

## بررسی اثر زیلان باقیمانده در تولید نانوالیاف سلولزی حاصل از کاه گندم به روش الکترورسی

### چکیده

در این تحقیق از کاه گندم به عنوان یکی از مهم‌ترین پسماندهای لیگنوسلولزی برای تولید نانوالیاف سلولزی به روش الکترورسی بهره گرفته شد. خمیرسازی کاه گندم به روش سودا - آنتراکینون و سپس برای حذف لیگنین، از توالی رنگبری دو مرحله ای با استفاده از دی اکسید کلر استفاده شد. تری فلئوئورو استیک اسید و دی کلرو متان نیز برای انحلال الیاف سلولزی بدون زیلان یا الیاف سلولزی حل شونده (خالص سازی با استفاده از هیدرولیز قلیایی هیدروکسید سدیم) و خمیر کاغذ حاوی زیلان به منظور عبور از دستگاه الکترورسی استفاده شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داده است که نانو فیبرهای یکنواخت با قطر کمتر از یکصد نانومتر از الیاف سلولزی کاه گندم تولید شده است. متوسط قطری نانوالیاف و نانوالیاف بیدار در الیاف حاوی زیلان کمتر از الیاف سلولزی بدون زیلان می باشد. نتایج این تحقیق تاثیر مستقیم حضور زیلان بر فرایند الکترورسی الیاف کاه گندم را ثابت کرده است.

**واژگان کلیدی:** الکترورسی، الیاف سلولزی، بلورینگی، تری فلئوئورو استیک اسید، کاه گندم.

سیدرحمان جعفری پطودی<sup>۱\*</sup>

سجاد ارجمند کهق<sup>۲</sup>

الهام وطن خواه<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> استادیار گروه مهندسی پالایش زیستی، دانشکده مهندسی فناوری های نوین، دانشگاه شهید بهشتی، پردیس زیرآب، سوادکوه، مازندران، ایران

<sup>۲</sup> دانشجوی کارشناس ارشد صنایع خمیر و کاغذ، گروه مهندسی پالایش زیستی، دانشکده مهندسی فناوری های نوین، دانشگاه شهید بهشتی، پردیس زیرآب، سوادکوه، مازندران، ایران

<sup>۳</sup> استادیار گروه مهندسی سامانه های زیستی، دانشکده مهندسی فناوری های نوین، دانشگاه شهید بهشتی، پردیس زیرآب، سوادکوه، مازندران، ایران

مسئول مکاتبات:

[sr\\_jafari@sbu.ac.ir](mailto:sr_jafari@sbu.ac.ir)

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۳/۲۲

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۴/۱۵

### مقدمه

در سال های اخیر تمایل بسیار زیادی به استفاده از پلیمرهای طبیعی، فراوان، در دسترس و زیست تخریب پذیر به دلیل اثرات زیست محیطی ناشی از پلیمرهای سنتزی شده است. سلولز یکی از فراوانترین این پلیمرها در طبیعت با تولید بالقوه سالانه ۱۸۰ میلیاردتن از منابع لیگنوسلولزی شامل چوب و گیاهان غیرچوبی است [۱]. بنابراین، مطالعات گسترده ای بر روی استخراج سلولز از بسیاری از منابع لیگنوسلولزی در دسترس و فراوان انجام شده است. الیاف سلولزی دارای ساختارهای نانویی هستند که در هنگام فرایند بیوستز این پلیمر شکل می گیرند

[۲]. در حال حاضر نیز مطالعات گسترده ای برای تولید ساختارهای نانویی سلولز به دلیل سطح ویژه بسیار زیاد، گروه های هیدروکسیل زیاد، خاصیت زیست تخریب پذیری و دوستدار محیط زیست بودن انجام شده است [۷-۱۳]. بیشتر این مطالعات بر اساس رویکرد بالا به پایین از طریق اعمال فرایند های شیمیایی و مکانیکی بر روی الیاف سلولزی متمرکز بوده است. با وجود همه ویژگی های مثبت این فرایندها و نوساختارهای سلولزی تولید شده، چالش اساسی برای بسیاری از کاربردها نظیر استفاده از نانوالیاف سلولزی به عنوان یک جاذب برای تصفیه آب و پساب، حضور بخش بلورینه سلولز در این

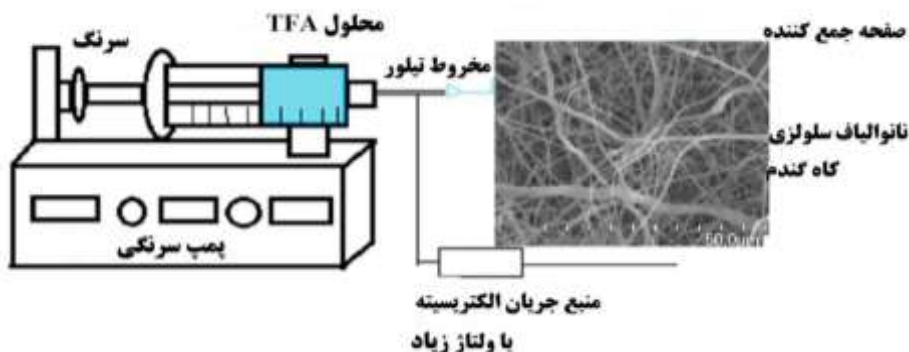
این ماده بی رنگ بوده و دارای بویی شبیه سرکه است. قدرت اسیدی این ماده طوری است که می تواند پیوندهای هیدروژنی و اکسیژنی موجود در ترکیبات شیمیایی را تضعیف نماید. این ماده به علت دارا بودن نقطه جوش کم، قابلیت بازیافت را دارا می باشد. بنابراین این ماده در مقایسه با حلال های یونی که دارای قیمت بسیار زیادی هستند می تواند به عنوان یک روش کارآمد و اقتصادی برای کاهش بلورینگی سلولز، شکستن پیوندهای هیدروژنی در منطقه بلورینه سلولز و نیز تولید نانوالیاف سلولزی مطرح شود [۹]. ریسندگی الکترواستاتیکی الیاف یا الکتروریسی یک فرایند جدید برای تشکیل نانوالیاف است. هنگامی که نیروی الکتریکی به سیال پلیمری اعمال می شود، بر کشش سطحی و نیروی ویسکوزیته آن غلبه می کند و یک جت خارج می شود. جت ابتدا در یک خط مستقیم حرکت می کند و پس از آن در اثر ناپایداری های خمشی الکترو هیدرودینامیکی، حرکت شلاقی ایجاد می شود. همانطور که حلال تبخیر می شود، الیاف محلول پلیمری بر روی یک استوانه جمع کننده به شکل تشک نبافته جمع می شود (شکل ۱). این پدهای نبافته در کاربردهایی نظیر فیلتراسیون، لباس های محافظ و کاربردهای زیست پزشکی مورد استفاده هستند. توسعه محصولات با ارزش افزوده با سطح وسیع از سلولز فراوان در طبیعت از طریق الکتروریسی می تواند کاربرد آن را به طور قابل توجهی گسترش دهد. اگر چه اختراع الکتروریسی برای به دست آوردن الیاف سلولز مورد استفاده قرار گرفته است، اما یک مطالعه کامل در ارتباط با حلال های مناسب برای انحلال سلولز هنوز انجام نشده است [۱۰].

