی متخلخل جذب شده و سطح آیروزل را کاملاً آغشته می‌سازد. در نهایت سیال (حلال‌های هیدروکربنی غیر قطبی و یا روغن) تحت تاثیر موئینگی سطحی در راستای سطح آیروزل سلولزی حرکت می‌کنند.

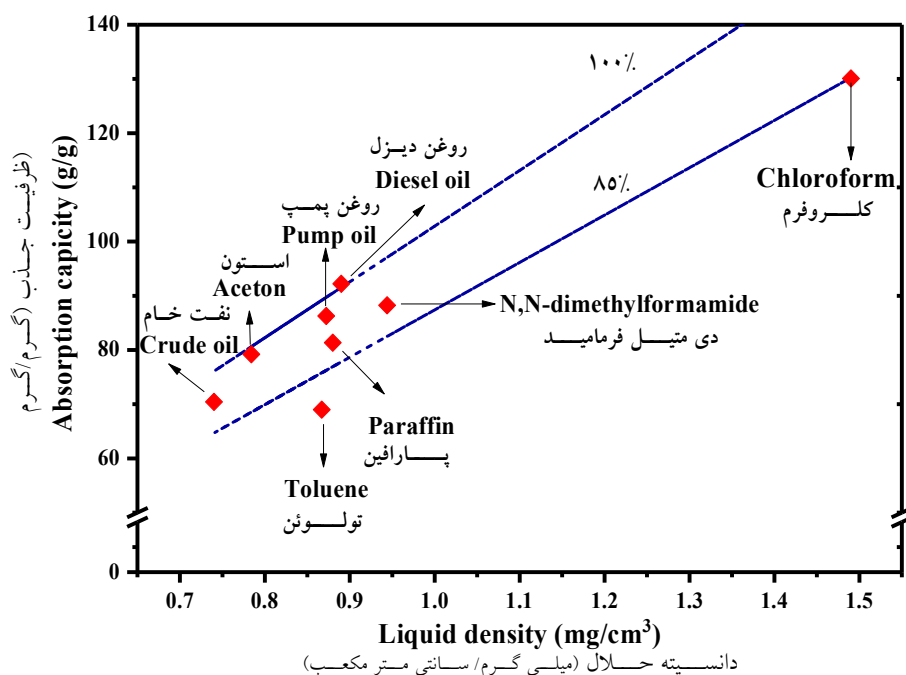
به‌طور کلی ظرفیت جذب آیروزل سلولزی در این پژوهش قابل مقایسه با داده‌های گزارش شده برای مواد کربنی می‌باشد. علاوه بر این ظرفیت جذب بدست آمده برای آیروزل سلولزی مورد مطالعه در این پژوهش بیش‌تر از مقادیر گزارش‌های ارائه شده توسط سایر پژوهشگران به‌عنوان مثال اسفنج‌های نانو سلولزی حاوی پوشش سیلان (در حدود 62 g.g^{-1}) (۴۲) است. در میان تمام حلال‌های آلی با کشش سطحی، گرانیوی و دانسیته‌های مختلف، کلروفرم، بیش‌ترین (130 g.g^{-1}) و تولوئن کم‌ترین (69 g.g^{-1}) مقدار ظرفیت جذب را نشان می‌دهد.

ظرفیت جذب آیروزل سلولزی برای انواع حلال آلی و روغن به صورت کمی ارزیابی و نتایج آن در شکل ۱۰ آورده شده است. همانگونه که در نمودار ظرفیت جذب (شکل ۱۰) مشخص است، آیروزل سلولزی آبگریز دارای قابلیت جذب بسیار مطلوبی در محدوده $69-130 \text{ g.g}^{-1}$ برای انواع حلال‌های آلی (تولوئن، استون، دی متیل فرمامید، و کلروفرم) می‌باشد. ظرفیت جذب بر پایه حجم مایع (Vol/Vol) علاوه بر این‌که تابعی از دانسیته مایع نیست، ظرفیت جذب ماده را نیز بهتر توصیف می‌کند. خط نقطه چین در شکل ۱۱ بیان‌کننده ظرفیت جذب حجمی اکثر حلال‌های مورد بررسی در این پژوهش است و نشان می‌دهد در حدود بیش از ۸۵٪ حجم تئوری تخلخل آیروزل توسط مایع اشغال شده است. در فرایندهای خود به خودی جذب سطحی، در ابتدا سیال بر روی حفرات و یا شکاف‌های ماتریکس تجمع می‌یابد. سپس سیال به داخل ماتریکس آیروزل سلولزی از جهتی که در تماس با مایع است نفوذ



