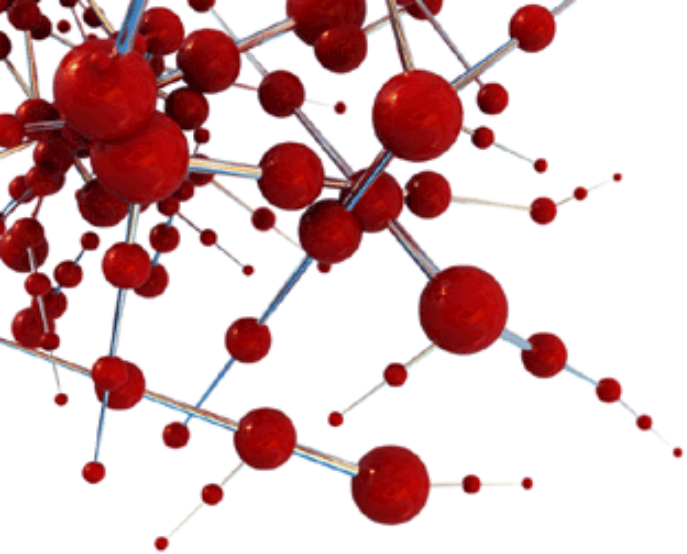
کارگاه آموزشی

نانوفناوری مواد لیگنوسلولزی

فرهید بهروز

گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ

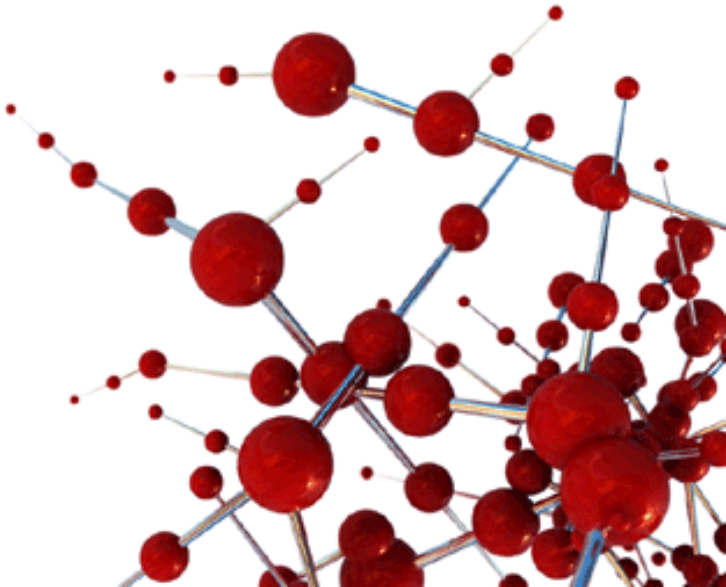
fbphysic@gmail.com

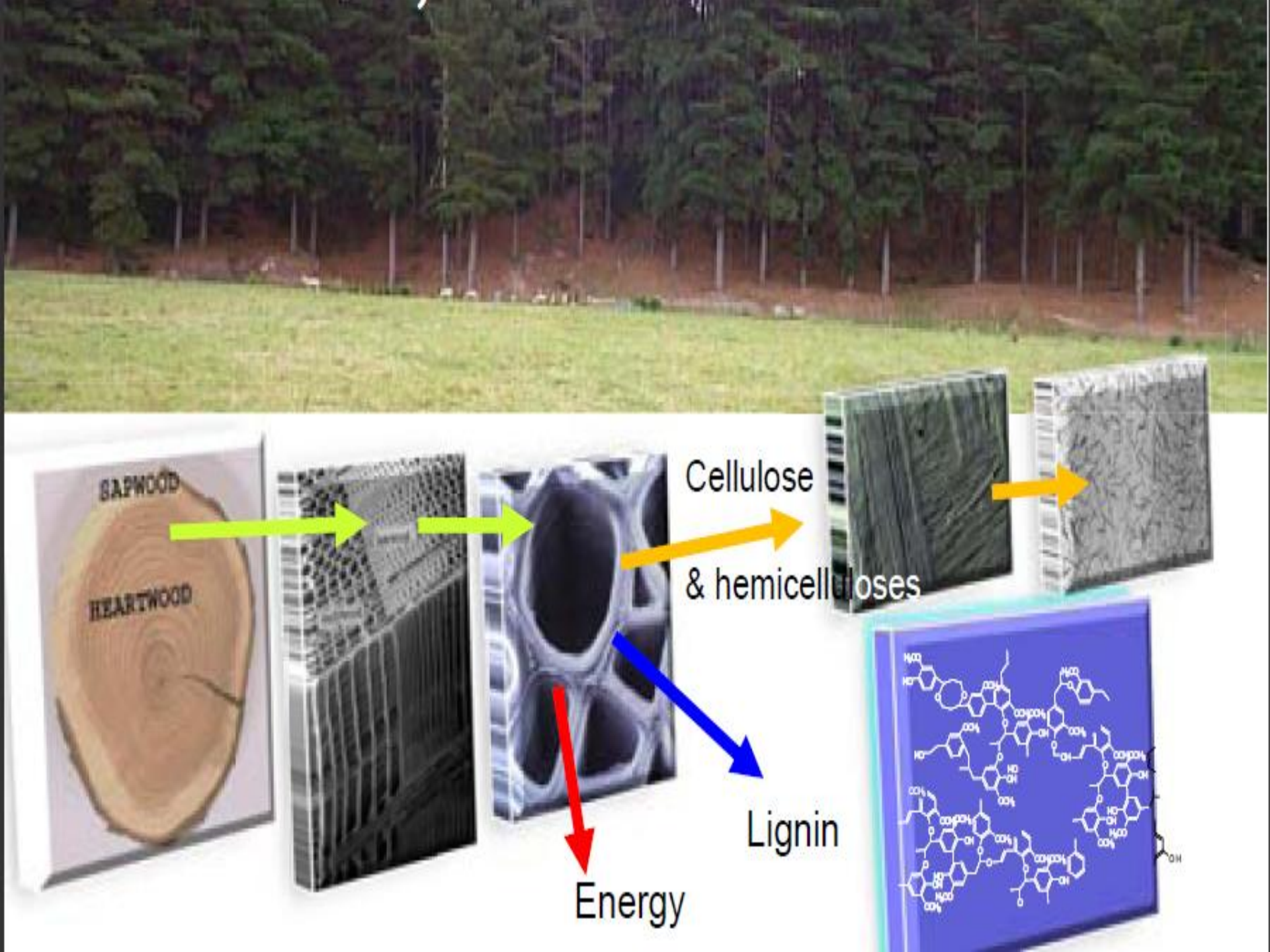


فناوری نانو

و

مواد لیگنوسلولزی




SAPWOOD
HEARTWOOD
Cellulose
& hemicelluloses
Lignin
Energy

جایگزینی پلیمرهای بر پایه نفت با جایگزین های سبز

دفن و یا سوزاندن بخش عمده ای از پلاستیکها
دور ریزی سالانه بیش از ۱۰ میلیون تن پلاستیک در آمریکا و اروپا
تولید گازهای خطرناک و آلودگی شدید محیط زیست بواسطه سوزندان آنها

