



Novel hairy nanocrystalline cellulose adsorbent and investigation of its performance in carbon dioxide adsorption process

Omid Mohammadi Moinalzoafa¹, Maryam Tahmasebpoor^{2*}

1- Msc Student, University of Tabriz, Tabriz, Iran

2-Corresponding author, Associate Professor, University of Tabriz, Tabriz, Iran, email:

tahmasebpoor@tabrizu.ac.ir

Received: May 2024

Accepted: July 2024

Abstract

Problem definition and objectives: Technological and industrial advancements have driven an increased demand for energy. Many conventional energy sources have contributed to rising atmospheric carbon dioxide levels, posing significant risks to the environment and human health. Surface adsorption using solid adsorbents is a promising method for mitigating CO₂ emissions. Cellulose-based adsorbents have gained prominence recently due to their biodegradability and abundance. In this study, hairy nanocrystalline cellulose, a material used in diverse applications over the past decade, and nanocrystalline cellulose were synthesized via oxidation and acid hydrolysis, respectively. Then, the CO₂ adsorption capacities of these materials were compared.

Methodology: A specific amount of alpha-cellulose, sodium metaperiodate, and sodium chloride were added to 300 mL of distilled water. The mixture was stirred using a magnetic stirrer for several hours until the reaction was complete. To quench the reaction, 3 mL of ethylene glycol was added. The resulting suspension was then washed using a vacuum pump. For hairy nanocrystalline cellulose synthesis, the obtained cellulose dialdehyde was added to 100 mL of distilled water and mixed at 80 °C until completely dissolved. The solution was centrifuged, and the supernatant was removed and weighed. Propanol was then added to the supernatant at a ratio of 1.7:1 (propanol: supernatant weight). Following a second centrifugation, the final material was obtained.

Results: The results of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis confirmed the synthesis of nanocrystalline cellulose and hairy nanocrystalline cellulose. According to the results of the adsorption capacity analysis, at 25 °C, with an increase in carbon dioxide concentration from 10% to 90%, the adsorption rate of hairy nanocrystalline cellulose was increased from 2.12 mg/g to 7.63 mg/g on average. In other words, at 25 °C, it increased by approximately 3.6 times. In contrast, the adsorption capacity of nanocrystalline cellulose did not increase significantly with increasing carbon dioxide concentration from 10% to 90%. Its average adsorption capacity at 25°C increased from 0.69 mg/g to 1.11 mg/g, meaning that the adsorption capacity for nanocrystalline cellulose at 25°C increased by about 61%. The main reason for increase in adsorption capacity with increasing carbon dioxide concentration is the increase in the number of carbon dioxide molecules per unit volume, followed

by an increase in collisions. Also, with the temperature increasing from 25 to 50°C due to the physical nature of carbon dioxide adsorption, the amount of carbon dioxide adsorption by both adsorbents decreased. For example, the adsorption rate of hairy nanocrystalline cellulose at a concentration of 90% carbon dioxide decreased from 7.63 mg/g to 4.78 mg/g. The results of the study showed that hairy nanocrystalline cellulose, due to the presence of aldehyde groups and amorphous regions, had a higher adsorption rate than nanocrystalline cellulose. At a temperature of 25 ° C and a concentration of 90% carbon dioxide, the adsorption capacity of hairy nanocrystalline cellulose and nanocrystalline cellulose was 7.63 mg/g and 11.1 mg/g, respectively; which means, the adsorption capacity of hairy nanocrystalline cellulose was about 7 times higher than that of nanocrystalline cellulose under similar conditions.

Conclusion: In general, with increasing carbon dioxide concentration and decreasing temperature, the adsorption capacity of both adsorbents increased, because increasing carbon dioxide concentration increased the amount of contact between carbon dioxide molecules and the adsorbent surface, and also, considering the possibility that the adsorption is of a physical type, decreasing temperature increased the adsorption capacity. So, the maximum adsorption capacity at a temperature of 25° C and a concentration of 90% carbon dioxide was related to hairy nanocrystalline cellulose and was equal to 7.63 mg/g.

Keywords: Hairy nanocrystalline cellulose, Adsorbent, Carbon dioxide adsorption, Thermogravimetric analysis.

جاذب نوین سلولز نانو کریستالی مودار و بررسی عملکرد آن در فرایند جذب دی‌اکسید کربن

امید محمدی معین الضعفا^۱، مریم طهماسب پور^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه تبریز، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، تبریز، ایران

۲- نویسنده مسئول، دانشیار، دانشگاه تبریز، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، تبریز، ایران، ایمیل: tahmasebpour@tabrizu.ac.ir

تاریخ دریافت: اردیبهشت ۱۴۰۳

تاریخ پذیرش: تیر ۱۴۰۳

چکیده

بیان مساله و اهداف: پیشرفت روز افزون تکنولوژی و صنایع سبب افزایش نیاز به انرژی شده است. اکثر منابعی که جهت تامین انرژی مورد استفاده قرار می‌گیرند، باعث افزایش میزان گاز دی‌اکسید کربن در جو شده و در نتیجه خطراتی را برای زمین و انسان‌ها بوجود می‌آورند. یکی از بهترین روش‌های جلوگیری از افزایش میزان گاز دی‌اکسید کربن، روش جذب سطحی روی جاذب‌های جامد است. در سال‌های اخیر جاذب‌های سلولزی به دلیل زیست تخریب-پذیری و فراوانی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. سلولز نانو کریستالی مودار یکی از انواع مواد سلولزی است که در دهه اخیر در کاربردهای گوناگونی مورد استفاده قرار گرفته است. در پژوهش حاضر سلولز نانو کریستالی مودار به روش اکسیداسیون و سلولز نانو کریستالی به روش هیدرولیز اسیدی سنتز و میزان ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن توسط این مواد مورد مطالعه و مقایسه قرار گرفت.

مواد و روشها: آلفاسلوز، سدیم متاپریدات و نمک طعام به ۳۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شده و محلول حاصل به مدت چند ساعت تحت اختلاط به‌وسیله همزن مغناطیسی باقی ماند تا واکنش بین مواد کامل شود. جهت توقف واکنش مقدار ۳ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول به محتوی ظرف اضافه شد. در ادامه سوسپانسیون تشکیل شده به‌وسیله پمپ خلأ، شست‌وشو داده شد. برای سنتز سلولز نانو کریستالی مودار، سلولز دی‌آلدئیدی به دست آمده، به داخل ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد. محتوی ظرف در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت اختلاط قرار گرفت تا سلولز دی‌آلدئیدی به‌طور کامل حل شود. محلول به دست آمده سانتریفیوژ شده و پس از آن، محلول رویی برداشته و وزن شد. به میزان ۱/۷ برابر وزن محلول رویی، پروپانول به آن اضافه شد. محلول به دست آمده جهت بدست آمدن ماده نهایی مجدداً سانتریفیوژ شد.

نتایج: نتایج آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی سنتز سلولز نانو کریستالی و سلولز نانو کریستالی مودار را تایید کردند. براساس نتایج آنالیز ظرفیت جذب، در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با افزایش غلظت دی‌اکسید کربن از ۱۰ درصد به ۹۰ درصد میزان جذب سلولز نانو کریستالی مودار به‌طور میانگین از ۲/۱۲ میلی‌گرم بر گرم به ۷/۶۳ میلی‌گرم بر گرم رسیده است. به عبارت بهتر در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد تقریباً افزایش ۳/۶ برابری داشته است. در مقابل ظرفیت جذب سلولز نانو کریستالی با افزایش غلظت دی‌اکسید کربن از ۱۰ درصد به ۹۰ درصد در مقایسه با سلولز نانو کریستالی مودار افزایش چشمگیری نداشته و ظرفیت جذب آن به‌طور میانگین در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد از ۰/۶۹ میلی‌گرم بر گرم به ۱/۱۱ میلی‌گرم بر گرم رسیده است، یعنی میزان ظرفیت جذب برای سلولز نانو کریستالی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در حدود ۶۱ درصد افزایش از خود نشان داده است. دلیل این افزایش ظرفیت جذب با افزایش غلظت دی‌اکسید کربن، افزایش تعداد مولکول‌های دی‌اکسید کربن در واحد حجم و به دنبال آن افزایش برخوردها و در نتیجه افزایش میزان ظرفیت جذب است. همچنین با افزایش دما از ۲۵ به ۵۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل ماهیت فیزیکی جذب دی‌اکسید کربن، میزان جذب دی‌اکسید کربن توسط هردو جاذب کاهش می‌یابد. به‌طور مثال میزان جذب سلولز نانو کریستالی مودار در غلظت ۹۰ درصد دی‌اکسید کربن از ۷/۶۳ میلی‌گرم بر گرم به ۴/۷۸ میلی‌گرم بر گرم کاهش می‌یابد.