شکل ۱۰- ظرفیت جذب آیروزل‌های سلولزی آبگریز برای انواع حلال آلی و روغن‌ها.

Figure 10. Absorption capacity of super-hydrophobic cellulose aerogels for different oil and organic solvents.



شکل ۱۱- ظرفیت جذب آبروژل‌های سلولزی در برابر دانسیته حلال.

Figure 11. Absorption capacity of cellulose aerogels against liquid density.

غلظت پیوندهنده عرضی برای تولید آبروژل‌های سلولزی ۸ wt% می‌باشد. همچنین نتایج بررسی میزان ترشوندگی سطح آبروژل‌های سلولزی پس از پوشش‌دهی با ماده متیل تری متوکسی سیلان نشان‌دهنده شکل‌گیری واکنش شیمیایی میان زنجیر سلولزی و ماده تری متوکسی سیلان می‌باشد. زاویه تماس قطره آب حاصل از این آزمون ۱۵۱/۷ درجه گزارش شده است. بنابراین، این آبروژل‌های سلولزی در گروه مواد ابر آگریز قرار گرفته و از خاصیت آگریزی بسیار مطلوبی برخوردار می‌باشند. به دلیل کاهش انرژی سطحی، آبروژل‌های سلولزی قادر به جذب انواع حلال‌های آلی و روغن‌ها با ظرفیت جذب $69-130 \text{ g.g}^{-1}$ می‌باشد. همه نتایج تجربی حاصل نشان می‌دهد آبروژل سلولزی آگریز می‌تواند جاذب ایده‌آلی برای جداسازی آلاینده‌های آلی از آب باشد.

نتیجه‌گیری کلی

در این پژوهش، سوسپانسیون‌های سلولزی حاوی نانوفیبریل‌های سلولزی (با متوسط قطری و طولی به ترتیب ۱۰ nm و $1/8 \mu\text{m}$) حاصل از تیمار مکانیکی فراصوت با شدت زیاد جهت تولید آبروژل‌های سلولزی در دانسیته‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی نشان‌دهنده ساختار بسیار متخلخل و به هم پیوسته متشکل از فیبرهای آرایش یافته میکرو/نانوفیبریل‌های سلولزی می‌باشد. برقراری پیوند عرضی میان فیبرهای سلولزی در آبروژل به منظور جلوگیری از واپاشی آبروژل‌ها در داخل آب امری ضروری می‌باشد. با افزودن پیوندهنده عرضی پس از انجام یک مرحله عملیات حرارتی، پیوند کووالانسی میان زنجیره‌های سلولز ایجاد شده و پایداری و مقاومت آبروژل سلولزی در حالت تر افزایش می‌یابد. مطابق با ارزیابی‌های صورت گرفته، مناسب‌ترین