- توجه به مسائل زیست محیطی
- محدودیت در منابع فسیلی

تحقیق در مورد مواد پلیمری جدید و فرآیندهای تولیدی پایدار از منابع تجدید شونده

موضوع مهم تحقیقاتی ← جایگزینی پلاستیک های بر پایه نفت با پلاستیک های زیست تخریب پذیر (Green generation)

موانع

- هزینه های تولید بالا
- عدم شناخت و قبول کلی مصرف کننده ها
- عدم وجود استانداردهای مناسب جهت بررسی و تایید این پلیمرهای زیست تخریبی پذیر

زیست توده جنگلی ذخیره (منبع) مهمی از مواد غنی از کربن است که پتانسیل استفاده به عنوان ماده اولیه برای طیف گسترده ای از محصولات صنعتی و روزمره از کاغذ تا الوار و مواد شیمیایی تا سوخت و مواد پیشرفته از قبیل پلیمرهای زیست تخریب پذیر را دارد.

زیست توده لیگنوسلولزی ← فراوانترین منبع ماده آلی تجدید شونده در روی زمین

Table 3.5 Ranges of variation of the chemical composition of different lignocellulosic feedstock [50].

Feedstock	Cellulose (%)	Hemicellulose (polyoses)		Lignin (%)
		Hexoses (%)	Pentoses (%)	
Softwood	40–48	12–15	7–10	26–31
Hardwood	30–43	2–5	17–25	20–25
Cereal straw	38–40	2–5	17–21	6–21
Maize straw	35–41	2	15–28	10–17
Rape straw	38–41	–	17–22	19–22
Recovered paper	50–70	–	6–15	15–25

تمرکز مصارف صنعتی و کاربردهای مواد لیگنوسلولزی در قرن نوزده و اوایل قرن بیستم

- تولید خمیروکاغذ از چوب
- مشتقات سلولزی، ویسکوز و دیگر الیاف سنتزی بر پایه سلولز
-تولید قند از چوب و مایع سازی چوب
-تولید وانیلین از لیگنین
- نیتراسیون سلولز (مواد منفجره)
-تولید فورفورال و نایلون

اصول:

۱- ماده اولیه لیگنوسلولزی ماده خامی است که در هر واحد باید به طور کامل تبدیل شود

۲- همه ترکیبات مواد لیگنوسلولزی (سلولز، همی سلولز و لیگنین) دارای ارزش ویژه ای هستند و بنابراین باید در یک فرایند مجتمع و همه جانبه تیمار شوند

مشکل: تخریب یا تغییر ساختمانی در حین تبدیل مواد لیگنوسلولزی به ترکیبات تشکیل دهنده آن

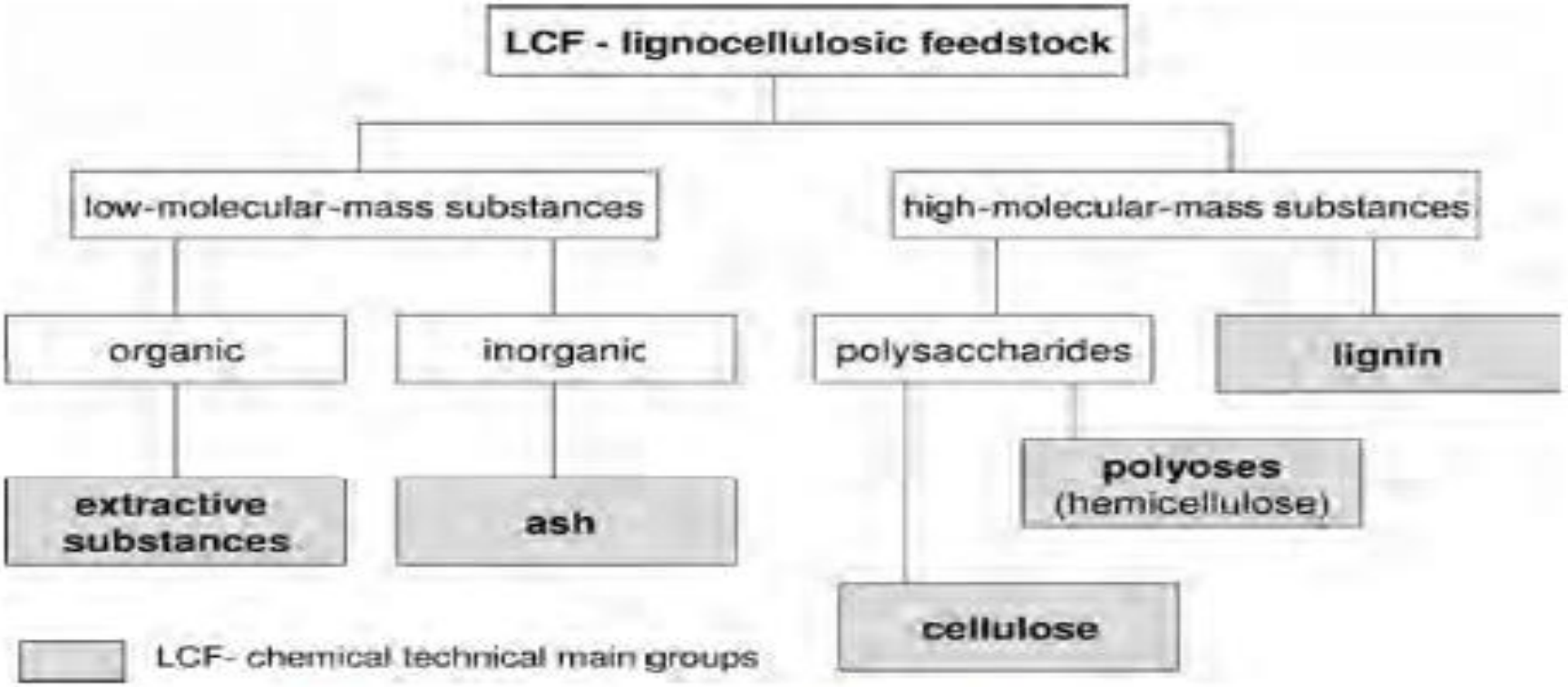
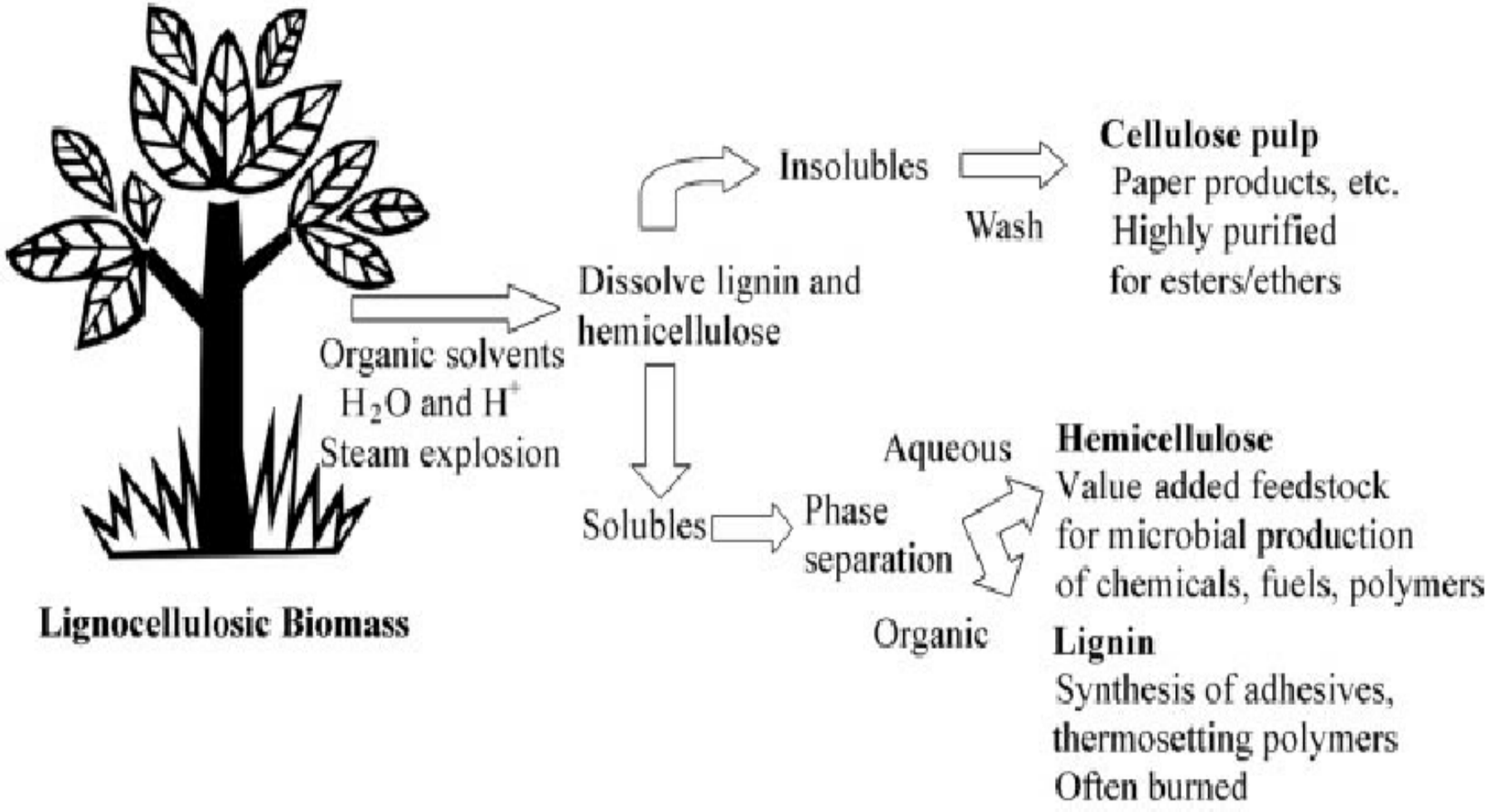


