

مروری بر روش‌های پیش اصلاح جهت استخراج سلولز

چکیده

سلولز فراوان‌ترین بسیار طبیعی روی زمین بوده که منبعی تجدیدپذیر برای تولید محصولات سازگار با محیط‌زیست محسوب می‌گردد. استخراج الیاف سلولزی خالص از مواد لیگنوسلولزی نیازمند اعمال روش‌های استخراج خاص است. با این وجود، در حین فرایندهای استخراج سلولز چالش‌های متعددی شکل می‌گیرد. جهت حل این مشکل‌ها و آسان‌تر شدن فرایند لایه‌لایه کردن دیواره سلولی و آزادسازی میکرو و نانوساختارهای سلولزی، در پژوهش‌های متعدد، روش‌های پیش اصلاح متنوعی متناسب با کاربری استفاده می‌شود. پیش اصلاح می‌تواند سازمان‌دهی ساختاری، بلورینگی و چندریختی سلولز را تغییر دهد. علاوه بر این می‌تواند خواص متنوع مواد اولیه پیش اصلاح شده را نیز دستخوش تغییر کند. از این رو شناخت انواع روش‌های پیش اصلاح بسیار حائز اهمیت است که در پژوهش حاضر، با روش تحلیل محتوایی و مرور اهم پژوهش‌های مرتبط، انواع روش‌های پیش اصلاح لازم برای استخراج سلولز مرور و دسته‌بندی گردید. نتایج این مطالعه، جهت استفاده محققان فعال در زمینه میکرو و نانوچندسازه‌های سلولز/بسیار که جهت پیشبرد تحقیقات خود نیاز به استخراج انواع ساختارهای میکرو و یا نانو سلولزی دارند ارائه گردیده است.

واژگان کلیدی: خمیرسازی، رنگ‌بری، پیش اصلاح آنزیمی، مایعات یونی، انفجار بخار.

مقدمه

در اوایل سال ۱۸۳۸، آنسلم پاین^۱ دریافت که بخش لیفی همه سلول‌های گیاهان آوندی یک ساختار شیمیایی منحصر به فرد دارد، که آن را سلولز نامید. همچنین سلولز توسط برخی جلبک‌ها، باکتری‌ها، قارچ‌ها، تک‌یاخته‌ها و حیوانات نیام‌دار^۲ نیز تولید می‌شود. طبیعت درشت مولکولی سلولز در سال ۱۹۳۰ به شکل واضح شناخته شد و سپس معین گردید که سلولز یک بسیار از واحدهای

نوشین آبن^۱

علی عباسیان^{۲*}

مهدی جنوبی^۳

اسماعیل قاسمی^۴

^۱ دانشجوی دکتری، مهندسی پلیمر، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات، تهران، ایران

^۲ استادیار، گروه مهندسی پلیمر، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات، تهران، ایران

^۳ استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۴ استاد، گروه پلیاستیک، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

مسئول مکاتبات:

abbasian.a@sbiau.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۶/۱۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۰/۳۰

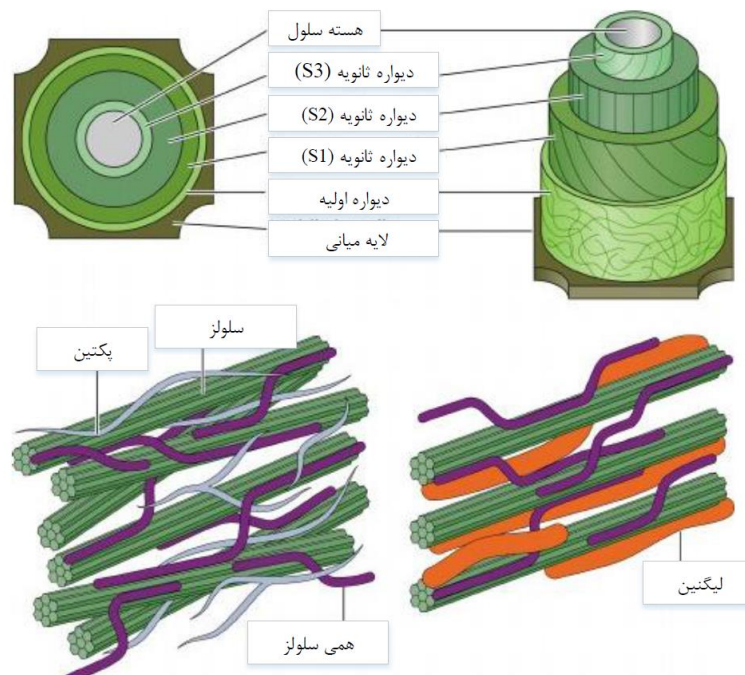
گلوکز است. ترکیب شیمیایی و شکل فضایی زنجیرهای سلولز به همراه سامانه اتصالات هیدروژنی، عامل تشکیل نواحی بلورین است (شکل ۱). مولکول سلولز، یک بسیار خطی از واحدهای D-انیدروگلوکوپیرانوز^۳ است که توسط پیوندهای β -۱ و β -۴-گلیکوزیدی^۴ به یکدیگر متصل شده‌اند [۱،۲].

^۳ D-Anhydroglucopyranose

^۴ β -1,4-Glucosidic

^۱ Anselme Payen

^۲ Tunicate



شکل ۱- طرحی از دیواره سلولی گیاه [۳].

نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد، یک پیش‌اصلاح مؤثر تأثیر چشمگیری بر کاهش میزان مصرف انرژی به هنگام لیفچه‌سازی مکانیکی تا میزان ۲۰ الی ۳۰ برابر دارد [۷،۸]. انتخاب روش پیش‌اصلاح به منبع سلولز و به میزانی کم‌تر، به ریخت ۳ سلولز اولیه برای اصلاحات بیش‌تر بستگی دارد. قابل ذکر است که پیش‌اصلاح مناسب برای الیاف سلولز امکان دسترسی را ارتقا بخشیده، سطح داخلی را افزایش داده، بلورینگی را تغییر داده، پیوندهای هیدروژنی را شکسته و فعالیت و واکنش‌گری سلولز را تقویت می‌کند. از این رو، انرژی مورد نیاز را کاهش داده و فرایند تولید نانوسلولز آسان می‌شود [۹-۱۱].

