



Woodiconf-14

مروری بر تعامل نانوسلولز با آب و کاربردهای آن در کامپوزیتها و تصفیه آب

هاشم رهامین^{۱*}، هادی کنعانی سولا^۲

۱- دانش آموخته دکتری تخصصی فرآورده های چندسازه چوب، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران و عضو

مدرسین غیرهیات علمی دانشکده فنی انقلاب اسلامی، دانشگاه فنی و حرفه ای، تهران

۲- دانش آموخته کارشناسی ارشد فرآورده های چندسازه چوب، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

رایانامه: Hashem_rahamin@ut.ac.ir

چکیده:

در این مطالعه مروری که دربرگیرنده نتایج جدیدترین تحقیقات انجام شده در حوزه نانوسلولز و تعامل و برهمکنش آن با آب است، عملکرد نانوسلولز در کامپوزیت های سلولزی، تصفیه آب های آلوده و حتی شیرین کردن آب شور و همچنین آب های آلوده به روغن و نفت و ... مورد ارزیابی قرار گرفته است. قسمت عمده گردآوری و تدوین این مطالعه به اهتمام اتاله و همکارانش^۱ (۲۰۲۳) صورت پذیرفته است و به دلیل جنبه نوآوری در خصوص قابلیت های نانوسلولز، با اعمال مقداری تغییرات (حذف و خلاصه سازی برخی از بخش ها و همچنین افزودن برخی از مطالب)، به فارسی ترجمه و نگارش شده است که در ادامه به آن می پردازیم:

سلولز تعامل خوبی با آب دارد، اما در آن نامحلول است. بسیاری از پلی ساکاریدها مانند سلولز دارای شبکه های پیوند هیدروژنی قابل توجهی هستند که به زنجیره های مولکولی می پیوندند و در عین حال نسبت به حلال های آبی مقاوم می باشند. در این مقاله به بررسی برهمکنش سلولز با آب، با تاکید بر تشکیل کامپوزیت های الیاف طبیعی و مصنوعی پرداخته شده است. این بررسی با پوشش مطالعاتی در مورد برهمکنش های آب با چوب، بیوستنر سلولز دیواره سلولی، پراکندگی آن در سوسپانسیون های آبی و در نهایت تصفیه آب و مواد کامپوزیت فیبرپایه، برهمکنش های آب و سلولز و نحوه استفاده از آن در ساخت کامپوزیت های مصنوعی و طبیعی انجام شده است. و همچنین این موضوع که سلولز یک ماده آمفی فیل است، مورد نقد و بررسی قرار گرفته است. بر این اساس، پیشرفت در استفاده از کاربردهای مختلف و اشکال اصلاح شده نانوسلولز برای تثبیت امولسیون های روغن- آب مورد بررسی قرار گرفته است. نقش آب در تشکیل آبی کریستال های مایع نماتیک کایرال و پس از آن هنگام خشک شدن به لایه های کامپوزیتی بسیار مهم است. در این مطالعه همچنین به استفاده از سلولز به صورت یک عامل موثر برای فیلتراسیون آب به عنوان یکی از واکنش هایی که می توان به طور موثر برای رونق زندگی انسان استفاده کرد، پرداخته شده است.