ساختارها است [۷]. لذا باید با روش های مختلف نسبت به کاهش بلورینگی سلولز و نانساختارهای آن برای بهره مندی هر چه بیشتر از مزایای آن اقدام نمود. بخش بلورینه سلولز دارای گروه های هیدروکسیل بسیار زیاد بوده اما معمولاً به دلیل حضور پیوندهای هیدروژنی بین ملکولی این گروه ها معمولاً در دسترس نیستند. تحقیقات اخیر نشان داده است که تولید نانوالیاف سلولزی به روش مکانیکی منجر به کاهش مقدار بلورینگی الیاف سلولزی می شود [۵] اما برای تبدیل بخش بلورین سلولز به بخش آمورف و آزادی گروه های هیدروکسیل آن نیاز است تا در حلال های قوی حل شود. مطالعه قبلی نشان می دهد که اسید های معدنی قوی نظیر سولفوریک، کلریدریک و فسفریک در انحلال سلولز بسیار موثر هستند اما این اسیدها حتی در شرایط بسیار ملایم هم منجر به تجزیه سلولز به مونومرهای سازنده آن می شوند. لذا این حلال ها نمی توانند گزینه قابل قبول برای کاهش درجه بلورینگی سلولز باشند. در عین حال، در سال های اخیر برخی از سیستم های حلال های یونی مانند  $NMMO^1$  /  $DMAC^2$  /  $LiCl$  و  $H_2O$  برای انحلال سلولز در تهیه محلول الکتروریسی برای تولید نانوالیاف سلولزی مورد استفاده قرار گرفته است [۸]. اما عامل محدود کننده اصلی برای این حلال ها، قیمت بسیار زیاد، موانع موجود برای تهیه آنها از طریق واردات و عدم بازیابی آنها با شیوه های معمول است. اخیراً استفاده از ماده شیمیایی تری فلورو فلئوراستیک اسید<sup>۳</sup> برای انحلال سلولز و کاهش بخش بلورینه سلولز مورد استفاده قرار گرفته است [۹]. این ماده به عنوان ترکیب آلی فلئور دار ( $CF_3COOH$ ) از نظر ساختاری شبیه به اسید استیک بوده با این تفاوت که گروه های استیل با اتم های فلئور جایگزین شده است.

<sup>1</sup> N-Methylmorpholine N-oxide

<sup>2</sup> Dimethylacetamide +Lithium Chloride

<sup>3</sup> Trifluoroacetic acid (TFA)



شکل ۱- ساختار تولید نانوالیاف سلولزی به روش الکترواسپینینگ مورد استفاده در این تحقیق

### اندازه گیری ترکیبات شیمیایی کاه گندم

اندازه‌گیری مقدار سلولز بر اساس روش اسید نیتریک یا روش Krushner-Hoffner، مقدار هولو سلولز بر اساس آیین نامه شماره ۲۴۰۳ استاندارد DIN، مقدار لیگنین خمیر بر اساس اندازه‌گیری میکرو کاپا با استفاده از آیین نامه شماره ۵۴۳۵۷ استاندارد DIN، اندازه‌گیری مقدار خاکستر بر اساس آیین نامه شماره T 211 om-02 استاندارد TAPPI، و اندازه‌گیری مقدار مواد استخراجی محلول در الکل-استون بر اساس آیین نامه T 280 pm-99 استاندارد TAPPI انجام گرفت. برای تعیین درجه پلیمریزاسیون به منظور بررسی اثر تیمارهای مختلف خالص سازی بر روی الیاف سلولزی کاه گندم بر گرانیوی، درجه بسپارش و وزن مولکولی، به ترتیب از آیین نامه شماره ۵۳۵۱:۲۰۱۰ استاندارد ISO و مطابق با رابطه Marke-Houwink-Sakurada به شرح زیر محاسبه شد.

$$[\eta]^{0.905} = 0.75 DPV \quad (1)$$

در این فرمول  $DPV$  (درجه پلیمریزاسیون) و  $\eta$  ویسکوزیته ذاتی می باشد [۱۲].

### خمیر سازی سودا آنترا کینون

خمیر سازی به روش سودا آنتراکینون انجام گرفت. مایع پخت شامل هیدروکسید سدیم و آنتراکینون بود. خمیر سازی با شرایط مختلف انجام شد که بهترین شرایط به لحاظ راندمان و عدد کاپا، دما و زمان پخت به ترتیب ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد و ۴۵ دقیقه و میزان قلیابیت ۱۶ درصد و نسبت لیکور پخت به کاه گندم ۱:۱۰ در نظر گرفته شد. خمیر سازی در دایجستر آزمایشگاهی چرخان

مطالعات مختلفی برای تولید نانوالیاف سلولزی از منابع لیگنوسلولزی مختلف با بهره‌گیری از روش الکترورسی انجام شده است. از این بین این منابع می‌توان به الیاف سلولزی ضایعات کشاورزی نظیر کاه برنج، کاه گندم، باگاس و سایر ضایعات کشاورزی اشاره کرد [۸، ۹، ۱۱]. با وجود همه این مطالعات انجام شده، هیچگونه تحقیق اساسی و بنیادی در خصوص بررسی اثر زیلان باقیمانده<sup>۱</sup> در طی فرایند خالص سازی الیاف سلولزی بر روی ویژگی‌ها و کیفیت نانوالیاف سلولزی انجام نشده است. بنابراین این تحقیق در نظر دارد ویژگی‌های نانوالیاف سلولزی تولید شده از کاه گندم را با در نظر گرفتن متغیرهای فرایند الکترورسی نظیر غلظت محلول پلیمری، ولتاژ اعمال شده، سرعت حجمی جریان، فاصله ریسندگی برای دو نمونه الیاف سلولزی خالص (بدون زیلان) و الیاف سلولزی زیلان دار را مورد بررسی قرار دهد.

### مواد و روش‌ها

#### کاه گندم

در این تحقیق کاه گندم مورد استفاده از رقم زاگرس با نام علمی *Triticum aestivum* به صورت تصادفی از مزرعه ایستگاه کشاورزی در شهرستان گنبد در استان گلستان تهیه شد. نمونه‌ها پس از تهیه، شستشو داده شده و در هوای آزاد خشک شدند. بعد از جدا کردن پوست از ساقه، نمونه‌هایی به طول ۴-۲ سانتی‌متر تهیه شد. سپس درصد رطوبت آنها مورد اندازه‌گیری قرار گرفت.

<sup>1</sup> Residual Xylan

### رنگبری

رنگبری با روش بدون استفاده از کلر عنصری یا ECF و با بهره گیری از توالی DED با استفاده از دی اکسید کلر در دو مرحله به همراه یک مرحله بینابینی استخراج قلیایی با استفاده از هیدروکسید سدیم انجام شده است. پس از این توالی خمیر رنگبری نشده تبدیل به خمیر کاغذ رنگبری شده کاملاً سفید شده است (شکل ۲).



شکل ۲: تصاویر خمیرهای رنگبری نشده (الف) و رنگبری شده (ب) کاه گندم

بسیار بلورینه است لذا برای این منظور حلال مورد نظر باید با مولکولهای سلولز تعامل داشته باشد تا بتواند با غلبه بر پیوندهای هیدروژنی بین ملکولی زنجیرهای سلولز را شکسته و به ساختار آمورف تبدیل کند. در این تحقیق برای تولید نانوفیبرهای سلولز از تری فلئورواستیک اسید و دی متیلن کلرید برای انحلال سلولز و سهولت عبور از دستگاه الکترورسی استفاده شده است. برای این کار از تیمارهای مختلف تا دستیابی به شرایط تشکیل جت پایدار الیاف پلیمری سلولز استفاده شده است. این تیمارها عبارتند از انحلال سلولزخالص (حل شونده) و سلولز زایلان دار در غلظت‌های مختلف در سامانه‌های حلال تک جزئی و دو جزئی با نسبت‌های حجمی مختلف دو حلال و افزودن سورفکتانت به برخی محلول‌ها به منظور کاهش کشش سطحی آن‌ها است. بنابراین جدول ۱ شرایط مختلف تیماری برای تولید نانوالیاف سلولزی به روش الکترورسی را نشان می دهد.

انجام شد. بعد از هر پخت الیاف و مایع پخت جدا شده و الیاف به صورت کامل شستشو داده شد.

### تعیین عدد کاپا

تعیین مقدار لیگنین باقی مانده در خمیر از خمیرهای تولید شده بر اساس آیین نامه شماره T 236 os-76 استاندارد TAPPI اندازه گیری شد.

### استخراج زایلان

به منظور بررسی نقش زایلان در انحلال خمیر کاغذ کاه گندم در حلال تری فلئورواستیک اسید، ۵ گرم خمیر رنگبری شده کاه گندم در سود ۸ درصد و در دمای محیط (۳۰ درجه سانتی گراد)، به مدت ۹۰ دقیقه توسط همزن هم زده شد. پس از آگیری محلول فوق روی قیف بوختر، توسط ۱۰۰ سی سی سود ۲ درصد شستشو انجام شد. سپس اتانول به مقدار دو برابر حجم محلول غنی از زایلان بدست آمده اضافه گردید و توسط اسید استیک ۱۰ درصد pH محلول به ۶ رسانیده شد. در نهایت زایلان از خمیر خارج شد و از خمیر باقی مانده به عنوان خمیر عاری از زایلان استفاده شد.