از این رو پیش‌اصلاح یک مرحله بسیار مهم است که می‌تواند سازمان‌دهی ساختاری، بلورینگی و چندریختی^۴ سلولز را تغییر دهد، و حتی می‌تواند خواص متنوع مواد اولیه پیش‌اصلاح شده را نیز دست‌خوش تغییر کند. نانو و میکروساختارهای سلولزی ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی مطلوبی داشته، غیرسمی و زیست‌سازگارند و به عنوان مواد تقویت‌کننده جهت تولید چندسازه‌های بسیاری دامنه

وجود پیوند هیدروژنی درون و بین مولکولی، ترکیب شیمیایی و همچنین صورت‌بندی^۱ زنجیره‌های سلولزی موجب می‌شود تا آن‌ها تمایل زیادی به قرارگرفتن در نواحی بسیار منظم بلوری داشته باشند [۴]. از این رو استخراج میکرو و نانوساختارهای سلولزی، که به طور کلی از انواع روش‌های مکانیکی و شیمیایی استفاده می‌شود، نیازمند صرف انرژی زیادی برای آزادسازی آن‌ها است و در مواردی چالش‌های متعدد دیگری را نیز به همراه دارد. در سال‌های اخیر، کاربردهای متعددی در صنایع مختلف برای سلولز پدید آمد [۵،۶]، در چنین شرایطی استفاده از انواع روش‌های پیش‌اصلاح شیمیایی می‌تواند به بهبود شرایط استخراج کمک شایانی نماید. به‌عنوان مثال، در حین فرایند لیفچه‌سازی، به ویژه در حین لیفچه‌سازی مکانیکی سلولز، اغلب دو مشکل اساسی (۱) کلوخه‌شدن لیفچه به هنگام عبور محلول از میان ابزار تجزیه‌کننده و (۲) مصرف زیاد انرژی مرتبط با لایه‌لایه ساختن الیاف^۲، رخ می‌دهد که می‌توان با پیش‌اصلاح، این چالش‌ها را تا حدی برطرف نمود.

³ Morphology

⁴ Polymorphism

¹ Conformation

² Fiber Delamination

روش خمیرسازی

روش خمیرسازی^۳ به منظور استخراج الیاف از چوب و یا سایر گیاهان به کار گرفته می‌شود و می‌تواند به دو شکل مکانیکی و یا شیمیایی اجرا شود. روش‌های خمیرسازی مکانیکی مصرف انرژی زیادی دارند. فرایند تولید الیاف چوبی شامل آسیاب کردن^۴ گردبینه‌های چوبی^۵ توسط یک سیلندر سنگی چرخان^۶ است که در انتها به تولید الیاف چوبی منجر می‌شود. نوع دیگری از خمیرسازی مکانیکی نیز وجود دارد که منجر به تولید خمیرکاغذ پالایش شده^۷ می‌شود و با قراردادن خرده چوب‌های^۸ به درون مرکز صفحات چرخان پالایشگرها در حضور افشانه آب^۹ به دست می‌آید. این روش‌های اصلاح مکانیکی می‌توانند باعث تخریب ریخت و اندازه الیاف چوب شوند و همچنین درجه بسپارش و بلورینگی سلولز را نیز کاهش دهند [۱۷، ۱۸].

در خمیرسازی کرافت^{۱۰} شیمیایی، منابع گیاهی با یک محلول داغ که شامل ترکیبی از سدیم هیدروکسید و سولفید است درون یک دایجستر پخت می‌شوند. در این روش، به طور تقریبی، نیمی از چوب به خمیرکاغذ تبدیل می‌شود، درحالی‌که نیمه دیگر آن حل می‌گردد. آسیاب‌های^{۱۱} خمیرسازی شیمیایی جدید می‌توانند به شکل مؤثری مواد شیمیایی مربوطه را بازیابی کرده و بقایای دیگر را بسوزانند.

از سایر انواع خمیرسازی شیمیایی شناخته شده می‌توان به پخت سودا^{۱۲} که در آن از سدیم هیدروکسید تنها به عنوان یک ماده پخت شیمیایی و خمیرسازی سولفیت توسط سولفیت اسید و نمک‌های آن اشاره کرد. فرایند خمیرسازی شیمیایی می‌تواند با استفاده از سدیم کلرید، باهدف اکسایش انتخابی لیگنین انجام شود که در

کاربرد وسیعی دارند [۱۲، ۱۳]. از این رو در سال‌های اخیر جهت استخراج این ساختارها، پژوهش‌های متعددی انجام شده است. به دلیل اهمیت بسیار زیاد فرایند پیش اصلاح و روش‌های متعدد معرفی شده، در پژوهش حاضر، موثرترین روش‌های پیش اصلاح جهت آسان‌تر شدن فرایند لایه لایه کردن دیواره سلولی و جدایش و استخراج میکرو و نانوساختارهای سلولزی مورد بررسی قرار گرفته شده است.

روش‌شناسی

روش تحلیلی که برای بررسی و طبقه‌بندی متون و پژوهش‌های مرتبط در این مقاله به کار گرفته شد، تحلیل محتوایی بوده است. در این راستا، از آن‌جا که متناسب با شرایط، روش پیش اصلاح متعددی در پژوهش‌های پیشین استفاده شده است، با مرور اهم مطالعه‌های انجام شده، روش‌های پیش اصلاح قابل استفاده برای استخراج میکرو و نانوساختارهای سلولزی ارزیابی و دسته‌بندی و ویژگی‌های خاص مربوط به آن‌ها و نحوه اعمال و اجرای هر یک تشریح شد.

انواع روش‌ها پیش اصلاح

فرایند پیش اصلاح مواد گیاهی، حذف جزیی و یا کامل اجزای غیر سلولزی (از جمله همی سلولز و لیگنین) و همچنین جداسازی الیاف را به شکل تک به تک^۱ بهبود می‌بخشد [۱۴]. انجام فرآیند پیش اصلاح با هدف استخراج سلولز از جانوران نیم‌دار، شامل حذف بستر پروتئینی، جداسازی گوشته و جداسازی لیفچه‌های سلولزی مجزا را است [۱۵]. فرایند پیش اصلاح بر روی منابع جلبکی نیز به طور معمول حذف مواد بستر دیواره‌های سلولی جلبک را شامل می‌شود. همچنین، پیش اصلاح نانوسلولز باکتریایی^۲ روی حذف باکتری و سایر ناخالصی‌ها از محلول تمرکز دارد [۱۶]. از این رو متناسب با نیاز، روش‌های پیش اصلاح متفاوتی وجود خواهد داشت که در ادامه هر یک از این روش‌ها بررسی می‌گردند.

³ Pulping Method

⁴ Grinding

⁵ Round Wood Logs

⁶ Rotating Sandstone Cylinder

⁷ Refined Wood Pulp

⁸ Woodchips

⁹ Water Spray

¹⁰ Kraft

¹¹ Mills

¹² Soda Cooking

¹ Individual Fibers

² Bacterial NC

نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که پایداری حرارتی میکروالیاف نهایی نزدیک به ۶۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به الیاف اولیه ارتقا یافت [۲۲،۲۳].