کلمات کلیدی: نانوسلولز، کامپوزیت های سلولزی، برهمکنش با آب، تصفیه آب

۱- مقدمه و پیشینه

پلی ساکاریدها طیف وسیعی از پلیمرهای قند پایه را تشکیل می دهند و موادی هستند که پایه و اساس ساختار گیاهان، میسلوم و برخی از حیوانات می باشند. سلولز یکی از پلی ساکاریدهایی است که دامنه وسیعی از زندگی روی زمین را پوشش داده و فراوان ترین ماده روی زمین است [۱]. سلولز یک هوموپلی ساکارید بدون انشعاب می باشد که شامل زنجیره های بلند- β -D-گلوکوپیرانوز است که با پیوندهای گلیکوزیدی $\beta(1 \rightarrow 4)$ به هم متصل شده اند [۱] (شکل ۱). زنجیره های سلولز دارای انتهای غیر احیاء کننده و کاهنده هستند. همانطور که برخی از محققین گزارش کرده اند، گلوکز واحد تکرار شونده یا مونومر برای استفاده از اصطلاح سنتز پلیمر است، نه سلولبیوز [۲]. با اینکه مونومر و سلولبیوز در آب محلول هستند، سلولز به طور قابل ملاحظه ای نسبت به تعدادی از حلال ها از جمله آب مقاوم است [۳]. نامحلول بودن سلولز اغلب به پیوند هیدروژنی گسترده موجود در نواحی کریستالی این ماده نسبت داده می شود [۴]، اما نه بطور منحصر به فرد، چراکه نواحی به اصطلاح "آمورف" نیز ممکن است حاوی پیوند هیدروژنی باشند (اما احتمالاً نه به اندازه نواحی کریستالین) و سلولز آمورف نیز در آب نامحلول است. این موضوع سبب پیچیدگی بیشتر موضوع حالیت و برهمکنشی که دلیل مقاومت مواد در برابر حلال های آبی (نه فقط تنها آب) هستند، می شود. اخیراً نقش و اهمیت پیوند هیدروژنی در مقاومت سلولز به حلال ها مورد نقد و بررسی قرار گرفته است و مشخص شده است که اهمیت سایر برهمکنش های غیر پیوندی هم اگر به همان اندازه مهم نباشد، کمتر هم نیست [۵]. در واقع، اخیراً در مورد اهمیت واکنش های آگریزی در سلولز بسیار صحبت شده است و این مولکول را با توجه به فرضیه لیندمن که بیان می کند دلیل عمده مقاوم بودن سلولز نسبت به اکثر حلال ها، از جمله خود آب، خاصیت "آمفی فیل"^۱ بودن آن می دانند [۶]. هرچند نظریات متناقض زیادی در این خصوص بیان شده اند که سلولز اصلاح شده، مانند متیل سلولز، تا دمای ۵۵ درجه سانتیگراد در آب محلول هستند، اما در اصل انتظار می رود که برهمکنش های آن بصورت آگریزی قوی باشد [۷]. این حالیت احتمالاً به دلیل قطع شدن پیوند هیدروژن به دلیل جایگزینی گروه های هیدروکسیل رخ می دهد، اما باز هم توضیح کاملی در خصوص تناقض مذکور ارائه نمی دهد. اخیراً "نقاط مطلوبی"^۲ در اصلاح سلولز شناسایی شده است که امکان پردازش مشتقات آب به الیاف و سایر ساختارها را به نحوی که بتوان از آن به عنوان وسیله ای جهت دور شدن از ذوب سنتی پلیمرها استفاده کرد، فراهم می کند [۸] و هرچند تاکنون فقط برای ابریشم استفاده شده است اما برای سایر پلیمرهای زیستی نیز قابل استفاده است [۹]. علیرغم تمام پیشرفت های اخیر، هنوز چیزهای زیادی در مورد چگونگی عملکرد دوخصلتی مولکول سلولز (آب گریز/آب دوست) از نظر ترکیب آن وجود دارد و باید بدانیم که چگونه می توان از آن برای تولید مواد جدید بهره برداری کرد. از بین رفتن کامل پیوند هیدروژنی ممکن است برخلاف چیزی که در ساختار به نظر می رسد، باشد، این برهمکنش های غیر پیوندی منجر به ترکیب های مطلوب زنجیره ها برای تسهیل سایر برهمکنش ها، مانند آگریز شدن می شوند. تحقیقات زیادی در مورد خودآرایی کوپلیمرهای بلوک آمفی فیلک مصنوعی و استفاده از آنها برای برخی از کاربردها از جمله سنتز داروها و تحویل ژن^۳ [۱۰] ماتریس های پلیمری منظم^۴ [۱۱] و همچنین برای طیف وسیعی از محصولات از جمله اصلاح کننده های رئولوژیکی، تثبیت کننده های لاتکس، و غیره [۱۲] انجام شده است. مطالعات مشابهی در مورد ترکیب پلی ساکاریدها در مواردی که گلیکوپلیمر نامیده

^۱ آمفی فیل را می توان به معنای "دو خصلتی" تعبیر کرد و در اصل یکی از ویژگی های ترکیبات اورگانیک است که دارای یک سر آبدوست و یک سر آگریز می باشند (مترجم).