منابع

1. Atlas, R.M., and Cerniglia, C.E. 1995. Bioremediation of petroleum pollutants. *Bioscience*. 45: 332-338.
2. Aulin, C., Netrval, J., Wågberg, L., and Lindström, T. 2010. Aerogels from nanofibrillated cellulose with tunable oleophobicity. *Soft Matter*. 6: 14. 3298-3305.
3. Banerjee, S.S., Joshi, M.V., and Jayaram, R.V. 2006. Treatment of oil spills using organo-fly ash. *Desalination*. 195: 32-39.
4. Barrett, E.P., Joyner, L.G., and Halenda, P.P. 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Amer. Chem. Soc.* 73: 373-380.
5. Baxter, S., and Cassie, A. 1945. 8-The water repellency of fabrics and a new water repellency test. *J. Text. Inst. Trans.* 36: 67-90.
6. Buist, I., Potter, S., Nedwed, T., and Mullin, J. 2011. Herding surfactants to contract and thicken oil spills in pack ice for in situ burning. *Cold regions science and technology*. 67: 3-23.
7. Cai, H., Sharma, S., Liu, W., Mu, W., Liu, W., Zhang, X., and Deng, Y. 2014. Aerogel microspheres from natural cellulose nanofibrils and their application as cell culture scaffold. *Biomacromolecules*. 15: 2540-2547.
8. Cassie, A., and Baxter, S. 1944. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday society*. 40: 546-551.
9. Chen, M., Zhang, X., Zhang, A., Liu, C., and Sun, R. 2016. Direct preparation of green and renewable aerogel materials from crude bagasse. *Cellulose*. 23: 1325-1334.
10. Cheng, H., Gu, B., Pennefather, M.P., Nguyen, T.X., Phan-Thien, N., and Duong, H.M. 2017. Cotton aerogels and cotton-cellulose aerogels from environmental waste for oil spillage cleanup. *Materials & Design*. 130: 452-458.
11. Feng, J., Nguyen, S.T., Fan, Z., and Duong, H.M. 2015. Advanced fabrication and oil absorption properties of super-hydrophobic recycled cellulose aerogels. *Chem. Engin. J.* 270: 168-175.
12. Fingas, M. 2016. Oil spill science and technology, Gulf professional publishing, USA, 1078p.
13. Gerente, C., Lee, V.K.C., Cloirec, P.L., and McKay, G. 2007. Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption-mechanisms and models review. *Critical reviews in environmental science and technology*. 37: 41-127.
14. Granström, M., née Pääkkö, M. K., Jin, H., Kolehmainen, E., Kilpeläinen, I., and Ikkala, O. 2011. Highly water repellent aerogels based on cellulose stearyl esters. *Polymer Chemistry*. 2: 8. 1789-1796.
15. Gupta, P., Singh, B., Agrawal, A.K., and Maji, P.K. 2018. Low density and high strength nanofibrillated cellulose aerogel for thermal insulation application. *Materials & Design*. 158: 224-236.
16. Hoepfner, S., Ratke, L., and Milow, B. 2008. Synthesis and characterisation of nanofibrillar cellulose aerogels. *Cellulose*. 15: 121-129.
17. Jiang, F., and Hsieh, Y.-L. 2014. Amphiphilic superabsorbent cellulose nanofibril aerogels. *J. Mater. Chem. A*. 2: 18. 6337-6342.
18. Jiang, F., and Hsieh, Y.L. 2014. Assembling and redispersibility of rice straw nanocellulose: effect of tert-butanol. *ACS Appl Mater Interfaces*. 6: 20075-20084.
19. Jin, C., Han, S., Li, J., and Sun, Q. 2015. Fabrication of cellulose-based aerogels from waste newspaper without any pretreatment and their use for absorbents. *Carbohydr Polym*. 123: 150-156.
20. Kim, C.H., Youn, H.J., and Lee, H.L. 2015. Preparation of cross-linked cellulose nanofibril aerogel with water absorbency and shape recovery. *Cellulose*. 22: 3715-3724.
21. Korhonen, J.T., Kettunen, M., Ras, R. H., and Ikkala, O. 2011. Hydrophobic nanocellulose aerogels as floating, sustainable, reusable, and recyclable oil absorbents. *ACS Appl Mater Interfaces*. 3: 1813-1816.