### تهیه محلول الکترورسی

در این تحقیق، از فرآیند الکترورسی برای تهیه نانو الیاف سلولزی استفاده شد. از آنجایی که ساختار سلولز

جدول ۱- تیمارهای مختلف برای تولید نانوالیاف سلولزی از کاه گندم

کد نمونه	ولتاژ (Kw)	تغذیه (ml/h)	فاصله (Cm)	غلظت (درصد)	محلول سلولزی
Ex	۱۸	۱	۵	۲	الیاف زایلان دار محلول در تری فلئورواستیک اسید
ExC <sub>2</sub> V <sub>20</sub>	۲۰	۱	۵	۲,۵	الیاف زایلان دار محلول در تری فلئورواستیک اسید
ExDC <sub>2</sub> V <sub>22</sub>	۲۲	۱	۴,۵	۲,۵	الیاف زایلان دار محلول در تری فلئورواستیک اسید و دی کلرومتان با نسبت ۹ به ۱
ExDC <sub>1</sub> V <sub>20</sub>	۲۰	۰,۵	۸	۱,۵	الیاف زایلان دار محلول در تری فلئورواستیک اسید و دی کلرومتان با نسبت ۱ به ۱
ExSC <sub>1</sub> V <sub>20</sub>	۲۲	۱	۴	۲,۵	الیاف زایلان دار محلول در تری فلئورواستیک اسید و سورفکتانت
ExSC <sub>2</sub> V <sub>20</sub>	۲۲	۱	۴,۵	۲,۵	الیاف زایلان دار محلول در تری فلئورواستیک اسید، دی کلرومتان با نسبت ۹ به ۱ و سورفکتانت
EC <sub>1</sub> V <sub>20</sub>	۲۰	۱	۸	۱,۵	الیاف بدون زایلان محلول در تری فلئورواستیک اسید
EC <sub>1</sub> V <sub>17</sub>	۱۷	۱,۵	۹	۱	الیاف بدون زایلان محلول در تری فلئورواستیک اسید
EC <sub>2</sub> V <sub>18</sub>	۱۸	۰,۵	۵	۲	الیاف بدون زایلان محلول در تری فلئورواستیک اسید
ExDC <sub>1</sub> V <sub>20</sub>	۲۰	۰,۵	۸	۱/۵	الیاف بدون زایلان محلول در تری فلئورواستیک اسید و دی کلرومتان با نسبت ۸ به ۲
EDSC <sub>2</sub> V <sub>22</sub>	۲۲	۲/۵	۴	۲	الیاف بدون زایلان محلول در تری فلئورواستیک اسید و سورفکتانت
ESC <sub>2</sub> V <sub>22</sub>	۲۲	۱,۵	۴	۲	الیاف بدون زایلان محلول در تری فلئورواستیک اسید و دی کلرو متان با نسبت ۹ به ۱ و سورفکتانت

ساخت کشور آلمان استفاده شد. این تجزیه و تحلیل در محدوده طول موج  $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$  و اسکن ۱۶ و بزرگنمایی ۴ انجام گرفت. داده های خروجی از دستگاه بر مبنای عبور نور بود.

#### پراش پرتو ایکس (XRD)

برای محاسبه درجه بلورینگی، نمونه ها به صورت پودر مانند تهیه شد و توسط دستگاه مدل STOE ساخت آلمان و با انتشار پرتو توسط مس و با طول موج  $0.1506 \text{ nm}$  و نانومتر در محدوده ۱۰ تا ۴۰ درجه با گام  $0.06$  درجه بر ثانیه آزمایش شدند. شاخص بلورینگی نمونه ها نیز توسط رابطه سگال محاسبه شد.

$$CrI\% = \left[ \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \right] \times 100 \quad (2)$$

$I_{002}$  = شاخص بلورینگی، شدت انعکاس در ناحیه بلورینه در  $2\theta$  بین ۲۱ تا ۲۳ درجه و  $I_{am}$  = مقدار نواحی بی شکل در  $2\theta$  بین ۱۸ تا ۱۹ درجه است.

#### الکترورسی الیاف سلولز

محلول سلولز تهیه شده در مرحله قبل درون یک سرنگ پلاستیکی قرار گرفت و سرنگ به پمپ انتقال یافت. هر یک از محلول های تهیه شده تحت ولتاژها، نرخ های تغذیه و فاصله های ریسندگی مختلف تحت عملیات الکترورسی قرار گرفتند. در نهایت، شرایط بهینه برای هر محلول بدست آمد و نانوالیاف در هر یک از شرایط بهینه مطابق جدول ۱ برای انجام مطالعات بعدی الکترورسی شدند. نرخ جریان بوسیله پمپ از ۰,۵ تا ۳ میلی لیتر بر ثانیه متغیر بود. ولتاژ از (۱۵ تا ۲۲ کیلو وات) با استفاده از منبع ولتاژ بر محلول پلیمری اعمال شد. فاصله سوزن از جمع کننده (۴ تا ۱۵ سانتی متر) تغییر داده شد. از یک فویل آلومینیومی به عنوان جمع کننده استفاده گردید.

#### طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

برای شناسایی ساختار شیمیایی نمونه ها و نوع گروه های عاملی موجود در ساختار آنها از دستگاه طیف نگاری فروسرخ با تبدیل فوریه از نوع Bruker Tensor 27

## نتایج و بحث

برای استفاده از مواد لیگنوسلولزی، انتخاب فناوری و روش های مناسب تبدیل آنها و نیز پیش بینی کیفیت محصول نهایی، شناخت ترکیبات شیمیایی این مواد ضروری است. نتایج ترکیبات شیمیایی موجود در کاه گندم مورد استفاده در این تحقیق به شرح مندرج در

جدول ۲ است که نتایج حاصل با یافته های Alemdar و همکاران [۱۳] و Djafari Petroudy و همکاران [۶] مطابقت دارد. بنابراین مقدار سلولز موجود در ضایعات کشاورزی به حدی زیاد است که می تواند به محصولات نانوساختاری سلولزی تبدیل شود.

جدول ۲- ترکیبات شیمیایی کاه گندم مورد استفاده در این تحقیق

سلولز (درصد)	همی سلولز (درصد)	لیگنین (درصد)	مواد استخراجی (درصد)
۴۴	۲۵	۲۳	۸
کاه گندم			

## گرانروی، درجه بسپارش، وزن ملکولی و طول

## زنجیر سلولز

در این تحقیق، تغییرات درجه پلیمریزاسیون بر اساس گرانروی ذاتی بررسی شد. نتایج نشان داد که گرانروی، درجه بسپارش، وزن ملکولی و طول زنجیر سلولز به دلیل انحلال الیاف سلولز کاه گندم در تری فلورو استیک اسید کاهش قابل ملاحظه ای پیدا کرده است. این موضوع هم در خمیرکاغذ که گندم حاوی زایلان و بدون زایلان کاملاً مشهود است (جدول ۳). بطوریکه درجه بسپارش از ۸۶۰ در خمیرکاه گندم با زایلان به ۱۶۰ پس از انحلال در تری فلورو استیک اسید و طی فرایند الکتروریسی رسیده است. اگر چه این موضوع در مورد خمیرکاه گندم بدون زایلان نیز از ۱۰۳۸ به ۱۶۹ کاهش یافته است. بنابراین این نتیجه حاصل می شود که حلال انتخاب شده قادر به انحلال بخش اعظم قسمت بلورینه سلولز بوده است [۹]. کاهش وزن ملکولی الیاف سلولزی تحت تاثیر تری فلورو

استیک اسید در خمیرهای حاوی زایلان بیشتر از خمیرکاه گندم بدون زایلان بوده است. اگرچه نتیجه حاصل شده در مورد سایر ویژگی ها نظیر گرانروی، درجه بسپارش و طول زنجیر سلولز نیز کاملاً صادق است. دلیل اصلی این موضوع بیشتر به دلیل خلوص بیشتر سلولز در خمیرهای حل شونده بوده که فاقد زایلان باقیمانده بوده اند. البته اعتقاد بر این است که زایلان به دلیل شاخه ای بودن و گرانروی ذاتی کمتر از سلولز سریعتر و راحتتر تحت تاثیر هیدرولیز اسیدی قرار می گیرد به طوری که ثابت شده است که بین هفتاد و هشتاد درصد از زایلان موجود در کاه گندم از طریق هیدرولیز اسیدی با تری فلورو استیک اسید به مونومر زایلوز تبدیل می شود [۱۴، ۱۵]. طول زنجیر سلولز نیز به شدت تحت تاثیر فرایند هیدرولیز اسیدی قرار گرفته است و از ۱۸۰ میکرومتر در خمیرکاه گندم با زایلان به ۲۳ میکرومتر رسیده است.