^۲ sweet spots

^۳ gene delivery

^۴ ordered polymer matrices



می‌شود و در آن پلیمرهای مصنوعی با قندهای آویز^۱ تزئین شده‌اند و یا پلی‌ساکاریدها با پلیمرهای مصنوعی اصلاح می‌شوند، انجام شده است [۱۳]. با این حال، ضروری است که برخی از این ترکیبات منظم باهم ادغام شوند و شناخت عمیق‌تری از تأثیر متقابل اصلاح زنجیره‌های جانبی بر قابلیت انحلال و شاید تغییر آن به حالت نامحلول بدست آید. تعریف ترکیبات تشکیل‌دهنده گلیکوپلیمر نیز تا حدودی گیج‌کننده است [۱۳] و شاید باید به یک پلیمر مصنوعی که فقط حاوی آویزهای کربوهیدرات یا قند باشد اشاره کرد [۱۴]. احتمالاً مهم‌ترین مورد مربوط به این بررسی، مربوط به مواردی است که گلیکوپلیمرهای آمفی‌فیلیک ($AGPs^2$) نامیده می‌شوند، که در آن پلی‌ساکاریدهای آبدوست یا قندها توسط گروه‌های آبگریز اصلاح می‌شوند [۱۳]. ممکن است چنین "گلیکوپلیمرهایی" در طول سنتز در دیواره سلولی تشکیل شوند، اما دست یافتن به این موضوع مستلزم کارهای بیشتری در آینده می‌باشد.

با توجه به تعداد زیاد گروه‌های هیدروکسیلی در طول زنجیره‌های مولکولی، سلولز به خوبی با آب برهمکنش کرده و مواد سلولزی واکنشیده شده و در آب پراکنده می‌شوند. این برهمکنش به عنوان یک مرحله فراوری و فعال‌سازی جهت حل کردن سلولز در سایر حلال‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد و این روش، محیطی را برای پراکندگی الیاف جهت تولید کاغذ فراهم می‌کند. با این حال نتایج نشان داده است که آب به عنوان یک ضد حلال عمل می‌کند و در غیاب آب، انحلال بسیار بهتری برای سلولزهای سخت حل‌شونده (سلولز بسیار کریستالی که به سختی حل می‌شود) به دست می‌آید [۱۵]. بنابراین، آب می‌تواند توانایی حلال‌هایی که روی سلولز تأثیر می‌گذارند را مختل کرده و به عنوان یک عامل بازدارنده برای انحلال سلولز یا به عنوان یک عامل انعقاد (عامل جفت‌کننده)، به عنوان مثال در ریسندگی مایع یونی^۳ الیاف سلولزی مورد استفاده قرار گیرد [۱۶].