22. Lewis, A., Trudel, B.K., Belore, R.C., and Mullin, J.V. 2010. Large-scale dispersant leaching and effectiveness experiments with oils on calm water. *Marine pollution bulletin*. 60: 244-254.
23. Liao, Q., Su, X., Zhu, W., Hua, W., Qian, Z., Liu, L., and Yao, J. 2016. Flexible and durable cellulose aerogels for highly effective oil/water separation. *RSC Adv*. 6: 63773-63781.
24. Liu, H., Geng, B., Chen, Y., and Wang, H. 2016. Review on the aerogel-type oil sorbents derived from nanocellulose. *ACS sustainable chemistry & engineering*. 5: 49-66.
25. Long, L.-Y., Weng, Y.-X., and Wang, Y.Z. 2018. Cellulose aerogels: Synthesis, applications and prospects. *Polymers*. 10: 6: 1-28.
26. Meng, Y., Young, T.M., Liu, P., Contescu, C.I., Huang, B., and Wang, S. 2014. Ultralight carbon aerogel from nanocellulose as a highly selective oil absorption material. *Cellulose*. 22: 435-447.
27. Mulyadi, A., Zhang, Z., and Deng, Y. 2016. Fluorine-free oil absorbents made from cellulose nanofibril aerogels. *ACS appl mater interfaces*. 8: 2732-2740.
28. Muttin, F. 2008. Structural analysis of oil-spill containment booms in coastal and estuary waters. *Applied ocean research*. 30: 107-112.
29. Nakagaito, A., Kondo, H., and Takagi, H. 2013. Cellulose nanofiber aerogel production and applications. *J. Reinforced Plastic. Com*. 32: 1547-1552.
30. Nguyen, S.T., Feng, J., Le, N.T., Le, A.T.T., Hoang, N., Tan, V.B.C., and Duong, H.M. 2013. Cellulose aerogel from paper waste for crude oil spill cleaning. *Industrial & engineering chemistry research*. 52: 18386-18391.
31. Okiel, K., El-Sayed, M., and El-Kady, M.Y. 2011. Treatment of oil-water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. *Egypt. J. Petroleum*. 20: 9-15.
32. Pääkkö, M., Vapaavuori, J., Silvennoinen, R., Kosonen, H., Ankerfors, M., Lindström, T., Berglund, L.A., and Ikkala, O. 2008. Long and entangled native cellulose I nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities. *Soft matter*. 4: 2492-2499.
33. Saito, T., Uematsu, T., Kimura, S., Enomae, T., and Isogai, A. 2011. Self-aligned integration of native cellulose nanofibrils towards producing diverse bulk materials. *Soft matter*. 7: 8804-8809.
34. Sehaqui, H., Zhou, Q., and Berglund, L. A. 2011. High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (NFC). *Composites science and technology*. 71: 1593-1599.
35. Wang, D., McLaughlin, E., Pfeffer, R., and Lin, Y. 2012. Adsorption of oils from pure liquid and oil-water emulsion on hydrophobic silica aerogels. *Separation and purification technology*. 99: 28-35.
36. Wang, S., Peng, X., Zhong, L., Tan, J., Jing, S., Cao, X., Chen, W., Liu, C., and Sun, R. 2015. An ultralight, elastic, cost-effective, and highly recyclable superabsorbent from microfibrillated cellulose fibers for oil spillage cleanup. *Journal of materials chemistry A*. 3: 8772-8781.
37. Wang, X., Zhang, Y., Jiang, H., Song, Y., Zhou, Z., and Zhao, H. 2017. Tert-butyl alcohol used to fabricate nano-cellulose aerogels via freeze-drying technology. *Materials research express*. 4: 6.
38. Xiao, S., Gao, R., Lu, Y., Li, J., and Sun, Q. 2015. Fabrication and characterization of nanofibrillated cellulose and its aerogels from natural pine needles. *Carbohydrate polymers*. 119: 202-209.
39. Zhang, W., Zhang, Y., Lu, C., and Deng, Y. 2012. Aerogels from crosslinked cellulose nano/micro-fibrils and their fast shape recovery property in water. *J. Mater. Chem*. 22: 11642-11650.
40. Zhang, X., Wang, Y., Zhao, J., Xiao, M., Zhang, W., and Lu, C. 2016. Mechanically strong and thermally responsive cellulose nanofibers/poly (N-isopropylacrylamide) composite aerogels. *ACS sustainable chemistry & engineering*. 4: 4321-4327.

41. Zhang, X., Yu, Y., Jiang, Z., and Wang, H. 2015. The effect of freezing speed and hydrogel concentration on the microstructure and compressive performance of bamboo-based cellulose aerogel. *J. Wood Sci.* 61: 595-601.