Fig. 3.4 Chemical–technical major groups of lignocellulosic feedstock [48].

ماده لیگنوسلولزی یک زیست توده است که اساساً شامل ترکیب پیچیده ای از دو ساختار کربوهیدرات (سلولز و همی سلولز) و لیگنین فنلی است.
بسته به فرآیندهای جداسازی ماده لیگنوسلولزی به زیر مجموعه هایی چون سلولز، همی سلولز (پلی اوزها)، لیگنین، مواد استخراجی و مواد معدنی تقسیم میگردد



9.1 Flow chart depicting the NREL-patented 'Clean Fractionation Process', by which lignocellulosic biomass is separated into its three major components. These fractions can then be processed through environmentally benign methods to purified feedstocks, which can be used to produce a variety of industrial products (Kulesa, 1999).

ماده لیگنوسلولزي شامل 60 تا 85 درصد کربوهیدرات اساسا پلي ساکاریدهای خطي و شاخه دار

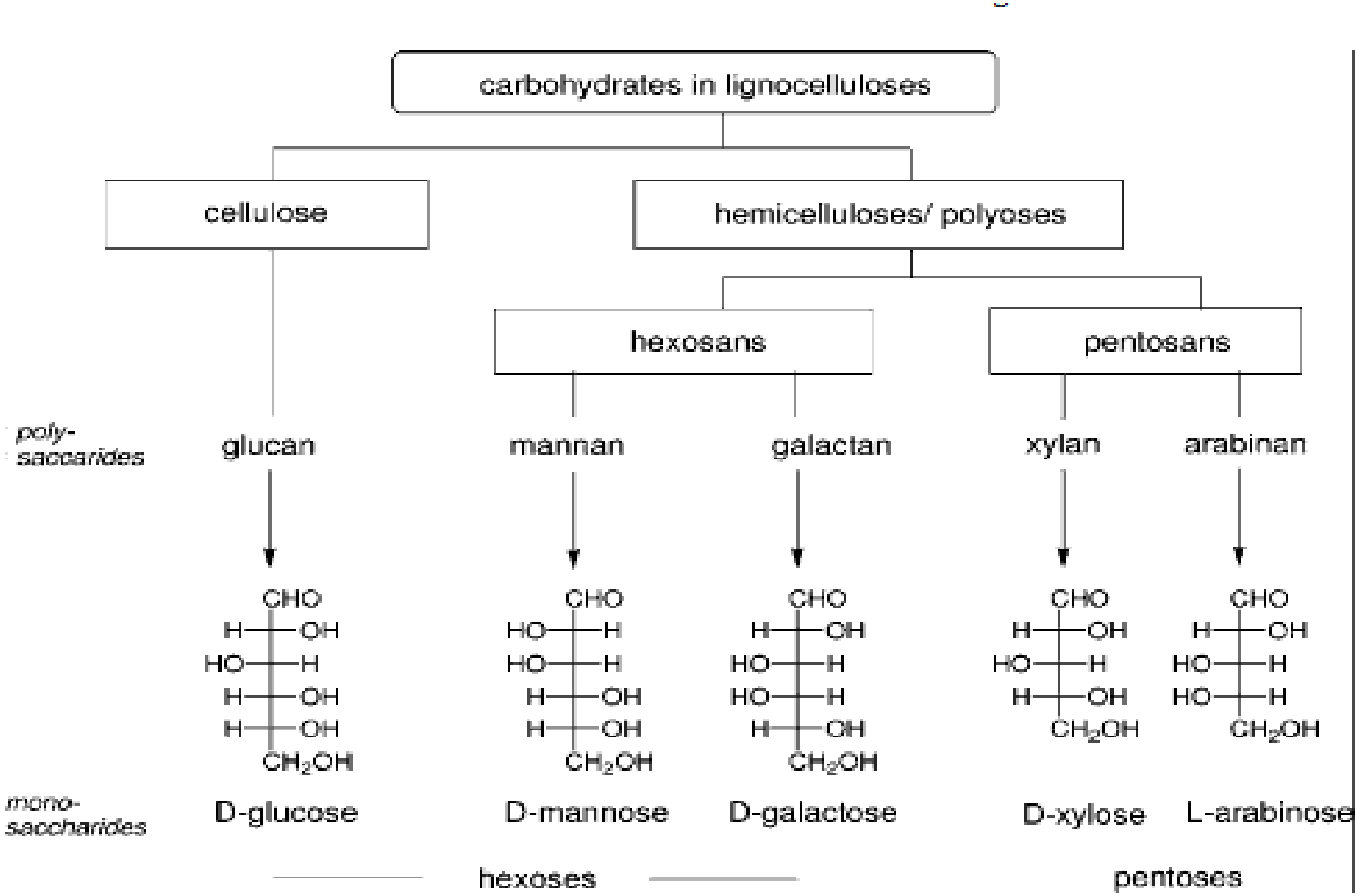


Fig. 3.9 Carbohydrates in lignocelluloses.

سلولز بخش اصلی دیواره سلولی و به همراه همی سلولز به عنوان ماده اسکلتی پلی ساکاریدی غیر شاخه دار، غیر قابل حل در آب شامل از چند صد تا چند هزار ملکول بتا-گلوکز با ترکیب ($C_5H_{10}O_5$)

سلوبیوز ($C_{12}H_{22}O_{11}$) شامل دو ملکول گلوکز است که واحد تکرار در زنجیره سلولزی محسوب می شود