نتایج بررسی‌ها نشان داد که سلولز نانو کریستالی مودار به دلیل دارا بودن گروه‌های آلدئیدی و نواحی آمورف، میزان جذب بیشتری نسبت به سلولز نانو کریستالی که فاقد ذکرشده است، دارد. در دمای 25 درجه سانتی‌گراد و غلظت ۹۰ درصد دی‌اکسید کربن ظرفیت جذب سلولز نانو کریستالی مودار و سلولز نانو کریستالی به ترتیب برابر ۷/۶۳ میلی‌گرم بر گرم و ۱/۱۱ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد؛ یعنی ظرفیت جذب سلولز نانو کریستالی مودار در حدود ۷ برابر بیشتر از سلولز نانو کریستالی در شرایط مشابه است.

نتیجه‌گیری: به‌طور کلی با افزایش غلظت دی‌اکسید کربن و کاهش دما، ظرفیت جذب هر دو جاذب افزایش می‌یابد، زیرا افزایش غلظت دی‌اکسید کربن سبب افزایش میزان تماس بین مولکول‌های دی‌اکسید کربن و سطح جاذب شده و همچنین با توجه به احتمال اینکه جذب از نوع فیزیکی است، کاهش دما سبب افزایش ظرفیت جذب می‌گردد. به‌طوری‌که حداکثر ظرفیت جذب در دمای 25 درجه سانتی‌گراد و در غلظت ۹۰ درصد دی‌اکسید کربن مربوط به سلولز نانو کریستالی مودار بوده و برابر ۷/۶۳ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: سلولز نانو کریستالی مودار، جاذب، جذب دی‌اکسید کربن، آنالیز توزین حرارتی.

مقدمه

با افزایش مصرف برق در سراسر جهان، تقاضا برای تولید آن هر روز در حال افزایش است. در جریان تولید برق با استفاده از فناوری‌های مبتنی بر سوخت‌های فسیلی، انتشار آلاینده‌های مضر به محیط‌زیست (گاز، مایع و جامد) در قالب انتشار اکسیدهای نیتروژن، اکسیدهای گوگرد، گرد و غبار، دی‌اکسید کربن و غیره رخ می‌دهد [4-1]. سوخت‌های کربنی به سه دسته اصلی تقسیم می‌شوند که عبارت‌اند از زغال‌سنگ، نفت و گاز طبیعی [5]. انتشار گازهای گلخانه‌ای عمدتاً توسط مصرف سوخت برای تولید برق و گرما (۳۱٪)، حمل و نقل (۱۵٪)، تولید و ساخت و ساز (۴٪/۱۲) و همچنین سایر فعالیت‌ها (۶٪/۱۳) انجام می‌گیرد [6]. در حال حاضر، دی‌اکسید کربن مهم‌ترین گاز گلخانه‌ای است که حدود ۷۵٪ از کل انتشار گازهای گلخانه‌ای را به خود اختصاص می‌دهد. مقدار دی‌اکسید کربن در اتمسفر در سال‌های اخیر با سرعت نگران‌کننده‌ای افزایش یافته است و حتی با اقداماتی که تاکنون انجام شده است، به نظر می‌رسد که برای از بین بردن این مشکل جهانی باید تحقیقات بیشتری در این زمینه به عمل آید [7-9]. تحقیقات نشان می‌دهد که اگر اقدامات پیشگیرانه و احتیاط‌آمیز فوری برای مهار چنین اثراتی انجام نشود تا سال ۲۰۵۰

میزان غلظت دی‌اکسید کربن در هوا به 500 ppm خواهد رسید که حیات انسان و تمام موجودات زنده را با مشکل جدی مواجه خواهد کرد [10,11]. امروزه روش‌های متنوعی برای حذف و جداسازی دی‌اکسید کربن از گازهای دودکش وجود دارد که عبارت‌اند از جذب با جامد^۲، جذب با مایع^۳، روش بیولوژیکی، غشاء و استخراج مایع-گاز [12]. با اینکه روش جذب با حلال‌های آمینی در صنعت یک راهکار مناسب بشمار می‌رود، اما این روش معایب جدی از جمله فراریت بالای آمین، تقاضای انرژی و هزینه زیاد جهت بازسازی آمین و خوردگی تجهیزات را به دنبال دارد. از معایب استفاده از غشا در راستای جداسازی و جذب گاز دی‌اکسید کربن می‌توان به صرف انرژی بالا و هزینه زیاد برای تهیه غشا و همچنین زمان‌بر بودن عمل جداسازی به‌وسیله غشا اشاره کرد. در سال‌های اخیر یکی از روش‌های بسیار پرکاربرد که توجهات را به خود جلب کرده است، استفاده از روش جذب توسط جاذب‌های جامد است. یک جاذب مناسب باید ویژگی‌هایی از جمله حداقل انرژی جذب، ارزان قیمت بودن، در دسترس بودن، امکان احیا با کمترین انرژی، پایداری حرارتی و مکانیکی و ظرفیت جذب بالا را دارا باشد؛ اما جاذبی

¹ Parts Per Million

² Adsorption

³ Adsorption

اسید انجام می‌شود. واکنش‌دهنده‌ها بر روی هر دو ناحیه کریستالی و آمورف تأثیر می‌گذارند. با این حال، دسترسی آسان به مناطق بی‌نظم منجر به از هم پاشیدگی فیبرهای سلولز از مناطق آمورف می‌شود که در نتیجه آن کاهش سریع درجه پلیمریزاسیون (DP) رخ می‌دهد. با شکسته شدن نواحی آمورف و تولید CNC ها، یک DP ظاهراً ثابت حاصل می‌شود که به آن درجه تراز پلیمریزاسیون می‌گویند. اصلاحات سطحی CNC ها باعث گسترش کاربرد آن‌ها در زمینه‌هایی مانند غشاها، فیلم‌ها، کاتالیزورها و ... می‌شود. اندازه CNC به شدت به منبع سلولز بستگی دارد. برای مثال، CNC های تهیه شده از چوب معمولاً در حدود ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر طول و کمتر از ۱۰ نانومتر عرض دارند [22]. سلولزهای نانو کریستالی مودار دسته جدیدی از نانو سلولزها هستند که بدون نیاز به عملیات مکانیکی یا برش سلولز به واسطه هیدرولیز تهیه می‌شوند. سلولز نانو کریستالی مودار از یک بدنه کریستالی مشابه سلولز نانو کریستالی تشکیل شده است که موها بین زنجیره‌های سلولزی آن قرار گرفته‌اند. اکسیداسیون پری‌دات (پله طور اختصاصی پیوندهای C۲-C۳ واحدهای مونومر بتا دی گلوکز سلولز) به واحدهای ۲،۳-دی آلدهید تبدیل می‌کند که در دمای اتاق منجر به تولید یک واسطه مشتق سلولز به نام سلولز اصلاح‌شده با دی آلدهید (DAMC) می‌گردد [22]. اکثر سطوح کریستالی و نواحی آمورف سلولز اصلاح‌شده با دی آلدهید با گروه‌های آلدهیدی آراسته شده‌اند [22]. در دهه گذشته سلولزهای نانو کریستالی با توجه به دارا بودن مزایایی از قبیل قیمت ارزان، دسترسی آسان و زیست‌تخریب‌پذیر بودن به‌عنوان مواد نوین در زمینه جذب دی‌اکسید کربن مورد استفاده قرار گرفته‌اند؛ اما به دلیل ظرفیت جذب پایین دی‌اکسید کربن توسط این مواد، نیازمند انجام تحقیقات بیشتر جهت