42. Zhang, Z., Sèbe, G., Rentsch, D., Zimmermann, T., and Tingaut, P. 2014. Ultralightweight and flexible silylated nanocellulose sponges for the selective removal of oil from water. *Chemistry of materials.* 26: 2659-2668.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 26 (2), 2019

<http://jwfst.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwfst.2019.16689.1811

Removal of oil and organic solvents from water using cellulosic aerogel prepared from rice straw

M. Dilamian¹ and *B. Noroozi²

¹Ph.D. Student, Dept. of Textile Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran,

²Associate Prof., Dept. of Textile Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran

Received: 04.24.2019 ; Accepted: 06.15.2019

Abstract

Background and Objectives: Biological wastes such as lignocellulosic materials are on high attention for the purification of contaminated water due to their special properties, such as renewability, biodegradability, and low costs. However, despite its many benefits, disadvantages such as hydrophilic structure, low adsorption capacity, and the lack of flotation have limited the vast application of these natural materials. Therefore, the necessity of producing novel adsorbents with significant capacity such as aerogels has been concerned. Cellulose aerogels have good performance due to their special properties such as low density, high specific surface area and high porosity. In this paper, the effectiveness of cellulose aerogel adsorbents for removing oil and organic solvents from water has been studied. After the extraction of long cellulose micro-nano fibrils from rice straw by chemical and mechanical processes, cellulosic aerogels are fabricated and their efficacy for water pollution remediation was evaluated. The high porous structure and very low density of these cellulosic aerogels are highly desired for the adsorption of organic solvents and oils.

Materials and Methods: In this research, the rice straw was washed, dried, milled and completely passed through the mesh. The straw wax was extracted using a mixture of toluene/ethanol solution. In order to separate lignin, de-waxed rice straw was combined with a desired amount of sodium chlorite solution in an acidic environment. After de-lignification, the dry specimen was combined with potassium hydroxide solution until the hemicellulose and silica were totally removed from the fibers and pure cellulose fibers remained. After extraction of cellulose, suspension of cellulosic fibers was homogenized using high speed homogenization and the suspension was then treated with high-intensity ultrasonic apparatus with a frequency of 20 kHz. In order to produce aerogels, the suspensions of cellulose micro-nanofibres containing different amount of crosslinking agent were prepared in various concentrations. The suspensions were dried in a freeze-dryer. Finally, using a chemical vapor deposition method (CVD) with trimethoxysilane, the surface of cellulose aerogel became hydrophobic. The water adsorption capacity of cellulose aerogels in the presence of various concentrations of the crosslinker was determined to optimize the concentration of the crosslinker. Furthermore, the density and porosity of cellulosic aerogels were investigated at various cellulose contents. The structure and morphology of aerogels were evaluated using a scanning electron microscope. The application of this cellulosic aerogel in elimination of water pollution was also studied.

Results: In the pre-freezing process, the use of liquid nitrogen resulted in the rapid freezing of cellulose suspension which produced highly porous structure of aerogels. Adding a crosslinking agent improved the wet strength and stability of the cellulose aerogel structure. As the concentration of cellulose fibers increased, the density of cellulose aerogel increased and

*Corresponding author: babaknoroozi@guilan.ac.ir

simultaneously the porosity decreased. The scanning electron microscopic images of the cross-sectional area of aerogels represented a porous structure with a pore size of one to several hundred micrometers, distributed throughout the isotropic structure. The results of the water contact angle test revealed a mean value of 151.7° for the coated sample, indicating the super-hydrophobicity of the cellulose aerogel. The hydrophobic cellulose aerogel had a highly desirable adsorption capability in the range of $130\text{-}69\text{ g.g}^{-1}$ for different types of oil (pump oil, crude oil, paraffin, diesel oil) and organic solvents (toluene, acetone, dimethylformamide, and chloroform).

Conclusions: Generally, very low density and high porous hydrophobic cellulose aerogel obtained from rice straw through series of chemical and mechanical treatment, had a substantial adsorption capacity for organic solvents and oils.

Keywords: Adsorbent, Cellulose aerogel, Crosslinking agent, Hydrophobicity, Rice straw