روش سه‌مرحله‌ای قلیایی - اسید - قلیایی

فرایند پیش‌اصلاح قلیایی - اسید - قلیایی^۸ شامل سه مرحله است که عبارتند از:

(۱) خیساندن^۹ الیاف گیاه در سدیم هیدروکسید به منظور افزایش سطح ویژه الیاف و قراردادن هرچه بیش‌تر الیاف در معرض آبکافت [۲۴]

(۲) اصلاح الیاف با هیدروکلریک اسید در ۶۰ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد به منظور آبکافت همی سلولز [۲۵]

(۳) اصلاح الیاف با سدیم هیدروکسید در ۶۰ الی ۸۰ درجه سانتی‌گراد برای تخریب ساختار لیگنین [۲۰،۲۱].

طبق پژوهش‌های انجام شده، پس از چنین اصلاحی، میزان سلولز در پوسته گندم از میزان ۴۳٪ تا ۸۴٪ افزایش می‌یابد [۲۸].

روش پیش‌اصلاح آنزیمی

پیش‌اصلاح آنزیمی^{۱۰} یک روش پیش‌اصلاح سازگار با محیط‌زیست و قابل جایگزین با پیش‌اصلاح‌های شیمیایی است که می‌توان آن را برای تولید نانولیفچه‌های سلولزی به همراه کاهش چشم‌گیری از مصرف انرژی به کاربرد. آنزیم‌های ویژه (از جمله لیگنیناز^{۱۱} و زایلاناز^{۱۲})، قادرند ضمن حفظ سلولز، لیگنین و همی سلولز را تخریب کنند. از سوی دیگر، آنزیم‌های سلولزکافت^{۱۳} به آبکافت الیاف سلولز کمک می‌کنند. بسته به فعالیت آن‌ها، سلولزکافت‌ها را می‌توان به سه گروه تقسیم‌بندی کرد:

(۱) اندوگلوکانازها^{۱۴} یا پیوندهای β -۱ و ۴- اندوگلوکانازها^{۱۵} (سلولزهای نوع A و B نیز نامیده می‌شوند) که به طور تصادفی پیوندهای β -۱ و ۴- گلیکوزیدی در دسترس در نواحی غیر بلورین سلولز را

مقایسه با فرایند رایج خمیرسازی کرافت بازدهی بالاتری از الیاف لیگنین‌زدایی‌شده^۱ را به دست می‌دهد.

نتایج مطالعه انجام شده جهت یافتن ارتباط بین میزان همی سلولز موجود در ساختار دیواره سلولی منبع اولیه و بازدهی استخراج میکرو و نانولیفچه نشان داد که وجود میزان بالاتری از همی سلولز در الیاف اولیه، بازدهی فرایند استخراج میکرو و نانولیفچه‌های سلولزی را بهبود می‌بخشد. ارتباط بین میزان لیفچه‌سازی و مقدار همی سلولز با در نظر گرفتن سامان‌دهی ساختاری میکرولیفچه‌ها و همی سلولز موجود در دیواره سلولی بدین ترتیب تشریح شده است که همی سلولزهای آب‌دوست و اریخت^۲ از طریق پیوندهای هیدروژنی بسیار مستحکم به میکرولیفچه‌ها متصل هستند و می‌توانند به عنوان موانع فیزیکی عمل کرده که میکرولیفچه‌ها را از هم جدا نگه می‌دارد. در نتیجه، از کلوخه‌شدن جلوگیری کرده و فرایند لیفچه‌سازی را آسان می‌سازند [۱۹،۲۰].

روش رنگ‌بری یا سفیدکنندگی

در فرایند رنگ‌بری یا سفیدکردن^۳، خمیر موردنظر را می‌توان برای حذف لیگنین باقی‌مانده و سایر ناخالصی‌ها، بدون تغییر در بلورینگی و یا چندریختی سفید کرد. پس از فرایند سفیدکردن، سلولز سفید درحالی‌که مقاومت پیرش^۴ آن ارتقا یافته است، به دست می‌آید. به منظور دستیابی به سلولز در این فرایند عوامل متنوعی همچون هیدروژن پراکسید، اکسیژن، ازون، پراستیک اسید^۵، سدیم کلریت، کلر^۶، کلر دی‌اکسید^۷ را به کاربرد. از میان عوامل سفیدکننده، اکسیژن و کلر دی‌اکسید از رایج‌ترین‌ها هستند [۲۱].

آب‌زن و همکاران با هدف استخراج سلولز از پسماند گیاه کرفس، از سدیم کلریت، به عنوان عامل مؤثر در حذف لیگنین و همی سلولز، استفاده نمودند. میکروالیاف حاصل دارای طولی در حدود ۱۰ الی ۱۵ میکرومتر بودند.

⁸ Alkaline-Acid-Alkaline Pretreatment

⁹ Soaking

¹⁰ Enzymatic Pretreatment

¹¹ Ligninases

¹² Xylanases

¹³ Cellulolytic

¹⁴ Endoglucanases

¹⁵ β -1, 4-endoglucanases

¹ Delignified

² Amorphous

³ Bleaching

⁴ Aging Resistance

⁵ Peracetic Acid

⁶ Chlorine

⁷ Chlorine Dioxide

روش پیش اصلاح با مایع‌های یونی

مایع‌های یونی^۵ گروه تازه‌ای از نمک‌های آلی هستند که در زیر دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به حالت مایع باقی می‌مانند. این مایع‌ها خواص ارزشمند و جالبی همچون، اشتعال‌ناپذیری، فشار بخار خیلی پایین، پایداری حرارتی و پایداری شیمیایی دارند. انحلال سلولز در مایع‌های یونی امکان به کارگیری کامل این زیست‌بسپار را از طریق (۱) استفاده از حلال‌های سازگار با محیط‌زیست و (۲) استفاده از منبع زیست‌تجدیدپذیر فراهم می‌سازد.

مرور جامع پژوهش‌های انجام شده پیشین در ارتباط با مایع‌های یونی نشان می‌دهد که سلولز توانایی حل در برخی مایع‌های یونی معین از جمله 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BmimCl) و 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl) را دارد. سازوکار پذیرفته شده برای انحلال، بدین ترتیب است که کاتیون‌های مایع یونی به اتم‌های اکسیژن حمله می‌کنند، درحالی‌که آنیون‌های مایع یونی با پروتون‌های گروه‌های هیدروکسیل سلولز وارد برهم‌کنش می‌شوند.