که تمام موارد ذکر شده یا بیشتر آن‌ها را دارا باشد، به راحتی یافت نمی‌شود [13]. سلولز و همی سلولز فراوان‌ترین بایوپلیمر و مواد خام طبیعی در جهان می‌باشند که دارای تولید کل $1/5 \times 10^{11}$ تن در سال هستند [14]. سلولز یکی از اجزای اصلی در ساختار دیواره گیاهان می‌باشد که استحکام مکانیکی کافی برای مقاومت در برابر نیروهای مکانیکی شدید را برای گیاه فراهم می‌کند [15]. سلولز و بسیاری از فرآورده‌های سلولزی برای محیط‌زیست بی‌ضرر هستند، زیرا با یک فرآیند فروپاشی ساده در حضور یک تجزیه‌کننده، به آسانی به چرخه کربن طبیعی باز می‌گردد. سلولز خواص مشخصی مانند آب-دوستی، پتانسیل به‌عنوان جاذب، غیرسمی بودن، اصلاح شیمیایی آسان، خواص مکانیکی خوب و در نهایت قابلیت یک‌بارمصرف بودن بدون صدمه به محیط‌زیست را دارا می‌باشد [16]. نانو سلولزها معمولاً از طریق تغییرات شیمیایی و یا فیزیکی فیبریل‌های سلولزی تهیه می‌شوند و به سه خانواده اصلی طبقه‌بندی می‌گردند: نانوفیبریل‌های سلولزی ۴ (CNFs)، سلولز نانو کریستالی (CNCs) و سلولز نانو کریستالی مودار (HCNCs) [17]. CNF ها از طریق تجزیه مکانیکی خمیرهای الیاف چوبی و الیاف گیاهی با استفاده از همگن‌سازی توسط فشار بالا، آسیاب کردن [18]، خردکن انجمادی [19]، فراصوت با شدت بالا [20] یا میکروسیال‌سازی [21] تولید می‌شوند. CNC ها نانو ذرات مویی شکل هستند که معمولاً از طریق هیدرولیز یک اسید قوی با الیاف چوبی، الیاف گیاهی و یا نانوفیبریل‌های سلولزی تولید می‌شوند. سلولز با حمله پروتون‌ها (H+) به پیوند بتا-(۱-۴)-گلیکوزیدی هیدرولیز می‌شود و عمدتاً با نواحی آمورف واکنش می‌دهد تا الیگوساکاریدها و گلوکز تولید کند. فرآیند هیدرولیز معمولاً با استفاده از سولفوریک اسید، فسفریک اسید، هیدروکلریک اسید، نیتریک اسید و مالئیک

6 Maleic acid

1 Degree of polymerization 0

1 Sodium metaperiodate oxidation

1 β -D-glucose 2

1 Dialdehyde modified cellulose 3

4 Cellulose nanofibrils

5 Cellulose nanocrystals

6 Hairy cellulose nanocrystals

7 Amorphous

8 Oligosaccharide

آلدهیدی بر روی این ماده، امکان بارگذاری گروه-های شیمیایی مختلف از قبیل آمین‌ها را نیز به راحتی امکان‌پذیر می‌کند که در کارهای آتی به آن پرداخته خواهد شد.

مواد و روش‌ها

مواد

آلفا سلولز استفاده شده در این پژوهش از شرکت لینترپاک (مازندران، بهشهر) با درجه پلیمریزاسیون متوسط (۲۱۰۰) و به‌صورت الیاف تهیه شد. سدیم متا پریدات (NaIO₄)، اتیلن گلیکول (C₂H₆O₂)، سولفوریک اسید (H₂SO₄) از شرکت Merck (آلمان) و نمک طعام (NaCl) و پروپانول (C₃H₈O) از شرکت دکتر مجلی تهیه گردید.

بهبود عملکرد خود هستند. به همین دلیل در پژوهش حاضر به جهت بهبود عملکرد جاذب‌های سلولز نانو کریستالی، به بررسی جاذب نوین سلولز نانو کریستالی مودار پرداخته شده است. علی‌رغم سنتز و استفاده از سلولز نانو کریستالی مودار در جذب داروهای شیمی درمانی [23]، بسته‌بندی مواد غذایی [24] و هیدروژل دستگاه‌های پرینت سه بعدی [25] در سال‌های اخیر، تاکنون ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن این مواد و نوع اصلاح‌شده آن‌ها مورد بررسی قرار نگرفته است. به نظر می‌رسد وجود گروه‌های آلدهیدی در دو سر کریستال سلولز نانو کریستالی مودار، بتواند جذب دی‌اکسید کربن را نیز بهبود بخشد. هدف از این پژوهش تهیه و استفاده از سلولز نانو کریستالی مودار برای اولین بار در جذب دی‌اکسید کربن می‌باشد تا میزان ظرفیت جذب این جاذب نوین در مقایسه با سلولز نانو کریستالی بررسی گردد. لازم به ذکر است که حضور گروه‌های

جدول ۱- لیست مواد شیمیایی مورد استفاده

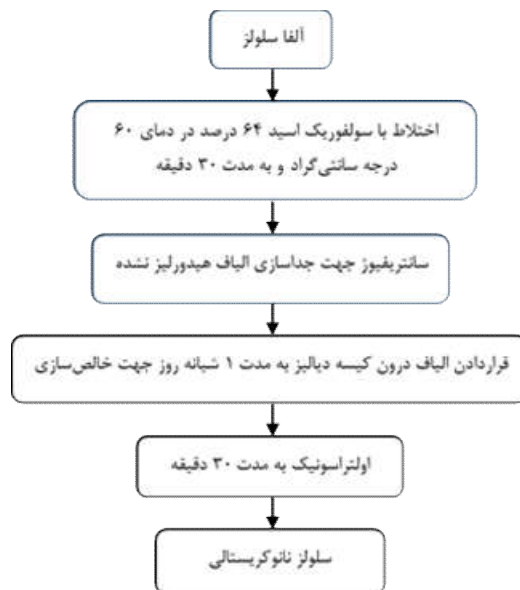
نام ترکیب شیمیایی	فرمول شیمیایی	وزن مولکولی (گرم بر مول)	مشخصات ظاهری	شرکت سازنده
آلفاسلوز (لینتر پنبه)	(n)C ₆ H ₁₀ O ₅	۱۶۲/۱۴	جامد سفید رنگ	لینتر پاک
سدیم متا پریدات	NaIO ₄	۲۱۳/۸۹	پودر سفید رنگ	Merck
نمک طعام	NaCl	۵۸/۴۴	پودر سفید رنگ	دکتر مجلی
اتیلن گلیکول	C ₂ H ₆ O ₂	۶۲/۰۷	مایع بی رنگ	Merck
پروپانول	C ₃ H ₈ O	۶۰/۰۹	مایع بی رنگ	دکتر مجلی
سولفوریک اسید	H ₂ SO ₄	۹۸/۰۸	مایع بی رنگ	Merck

روش‌ها

سنتز سلولز نانو کریستالی

در مرحله اول مقدار ۵ گرم از آلفاسلوز که قبلاً با دست اندکی الیاف آن باز شده بود، به همراه ۵۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید ۶۴ درصد وزنی و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه به‌وسیله همزن مغناطیسی تحت اختلاط قرار داده شد تا واکنش کامل شده و الیاف سلولز به‌طور کامل هیدرولیز شوند. سپس فیبرهای حاصل از هیدرولیز اسیدی شست‌وشو داده شده و به‌وسیله دستگاه سانتریفیوژ Universal-5000 ساخت کشور ایران به مدت ۱۰ دقیقه و با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه

سانتریفیوژ گردید تا الیاف هیدرولیز نشده و مقادیر اضافی سولفوریک اسید از فیبرها جدا شوند. فیبرهای شست‌وشو داده شده برای خالص‌سازی بیشتر در کیسه دیالیز قرار داده شده و سپس به مدت ۱ شبانه‌روز درون آب دیونیزه و در شرایط محیط قرار گرفت. در نهایت فیبرهای به دست آمده ۳ بار متوالی و هر بار به مدت ۱۰ دقیقه تیمار و ۵ دقیقه استراحت به‌وسیله دستگاه اولتراسونیک Pars 7500S با فرکانس ۲۰ کیلوهرتز تحت فرآیند اولتراسونیک قرار گرفت تا یک محصول با حالت ژل به دست آید. در شکل ۱ تصویری شماتیک از مراحل سنتز سلولز نانو کریستالی ارائه شده است.