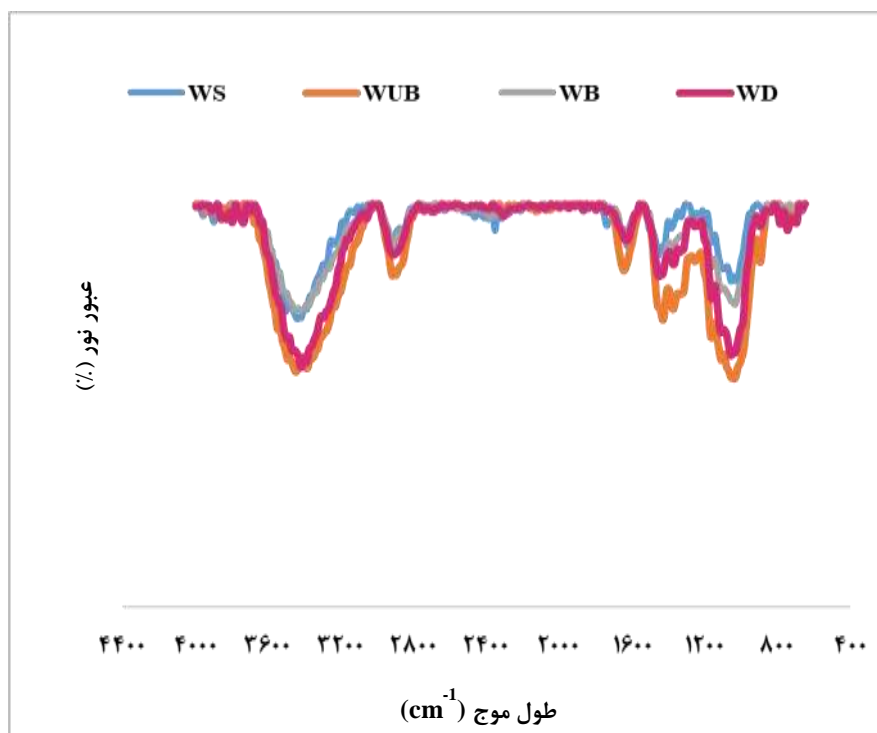
جدول ۳- مقدار گرانروی، درجه بسپارش، وزن ملکولی و طول زنجیر سلولز در خمیرکاه گندم با زایلان و بدون آن

نمونه ها	گرانروی (میلی لیتر بر مول)	درجه بسپارش	وزن مولکولی (گرم بر مول)	طول زنجیر سلولز (میکرومتر)
خمیر کاه گندم با زایلان (WP)	۱۱۴۶	۸۶۰	۲۸۲۹۹۳	۱۴۵/۷
خمیر حل شونده بدون زایلان (WD)	۱۳۸۴	۱۰۳۸	۳۴۸۶۰۲	۱۷۹/۵
الیاف سلولزی زایلان دار الکتروریسی شده با تری فلورو استیک اسید، دی کلرومتان با نسبت ۹ به ۱ و سورفکتانت (ExSC <sub>2</sub> V20)	۲۱۳	۱۶۰	۴۴۰۸۱	۲۲/۷
الیاف سلولزی (بدون زایلان) الکتروریسی شده با تری فلورو استیک اسید سورفکتانت (EDSC <sub>2</sub> V <sub>22</sub> )	۲۱۸	۱۶۹	۴۵۲۲۶	۲۳/۳

افزایش چشمگیری پیدا کرده و بیانگر حذف لیگنین و مواد استخراجی موجود در نمونه اولیه کاه گندم است [۱۶]. ارتعاش کششی پیوند  $C=C$  لیگنین موجود در محدوده  $1608 \text{ cm}^{-1}$  تا  $1633 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده شده است که پیک  $1623 \text{ cm}^{-1}$  بوسیله ارتعاشات پیوند های  $C=C$  حلقه بنزنی بوده است. پیک های شاخص لیگنین در  $1432 \text{ cm}^{-1}$  به واسطه حضور methoxy- O-CH<sub>3</sub> و ارتعاش پیک  $1259 \text{ cm}^{-1}$  به دلیل کشش پیوند C-O-C گروه آریل -آلکیل اثر پس از تیمارهای خمیر سازی و رنگبری و ارتعاش زایلان ناپدید شده اند. سطح زیر پیک برخی از گروه ها مانند C-H، C-O، OH نیز تحت تاثیر فرایند های خمیر سازی، رنگبری و استخراج زایلان افزایش چشمگیری داشته که نشان دهنده افزایش مقدار کربوهیدرات ها به ویژه سلولز همی سلولز بوده است [۱۶].

### طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه FTIR

تغییرات ساختاری در گروه های عاملی نمونه های کاه گندم که در اثر فرایند های خمیرسازی و رنگبری و استخراج زایلان رخ داده قابل مشاهده است. با مقایسه نمودارها مشاهده می شود که الیاف کاه گندم تیمار شده و تیمار نشده تحت فرایند خمیرسازی و رنگبری و استخراج زایلان دارای دو منطقه مشخص جذب در نمودار طیف سنجی است: اول منطقه جذبی پایدار شده در طول موج های کوتاه از  $500 \text{ cm}^{-1}$  تا  $1750 \text{ cm}^{-1}$  و دوم منطقه جذبی آشکار شده در طول موج های بلندتر از  $2800 \text{ cm}^{-1}$  تا  $3500 \text{ cm}^{-1}$  پیک های جذب شده واقع در محدوده  $2890 \text{ cm}^{-1}$  و  $3450 \text{ cm}^{-1}$  تا  $2900 \text{ cm}^{-1}$  در همه نمونه ها به گروه های هیدروکسیل ارتعاش کششی پیوند اشباع شده C-H مربوط است که بر اثر فرایند های خمیر سازی و رنگبری و استخراج زایلان



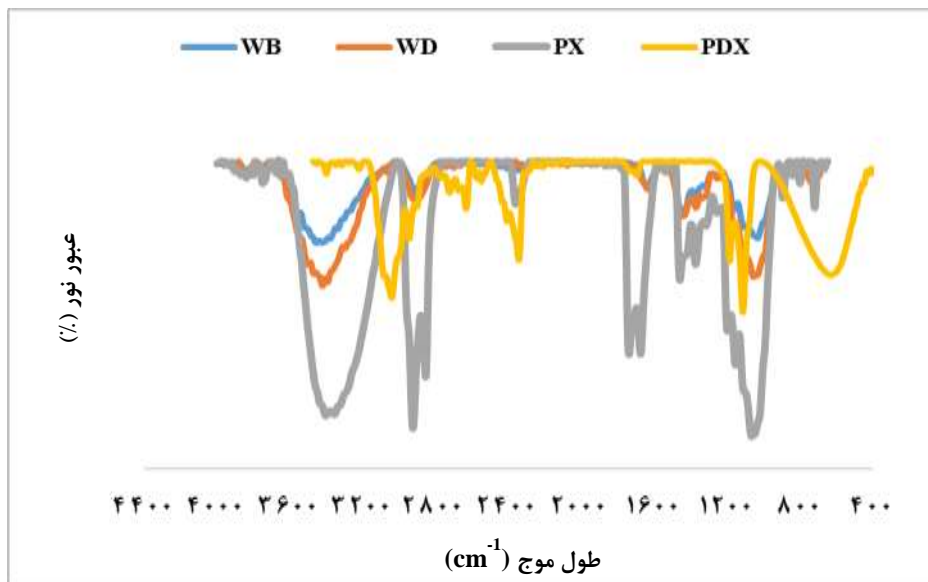
شکل ۳- طیف FTIR: WS کاه گندم؛ WUB خمیر رنگبری نشده؛ WB خمیر رنگبری شده؛ WD خمیر حل شونده بدون زایلان

الکتروروسی شده بیستر از سلولز کاه گندم است [۹]. پیک های موجود در منطقه ۱۱۵۷ و ۱۱۱۱ و ۱۰۵۰ و ۱۰۱۸ هر سه مربوط به مشخصه های سلولز است. با این حال دامنه ارتعاش C-O و C-C و C-H به طور چشمگیری در هر دو

پس از فرایند الکتروروسی طیف سنجی زیر قرمز با تبدیل فوریه در دو نقطه با پیک های جذبی زیاد در طول موج  $3400 \text{ cm}^{-1}$  و  $2900 \text{ cm}^{-1}$  اشاره کرد که به گروه های O-H مربوط می شود. جذب ناحیه کششی O-H در سلولز

ارتعاش های خمشی پیوند C-H و پیک در طول موج  $\text{cm}^{-1}$   $1315^1$  به دلیل ارتعاشهای اسکلتی پیوندهای C-O و C- و پیک موجود در طول موج  $\text{cm}^{-1}$   $1157$  مربوط به ارتعاش های کششی نامتقارن پیوند C-O-C است.