این دو نوع برهم‌کنش می‌توانند شبکه گسترده پیوندهای هیدروژنی را به شکل کامل از بین ببرند و باعث انحلال سلولز شوند. بر اساس نتایج گزارش‌شده، حرارت‌دهی با ماکروویو به طور قابل‌توجهی فرایند انحلال سلولز در مایع‌های یونی را شتاب می‌بخشد. سلولز به راحتی می‌تواند از محلول مایع یونی که در آن انحلال یافته از طریق اضافه کردن آب، اتانول و یا استون بازیابی شده، و به نانوسلولز تبدیل گردد [۳۲، ۳۳].

در پژوهشی توسط لی و همکاران، برای جداسازی نانولیفچه‌های سلولزی از گیاه نیشکر، پیش اصلاح با BmimCl به‌همراه استفاده از همگن‌ساز در فشار بالا به کار گرفته شد [۳۴]. در پژوهش‌های دیگری نیز جهت انجام فرایند پیش اصلاح بر روی میکروبلورهای سلولز از BmimHSO₄ استفاده شد [۳۵، ۳۶]. لازم به ذکر است که مایع یونی در حین اصلاح مصرف نمی‌شود و می‌توان آن را با روش‌های متنوع همچون، تبادل یونی^۶، اسمز معکوس^۷

دچار آبکافت کرده و الیاف آسیب دیده با انتهای جدید تولید می‌کنند [8].

(۲) اگزوگلوکانازها^۱ (سلولزهای انواع C و D نیز نامیده می‌شوند) که روی انتهای زنجیره، برای آزادسازی سلولوز^۲ محلول، به عنوان یک محصول اصلی عمل می‌کند.

(۳) β -گلوکوسیدازها^۳ که سلولوز را به گلوکز آبکافت می‌کند [۲۹].

که پژوهش انجام شده در این زمینه نشان داد که این سه نوع سلولاز اثر هم‌افزایی دارند. در این پژوهش، ترکیبی از آبکافت آنزیمی ملایم با اندوگلوکانازها و تجزیه فشار بالا برای تهیه نانولیفچه‌های سلولزی از خمیر چوب سفید شده مورد استفاده قرار گرفت [۳۰]. نتایج حاصل از پژوهش‌های پیشین نشان می‌دهد که پیش اصلاح با اندوگلوکانازها باعث می‌گردد الیاف خمیر کاغذ در محیط‌های آبی بیش‌تر متورم شده و تجزیه آن‌ها آسان‌تر گردد، از این رو به هنگام اجرای فرایند میکروسیال‌سازی از مسدود شدن و گرفتگی مسیر دستگاه میکروسیال‌ساز^۴ کاسته می‌شود. همچنین، آبکافت آنزیمی ملایم (پیش اصلاح شده با غلظتی از آنزیم به میزانی کم‌تر از ۰/۰۲ درصد)، ضمن حفظ مناسب وزن مولکولی و طول الیاف، تجزیه و تبدیل الیاف خمیر به نانوالیاف را آسان می‌سازد [۳۰].

صدیقی و همکاران، گزارشی ارائه کردند که نشان می‌داد پیش اصلاح آنزیمی اثر کمی روی اندازه نانولیفچه‌های سلولزی حاصل دارد، اما با افزایش میزان جامد، دوغاب پیش اصلاح شده می‌تواند بدون ایجاد گرفتگی از همگن‌ساز فشار بالا عبور کند. همچنین برای غلظتی از آنزیم در حدود ۰/۱٪، کاهش اندازه نانولیفچه‌ها به میزان بهینه و عبور روان جریان، حین فرایند همگن‌سازی یافت شد، درحالی‌که نانولیفچه‌های سلولزی به دست آمده پس از سه بار عبور دارای قطری در حدود ۳۸ الی ۴۲ نانومتر بودند [۳۱].

¹ Exoglucanases

² Cellobiose

³ β -glucosidases

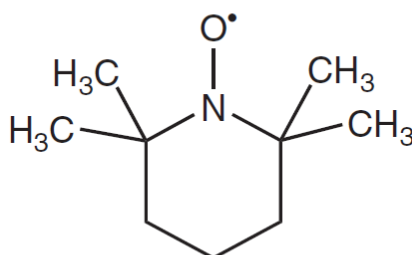
⁴ Microfluidizer

⁵ Ionic Liquids

⁶ Ion Exchange

⁷ Reverse Osmosis

مرتبه) است. تمپو یک جامد قرمز-نارنجی‌رنگ با قابلیت تصعید می‌باشد و دارای دمای ذوبی در حد ۳۶ الی ۳۸ درجه سانتی‌گراد است. این ماده یک رادیکال نیتروکسیل بسیار پایدار است که به شکل گسترده برای اکسایش انتخابی الکل‌های اولیه به آلدئیدهای مربوطه و کربوکسیلیک اسیدها به کار گرفته می‌شود. در شکل ۲ ساختار شیمیایی تمپو نشان داده شده است.



شکل ۲- ساختار شیمیایی ماده TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl)

واکنش‌های جانبی سلولز در یک سامانه‌ی تمپویی در pH بیش‌تر از ۷، تشکیل گروه‌های آلدئید است، که منجر به کاهش پایداری گرمایی و تغییر رنگ سلولز اکسیده، پس از خشک شدن می‌شود. طرح‌های اکسایش با تمپو، در محیط اسیدی و قلیایی به ترتیب در شکل ۳ و شکل ۴ نشان داده شده است.

سطح اکسایش سلولز در کاهش انرژی ورودی و بهبود درجه نانولیفچه سازی و همچنین شفافیت تعلیق بسیار مهم و تأثیرگذار است. به میزان تقریباً ۳۰۰ میکرو مول بر گرم گروه کربوکسیل در سلولز نیاز است تا یک شرایط بهینه برای بهره‌وری میکرولیفچه‌های سلولزی فراهم گردد بدون این که در همگن‌ساز گرفتگی رخ دهد. با این حال، افزایش میزان گروه‌های کربوکسیل تا بالای ۵۰۰ میکرو مول بر گرم درجه نانولیفچه‌سازی را دستخوش تغییر نمی‌کند. تهیه نانولیفچه‌های سلولزی را می‌توان توسط مشاهده و بررسی زمان اکسایش و درجه اکسایش، همچنین تعداد چرخه‌های عبور از همگن‌ساز کنترل و بهینه کرد [۴۰، ۴۱].