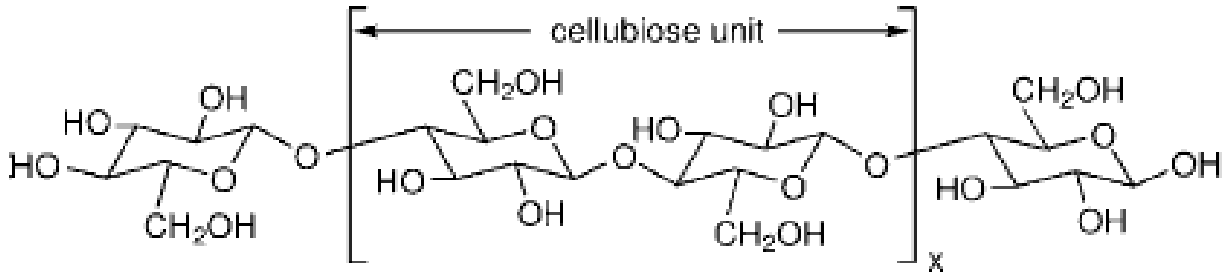
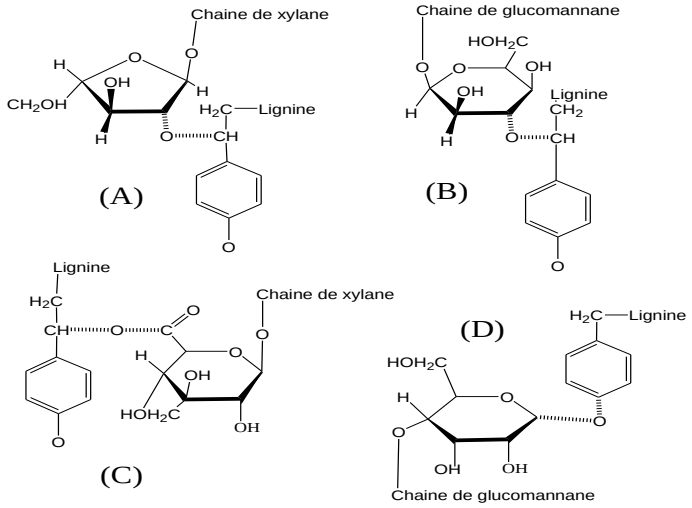


Fig. 3.5 Section of the chemical structure of cellulose.

سلولز فراوانترین بیوپلیمر ساخته شده توسط طبیعت است با حدود 10^{11} تن تولید در سال به طور متوسط یک درخت در هر روز ١٤گرم سلولز تولید می کند.

همی سلولز ها (به یونانی همی یعنی نیم) یا پسود و سلولزها در ادبیات آلمانی پلی اوزها هم نامیده می شوند. نام همی سلولز به کلیه پلی ساکاریدهای بر پایه هگزوزان های پلی مری تولید شده از انواع مونومرهایی مانند گلوکز، مانوز و گالاکتوز و/یا پلی مرهای پنتوزان بر پایه مونومرهایی همانند آرابینوز یا زایلوز اطلاق می شود

همی سلولزها به همراه سلولز و پکتین به کربوهیدراتهای ساختاری معروف هستند.



لیگنین به شبکه پلی مری آمورف، ترموپلاستیک و سه بعدی اطلاق می شود که بر پایه واحدهای فنیل پروپان (مونومرهای آروماتیکی) و در دیواره سلولی گیاهان وجود دارند. تقریبا ۲۰ تا ۳۰ درصد مواد جامد گیاهان لیگنینی شده را لیگنین تشکیل می دهد. ساختار شیمیایی لیگنین شامل واحدهای فنیل پروپان آروماتیکی هستند که شامل پاراکوماریل الکل، پارا کونیفریل الکل و پارا سیناپیل الکل است.

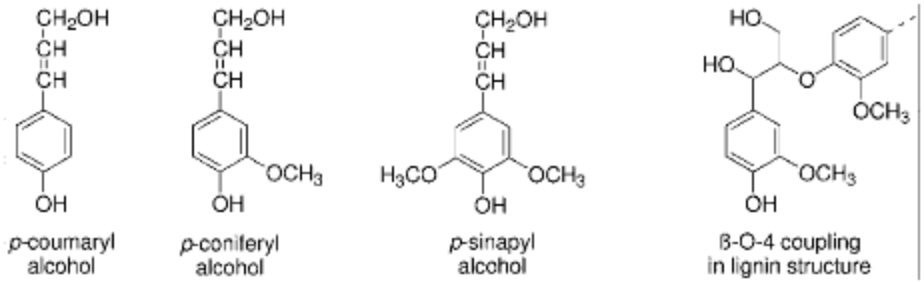


Fig. 3.7 Lignin structural units and an example of coupling.