شکل ۱- مراحل سنتز سلولز نانو کریستالی

سنتز سلولز نانو کریستالی مودار

ابتدا مقدار ۴ گرم از آلفا سلولوز با دست به الیاف کوچکتر تبدیل شد. به ازای هر گرم آلفا سلولوز مقدار ۱/۵ گرم سدیم متاپریدات و مقدار ۴ گرم نمک طعام به ۳۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شده و در حدود ۱۰ دقیقه زمان داده شد تا به طور کامل حل شوند. سپس آلفا سلولوز به داخل محلول تحت اختلاط به وسیله همزن مغناطیسی اضافه گردید. بلافاصله ظرف محتوی مواد به وسیله فویل آلومینیومی به طور کامل پوشانده شد تا از نفوذ نور به داخل ظرف جلوگیری به عمل آید. در نهایت مواد داخل ظرف به مدت چند ساعت تحت اختلاط به وسیله همزن مغناطیسی باقی می ماند تا واکنش بین مواد کامل شود. در آخر برای توقف واکنش مقدار ۳ میلی لیتر اتیلن گلیکول به محتوی ظرف اضافه شد. در ادامه سوسپانسیون تشکیل شده به وسیله پمپ خلأ، شست و شو داده شد. ماده به دست آمده سلولز دی-آلدهیدی اصلاح شده نام دارد که در حقیقت ماده

پایه برای سنتز سلولز نانو کریستالی مودار است [17]. در ادامه برای سنتز سلولز نانو کریستالی مودار، سلولز دی آلدهیدی به دست آمده، به داخل ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد. سپس محتوی ظرف به مدت ۶ ساعت و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد تحت اختلاط قرار گرفت تا سلولز دی آلدهیدی به طور کامل حل شود. محلول به دست آمده به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه، سانتریفیوژ گردید و پس از آن، محلول رویی برداشته و وزن شد. به میزان ۱/۷ برابر وزن محلول رویی، پروپانول به آرامی به محلول رویی اضافه شد. محلول به دست آمده مجدد با همان شرایط قبلی سانتریفیوژ شد. در نهایت ماده ته نشین شده به عنوان سلولز نانو کریستالی مودار برای انجام آنالیزهای مورد نیاز مورد استفاده قرار گرفت [17]. در شکل ۲ تصویری از مراحل سنتز سلولز نانو کریستالی مودار ارائه شده است.



شکل ۲- تصاویر مراحل سنتز سلولز نانو کریستالی مودار

مولار روی ۳/۵ نگه داشته شد تا زمانی که کاهش pH مشاهده نگردد. مقدار گروه‌های آلدیدی با میزان مصرف محلول NaOH تعیین شد که طبق منابع میزان آلدید باید بالاتر از ۳ باشد تا بتوان گفت سنتز سلولز اصلاح‌شده دی‌آلدیدی به درستی انجام شده است [26,27]. در پژوهش حاضر این مقدار عدد ۷/۵ بود. این میزان توسط رابطه ۱ مشخص گردید.

اندازه‌گیری میزان گروه‌های آلدیدی

مقدار گروه‌های آلدیدی ایجاد شده به وسیله هیدروکسیل آمین تعیین شد. مقدار معینی از سلولز اصلاح‌شده دی‌آلدیدی (۰/۳ گرم) به ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر افزوده گردید و pH سوسپانسیون به وسیله افزودن HCl روی مقدار ۳,۵ تنظیم شد. سپس ۱۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکسیل آمین ۵ درصد وزنی به سوسپانسیون اضافه گردید. در ادامه pH سوسپانسیون به وسیله افزودن NaOH با خلوص ۰/۱

$$\text{Aldehyde content} = \frac{\text{Amount of NaOH consumption}}{\text{Dry pulp mass}} \quad (1)$$

رویشی نشر میدانی مدل MIRA3 FEG-SEM, Tescan ساخت کشور چک با ولتاژ ۵ الی ۱۵ کیلووات مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا ژل سلولز نانو کریستالی و سلولز نانو کریستالی مودار به وسیله آون و در دمای ۶۰ درجه سانتی-گراد خشک شدند تا رطوبت آن‌ها به طور کامل از بین برود. در ادامه مقداری از نمونه‌های خشک‌شده به وسیله

بررسی خصوصیات سلولز نانو کریستالی

مودار

میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) ریخت‌شناسی (مورفولوژی) سلولز نانو کریستالی و سلولز نانو کریستالی مودار به وسیله میکروسکوپ الکترونی

سوئیس و در فشار اتمسفر انجام شد. در ابتدا برای آماده-سازی جاذبها برای انجام آزمایش، نمونهها در دمای 120 درجه سانتیگراد تحت جریان گاز نیتروژن با دبی ۵۰ میلیلیتر در دقیقه به مدت ۶۰ دقیقه قرار گرفتند تا تمام رطوبت و ناخالصی‌هایی که به واسطه جذب فیزیکی توسط جاذبها جذب شده‌اند، از بین بروند. در اولین مرحله جذب برای دمای ۵۰ درجه سانتیگراد، دی‌اکسید کربن موجود در گاز ورودی در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد با مخلوط گاز حاوی ۹۰ درصد حجمی دی‌اکسید کربن متعادل با نیتروژن به مدت ۹۰ دقیقه جذب شد. سپس جاذب در فاز بعدی هر چرخه برای دفع دی‌اکسید کربن جذب شده، مجدداً در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد تحت جریان گاز نیتروژن با دبی ۵۰ میلیلیتر در دقیقه به مدت ۶۰ دقیقه قرار گرفت تا احیا شود. پس از اتمام اولین چرخه جذب/واجذب برای دمای ۵۰ درجه سانتیگراد، دمای دستگاه TGA این بار به ۲۵ درجه سانتیگراد کاهش یافت تا اولین چرخه جذب/واجذب طبق همان شرایط برای دمای ۲۵ درجه سانتیگراد نیز شروع شود. این آزمایش برای ۳ چرخه جذب/واجذب در هردو دما و تحت جریان گاز دی‌اکسید کربن با غلظت‌های متفاوت ۹۰ و ۱۰ درصد حجمی متعادل با گاز نیتروژن برای هردو جاذب تکرار گردید.