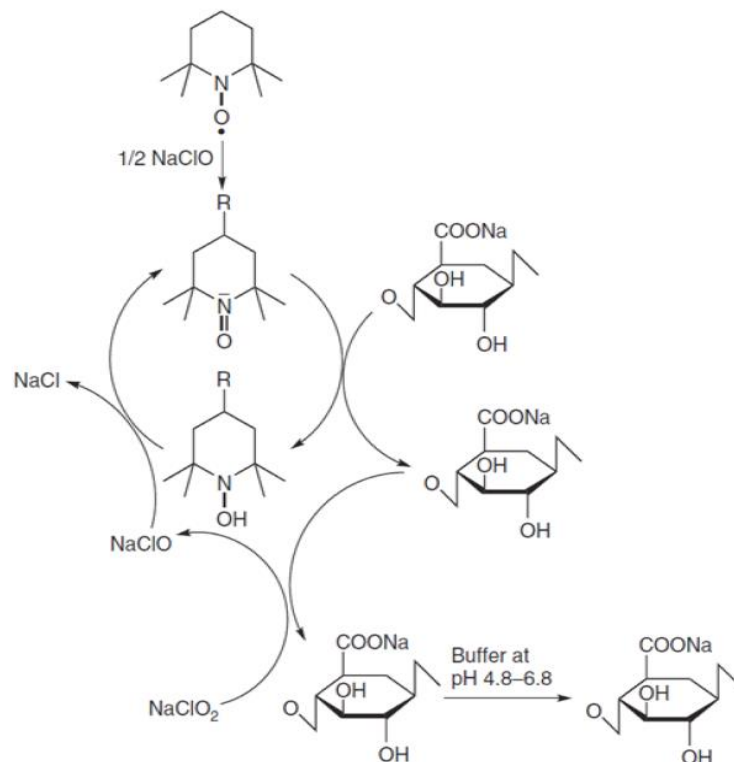
بازیابی کرد. بدین ترتیب، مایع یونی بازیابی شده را می‌توان دوباره استفاده نمود [۳۷].

روش اکسایش با تمپو

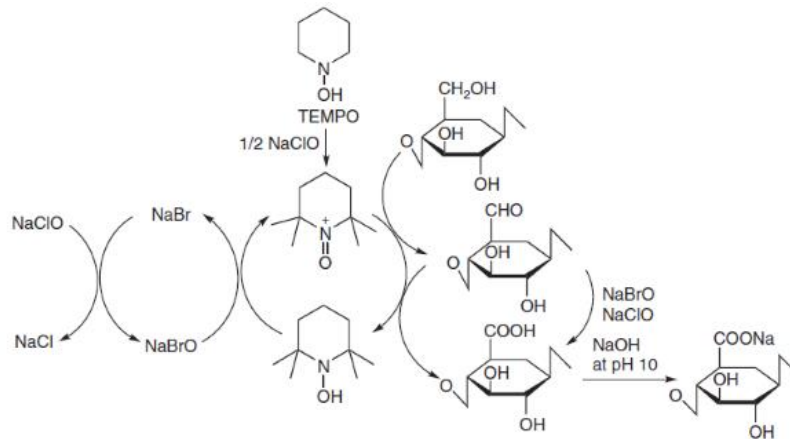
تمپو (TEMPO) یک ماده معرف شناخته شده است که به شکل گسترده برای پیش‌اصلاح مواد سلولزی، مورد استفاده قرار می‌گیرد. هدف اصلی استفاده از تمپو، کاهش انرژی مصرفی مورد نیاز برای تجزیه مکانیکی در آزمایشگاه‌ها (تا حتی ۱۰۰

در یک محیط آبی، تمپو واکنش تبدیل گروه‌های هیدروکسیل اولیه از کربوهیدرات‌ها را به گروه‌های کربوکسیل، در حضور یک عامل اکسایش اولیه یاری می‌رساند [۳۸]. با این حال، یک واکنش جانبی، همچون وابسپارش شدید سلولز، پس از اکسایش سلولز با تمپو تحت شرایط قلیایی رخ می‌دهد [۳۹]. یکی دیگر از واکنش‌های جانبی سلولز در یک سامانه‌ی تمپویی در pH بیش‌تر از ۷، تشکیل گروه‌های آلدئید است، که منجر به کاهش پایداری گرمایی و تغییر رنگ سلولز اکسیده، پس از خشک شدن می‌شود. طرح‌های اکسایش با تمپو، در محیط اسیدی و قلیایی به ترتیب در شکل ۳ و شکل ۴ نشان داده شده است.

در یک محیط آبی، تمپو واکنش تبدیل گروه‌های هیدروکسیل اولیه از کربوهیدرات‌ها را به گروه‌های کربوکسیل، در حضور یک عامل اکسایش اولیه یاری می‌رساند [۳۸]. با این حال، یک واکنش جانبی، همچون وابسپارش شدید سلولز، پس از اکسایش سلولز با تمپو تحت شرایط قلیایی رخ می‌دهد [۳۹]. یکی دیگر از



شکل ۳- محیط اکسایشی سلولز با حضور ماده تمپو (محدوده pH ۴/۸ الی ۶/۸).



شکل ۴- محیط اکسایشی سلولز با حضور ماده تمپو (محدوده pH ۱۰ الی ۱۱).

روش انفجار بخار

روش انفجار بخار^۱، یک روش پیش اصلاح برای استخراج الیاف سلولز از زیست توده های گیاهی است که می توان آن را به تنهایی و یا در ترکیب با تجزیه با فشار بالا مورد استفاده قرار داد و در سال های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این پیش اصلاح مبتنی بر پخت کوتاه مدت است و در یک فاز بخار در یک بازه دمایی بین ۱۸۰ الی ۲۱۰ درجه سانتی گراد تحت فشار بخاری در حدود ۱

الی ۳/۵ مگاپاسکال انجام می گردد. پیش اصلاح با بخار متراکم، با یک انفجار خاتمه می یابد که طی آن، تبخیر ناگهانی آب، نیروی زیادی را اعمال کرده و منجر به تخریب مواد می گردد.

این اتفاق منجر به شکست قابل توجهی در ساختار مواد گیاهی می شود، بدان معنا که آبکافت همی سلولز، تخریب لیگنین، و لیفچه شدن الیاف را باعث می گردد. افزودن مواد شیمیایی خاص، به طور مثال، سولفوریک اسید و یا سدیم هیدروکسید، کارایی پیش اصلاح را افزایش می دهد.

^۱ Steam Explosion

تا حدی به ریخت سلولز اولیه جهت اصلاحات بعدی بستگی دارد. برای این منظور، در پژوهش حاضر با روش تحلیل محتوایی به بررسی و طبقه‌بندی پژوهش‌های مرتبط در این زمینه با هدف دسته‌بندی انواع روش‌های پیش‌اصلاح جهت استخراج سلولز پرداخته شد.