ساختار لیگنین در پهن برگان و سوزنی از نظر واحدهای الکلی متفاوت است. واحدهای فنلی (الکلی) از طریق اتصالات اتری و کربن-کربن به یکدیگر متصل هستند.

میزان سلولز، همی سلولز و لیگنین از یک گیاه به گیاه دیگر و همچنین بین گونه ها متفاوت است

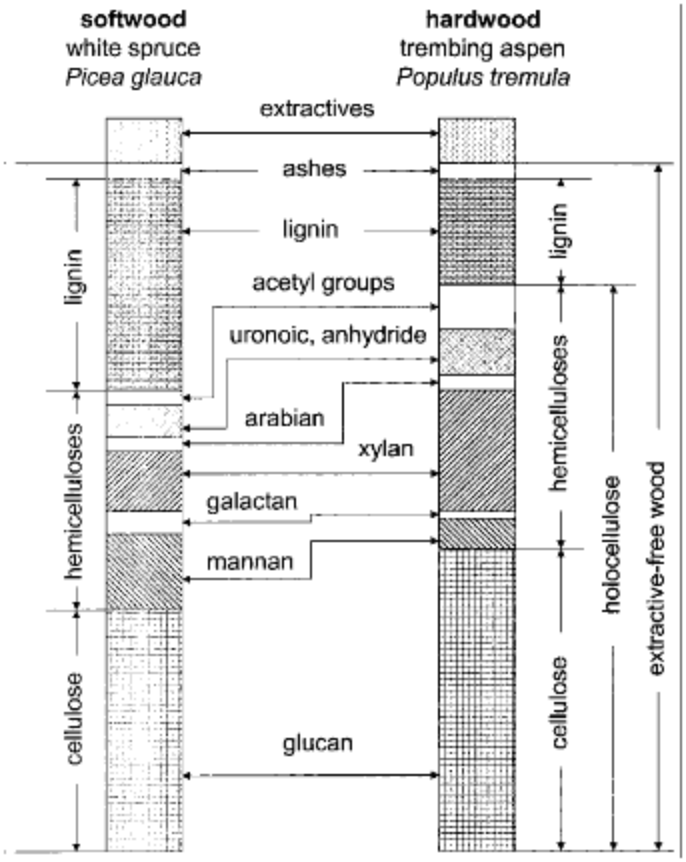
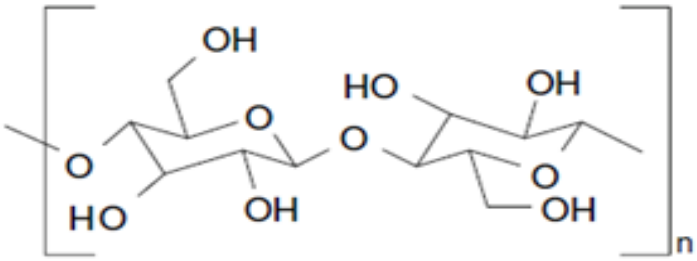


Fig. 3.8 Comparison of the compositions of hardwood and softwood [56].

- میزان لیگنین سوزنی برگان بیشتر از پهن برگان
- میزان همی سلولز پهن برگان و سوزنی برگان تقریبا مشابه است
- میزان سلولز پهن برگان بیشتر از سوزنی برگان است

سلولز

فراوانترین پلیمر طبیعی روی کره زمین دارای موارد استفاده و کاربردهای فراوان در گذشته، حال و آینده