تصور می‌شود که واکنشیده شدن سلولز در آب به دلیل وجود مولکول‌های آب «بهم‌فشرده‌گی مولکولی» در مناطق بی‌نظم ساختار نیمه‌کریستالی سلولز صورت می‌گیرد. آشنایی با فرایند برهمکنش سلولز با آب در پی مشاهداتی در این زمینه در موادی مانند چوب شروع شد [۱۷، ۱۸، ۱۹، ۲۰، ۲۱]. این مشاهدات اولیه نشان داد که یک پسماند رطوبتی (هیستریزیس) بین آب جذب‌شده و دفع‌شده در ساختار چوب وجود دارد و بعدها براین اساس مشخص شد که چوب ماهیت و رفتاری همانند یک ژل واکنشیده شده در برابر رطوبت دارد [۲۱]. اتفاقاً خود ژل‌ها جزو موادی هستند که اخیراً به‌ویژه در مورد پلی‌ساکاریدهایی مانند سلولز بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. استفاده از نانوسلولزها برای تولید ژل‌ها نیز اخیراً مورد توجه و بررسی زیادی قرار گرفته است [۲۲]. با این حال، مقایسه مستقیم چوب و ژل نمی‌تواند جنبه خوبی داشته باشد چراکه بین مدول و استحکام این دو ماده تفاوت‌هایی وجود دارد.

الیاف طبیعی سلولز پایه به عنوان منابع متعدد زیست توده^۴ در کره زمین بسته به منبع گیاهی، دارای انواع مختلفی هستند و در این میان می‌توان به کتان، کنف، جوت (کنف هندی)، رامی، سیسال، کاپوک، پنبه، بامبو، و میسکانتوس اشاره کرد. از نظر جغرافیایی، الیاف گیاهی خاص، می‌توانند نقش بسزایی را در اقتصاد برخی از کشورها داشته باشند. به عنوان مثال، جوت در هند و بنگلادش بخش بزرگی از تولید جهانی را تشکیل می‌دهد و در گذشته به اقتصاد آنها کمک زیادی کرده است [۲۳]. علاوه بر این، الیاف گیاهی در مصارف سنتی زیست توده از جمله ساخت طناب، بادبان و کاغذ نقش مهمی ایفا کرده‌اند. در دهه‌های ۱۹۳۰ و ۱۹۴۰، هم در ایالات متحده و هم در اروپا، کاهش منابع مواد سنتی، پیشگامانی مانند هنری فورد، جورج واشنگتن کارور [۲۴] و نورمن دی بروین [۲۵] را به استفاده از ترکیب الیاف طبیعی در کاربردهایی نظیر خودرو سازی و صنایع هوافضا سوق داد. مشخص است که الیاف طبیعی مستعد جذب آب و در پی آن رفتار هیستریزیس جذب/دفع هستند [۲۶] که می‌تواند استفاده از آنها را در کاربردهای خاص محدود کند. از اینرو تلاش‌های زیادی برای استفاده از مواد سلولزی بادرجه کریستالی بالاتر انجام شده است، چراکه "کاهش نواحی آمورف" این ماده ممکن است منجر به حساسیت کمتر این ماده به اثرات رطوبت شود.