پژوهش‌های انجام شده در این راستا نشان می‌دهد که پیش‌اصلاح مناسب الیاف سلولزی، باعث افزایش دسترسی، افزایش سطح داخلی، تغییر بلورینگی، شکستن پیوندهای هیدروژنی و افزایش واکنش‌پذیری سلولز می‌شود؛ بنابراین نیاز به انرژی کاهش یافته و فرایند تولید میکرو و نانوالیاف سلولز تسهیل می‌گردد. به‌عنوان مثال، پیش‌اصلاح مواد گیاهی باعث حذف کامل یا جزئی اجزای غیر سلولزی (همی سلولز، لیگنین و غیره) و جداسازی الیاف مجزا می‌شود. پیش‌اصلاح مرحله بسیار مهمی است، زیرا می‌تواند سازمان ساختاری، بلورینگی و چندریختی سلولز را تغییر دهد.

با مرور پژوهش‌های انجام شده در این زمینه، هفت روش اصلی پیش‌اصلاح معرفی شده در مطالعه‌های بین‌المللی شامل روش‌های خمیرسازی، رنگ‌بری یا سفیدکردن، سه‌مرحله‌ای قلیایی - اسید - قلیایی، پیش‌اصلاح آنزیمی، پیش‌اصلاح با مایعات یونی، اکسایش با استفاده از تمپو و روش انفجار بخار در این پژوهش معرفی شد. در خصوص هر روش، نحوه اجرا و شرایط خاص مربوط به پیش‌اصلاح نیز تشریح گردید.

مرور پژوهش‌های پیشین و جمع‌بندی آن‌ها نشان داد که در میان روش‌های پیش‌اصلاح روش خمیرسازی مکانیکی منجر به تخریب ساختار زنجیر سلولزی، کاهش درجه بسپارش و تخریب برخی نواحی بلورین می‌گردد. درحالی‌که روش خمیرسازی شیمیایی با اکسایش انتخابی لیگنین منجر به بازده بالاتر استخراج الیاف لیگنین‌زدایی شده می‌شود. همچنین، روش قلیایی-اسید-قلیایی را می‌توان به‌عنوان یک روش مؤثر جهت حذف میزان بالایی از لیگنین و همی سلولز در نظر گرفت. در خصوص روش اصلاح آنزیمی، نیز می‌توان به این نکته اشاره کرد که این روش ضمن سازگاری بالا با محیط‌زیست به طور معمول در کنار روش‌های مکانیکی و با هدف کمک به کاهش مصرف انرژی در فرایند استخراج سلولز استفاده می‌شود.

مرور پژوهش‌های انجام شده نشان می‌دهد که از این روش، برای پیش‌اصلاح مواد گیاهی مختلفی همچون لیف کتان [۴۲]، پنبه [۴۳]، کاه گندم^۱ [۴۴]، بامبو^۲ [۴۵]، ساقه‌های گل آفتابگردان^۳ [۴۶]، الیاف موز^۴ [۴۷]، الیاف برگ آناناس^۵ [۴۸] و ضایعات تنه درخت سپیدار [۴۹]، مورد استفاده قرار گرفته شده است.

بازده نانوالیاف به‌دست‌آمده از روش انفجار بخار و نسبت‌های ابعادی مربوطه، بیش‌تر از سایر روش‌های متداول هستند. همچنین از مزایای روش انفجار بخار می‌توان به مصرف کم انرژی و مواد شیمیایی، آسیب کم‌تر به محیط‌زیست، سرمایه‌گذاری اندک اشاره کرد. با این حال، این فرایند، جهت آزادسازی هرچه مؤثرتر مواد لیفچه شده باید چندین بار تکرار شود [۵۰].

نتیجه‌گیری

در سال‌های اخیر، سلولز به‌عنوان یکی از زیست‌بسپارهای مورد استفاده به‌عنوان فاز تقویت‌کننده در چندسازه‌های بسپاری بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از این رو، استخراج انواع میکرو و نانو ساختارها همچون میکرو و نانولیفچه‌های سلولزی، میکرو و نانوبلورهای سلولزی، نانوذرات اریخت و نانوخ‌های سلولزی از منابع مختلف سلولزی، متناسب با کاربری‌های مختلف توسعه یافته است. با این وجود چالش‌های مختلف موجود در فرایند استخراج سلولز از جمله کلوخ‌شدن لیفچه‌ها، و یا مصرف بسیار بالای انرژی مرتبط با لایه‌لایه ساختن الیاف، موانعی را برای توسعه بهره‌مندی از این ترکیب‌ها ایجاد کرده است.

برای حل این چالش، در سال‌های اخیر، پژوهش‌های متعددی جهت توسعه و ارائه روش‌های مختلف پیش‌اصلاح انجام شده است. یک روش پیش‌اصلاح کارآمد می‌تواند منجر به کاهش مصرف انرژی به میزان ۲۰ تا ۳۰ برابر کمک کند. البته، انتخاب روش پیش‌اصلاح به منبع و

¹ Wheat Straw

² Bamboo

³ Sunflower Stalks

⁴ Banana Fibers

⁵ Pineapple Leaf Fibers

دسته‌بندی شده در پژوهش حاضر، از روش‌های رایج و کاربردی می‌باشند که هر محقق متناسب با نیاز کاربری خود و شرایط تشریح شده در این مطالعه، می‌تواند روش موردنظر خود را انتخاب نماید. با این وجود، بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که روش رنگ‌بری به‌عنوان روشی که ضمن حفظ نواحی بلورینگی و درجه بسپارش الیاف، امکان حذف همی سلولز و لیگنین را تا حد بالایی فراهم می‌نماید به عنوان یکی از روش‌هایی است که در کاربری‌های بسیاری می‌تواند مورداستفاده قرار گیرد، و پژوهش انجام شده توسط آبن و همکاران نیز نشان داده است که در طول استفاده از این روش، ضمن استخراج موفق سلولز، الیاف سلولزی پسماند کرفس که توسط سدیم کلریت سفید شدند، پایداری حرارتی بهبودیافته‌ای از خود نشان داده‌اند [۲۲، ۲۳].