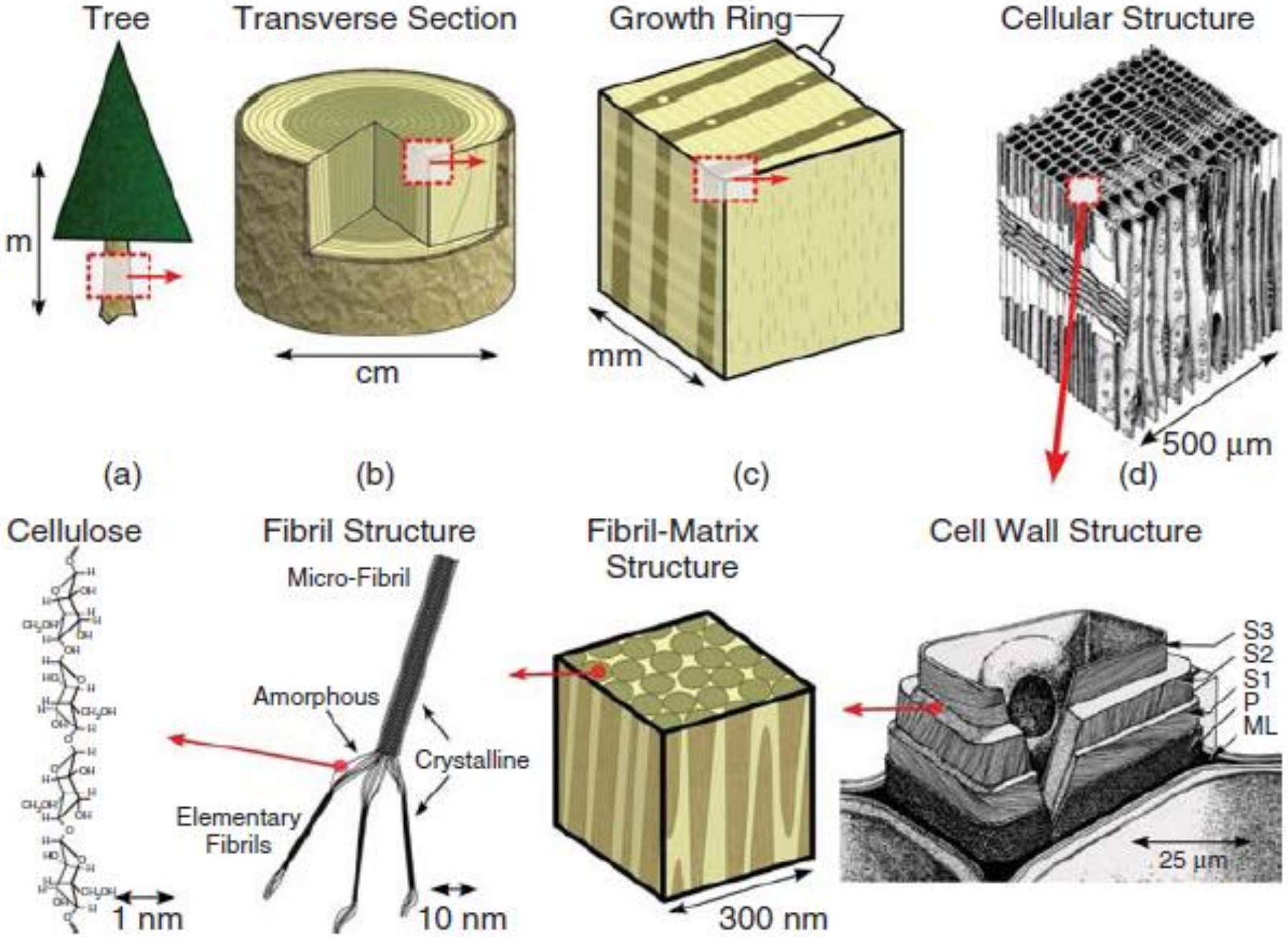
منابع سلولز در طبیعت

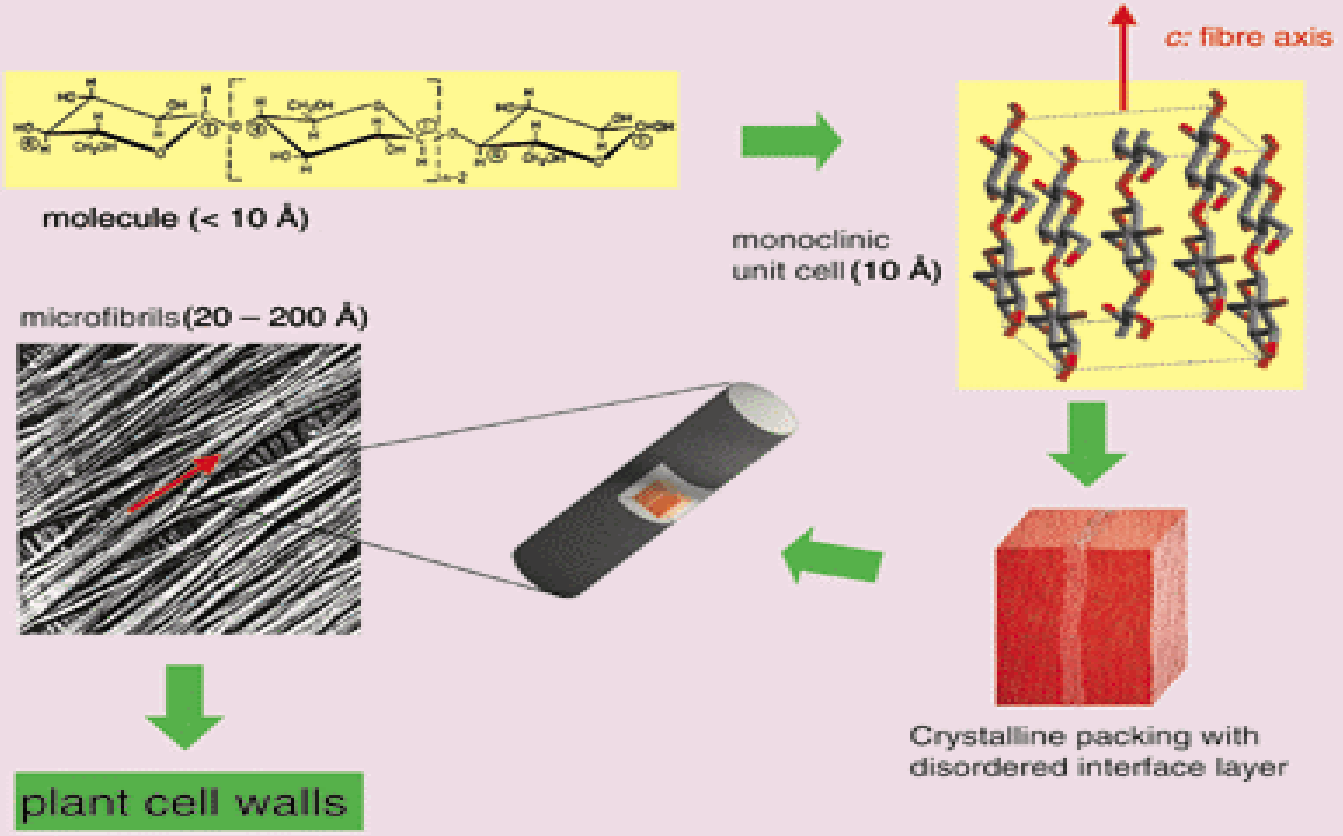
گیاهی

- چوب: دارای بیشترین استفاده از این منبع سلولزی به شکل چوب (کلمه **Material** در واقع در لاتین به معنی تنه درخت (**Trunk of tree**) مشتق شده است
- دیگر گیاهان سلولزی: **Hemp**، **Flax**، **Jute**، **Ramie**، **Cotton** و ...

غیر گیاهی

- سلولز تولید شده توسط باکتری (*Acetobacter xylinum*)
- سلولز تولید شده توسط **Tunicate** (*Micrcosmus fulcatus*)