¹ pendant sugars

² amphiphilic glycopolymers

³ ionic liquid spinning

⁴ biomass



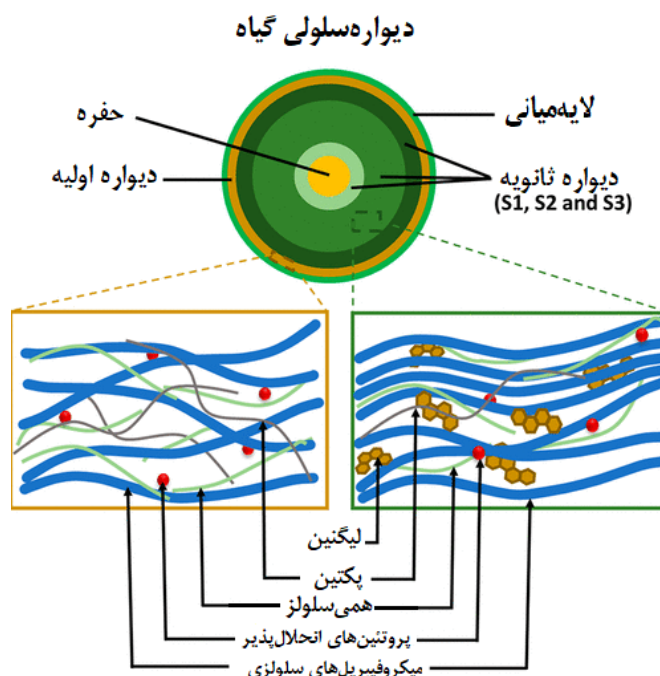
برای پرداختن به این مسائل، از جمله، نانومواد سلولزی، به ویژه نانوالیاف سلولزی و نانوکریستال های سلولز، در دهه گذشته به طور گسترده ای مورد تحقیق و گزارش واقع شده اند [۲۷، ۲۸، ۲۹، ۳۰، ۳۱]. بطور کلی نانوسلولز در دو شکل نانوالیاف و نانوکریستال قابل تهیه است که تفاوت عمده آنها در روش استخراج و شکل ظاهریشان است [۳۲]. نانوالیاف سلولزی معمولاً از طریق تجزیه مکانیکی و/یا شیمیایی/آنزیمی ماده گیاهی با استفاده از فرآیندهایی مانند همگن سازی، آسیاب کردن و میکروسیال سازی (ریزیال سازی) تولید می شوند [۳۱، ۳۲]. سلولز باکتریایی (BC) نیز یک نانوالیاف سلولزی با ویژگی های مشابه با سایر نانوالیاف های سلولزی است که با استفاده از باکتری ها ساخته می شود [۳۳]. تمام این فرم های نانومواد سلولزی در ساخت کامپوزیت های سلولزی مورد استفاده قرار گرفته اند و به دلیل مدول بالای ذاتی سلولز کریستالی (۱۳۰ تا ۱۵۰ گیگا پاسکال) [۳۴] سبب تقویت ماتریس های پلیمری می شوند [۳۵]. علاوه بر این، با توجه به تعاملات قابل تغییر بین نانومواد سلولزی با آب (جذب و دفع)، می توان به برخی خواص همانند سفتی در هنگام خشک کردن و خاصیت انعطاف پذیری به هنگام رطوبت دهی به آن، دست یافت [۳۶، ۳۷]. در واقع، طبیعت یک سیستم ترکیبی پیچیده متشکل از استحکام و انعطاف پذیری بالا در چوب و گیاهان ساخته است که با افزودن آب می توان این خواص را تغییر داد. علاوه بر این، سنتز واقعی دیواره سلولی گیاهی نیز مستلزم حضور آب است. این مطالعه با بررسی فرآیند بیوسنتز سلولز و برهمکنش های آن با سایر اجزای سازنده دیواره سلولی گیاه، پرداختن به اهمیت نقش آب و سپس بررسی استخراج نانومواد و برهمکنش آن ها با آب در ساختار چندسازه ها و کامپوزیت ها انجام شده است.

۲- بیوسنتز سلولز و برهمکنش آن با ترکیبات دیواره سلولی

۱-۲- تشکیل سلولز در دیواره سلولی

رشد گیاهان از طریق بزرگ شدن و تمایز سلول های محصور در دیواره های "پلی ساکارید پایه"، اتفاق می افتد [۳۸، ۴۰، ۳۹]. دیواره های سلولی گیاهان به دیواره سلولی اولیه و دیواره سلولی ثانویه تقسیم می شوند. ترکیبات دیواره سلولی اولیه که شامل سلولز، همی سلولز و پکتین است به شیوه ای منسجم و در کنار هم، امکان رشد گیاهان در عین حفظ یکپارچگی ساختار آنها را فراهم می کنند [۳۸، ۳۹، ۴۰، ۴۱، ۴۳]. دیواره سلولی ثانویه پس از توقف رشد سلولی، رسوب می کند و حاوی بخش بیشتری سلولز در کنار همی سلولز، و لیگنین است و مقدار کمتری نیز پکتین دارد [۳۹، ۴۵، ۴۴]. دیواره سلولی گیاهی و اجزای اصلی دیواره اولیه و دیواره ثانویه در شکل ۲ نشان داده شده اند.