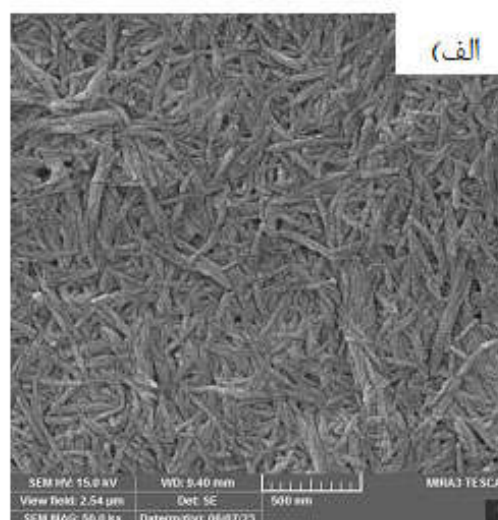
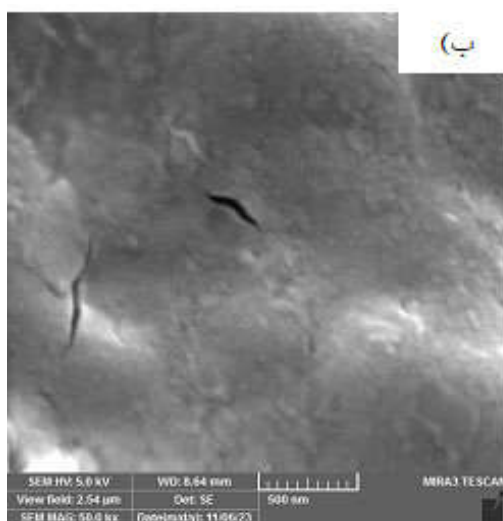
چسب نواری دوطرفه به روی پایه نقره‌ای چسبانده شدند و سپس به وسیله دستگاه پوشش‌دهنده طلا متعلق به آزمایشگاه FESEM دانشگاه تبریز، به مدت ۱۰ دقیقه و به ضخامت ۱۰ نانومتر پوشش داده شدند. در این پژوهش از آنالیز FESEM برای بررسی ویژگی‌های سطحی، تغییرات ایجاد شده در سطح و ویژگی‌های نانو ساختاری جاذبها استفاده شده است.

طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

آنالیز FTIR با استفاده از دستگاه Tensor 27 ساخت کشور آلمان انجام شد. سلولز نانو کریستالی و سلولز نانو کریستالی مودار تهیه شده ابتدا به وسیله هاون ساییده شده و سپس بین گلوله‌های شفاف فشرده گردید. در نهایت نمونه درون دستگاه قرار داده شده و طیف مواد با دقت 1 cm⁻¹ و در محدوده 400-4000 cm⁻¹ به دست آمد. در این پژوهش از آنالیز FTIR برای بررسی و تجزیه و تحلیل گروه‌های عاملی و پیوندهای شیمیایی ایجاد شده در نمونه‌ها در اثر اکسیداسیون و هیدرولیز اسیدی استفاده شده است.

آنالیز تعیین ظرفیت جذب با دستگاه TGA/DSC1

اندازه‌گیری ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن توسط نمونه‌ها با استفاده از دستگاه TGA/DSC1 ساخت کشور

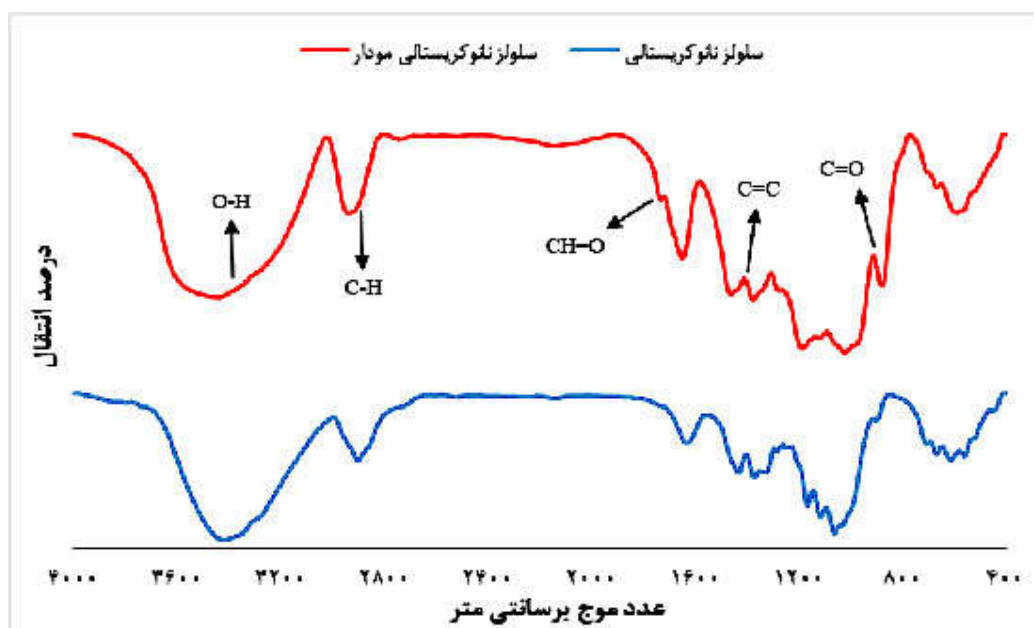


شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) سلولز نانو کریستالی (ب) سلولز نانو کریستالی مودار

[28,29]. طیف سلولز نانو کریستالی مودار دارای دو قله مشخصه نسبت به طیف سلولز نانو کریستالی در نواحی ۸۹۰ و ۱۷۱۵ cm^{-1} می باشد که به ترتیب نشانگر نیروی کششی گروه های کربونیل و پیوندهای همی استال تشکیل شده از گروه های آلدهیدی است. پیک ایجاد شده در این دو ناحیه تأییدی بر انجام واکنش اکسیداسیون به روی آلفا سلولز می باشد که در اثر آن گروه های آلدهیدی تشکیل شده اند [30,31]. پیک های موجود در ناحیه ۱۴۰۰ الی ۱۴۵۰ cm^{-1} مربوط به گروه $\text{C}=\text{C}$ می باشد.

نتایج طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

از آنالیز FTIR به منظور شناسایی گروه های عاملی موجود در سطح جاذب ها استفاده شده است که نتایج آن در شکل ۳ قابل مشاهده است. با توجه به شکل ۳ می توان دریافت که پیک پهن مشاهده شده در ناحیه ۳۴۱۵ الی ۳۴۵۰ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی O-H بوده و همچنین پیک مشاهده شده در ناحیه ۲۹۰۰ الی ۲۹۵۰ cm^{-1} بیانگر ارتعاشات کششی C-H می باشد که در هر دو نمونه وجود دارد



شکل ۴- طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه از نمونه های سلولز نانو کریستالی و سلولز نانو کریستالی مودار

چرخه های مختلف ارائه شده است. با توجه به شکل ۴ که نمودار ظرفیت جذب دی اکسید کربن توسط جاذب سلولز نانو کریستالی و سلولز نانو کریستالی مودار نسبت به زمان می باشد، در ابتدا با افزایش دما از ۲۵ به ۱۲۰ درجه سانتی گراد و در اتمسفر نیتروژن وزن نمونه سلولز نانو کریستالی مودار در حدود ۱۲ درصد و وزن نمونه سلولز نانو کریستالی در حدود ۱۰ درصد کاهش پیدا کرده است. این امر نشان می دهد که دفع رطوبت و گازهای اضافی جذب شده توسط نمونه ها با موفقیت انجام شده است.