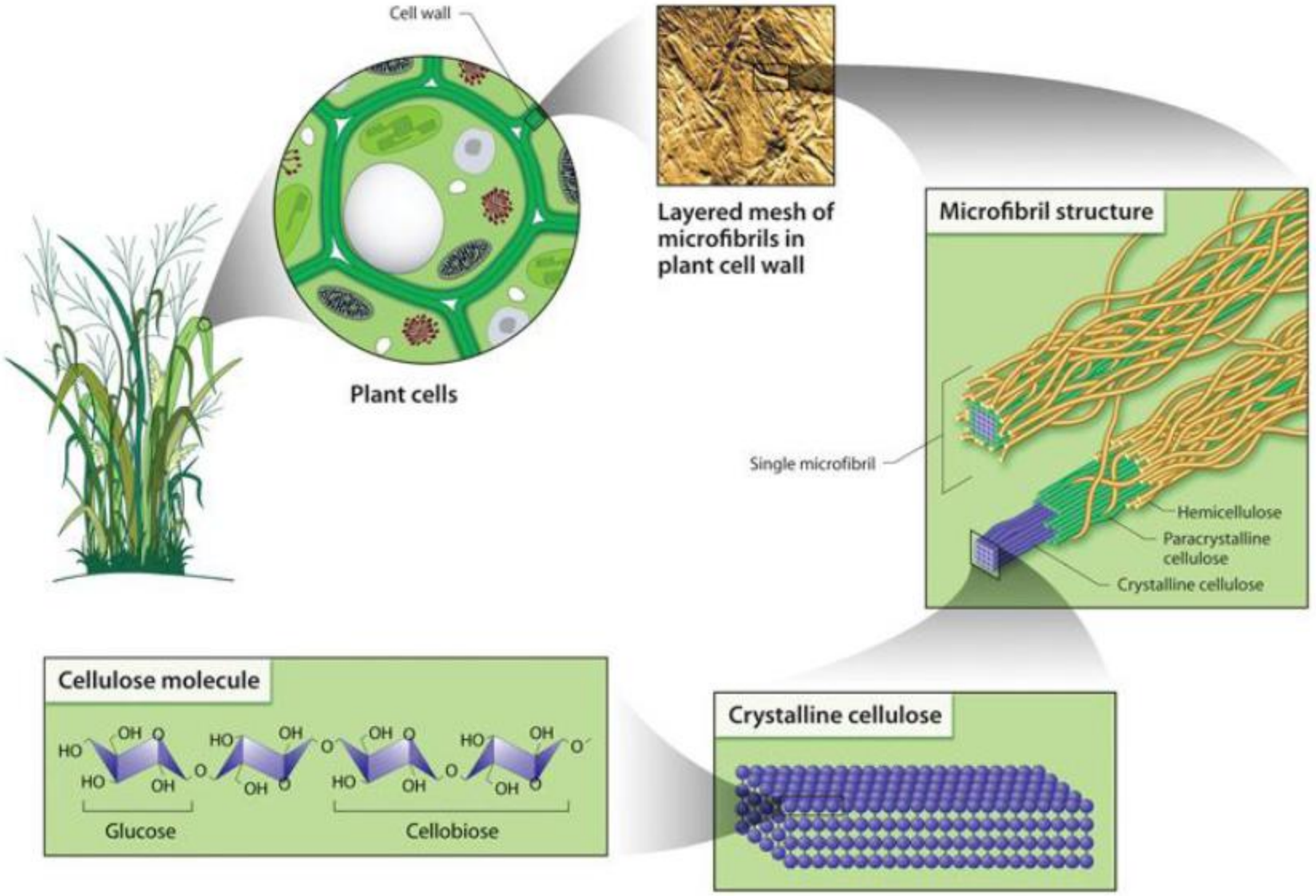

Tree
m
(a)
Transverse Section
cm
(b)
Growth Ring
mm
(c)
Cellular Structure
500 µm
(d)
Cellulose
1 nm
(h)
Fibril Structure
Micro-Fibril
Amorphous
Crystalline
Elementary Fibrils
10 nm
(g)
Fibril-Matrix Structure
300 nm
(f)
Cell Wall Structure
S3
S2
S1
P
ML
25 µm
(e)



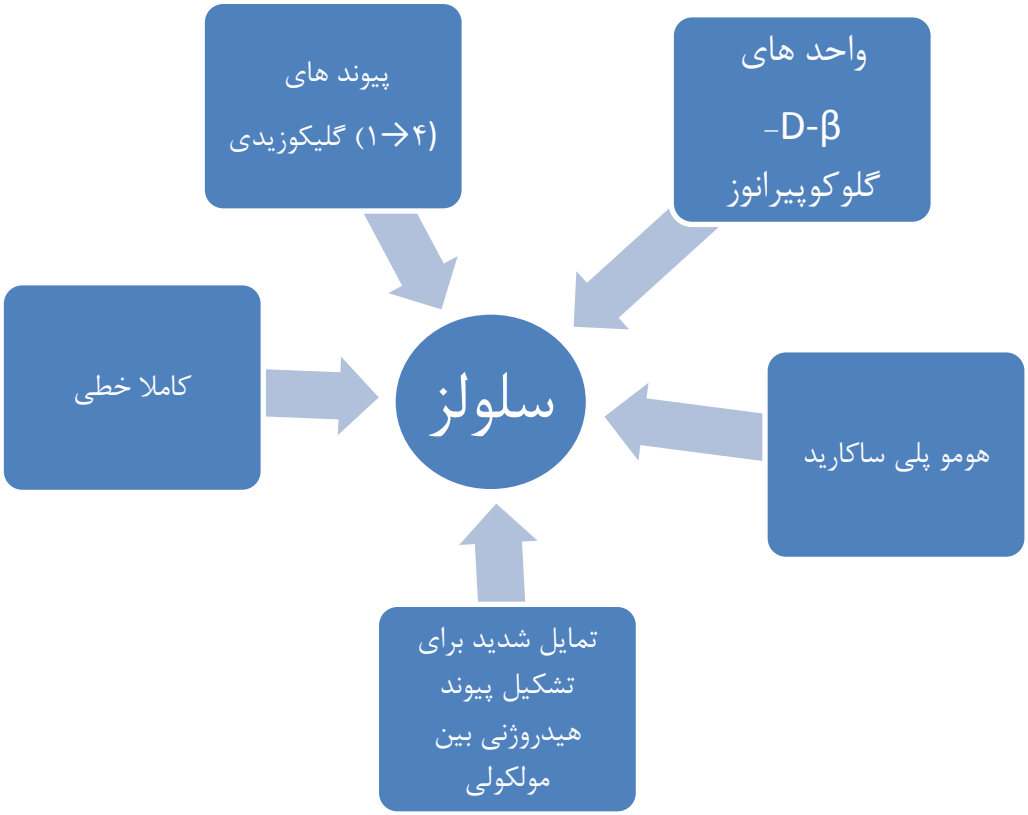
سطوح ساختاری سلولز

- سطح ملکولی: زنجیره های خطی متشکل از واحدهای گلوکزی(کریستال)
- سطح فوق ملکولی (میکروفیبریل)
- سطح مرفولوژیکی (الیاف)

Cellulosic chains → **Microfibrils** → **Fibers**


Cell wall
Plant cells
Layered mesh of microfibrils in plant cell wall
Microfibril structure
Single microfibril
Hemicellulose
Paracrystalline cellulose
Crystalline cellulose
Cellulose molecule
HO
OH
O
Glucose
Cellobiose
Crystalline cellulose

سلولز یکی از موادی است که به دلیل داشتن ویژگی هایی چون، ساختار میکروفیبریلی در ابعاد نانو، مصرف انرژی پایین در فرآیند تولید، فراوانی در طبیعت، قیمت پایین و قابلیت تجدید شوندگی گزینه مناسبی برای تهیه مواد نانو میباشد (Wegner و همکاران، ۲۰۰۶).