¹ bacterial cellulose



شکل ۲- نمای شماتیک از دیواره سلولی گیاهی، اجزای مختلفی که سلول های دیواره های اولیه و ثانویه را تشکیل می دهند [۳۹، ۴۵، ۴۴].

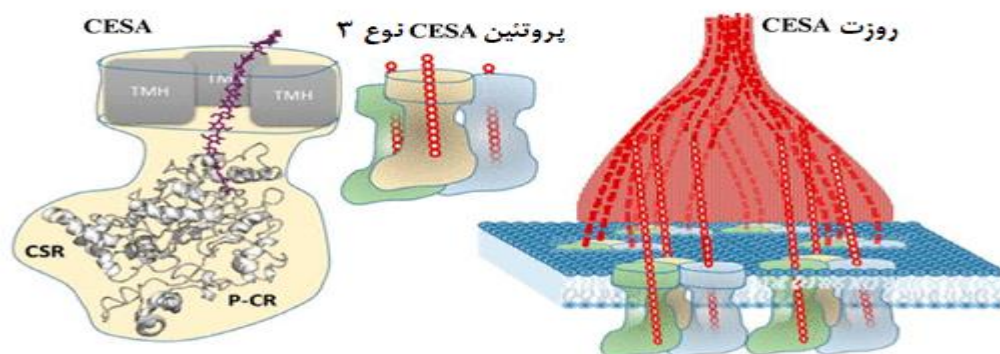
بیوسنتز سلولز در دیواره سلولی گیاهان، یک توالی بسیار پیچیده و هماهنگ از فرآیندهای طبیعی است. با این حال، پیشرفت های حاصل شده در تعیین توالی ژن، راه را برای شناخت بهتر سنتز سلولز در دیواره های سلولی هموار کرده است [۴۴، ۴۶]. بیوسنتز سلولز در غشای پلاسمایی سلول های گیاهی توسط یک مجموعه آنزیمی متحرک بزرگ به نام "کمپلکس سلولز سنتاز یا روزت"^۱ انجام می شود [۳۸، ۳۹]. زیرواحدهای کاتالیزوری کمپلکس سلولز سنتاز با عنوان پروتئین های *CESA* شناخته می شوند. درحالی که سه پروتئین مختلف *CESA* برای ساخت یک کمپلکس سنتاز سلولز کاربردی مورد نیاز است، گیاه مدل *Arabidopsis thaliana* دارای ۱۰ پروتئین *CESA* مختلف است. *CESA* ۱، ۳ و ۶ در بیوسنتز سلولز در سلول های دیواره اولیه نقش دارند، در حالی که *CESA* ۷ و ۸ مسئول سنتز سلولز در سلول های دیواره ثانویه هستند. هر پروتئین *CESA* از یوریدین دی فسفات-گلوز به عنوان زیرلایه برای کاتالیز افزودن β -D-گلوکوپیرانوز به زنجیره سلولزی در حال رشد از طریق پیوند گلیکوزیدی (۱→۴) استفاده می کند [۴۱، ۴۶، ۴۷]. در حالی که مطالعات اولیه نشان داده اند که میکروفیبریل سلولز از ۳۶ زنجیره تشکیل شده است [۳۸]، کارهای جدیدتر با استفاده از اشعه ایکس با زاویه گسترده پراکندگی و *NMR* حالت جامد [۴۸، ۴۹] همگی ۱۸ الی ۲۴ میکروفیبریل سلولز زنجیره گلوکان را نشان می دهند [۴۲، ۴۸، ۵۰]، یک مدل زنجیره ۱۸ گلوکانی [۵۱]، در مورد ساختار و سازمان پروتئین *CESA* چندین مطالعه از جمله یک مطالعه که اخیراً و با استفاده از میکروسکوپ کرایوالکترونی به بررسی *CESA* نوع ۸ گونه صنوبر، در بخشی از آنزیم های سلولز سنتاز در دیواره ثانویه پرداخته است، پشتیبانی و حمایت کرده اند [۵۲]. ساختار نشان داد که پروتئین *CESA* نوع ۸ یک هوموتریمر تشکیل می دهد که با روزتی که ۱۸ میکروفیبریل زنجیره ای را سنتز می کند و از ۶ تریمر تشکیل شده است (شکل ۳) مطابقت دارد [۴۲، ۵۳]. در حالی که چندین گزارش همچنین نشان می دهند که روزت متشکل از ۶ تریمر *CESA* است، اما برخی شواهد و نظریه ها همچنان از دایمر شدن *CESA* حمایت می کنند [۵۴، ۵۵، ۵۶]. این مورد شامل یک ساختار کریستالی جدید که با استفاده از دامنه کاتالیزوری