نتایج ظرفیت جذب سلولز نانو کریستالی

مودار

تأثیر غلظت دی اکسید کربن

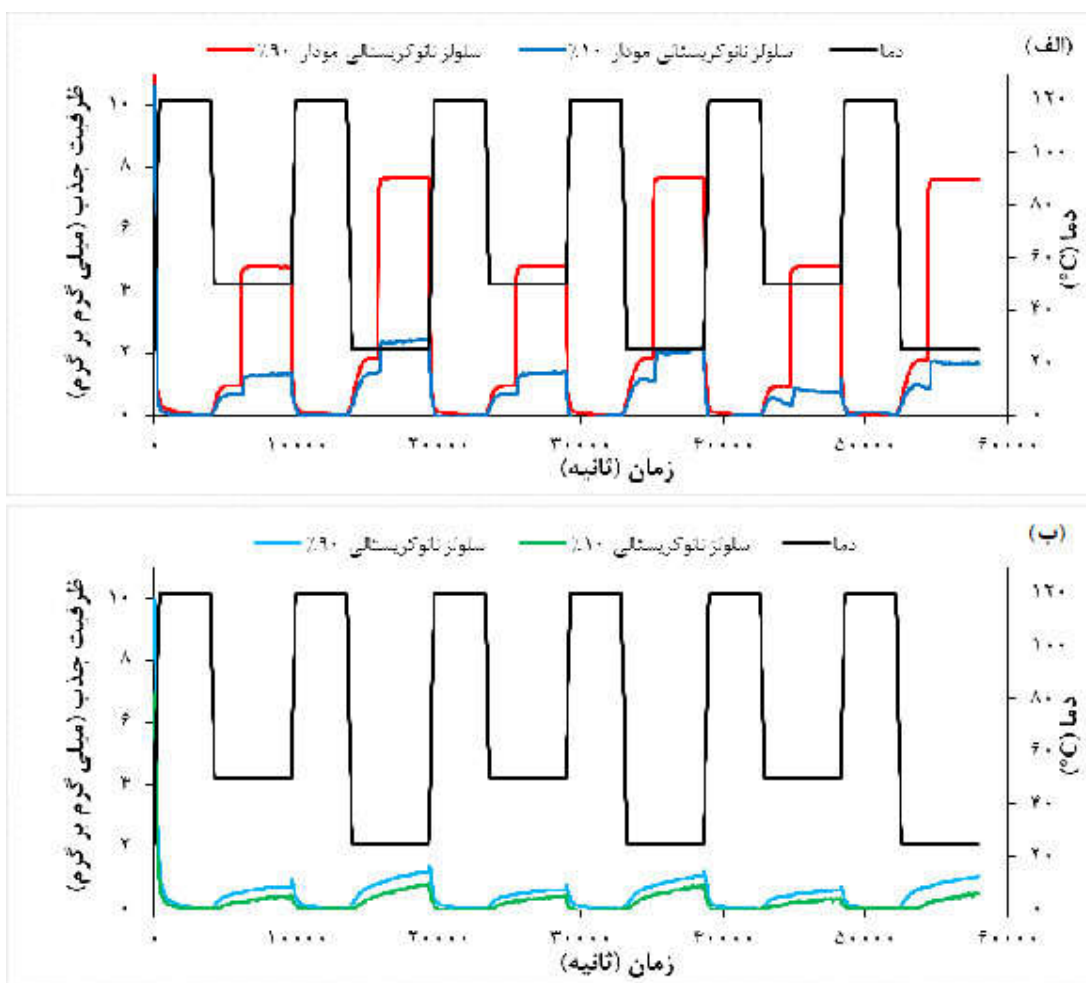
نتایج آنالیز TGA برای جاذب سلولز نانو کریستالی و سلولز نانو کریستالی مودار در هر دو دمای ۲۵ و ۵۰ درجه سانتی گراد و غلظت های ۱۰ و ۹۰ درصد دی اکسید کربن و همچنین دمای احیای ۱۲۰ درجه سانتی گراد در شکل ۴ و در جدول ۲ نتایج عددی میزان جذب برای سلولز نانو کریستالی مودار بر اساس شکل ۴ در تمام شرایط جذب و

کریستالی علاوه بر جذب سطحی به روی سطح جاذب، با توجه به وجود گروه‌های آلدهیدی فراوان، نیروهای واندروالسی بیشتری بین دوقطبی الکتریکی دی‌اکسید کربن و دوقطبی الکتریکی گروه آلدهیدی ایجاد می‌کند. در نتیجه این امر افزایش غلظت دی‌اکسید کربن، سبب افزایش بیشتر ظرفیت جذب سلولز نانو کریستالی مودار در مقایسه با سلولز نانو کریستالی می‌گردد.

تأثیر دما

با افزایش دما از ۲۵ به ۵۰ درجه سانتی‌گراد میزان جذب دی‌اکسید کربن توسط هردو جاذب کاهش می‌یابد. به‌طور مثال میزان جذب سلولز نانو کریستالی مودار در غلظت ۹۰ درصد دی‌اکسید کربن از ۷/۶۳ میلی‌گرم بر گرم به ۴/۷۸ میلی‌گرم بر گرم کاهش می‌یابد. به دلیل عدم واکنش شیمیایی مستقیم بین دی‌اکسید کربن و گروه‌های آلدهیدی، احتمال اینکه جذب از نوع فیزیکی بوده و نیروهای واندروالسی ایجاد شده بین دوقطبی الکتریکی دی‌اکسید کربن و دوقطبی الکتریکی گروه آلدهیدی در جذب فیزیکی نقش دارند، وجود دارد که کاهش ظرفیت جذب با افزایش دما نیز این احتمال را قوت می‌بخشد. جذب دی‌اکسید کربن به سطح جاذب، یک فرآیند گرماده است. بر اساس اصل لوشاتلیه، اگر دما افزایش یابد تعادل به سمت کاهش جذب حرکت می‌کند تا اثر افزایش دما را خنثی کند. به عبارت بهتر سیستم تمایل دارد انرژی اضافی را از طریق کاهش جذب آزاد کند. با افزایش دما انرژی جنبشی مولکول‌های دی‌اکسید کربن افزایش می‌یابد که در نتیجه آن مولکول‌های دی‌اکسید کربن با سرعت بیشتری به سطح جاذب برخورد کرده و همچنین با سرعت بیشتری از سطح جاذب جدا می‌شوند. این پدیده منجر به کاهش زمان ماند مولکول‌های دی‌اکسید کربن به روی سطح جاذب شده و در نتیجه ظرفیت جذب کاهش پیدا می‌کند؛ بنابراین با توجه به ماهیت فرآیند جذب دی‌اکسید کربن در دماهای پایین که فرآیند گرماده است، بهتر است فرآیند جذب در دماهای پایین صورت گیرد تا ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن توسط جاذب‌هایی با مکانسیم جذب سطحی کاهش چشمگیری پیدا نکند.

طبق نتایج به دست آمده و با توجه به شکل ۴ و جدول ۲، با افزایش غلظت دی‌اکسید کربن از ۱۰ درصد به ۹۰ درصد میزان جذب سلولز نانو کریستالی مودار افزایش چشمگیری از خود نشان داده و به‌طور میانگین در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد از ۲/۱۲ میلی‌گرم بر گرم به ۷/۶۳ میلی‌گرم بر گرم و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد از ۱/۱۷ میلی‌گرم بر گرم به ۴/۷۸ میلی‌گرم بر گرم رسیده است. به عبارت بهتر در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد تقریباً افزایش ۳/۶ برابری و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد افزایش ۴ برابری داشته است. در مقابل ظرفیت جذب سلولز نانو کریستالی با افزایش غلظت دی‌اکسید کربن از ۱۰ درصد به ۹۰ درصد در مقایسه با سلولز نانو کریستالی مودار افزایش چشمگیری نداشته و ظرفیت جذب آن به‌طور میانگین در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد از ۰/۶۹ میلی‌گرم بر گرم به ۱/۱۱ میلی‌گرم بر گرم و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد از ۰/۴۲ میلی‌گرم بر گرم رسیده است، یعنی میزان ظرفیت جذب برای سلولز نانو کریستالی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در حدود ۶۱ درصد و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد در حدود ۵۵ درصد افزایش از خود نشان داده است. طبق قانون هنری، در دمای ثابت مقدار گاز جذب شده توسط جاذب با فشار جزئی آن گاز در فاز گاز متناسب می‌باشد؛ بنابراین با افزایش غلظت دی‌اکسید کربن، فشار جزئی دی‌اکسید کربن افزایش می‌یابد و در نتیجه ظرفیت جذب افزایش پیدا می‌کند. همچنین با افزایش غلظت دی‌اکسید کربن، تعداد مولکول‌های دی‌اکسید کربن در واحد حجم بیشتر می‌شود. این افزایش تعداد مولکول‌ها سبب افزایش احتمال برخورد مولکول‌های دی‌اکسید کربن با سطح جاذب می‌گردد. در نتیجه افزایش تعداد برخوردها، میزان تماس بین جاذب و گاز دی‌اکسید کربن افزایش یافته و منجر به افزایش میزان جذب دی‌اکسید کربن توسط جاذب می‌گردد. از آنجایی که تنها تفاوت سلولز نانو کریستالی و سلولز نانو کریستالی مودار در گروه‌های آلدهیدی یا همان نواحی آمورف است، کاملاً واضح است که فراوانی گروه‌های آلدهیدی سبب برتری سلولز نانو کریستالی مودار نسبت به سلولز نانو کریستالی شده است؛ اما دلیل این برتری این است که سلولز نانو کریستالی مودار نسبت به سلولز نانو