مایع‌های یونی نیز به‌عنوان حلال‌های سازگار با محیط‌زیست می‌توانند جهت استخراج میکرو و نانوالیاف سلولز مشابه با روش پیش‌اصلاح آنزیمی مورداستفاده قرار گیرند، با این وجود در این روش، می‌توان با بازیابی این مایع‌های یونی، از آن‌ها مجدد استفاده نمود. در خصوص روش اکسایش تمپو، نیز باید به این نکته توجه نمود که این روش در محیط قلیایی منجر به وابسپارش شدید سلولز با تشکیل گروه‌های آلدهید می‌گردد و به‌همین علت، کاهش پایداری حرارتی الیاف سلولز نهایی را در استفاده از این روش می‌توان مشاهده کرد. روش انفجار بخار نیز یک روش سازگار با محیط‌زیست بوده که به طور معمول در محدوده دما و فشار بالا عمل می‌کند. به‌عبارت دیگر، هر یک از روش‌های بررسی شده در پژوهش حاضر، مزایا و معایب خاص خود را دارند و تمامی روش‌های

منابع

- [1] Payen, A., 1838. Mémoire sur la composition du tissu propre des plantes et du ligneux. Comptes rendus, 7(lu 17 décembre 1838), pp.1052-1056.
- [2] Nevell, T.P. and Zeronian, S.H., 1985. Cellulose chemistry and its applications.
- [3] Rytioja, J., Hildén, K., Yuzon, J., Hatakka, A., De Vries, R.P. and Mäkelä, M.R., 2014. Plant-polysaccharide-degrading enzymes from basidiomycetes. Microbiology and Molecular Biology Reviews, 78(4), pp.614-649.
- [4] Ismaeilimoghadam, S., Jonoobi, M., Ashori, A., Shahraki, A., Azimi, B. and Danti, S., 2023. Interpenetrating and semi-interpenetrating network superabsorbent hydrogels based on sodium alginate and cellulose nanocrystals: A biodegradable and high-performance solution for adult incontinence pads. International Journal of Biological Macromolecules, 253, p.127118.
- [5] Rahamin, H., Jonoobi, M., Abzan, N., Sepahvand, S., Ashori, A. and Mekonnen, T.H., 2022. Development of Cellulose Aerogel as a New Material for the Reduction of Harmful Substances in Cigarette Smoke. Journal of Polymers and the Environment, 30(10), pp.4418-4426.
- [6] Azimi, B., Sepahvand, S., Ismaeilimoghadam, S., Kargarzadeh, H., Ashori, A., Jonoobi, M. and Danti, S., 2023. Application of cellulose-based materials as water purification filters; a state-of-the-art review. Journal of Polymers and the Environment, pp.1-22.
- [7] Siró, I. and Plackett, D., 2010. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. Cellulose, 17, pp.459-494.
- [8] Berto, G.L., Mattos, B.D., Rojas, O.J. and Arantes, V., 2021. Single-step fiber pretreatment with monocomponent endoglucanase: defibrillation energy and cellulose nanofibril quality. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 9(5), pp.2260-2270.
- [9] Khalil, H.A., Davoudpour, Y., Islam, M.N., Mustapha, A., Sudesh, K., Dungani, R. and Jawaid, M., 2014. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review. Carbohydrate polymers, 99, pp.649-665.
- [10] Zhao, Y., Zhang, Y., Lindström, M.E. and Li, J., 2015. Tunicate cellulose nanocrystals: Preparation, neat films and nanocomposite films with glucomannans. Carbohydrate Polymers, 117, pp.286-296.
- [11] Nagarajan, K.J., Ramanujam, N.R., Sanjay, M.R., Siengchin, S., Surya Rajan, B., Sathick Basha, K., Madhu, P. and Raghav, G.R., 2021. A comprehensive review on cellulose nanocrystals and cellulose nanofibers: Pretreatment, preparation, and characterization. Polymer Composites, 42(4), pp.1588-1630.

- [12] Boukind, S., Ablouh, E.H., Kassab, Z., Hassani, F.Z.S.A., Bouhfid, R., Qaiss, A.E.K., El Achaby, M. and Sehaqui, H., 2023. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibril from annual Plant. In *Annual Plant: Sources of Fibres, Nanocellulose and Cellulosic Derivatives: Processing, Properties and Applications* (pp. 113-144). Singapore: Springer Nature Singapore.
- [13] Jonoobi, M., Rahamin, H. and Rafieyan, F., 2015. Cellulose nanocrystal properties and their applications. *Iranian journal of wood and paper industries*, 6(1), pp.167-192.
- [14] Hubbe, M.A., Rojas, O.J., Lucia, L.A. and Sain, M., 2008. Cellulosic nanocomposites: a review. *BioResources*, 3(3), pp.929-980.
- [15] O. Van den Berg, J. R. Capadona, and C. Weder, Preparation of homogeneous dispersions of tunicate cellulose whiskers in organic solvents, *Biomacromolecules*, Vol. 8, No. 4, pp. 1353–1357, 2007.
- [16] Van den Berg, O., Capadona, J.R. and Weder, C., 2007. Preparation of homogeneous dispersions of tunicate cellulose whiskers in organic solvents. *Biomacromolecules*, 8(4), pp.1353-1357.
- [17] Kalia, S., Boufi, S., Celli, A. and Kango, S., 2014. Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications. *Colloid and Polymer Science*, 292, pp.5-31.
- [18] Ek, M., Gellerstedt, G. and Henriksson, G. eds., 2009. *Pulping chemistry and technology*. Walter de Gruyter.
- [19] Iwamoto, S., Nakagaito, A.N., Yano, H. and Nogi, M., 2005. Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers. *Applied Physics A*, 81, pp.1109-1112.
- [20] Chaker, A., Alila, S., Mutjé, P., Vilar, M.R. and Boufi, S., 2013. Key role of the hemicellulose content and the cell morphology on the nanofibrillation effectiveness of cellulose pulps. *Cellulose*, 20, pp.2863-2875.
- [21] Yuan, Z., Ni, Y. and Van Heiningen, A.R.P., 1997. Kinetics of peracetic acid decomposition: part I: spontaneous decomposition at typical pulp bleaching conditions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 75(1), pp.37-41.
- [22] Abzan, N., Abbasian, A., Jonoobi, M. and Ghasemi, I., 2023. Cellulose microfiber extraction from leftover celery pulp: Chemomechanical treatments, structural, morphological, and thermal characterization. *International Journal of Biological Macromolecules*, 253, p.126834.
- [23] Jonoobi, M., Khazaeian, A., Tahir, P.M., Azry, S.S. and Oksman, K., 2011. Characteristics of cellulose nanofibers isolated from rubberwood and empty fruit bunches of oil palm using chemo-mechanical process. *Cellulose*, 18, pp.1085-1095.
- [24] Moradpour, P., Belouri, B., Akhvan Sepahi, A., Ahad Nezhad, M. and Jonoobi, M., 2018. Cellulose Extraction from Spirulina Wastes (*Spirulina platensis*) and Isolation of Cellulose Nanofiber from it. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 9(2), pp.301-311.
- [25] Hosseinvand, N., Eslahi, N. and Abbasian, A., 2022. Properties and characterization of carrot nanocellulose/starch biopolymer nanocomposites. *Polymer Composites*, 43(12), pp.9158-9168.
- [26] Bhatnagar, A. and Sain, M., 2005. Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. *Journal of reinforced plastics and composites*, 24(12), pp.1259-1268.
- [27] Wang, B., Sain, M. and Oksman, K., 2007. Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale. *Applied Composite Materials*, 14, pp.89-103.
- [28] Alemdar, A. and Sain, M., 2008. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues—Wheat straw and soy hulls. *Bioresource technology*, 99(6), pp.1664-1671.
- [29] Zhang, Y.H.P., Himmel, M.E. and Mielenz, J.R., 2006. Outlook for cellulase improvement: screening and selection strategies. *Biotechnology advances*, 24(5), pp.452-481.
- [30] Siqueira, G., Tapin-Lingua, S., Bras, J., da Silva Perez, D. and Dufresne, A., 2010. Morphological investigation of nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. *Cellulose*, 17, pp.1147-1158.
- [31] Siddiqui, N., Mills, R.H., Gardner, D.J. and Bousfield, D., 2011. Production and characterization of cellulose nanofibers from wood pulp. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 25(6-7), pp.709-721.
- [32] Pinkert, A., Marsh, K.N., Pang, S. and Staiger, M.P., 2009. Ionic liquids and their interaction with cellulose. *Chemical reviews*, 109(12), pp.6712-6728.
- [33] Zhu, S., Wu, Y., Chen, Q., Yu, Z., Wang, C., Jin, S., Ding, Y. and Wu, G., 2006. Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review. *Green Chemistry*, 8(4), pp.325-327.