¹ Cellulose synthase complex or rosette.

² model plant *Arabidopsis thaliana*

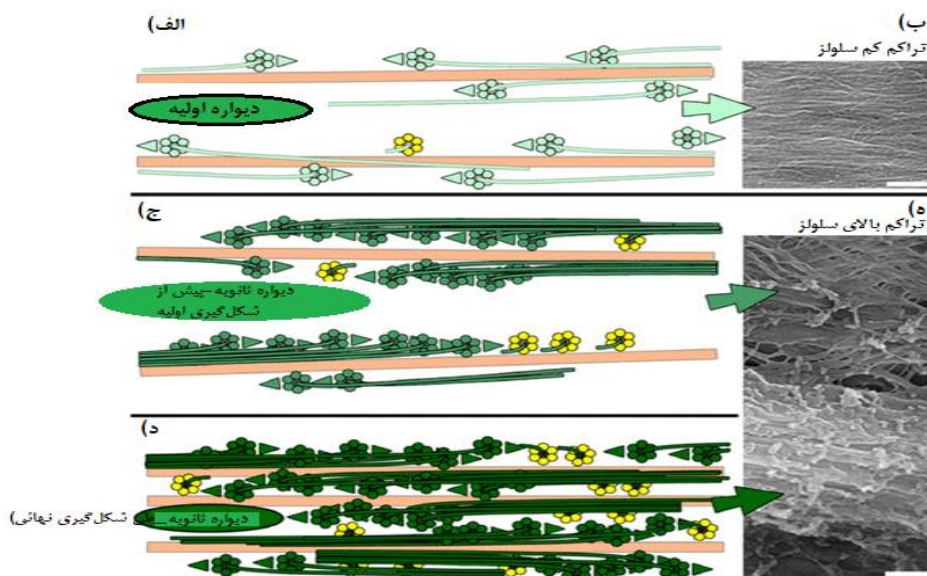


CESA نوع ۳ که به عنوان یک دimer حل شده است، می باشد [۵۴]. تلفیق یک دimer با میکروفیبریل ۱۸ زنجیره ای دشوار است. یک پیشنهاد این است که دimerها ممکن است نوعی واسطه برای مونتاژ و سرهم شدن باشند که قبل از مونتاژ به یک روزت کامل تبدیل می شوند [۵۴، ۵۵]. پلیمریزاسیون زنجیره های گلوکان توسط روزت منجر به تشکیل میکروفیبریل های سلولزی در هر دو دیواره اولیه و ثانویه می شود [۴۱]. ترکیبات جدید حاصل از روزت های منفرد ممکن است بیشتر متراکم شوند و میکروفیبریل های بزرگ تری تشکیل دهند.



شکل ۳. نمایش مدل ۱۸ زنجیره ای از پروتئین سنتاز سلولز که متشکل از ۶ تریمر است. تکثیر این تصویر با کسب مجوز از مرجع ۴۲ انجام شده است. حق نشر برای ۲۰۱۴ Elsevier محفوظ است.