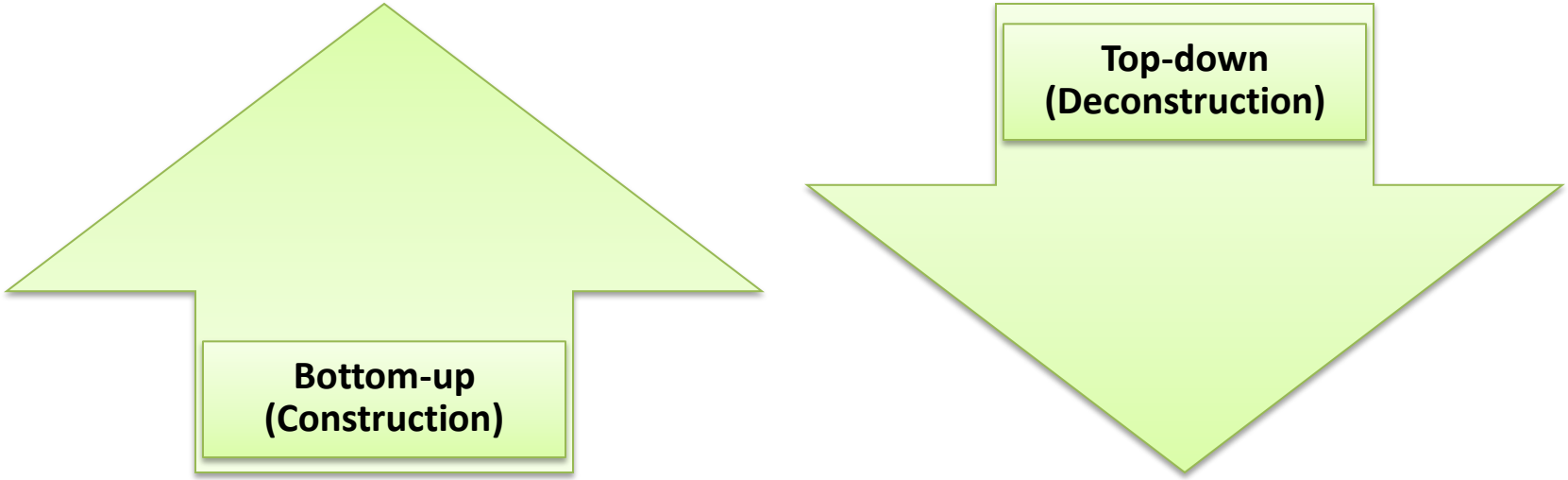


افزایش کارآیی مواد لیگنوسلولزی

با استفاده از فن آوری نانومی توان مواد را به اجزا کوچک تا حد یک میلیاردم متر تقسیم کرد. با تولید ساختارهایی در مقیاس نانومتر امکان بهره مندی از ویژگی های خاص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی ذرات وجود دارد. بنابراین استفاده از این فن آوری به محصولات و تکنولوژی های جدید با کارایی بالا منتهی می شود

شکست ساختار الیاف لیگنوسلولزی تا حد عناصر سازمانی ملکولی و اولیه

ایجاد ترکیبات ساختاری سازمان دهی شده با ویژگی های منحصر بفرد

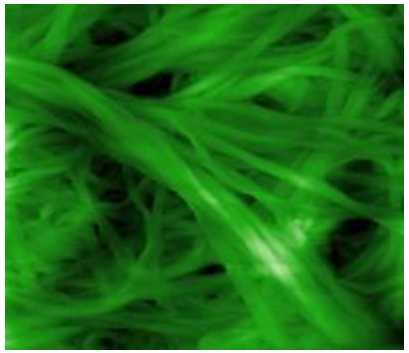


ایجاد نانو ذرات

منابع سلولزی

منابع گیاهی

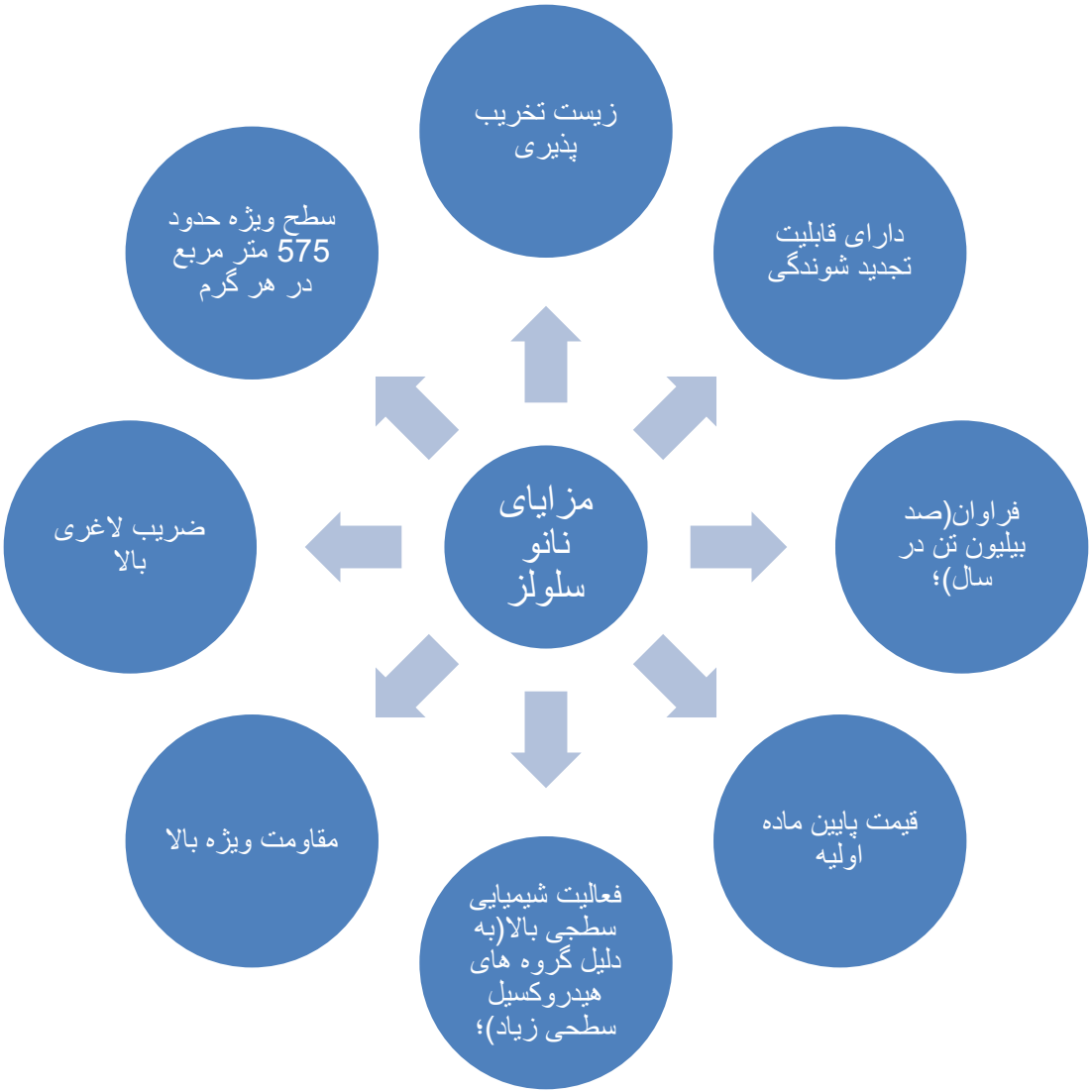
- چوب : چوب خام، خمیر رنگ بری شده، سلولز بازیابی شده
- محصولات جانبی کشاورزی: ساقه گندم، کلم،کنف، پنبه، سیب زمینی،کتان، چغندر قند، سیزال



منابع غیر گیاهی

- سلولز حیوانی: موجود زنده دریایی (Tunicate)
- سلولز میکروبی: گونه استو باکتر درحضور ماده مغذی سلولز تولید می کند

مزایای نانو سلولز



معایب نانو سلولز