نمونه الکترورسی افزایش یافته است [۹]. پیک های موجود در در طول موج های  $\text{cm}^{-1}$   $1740$  و  $\text{cm}^{-1}$   $1513$  اشاره به وجود همی سلولز ولیگنین باقی مانده در ساختار سلولز است [۱۶]. پیک در طول موج  $\text{cm}^{-1}$   $1378$  به دلیل



شکل ۴- طیف FTIR: WB خمیر رنگبری شده؛ PX الیاف الکترورسی شده خمیر رنگبری شده با زایلان؛ WD خمیر حل شونده بدون زایلان؛ PDX الیاف الکترورسی شده خمیر که گندم بدون زایلان

ارتباط است. برای بررسی شدت پیوند هیدروژنی الیاف، نسبت بین پیک های جذب در  $\text{cm}^{-1}$   $3400$  و  $\text{cm}^{-1}$   $1320$  استفاده شده است. نتایج به دست آمده در جدول ارائه شده است.

نمونه خمیر رنگبری شده دارای بیشترین مقدار شدت پیوند هیدروژنی بوده است. این نتیجه نشان می دهد که خمیر رنگبری شده دارای کریستالیت به بیشتری نسبت به سایر نمونه ها است. و الیاف الکترورسی زایلان دار دارای کمترین مقدار می باشد که نشان دهنده انحلال سلولز بر اثر هیدرولیز اسیدی باعث کاهش چشمگیر بلورینگی الیاف که گندم شده است [۱۳].

### تغییرات شاخص بلورینگی

#### بر اساس طیف سنجی مادون قرمز بر اساس

#### تبدیل فوریه

برای ارزیابی تغییرات شاخص بلورینگی در طی فرایند الکترورسی خمیر گندم بدون زایلان و زایلان دار، نسبت کریستالیزاسیون مادون قرمز بین پیک ها در  $\text{cm}^{-1}$   $1372$  و  $\text{cm}^{-1}$   $2900$ ، که توسط نلسون و اوکانر (۱۹۶۴) پیشنهاد شده است مورد بررسی قرار گرفته است. بر اساس این بررسی، نظر به به حرکت زنجیره ای و فاصله پیوند، شدت پیوند هیدروژنی<sup>۱</sup> سلولز به طور نزدیک با سیستم کریستال و درجه منظم بین مولکولی، یعنی بلورینگی در

جدول ۴- شدت پیوند هیدروژنی در خمیر گندم بدون زایلان، زایلان دار و نیز الیاف الکترورسی شده حاصل از آن ها

خمیر	خمیر رنگبری شده با زایلان	خمیر بدون زایلان	الیاف الکترورسی زایلان دار	الیاف الکترورسی بدن زایلان
			EDSC <sub>2</sub> V <sub>22</sub>	ExSC <sub>2</sub> V <sub>20</sub>
	۰/۸۱	۰/۶۹۹	۰/۲۱۸	۰/۶۶۳
شدت پیوند هیدروژنی				
				$3400/1320 \text{ cm}^{-1}$

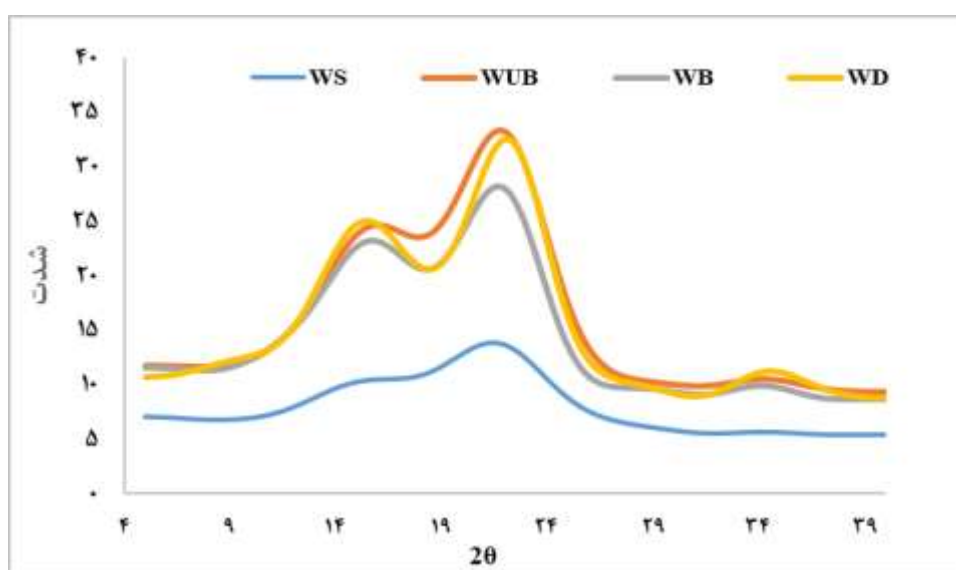
<sup>1</sup> Hydrogen Bond Intensity (HBI)



### نتایج پراش اشعه ایکس

شکل های ۵ و ۶ پراش اشعه ایکس نمونه های الیاف سلولزی کاه گندم و نمونه های الیاف سلولزی الکتروریسی تولید شده از آن ها را نشان می دهد. براساس نتایج حاصل از طیف اشعه ایکس موجود در ناحیه  $2\theta$  برابر با  $18 - 19$  درجه، نشان دهنده مناطق آمورف و پیک های موجود در ناحیه  $2\theta$  برابر با  $22 - 23$  درجه نشان دهنده مناطق بلورینه سلولز نوع یک بتا ( $I\beta$ ) هستند. به صورت کلی تیمارهای مختلف خمیر سازی و رنگبری به دلیل حذف

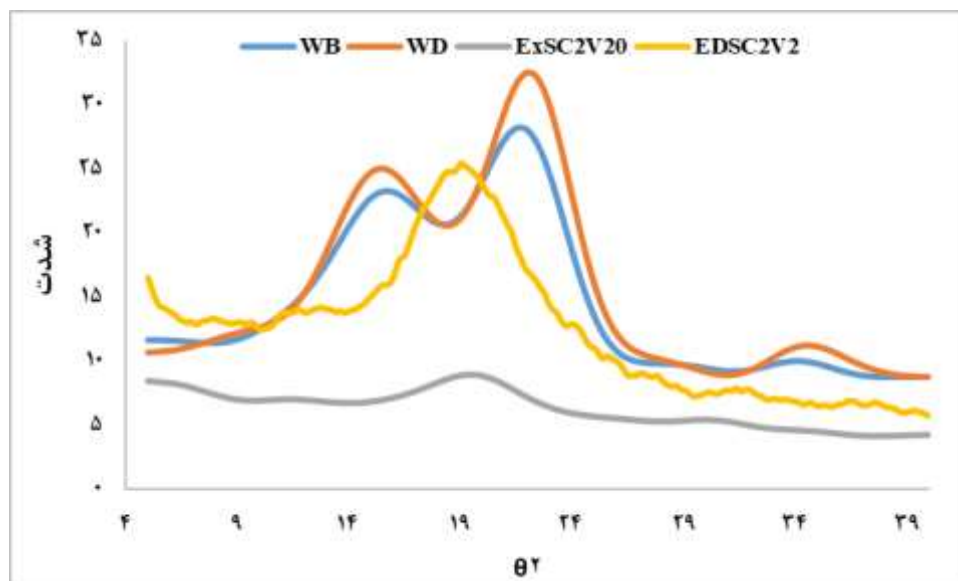
گروه های غیرسلولزی آمورف باعث افزایش بلورینگی شده است (بدون تغییر در ساختار بلورینگی سلولز) به طوری که نمونه کاه گندم دارای درجه بلورینگی  $60\%$  درصد بوده و پس از عملیات خمیر سازی بلورینگی آن  $4\%$  درصد افزایش داشته است و همچنین پس از عملیات رنگبری درجه بلورینگی خمیر به  $66\%$  درصد رسیده است. این روند صعودی به دلیل حذف لیگنین باقی مانده و بخشی از همی سلولز در فرایند رنگبری بوده است [۵].