- [34] Li, J., Wei, X., Wang, Q., Chen, J., Chang, G., Kong, L., Su, J. and Liu, Y., 2012. Homogeneous isolation of nanocellulose from sugarcane bagasse by high pressure homogenization. *Carbohydrate polymers*, 90(4), pp.1609-1613.
- [35] Man, Z., Muhammad, N., Sarwono, A., Bustam, M.A., Vignesh Kumar, M. and Rafiq, S., 2011. Preparation of cellulose nanocrystals using an ionic liquid. *Journal of Polymers and the Environment*, 19, pp.726-731.
- [36] Tan, X.Y., Abd Hamid, S.B. and Lai, C.W., 2015. Preparation of high crystallinity cellulose nanocrystals (CNCs) by ionic liquid solvolysis. *Biomass and Bioenergy*, 81, pp.584-591.
- [37] Kadokawa, J.I., Murakami, M.A. and Kaneko, Y., 2008. A facile method for preparation of composites composed of cellulose and a polystyrene-type polymeric ionic liquid using a polymerizable ionic liquid. *Composites Science and Technology*, 68(2), pp.493-498.
- [38] Bragd, P.L., Van Bekkum, H. and Besemer, A.C., 2004. TEMPO-mediated oxidation of polysaccharides: survey of methods and applications. *Topics in Catalysis*, 27, pp.49-66.
- [39] Saito, T. and Isogai, A., 2004. TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions. *Biomacromolecules*, 5(5), pp.1983-1989.
- [40] Besbes, I., Alila, S. and Boufi, S., 2011. Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: effect of the carboxyl content. *Carbohydrate Polymers*, 84(3), pp.975-983.
- [41] Besbes, I., Vilar, M.R. and Boufi, S., 2011. Nanofibrillated cellulose from alfa, eucalyptus and pine fibres: preparation, characteristics and reinforcing potential. *Carbohydrate polymers*, 86(3), pp.1198-1206.
- [42] Kessler, R.W., Becker, U., Kohler, R. and Goth, B., 1998. Steam explosion of flax—a superior technique for upgrading fibre value. *Biomass and Bioenergy*, 14(3), pp.237-249.
- [43] Jeoh, T. and Agblevor, F.A., 2001. Characterization and fermentation of steam exploded cotton gin waste. *Biomass and Bioenergy*, 21(2), pp.109-120.
- [44] Kaushik, A., Singh, M. and Verma, G., 2010. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. *Carbohydrate polymers*, 82(2), pp.337-345.
- [45] Shao, S., Wen, G. and Jin, Z., 2008. Changes in chemical characteristics of bamboo (*Phyllostachys pubescens*) components during steam explosion. *Wood science and technology*, 42(6), pp.439-451.
- [46] Ruiz, E., Cara, C., Manzanares, P., Ballesteros, M. and Castro, E., 2008. Evaluation of steam explosion pre-treatment for enzymatic hydrolysis of sunflower stalks. *Enzyme and microbial technology*, 42(2), pp.160-166.
- [47] Deepa, B., Abraham, E., Cherian, B.M., Bismarck, A., Blaker, J.J., Pothan, L.A., Leao, A.L., De Souza, S.F. and Kottaisamy, M., 2011. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. *Bioresource technology*, 102(2), pp.1988-1997.
- [48] Cherian, B.M., Leão, A.L., De Souza, S.F., Thomas, S., Pothan, L.A. and Kottaisamy, M., 2010. Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. *Carbohydrate polymers*, 81(3), pp.720-725.
- [49] Asada, C., Sasaki, C., Suzuki, A. and Nakamura, Y., 2018. Total biorefinery process of lignocellulosic waste using steam explosion followed by water and acetone extractions. *Waste and biomass valorization*, 9, pp.2423-2432.
- [50] Kargarzadeh, H., Ioelovich, M., Ahmad, I., Thomas, S. and Dufresne, A., 2017. Methods for extraction of nanocellulose from various sources. *Handbook of nanocellulose and cellulose nanocomposites*, 1, pp.1-49.

A Review of Cellulose Extraction Pretreatment Methods

Abstract

Cellulose is the most abundant natural fiber on Earth and is considered a renewable source for obtaining environmentally friendly products. The extraction of pure cellulose fibers from lignocellulosic materials necessitates the application of specialized extraction methods. However, several challenges arise during the cellulose extraction process. To overcome these challenges and facilitate the breakdown of the cell wall to release cellulose micro- and nanostructures, various pretreatment methods have been employed in recent research, tailored to their specific applications. These pretreatment methods can alter the structural organization, crystallinity, and polymorphism of cellulose, as well as various properties of the pretreated raw materials. Understanding the types of pretreatment methods is therefore crucial. In this study, through the use of content analysis and a review of the most significant related works, the necessary pretreatment methods for cellulose extraction were examined and categorized. The findings of this study have been presented for researchers active in the field of cellulose/polymer micro- and nano-composites, who require the extraction of various micro- or nano-cellulosic structures to advance their research.

Keywords: Pulping; Bleaching; Enzymatic Pretreatment; Ionic Liquids; Steam Explosion.

N. Abzan¹
A. Abbasian^{2*}
M. Jonoobi³
I. Ghasemi⁴

¹ Ph.D. Student, Polymer Engineering, Department of Petroleum and Chemical Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

² Assistant Professor, Polymer Engineering, Department of Petroleum and Chemical Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

³ Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

⁴ Professor, Department of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran

Corresponding author:
abbasian.a@srbiau.ac.ir

Received: 2023/09/02
Accepted: 2024/01/20