شکل ۵- نتایج TGA جذب CO2 توسط الف) سلولز نانو کریستالی مودار ب) سلولز نانو کریستالی در دو دمای ۲۵ و ۵۰ درجه سانتی گراد و دمای احیای ۱۲۰ درجه سانتی گراد در دو غلظت ۹۰ و ۱۰ درصد دی اکسید کربن

جدول ۲- ظرفیت جذب سلولز نانو کریستالی مودار در دو دمای ۲۵ و ۵۰ درجه سانتی گراد در دو غلظت ۹۰ و ۱۰ درصد دی اکسید کربن

ظرفیت جذب (mg/gr sorbent)				دما (درجه سانتی گراد)	غلظت CO2	نام نمونه
میانگین	چرخه سوم	چرخه دوم	چرخه اول			
۷/۶۳	۷/۶۰	۷/۶۴	۷/۶۵	۲۵	۹۰	سلولز نانو کریستالی مودار
۱/۱۱	۱/۰۵	۱/۰۷	۱/۲۱	۲۵	۹۰	سلولز نانو کریستالی
۴/۷۸	۴/۷۸	۴/۸۱	۴/۷۵	۵۰	۹۰	سلولز نانو کریستالی مودار
۰/۶۵	۰/۶۰	۰/۶۳	۰/۷۳	۵۰	۹۰	سلولز نانو کریستالی
۲/۱۲	۱/۷۲	۲/۱۸	۲/۴۶	۲۵	۱۰	سلولز نانو کریستالی مودار
۰/۶۹	۰/۵۰	۰/۷۵	۰/۸۳	۲۵	۱۰	سلولز نانو کریستالی
۱/۱۶	۰/۷۵	۱/۴۰	۱/۳۵	۵۰	۱۰	سلولز نانو کریستالی مودار
۰/۴۲	۰/۳۶	۰/۴۵	۰/۴۶	۵۰	۱۰	سلولز نانو کریستالی

پایین برخوردار است. به‌عنوان مثال سلولز نانو کریستالی مودار سنتز شده در این پژوهش، در مقایسه با سایر مواد سلولزی مانند آتروژل سلولز نانو کریستالی / سیلیکا [32]، سلولز نانو کریستالی [33] و نانو الیاف سلولزی [34] در شرایط مشابه دارای ظرفیت جذب بسیار بهتری بوده است.

به‌طور خلاصه مقایسه‌ای بین نتایج ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن این پژوهش با سایر پژوهش‌های انجام شده که منبع سلولزی دارند، در جدول ۲ ارائه شده است. طبق نتایج ارائه شده در جدول ۲ می‌توان گفت سلولز نانو کریستالی در مقایسه با سایر منابع سلولزی از جایگاه خوب و بالاتری در دماهای

جدول ۳- مقایسه ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن توسط جاذب سلولز نانو کریستالی مودار در پژوهش حاضر با سایر منابع

نام جاذب	غلظت CO ₂ (%)	دمای جذب (درجه سانتی‌گراد)	میزان CO ₂ جذب شده (mg/gr sorbent)	منبع
سلولز نانو کریستالی مودار	۹۰	۲۵	۷/۶۳	پژوهش حاضر
سلولز نانو کریستالی	۹۰	۲۵	۱/۱۱	پژوهش حاضر
آتروژل سلولز نانو کریستالی / سیلیکا	۱۰۰	۲۵	۱/۲۰	[32]
سلولز نانو کریستالی	۹۹/۹	۲۵	۰/۴۴	[33]
نانو الیاف سلولزی	۱۰۰	۲۵	۱/۵۴	[34]
آتروژل سلولز نانو کریستالی / سیلیکا	۱۰۰	۵۰	۱/۱۰	[35]
آتروژل سلولز نانو کریستالی	۱۰۰	۲۵	۰/۸۸	[36]

نتیجه‌گیری

با توجه به اینکه جاذب نوین سلولز نانو کریستالی مودار در جذب دی‌اکسید کربن تاکنون استفاده نشده است، هدف اصلی از این پژوهش معرفی سلولز نانو کریستالی مودار و بررسی ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن توسط این جاذب می‌باشد. در پژوهش حاضر، سلولز نانو کریستالی از طریق هیدرولیز اسیدی آلفاسلولوز و سلولز نانو کریستالی مودار از طریق اکسیداسیون آلفاسلولوز تهیه شده و در جهت جذب دی‌اکسید کربن در دو دمای ۲۵ و 50 درجه سانتی‌گراد و در دو غلظت ۹۰ و ۱۰ درصد دی‌اکسید کربن استفاده شدند. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی هیدرولیز اسیدی آلفاسلولوز و همچنین اکسیداسیون آلفاسلولوز توسط سدیم پریدات تایید کرده و نتایج طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه ایجاد گروه‌های آلدهیدی که در اصطلاح موه‌های سلولز نانو کریستالی مودار هستند را نشان داد. نتایج بررسی ظرفیت جذب سلولز نانو کریستالی مودار در مقایسه با سلولز نانو کریستالی نشان داد که سلولز نانو کریستالی مودار به دلیل دارا بودن گروه‌های آلدهیدی و نواحی آمورف،

میزان جذب بیشتری نسبت به سلولز نانو کریستالی که فاقد موارد ذکر شده است، دارد. به‌عنوان مثال در دمای 25 درجه سانتی‌گراد و غلظت ۹۰ درصد دی‌اکسید کربن ظرفیت جذب سلولز نانو کریستالی مودار و سلولز نانو کریستالی به ترتیب برابر ۷/۶۳ میلی‌گرم بر گرم و ۱/۱۱ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد؛ یعنی ظرفیت جذب سلولز نانو کریستالی مودار در حدود ۷ برابر بیشتر از سلولز نانو کریستالی در شرایط مشابه است. به‌طور کلی با افزایش غلظت دی‌اکسید کربن و کاهش دما میزان ظرفیت جذب هر دو جاذب افزایش می‌یابد، زیرا افزایش غلظت دی‌اکسید کربن سبب افزایش میزان تماس بین مولکول‌های دی‌اکسید کربن و سطح جاذب شده و همچنین با توجه به احتمال اینکه جذب از نوع فیزیکی است، کاهش دما سبب افزایش ظرفیت جذب می‌گردد. به‌طوری‌که حداکثر ظرفیت جذب در دمای 25 درجه سانتی‌گراد و در غلظت ۹۰ درصد دی‌اکسید کربن مربوط به سلولز نانو کریستالی مودار بوده و برابر ۷/۶۳ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد. با توجه به نتایج به دست آمده، سلولز نانو کریستالی مودار به دلیل وجود گروه‌های آلدهیدی ظرفیت جذب به مراتب

سپاسگزاری

در پایان نویسندگان این مقاله از انستیتو ملی کربن در کشور اسپانیا و آزمایشگاه مرکزی دانشگاه تبریز به جهت فراهم آوردن تجهیزات و امکانات آزمایشگاهی و از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به خاطر حمایت مالی برای انجام این پروژه نهایت تشکر و قدردانی را به عمل می‌آورند.