شکل ۵- طیف XRD: WS کاه گندم؛ WUB خمیر رنگبری نشده؛ WB خمیر رنگبری شده؛ WD خمیر حل شونده بدون زایلان

پیوندهای هیدروژنی بین ملکولی در اثر هیدرولیز اسیدی شکسته شده است. بنابراین همه گروه های هیدروکسیل سلولز در دسترس قرار گرفته و می توان حداکثر بهره برداری را از آن داشت.

پس از انحلال خمیر در TFA و انجام فرایند الکتروریسی میزان بلورینگی الیاف سلولزی کاه گندم به کمترین مقدار ممکن رسیده است به طوری که با استفاده از رابطه سگال مقدار بلورینگی به صفر رسیده است و همه



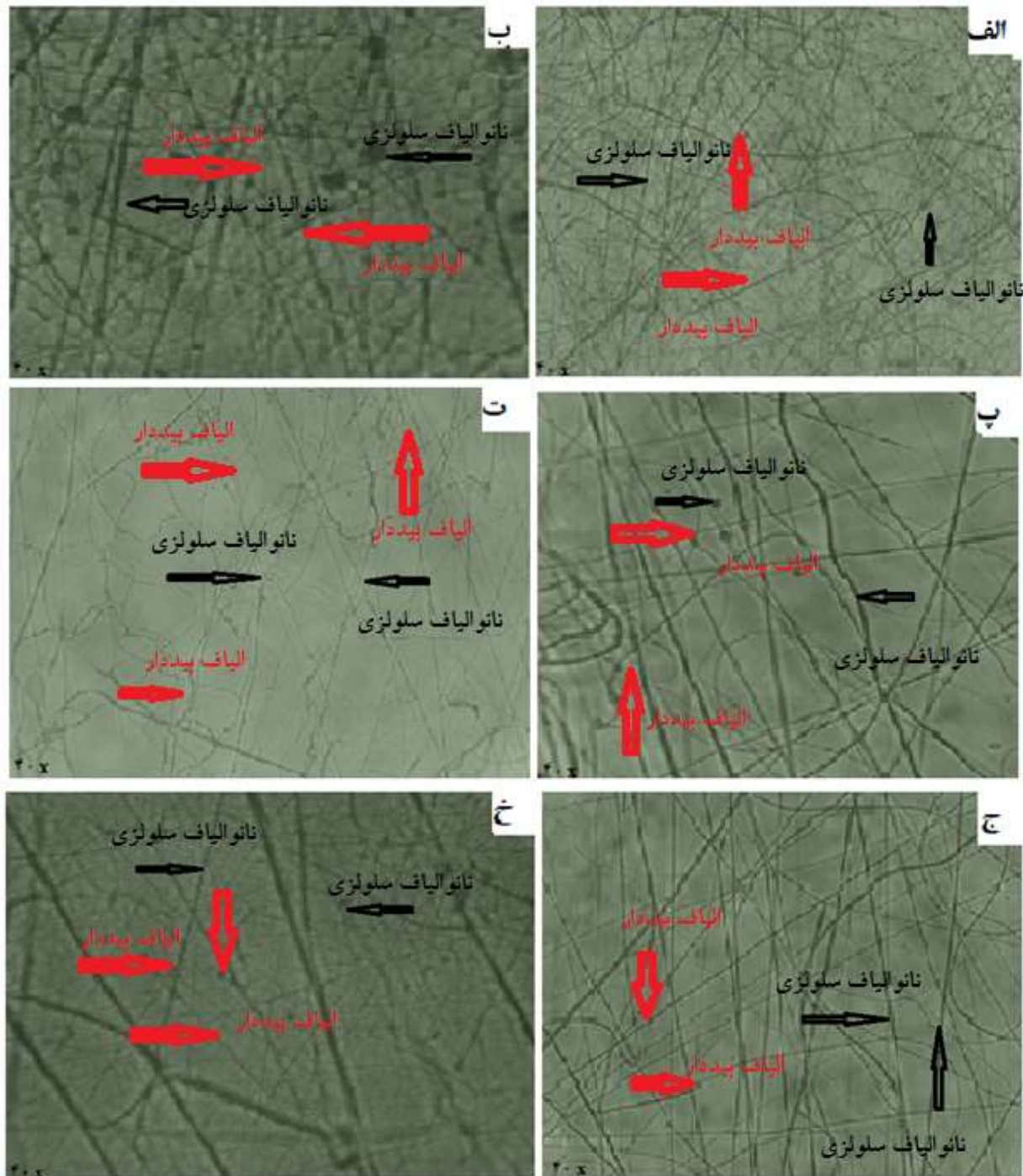
شکل ۶- طیف XRD: WB خمیر رنگبری شده؛ ExSC2V20 الیاف الکتروریسی شده خمیر رنگبری شده با زایلان؛ WD خمیر حل شونده بدون زایلان؛ EDSC2V2 الیاف الکتروریسی شده خمیر کاه گندم بدون زایلان

بیدار کمتر است. البته این غلظت های محلول مناسب ترین ویسکوزیته حلال و هدایت الکتریکی را برای تولید نانو فیبرهای های سلولز با فرآیند الکتروریسی ارائه می دهد. نتایج حاصل از این تحقیق به لحاظ مرفولوژی نانوالیاف بدست آمده و مقدار الیاف بیدار تشکیل شده بسیار بهتر از تصاویر نانوالیاف الکتروریسی شده Jahanbani و همکاران (۲۰۱۶) و Mottaghitlab و Farjad (۲۰۱۳) [۸، ۹] می باشد. برای بررسی بیشتر نانوالیاف سلولزی تشکیل شده در طی فرایند الکتروریسی از خمیرهای مختلف کاه گندم (زایلان دار و بدون زایلان) از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده است که در زیر به آن اشاره خواهد شد.

#### مورفولوژی الیاف الکتروریسی شده

##### تصاویر میکروسکوپ نوری

برای بررسی اثر حلال و نوع الیاف سلولزی بر روی مورفولوژی الیاف الکتروریسی، از میکروسکوپ نوری استفاده شد (شکل ۷). همان طور که مشاهده می شود مرفولوژی یکنواختی در نانوالیاف الکتروریسی شده اشکال ب، ت و ج که حاوی زایلان باقیمانده هستند مشاهده می شود به طوری که این یکنواختی در سایر تیمارها کمتر است. البته در همه نانوالیاف الکتروریسی شده نشانه های الیاف بیدار مشاهده می شود که می تواند به دلایلی نظیر گرانی و غلظت کم محلول و وزن ملکولی کم پلیمر، تنش سطحی زیاد، دانسیته بار منفی کم باشد [۱۷]. هر چند که در نمونه های زایلان دار مقدار و حجم الیاف



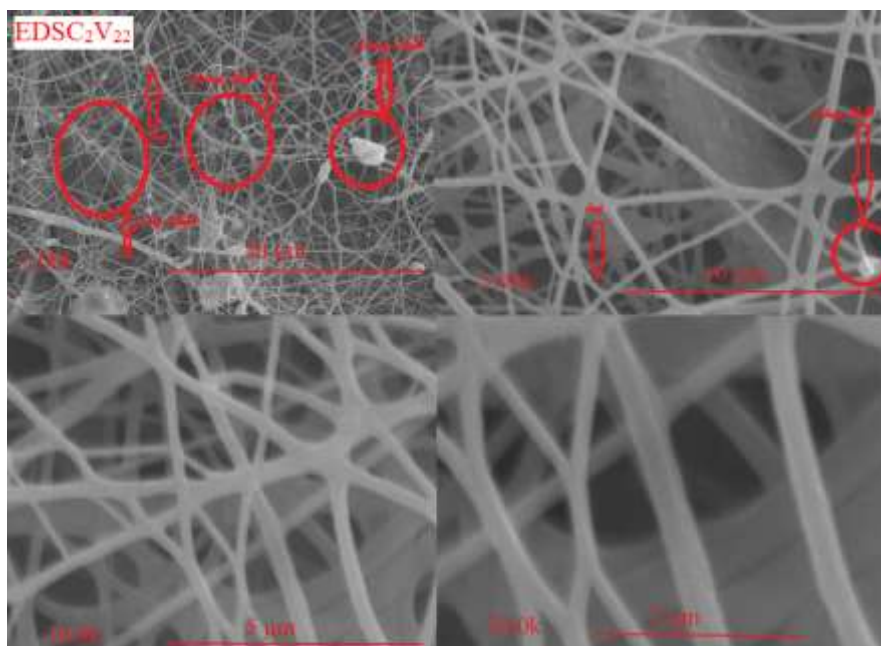
شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ نوری با بزرگنمایی ۴۰ برابر از الیاف الکتروریسی شده کاه گندم با تیمارهای مختلف الف) الیاف بدون زایلان محلول در تری فلئورواستیک اسید ( $EC_2V_{18}$ ) ب): الیاف زایلان دار محلول در تری فلئورواستیک اسید ( $ExC_2V_{20}$ ) پ): الیاف بدون زایلان محلول در تری فلئورواستیک اسید و دی کلرومتان با نسبت ۸ به ۲ ( $ExDC_1V_{20}$ ) ت) الیاف زایلان دار محلول در تری فلئورواستیک اسید و دی کلرومتان با نسبت ۹ به ۱ ( $ExDC_2V_{22}$ ) ج) الیاف زایلان دار محلول در تری فلئورواستیک اسید، دی کلرومتان با نسبت ۹ به ۱ و سورفکتانت ( $ExSC_2V_{20}$ ) خ) الیاف بدون زایلان محلول در تری فلئورواستیک اسید و دی کلرومتان با نسبت ۹ به ۱ و سورفکتانت ( $ESC_2V_{22}$ ). فلش های سیاه رنگ نشان دهنده نانوالیاف سلولزی الکتروریسی شده کاه گندم و فلش های قرمز رنگ نشان دهنده بید های تشکیل شده در طی فرایند الکتروریسی است.

### تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

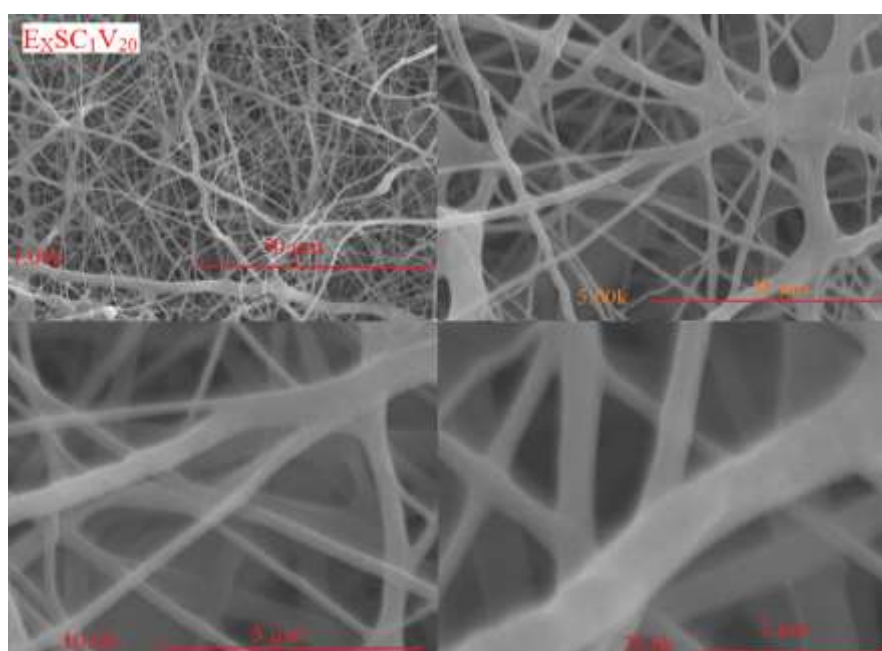
به منظور بررسی هرچه دقیقتر نانوالیاف سلولزی تولید شده به روش الکتروریسی، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در بزرگنمایی های مختلف مربوط به نمونه های خمیر زایلان دار +TFA + سورفکتانت (کد  $EXSC_1V_{20}$ ) و نیز خمیر بدون زایلان +TFA دی کلرومتان و سورفکتانت (کد  $EDSC_2V_{22}$ ) مورد بررسی قرار گرفته است (شکل های ۸ و ۹). این تصاویر به منظور بررسی کیفیت نانوالیاف سلولزی، دامنه پراکنش ابعادی آن، میزان الیاف بیدار و تاثیر حضور زایلان در کیفیت نانوالیاف سلولزی تولید شده مورد استفاده قرار گرفته است. شکل ۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوالیاف سلولزی تهیه شده از خمیر کاه گندم بدون زایلان را نشان می دهد. همانطوری که ملاحظه می شود هیدرولیز اسیدی با تری فلئورواستیک اسید قادر به انحلال کامل الیاف سلولزی کاه گندم بوده که پس از عبور از دستگاه الکتروریسی نانوالیاف سلولزی با کیفیت و مرفورلوی مناسب را تولید کرده است. دایره های قرمز رنگ نشان دهنده منطقه ای از الیاف الکتروریسی است که حاوی الیاف بیدار بوده که در طی فرایند الکتروریسی بوجود آمده اند. دلیل بوجود آمدن این الیاف می تواند نشات گرفته از عواملی از قبیل گرانیوی و غلظت کم محلول و وزن ملکولی کم پلیمر، تنش سطحی زیاد، دانسیته بار منفی کم باشد [۱۷].

اگرچه تمایل الیاف سلولزی حل شده در تری فلئورواستیک اسید به دلیل دارا بودن رادیکال های آزاد (گروه های هیدروکسیلی) بسیار فعال و شرکت در فرایند خودچسبندگی<sup>۱</sup> می تواند دلیلی بر تشکیل الیاف بیدار باشد. بهر حال کیفیت نانوالیاف سلولزی حاصل از الیاف کاه گندم با شرایط تصریح شده در فوق بهتر از تحقیق انجام شده مشابه قبلی بوده است. البته لازم به ذکر است که غلظت تری فلئورواستیک اسید استفاده شده در این تحقیق بسیار کمتر (در حدود یک سوم) از تحقیق قبلی در خصوص تولید نانوالیاف سلولزی از کاه گندم بوده است (۲/۵ درصد در مقایسه با ۷/۵ درصد) [۹]. تاثیر وجود زایلان باقیمانده بر کیفیت نانوالیاف سلولزی تهیه شده با روش الکتروریسی در شکل ۹ کاملاً مشخص است. همانطوری که در بزرگنمایی هزار برابر مشخص است هیچگونه الیاف بیدار در طی فرایند الکتروریسی خمیر کاه زایلان دار کاه گندم مشاهده نشده است. دلیل اصلی این موضوع به تاثیر حفاظتی زایلان از رادیکال های آزاد (گروه هیدروکسیلی) نانوالیاف سلولزی به منظور جلوگیری از فرایند خودچسبندگی نانوالیاف و تشکیل پیوند هیدروژنی بین آنها است [۱۵]. همچنین حضور زایلان باقیمانده منجر به افزایش راندمان تولید نانوالیاف سلولزی نیز خواهد شد.

<sup>۱</sup> Cohesiveness



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوالیاف سلولزی تهیه شده از خمیرکاه گندم بدون زایلان با روش الکترورسی در بزرگنمایی و مقیاس های مختلف. عناصر موجود در دایره های قرمز الیاف بیدار تشکیل شده را نشان می دهد.