بیشتری از سلولز نانو کریستالی که فاقد این گروه-های آلدهیدی می‌باشد، دارد. به همین دلیل می‌توان نظریه مطرح شده در مورد تأثیر گروه‌های آلدهیدی بر ظرفیت جذب سلولز نانو کریستالی مودار را با در نظر گرفتن نتایج ظرفیت جذب، تأیید کرد و این جاذب نوین را به‌عنوان یک جاذب جدید و دارای پتانسیل بالا در زمینه جذب دی‌اکسید کربن معرفی کرد.

منابع

- [11] Bains, P., Psarras, P. and Wilcox, J., 2017. CO₂ capture from the industry sector. *Progress in Energy and Combustion Science*, 63, pp.146-172.
- [12] Kajama, M.N., Nwogu, N.C. and Gobina, E., 2014. Experimental study of carbon dioxide separation with nanoporous ceramic membranes. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 186, pp.625-633.
- [13] Lai, J.Y., Ngu, L.H. and Hashim, S.S., 2021. A review of CO₂ adsorbents performance for different carbon capture technology processes conditions. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 11(5), pp.1076-1117.
- [14] Huber, T., Müssig, J., Curnow, O., Pang, S., Bickerton, S. and Staiger, M.P., 2012. A critical review of all-cellulose composites. *Journal of Materials Science*, 47, pp.1171-1186.
- [15] Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J. and Youngblood, J., 2011. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7), pp.3941-3994.
- [16] Demirbas, A., 2008. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *Journal of hazardous materials*, 157(2-3), pp.220-229.
- [17] van de Ven, T. G. M. and Sheikhi, A., 2016. Hairy cellulose nanocrystalloids: a novel class of nanocellulose. *Nanoscale*, 8(33), pp. 15101-15114.
- [18] Iwamoto, S., Nakagaito, A. N. and Yano, H., 2007. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Applied Physics A*, 89(2), pp. 461-466.
- [19] 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.
- [20] Wang, S. and Cheng, Q., 2009. A novel process to isolate fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication, Part 1: Process
- [1] Spliethoff, H. and Spliethoff, H., 2010. *Solid fuels* (pp. 15-56). Springer Berlin Heidelberg.
- [2] Chmielniak, T., 2004. *Energy Technologies. Scientific Papers. Electrical Engineering/Opole University of Technology*, 295(53), pp. 105-111
- [3] Sarkar, S., 2009. *Fuels and combustion. Universities Press.*
- [4] Madejski, P., Chmiel, K., Subramanian, N. and Kuś, T., 2022. Methods and techniques for CO₂ capture: Review of potential solutions and applications in modern energy technologies. *Energies*, 15(3), p.887.
- [5] Chaudhary, A. and Bhaskarwar, A.N., 2015. A novel ionic liquid for carbon capture. *Athens J Sci*, 2(3), pp.187-202.
- [6] Ho, N.A.D. and Leo, C.P., 2021. A review on the emerging applications of cellulose, cellulose derivatives and nanocellulose in carbon capture. *Environmental Research*, 197, p.111100.
- [7] Zhang, X., Zhang, X., Dong, H., Zhao, Z., Zhang, S. and Huang, Y., 2012. Carbon capture with ionic liquids: overview and progress. *Energy and Environmental Science*, 5(5), pp.6668-6681.
- [8] Sepahvand, S., Jonoobi, M. and Ashori, A., 2019. Effect of phthalimide-modified cellulose nanofibers on carbon dioxide adsorption. *Wood and paper science research*, 10(3), pp.397-406. (In Persian).
- [9] Albayati, N., Waisi, B., Al-Furajji, M., Kadhom, M. and Alalwan, H., 2021. Effect of COVID-19 on air quality and pollution in different countries. *Journal of transport and health*, 21, p.101061.
- [10] Azzouz, A., Platon, N., Nousir, S., Ghomari, K., Nistor, D., Shiao, T.C. and Roy, R., 2013. OH-enriched organo-montmorillonites for potential applications in carbon dioxide separation and concentration. *Separation and purification technology*, 108, pp.181-188.

- [29] Liu, S., Zhang, Y., Jiang, H., Wang, X., Zhang, T. and Yao, Y., 2018. High CO₂ adsorption by amino-modified bio-spherical cellulose nanofibres aerogels. *Environmental chemistry letters*, 16, pp.605-614.
- [30] Yang, H., 2016. Multifunctional hairy nanocrystalline cellulose. McGill University (Canada).
- [31] Koshani, R., Eiyegbenin, J.E., Wang, Y. and van de Ven, T.G., 2022. Synthesis and characterization of hairy aminated nanocrystalline cellulose. *Journal of Colloid and Interface Science*, 607, pp.134-144.
- [32] Zhou, G., Wang, K., Liu, R., Tian, Y., Kong, B. and Qi, G., 2021. Synthesis and CO₂ adsorption performance of TEPA-loaded cellulose whisker/silica composite aerogel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 631, p.127675.
- [33] Mohd, N.H., Kargazadeh, H., Miyamoto, M., Uemiya, S., Sharer, N., Baharum, A., Peng, T.L., Ahmad, I., Yarmo, M.A. and Othaman, R., 2021. Aminosilanes grafted nanocrystalline cellulose from oil palm empty fruit bunch aerogel for carbon dioxide capture. *Journal of Materials Research and Technology*, 13, pp.2287-2296.
- [34] Wu, Y., Zhang, Y., Chen, N., Dai, S., Jiang, H. and Wang, S., 2018. Effects of amine loading on the properties of cellulose nanofibrils aerogel and its CO₂ capturing performance. *Carbohydrate polymers*, 194, pp.252-259.
- [35] Doan, Q.K.T. and Chiang, K.Y., 2023. Facile synthesis of polyethyleneimine-modified cellulose nanocrystal/silica hybrid aerogel for CO₂ adsorption. *Environmental Science and Pollution Research*, pp.1-18.
- [36] Zhang, T., Zhang, W., Zhang, Y., Shen, M. and Zhang, J., 2020. Gas phase synthesis of aminated nanocellulose aerogel for carbon dioxide adsorption. *Cellulose*, 27, pp.2953-2958.
- optimization. *Journal of Applied Polymer Science*, 113(2), pp. 1270-1275.
- [21] Abdul Khalil, H. P. S., 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.
- [22] Muthami, J., Wamea, P., Pitcher, M., Sakib, M.N., Liu, Z., Arora, S., Kennedy, D., Chang, Y.J. and Sheikhi, A., 2021. Hairy cellulose nanocrystals: from synthesis to advanced applications in the water-energy-health-food nexus.
- [23] Young, S.A., Muthami, J., Pitcher, M., Antovski, P., Wamea, P., Murphy, R.D., Haghniaz, R., Schmidt, A., Clark, S., Khademhosseini, A. and Sheikhi, A., 2022. Engineering hairy cellulose nanocrystals for chemotherapy drug capture. *Materials Today Chemistry*, 23, p.100711.
- [24] Koshani, R., Zhang, J., van de Ven, T.G., Lu, X. and Wang, Y., 2021. Modified hairy nanocrystalline cellulose as photobactericidal nanofillers for food packaging application. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 9(31), pp.10513-10523.
- [25] Amin Ojagh, S.M., Amini, M., Cranmer-Smith, S., Vahabzadeh, F., Arjmand, M., Tam, K.C., Rojas, O.J., Kamkar, M. and van de Ven, T.G., 2023. Crystalline and hairy nanocelluloses for 3D printed hydrogels and strongly structured cryogels. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 11(14), pp.5674-5684.
- [26] Yu, C., Jhong, M., Lin, F., Chen, M. and Wang, G., 2022. Aldehyde content of dialdehyde cellulose determined via nitrate analysis. *BioResources*, 17(2), pp. 2457.
- [27] Kim, U.-J., Kuga, S., Wada, M., Okano, T. and Kondo, T., 2000. Periodate Oxidation of Crystalline Cellulose. *Biomacromolecules*, 1(3), pp. 488-492
- [28] Wang, C. and Okubayashi, S., 2019. Polyethyleneimine-crosslinked cellulose aerogel for combustion CO₂ capture. *Carbohydrate polymers*, 225, p.115248.