شکل ۹- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوالیاف سلولزی تهیه شده از خمیرکاه گندم با زایلان با روش الکترورسی در بزرگنمایی و مقیاس های مختلف.

استیک اسید و دی کلرو متان برای انحلال خمیر حل شونده (بدون زایلان) و خمیرکاغذ حاوی زایلان استفاده شده است. نتایج پراش اشعه ایکس نشان داد که تری فلوئرو استیک اسید قادر به انحلال بخش اعظم بلورینگی موجود در خمیرهای کاه گندم است. تصاویری که توسط

### نتیجه گیری

در این تحقیق از کاه گندم به عنوان یکی از مهم ترین پسماندهای لیگنو سلولزی در دسترس برای تولید نانوالیاف سلولزی به روش الکترورسی بهره گرفته شد. به منظور انحلال الیاف سلولزی کاه گندم از تری فلوئرو

خودچسبندگی نانوالیاف و تشکیل پیوند هیدروژنی بین آنها کمتر از الیاف سلولزی بدون زایلان می باشد و به این دلیل هیچگونه الیاف بیدار در طی فرایند الکترورسی خمیرکاغذ زایلان دار کاه گندم نیز مشاهده نشده است. نتایج این تحقیق تاثیر مستقیم حضور زایلان را بر فرایند الکترورسی الیاف کاه گندم ثابت کرده است.

میکروسکوپ الکترونی روبشی به دست آمد نشان داد که نانو فیبرهای طولانی و یکنواخت از محلول الیاف سلولزی کاه گندم از طریق فرایند الکترورسی تولید شده است. همچنین متوسط قطری نانوالیاف سلولزی حاوی زایلان به دلیل تاثیر حفاظتی این پلیمر از رادیکال های آزاد (گروه هیدروکسیلی) نانوالیاف سلولزی برای جلوگیری از فرایند

## منابع

- [1] Puranen, T., Alapuranen, M. And Vehmaanperä, J., 2014. *Trichoderma Enzymes for Textile Industries*. Gupta, V.K., SchmolL, M., Herrera-Estrella, A., Upadhyay, R.S., Druzhinina, I., Tuohy, M.G. (Eds.), *Biotechnology and Biology of Trichoderma*, Elsevier B.V, 351-362.
- [2] Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D. and Dorris, A., 2011. *Nanocelluloses: A new family of nature-based materials*. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(24): 5438-5466.
- [3] Djafari Petroudy, S.R., Ghasemian, A. and Resalati, H., 2014. Production of nanopaper from cellulose nanofiber prepared from chemical soda bagasse pulp: Effect of processing variables; Pre-treatment and homogenization passing. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 21(1): 179-192.
- [4] Djafari Petroudy, S.R., Ghasemian, A., Resalati, H., Syverud, K. and Chinga-Carrasco, G., 2015. The effect of xylan on the fibrillation efficiency of DED bleached soda bagasse pulp and on nanopaper characteristics. *Cellulose*, 22(1): 385-395.
- [5] Djafari Petroudy, S.R., Garmaroody, E.R. and Rudi, H., 2017. Oriented cellulose nanopaper (OCNP) based on bagasse cellulose nanofibrils. *Carbohydrate Polymers*, 157: 1883-1891.
- [6] Djafari Petroudy, S. R, Ranjbar, J. and Rassoly Garmaroody, E., 2018. Eco-friendly superabsorbent polymers based on carboxymethyl cellulose strengthened by TEMPO mediated oxidation wheat straw cellulose nanofiber. *Carbohydrate Polymer*. 197, 565-575.
- [7] Djafari Petroudy, S. R, Rahmani, N., Rasooly Garmaroody, E., Rudi, H.R. and Ramezani, O., 2019. Comparative study of holocellulose and lignocellulose nanopapers prepared from hard wood pulps: morphological, structural and barrier properties. *International Journal of Biological Macromolecules*. 135: 512-520.
- [8] Mottaghtalab, V., Farjad, M., 2013. Electrospun cellulosic structure nanofiber based on rice straw. *Journal of Polymer Engineering*, 33(9), 857-873.
- [9] Jahanbaani, A.R., Behzad, T., Borhani, S. and Karimi Darvanjooghi, M.R., 2016. Electrospinning of cellulose nanofibers mat for laminated epoxy composite production. *Fibers and Polymers*, 17(9):1438-1448.
- [10] Frey, M.W., 2008. Electrospinning Cellulose and Cellulose Derivatives. *Polymer Reviews*, 48:378-391.
- [11] Robles-García, M.A., Del-Toro-Sánchez, C.L., Márquez-Ríos, E., Barrera-Rodríguez, A., Aguilar, J., Aguilar, J.A., Reynoso-Marín, F.J., Ceja, I., Dórame-Miranda, R. and Rodríguez-Félix, F., 2018. Nanofibers of cellulose bagasse from Agave tequilana Weber var. azul by electrospinning: preparation and characterization. *Carbohydrate Polymers*. 192, 69-74.

- [12] Djafari Petroudy, S. R., Ghasemian, A., Resalati, H., Syverud, K. and Chinga-Carrasco, G., 2015. The effect of xylan on the nanofibrillation efficiency of DED bleached soda bagasse pulp and on nanopaper characteristics. *Cellulose*, 22: 385–395.
- [13] Alemdar, A. and Sain, M., 2008. Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. *Composites Science and Technology*, 68: 557–565.
- [14] Fanta, G. F., Abbott, T. P., Herman, A. I., Burr, R. C. and Doane, W. M., 1984. Hydrolysis of wheat straw hemicellulose with trifluoroacetic acid. Fermentation of xylose with *Pachysolen tannophilus*. *Biotechnology and Bioengineering*, 16: 1122–1125.
- [15] Marzalletti, T., Olarte, M. B. V., Sievers, C., Hoskins, T. J. C., Agrawal, P. K. and Jones, C. W., 2008. Dilute acid hydrolysis of loblolly pine: a comprehensive approach. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 47(19): 7131–7140.
- [16] Djafari Petroudy, S.R., Ranjbar, J. and Rasooly Garmaroody, E., 2018. Production of Cellulose Nanofiber (CNF) from wheat straw by carboxylation pretreatment. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 70(4): 681–689.
- [17] Fong, H., Chun, I. and Reneker, D. H., 1999. Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer*. 40: 4585–4592.

## The effect of residual xylan on cellulose nanofiber production through electrospinning from wheat straw

### Abstract

In this research, wheat straw as one of the important and available agricultural residues was used for preparation of cellulose nanofibers through electrospinning process. Wheat straw was pulped and bleached to produce cellulose fibers through soda-AQ and DED bleaching sequences. Trifluoroacetic acid (TFA) and dichloromethane (DCM) were employed to dissolve the cellulose fibers of dissolving pulp (purified with NaOH alkaline extraction) and xylan-rich pulps for preparation of electrospun cellulose nanofibers. SEM images proved that long and homogenous cellulose nanofiber with diameter less than 100 nm can easily be obtained from wheat straw cellulose fibers. Interestingly, average diameter and beaded electrospun nanofibers prepared from xylan-rich cellulose fibers are lower than those lacking xylan. The results of this research corroborated the pivotal role of xylan into the electrospinning process of wheat straw cellulose fibers.

**Keywords:** cellulose Fiber, electrospinning, crystallinity, trifluoroacetic acid, wheat straw.

S. R. Djafrai Petroudy<sup>1\*</sup>  
S. Arjmand Kahagh<sup>2</sup>  
E. Vatankhah<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Assistant Prof., Biorefinery engineering department, New technologies faculty, Shahid Beheshti university, Zirab science and technology campus, Savadkoh, Mazandaran, Iran

<sup>2</sup> M.Sc Student, Pulp and paper technology, Biorefinery engineering department, New technologies faculty, Shahid Beheshti university, Zirab science and technology campus, Savadkoh, Mazandaran, Iran

<sup>3</sup> Assistant Prof., Biosystems engineering department, New technologies faculty, Shahid Beheshti university, Zirab science and technology campus, Savadkoh, Mazandaran, Iran

Corresponding author:  
[sr\\_jafari@sbu.ac.ir](mailto:sr_jafari@sbu.ac.ir)

Received: 2019/06/12  
Accepted: 2019/07/06