یک سیستم القایی تفکیک بافت انواع آندهای چوبی برای مطالعه رابطه بین روزت های سنتز سلولز و ساختار میکروفیبریل ها استفاده شده است. این سیستم می تواند دیواره های ثانویه موضعی تولید کند که بسیار شبیه به دیواره های سلولی اصلی هستند و علاوه بر این برای تصویربرداری زنده از ترکیبات سنتاز سلولز (مجموعه های سلولز ساز) نیز مناسب می باشند [۴۴]. همانطور که از شکل ۴ مشخص است، این مطالعه نشان داد که تجمع و تراکم توده میکروفیبریل های سلولز در در دیواره ثانویه در مقایسه با میکروفیبریل های دیواره اولیه، بیشتر است.





شکل ۴- مدل ها و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی که تجمع میکروفیبریل های سلولز را در (الف): دیواره اولیه و (ب): دیواره ثانویه پیش از شکل گیری اولیه (ج) و در طی شکل گیری نهائی (د) نشان می دهد. و (ه): مقیاس خطی = ۲۰۰ نانومتر. منتشر شده با کسب مجوز از مرجع ۴۴.

این تجمع ناشی از توزیع یکنواخت و جهت دار اولیه آنزیم های سنتاز سلولز در غشای پلاسمایی در طول سنتز دیواره ثانویه است که متعاقباً در طول سنتز دیواره ثانویه به صورت هماهنگ کار می کنند تا توده های بزرگ تری را تشکیل دهند. محدودیت های جهت یابی مجموعه های سنتاز سلولز ناشی از جاذبه های فیزیکی احتمالی بین مجموعه های درون غشای پلاسمایی است که توسط سایر اجزای سازنده دیواره ثانویه نظیر همی سلولز و لیگنین، حمایت می شوند. با این حال، این فیبریل های متراکم شده در هردو حالت ضخامت های دیواره ثانویه (۱): ضخامت های حاوی لیگنین گسسته و ۲: ضخامت های حاوی ترکیبات غیر لیگنینی) موجود بودند [۴۴].

۲-۲- برهمکنش های بین سلولز و سایر ترکیبات دیواره سلولی

دیواره های سلولی گیاهان، دارای سیستم های مرکب پیچیده ای هستند. برهمکنش بین سلولز و سایر اجزای تشکیل دهنده دیواره سلولی (همی سلولز، لیگنین، پکتین و آب) از طریق پیوند هیدروژنی، نیروهای واندروالس و واکنش های الکترواستاتیک و هیدروفوبیک (آبگریزی) اتفاق می افتد [۵۷]. شناخت و آگاهی از این برهمکنش ها برای توسعه و مهندسی مواد چندسازه سلولزی بسیار حیاتی خواهد بود [۵۸]. علاوه بر این، بررسی و شناخت نقش آب در برهمکنش های بین این اجزا نیز ضروری است.

در سلول های گیاهی، پلی ساکاریدهای ماتریکس، همی سلولز و پکتین در دستگاه گلژی^۱ سنتز شده و به دیواره سلولی منتقل می شوند [۳۸]. همی سلولز یک پلیمر منشعب از واحدهای قندی مختلف است که در دیواره سلولی اتصال خوبی با سلولز دارد [۵۹]. پکتین، یک پلی ساکارید پیچیده است که با تشکیل ژل های متورم باعث حمایت از رشد سلول ها می شود و سبب می شود میکروفیبریل ها در طول رشد از کنار یکدیگر براحتی به مسیر خود ادامه دهند و یا پس از رشد آن ها را در بر می گیرد [۶۰]. شواهدی وجود دارد که نشان می دهد برخی از انواع همی سلولزها می توانند به سلولز متصل شده و منجر به تغییر گروه بندی و ساختار کریستالی میکروفیبریل های سلولزی شوند [۶۱، ۶۲]. به طوریکه کشت استوباکتر زایلینوم تهیه شده در محیط های همی سلولزی استیل گلوکومانان [۶۱] و زایلان [۶۲] منجر به سست شدن گروه ها و دسته جات میکروفیبریلی شده و به دلیل اتصال این همی سلولزها، مقدار سلولز α کاهش یافت. شایان ذکر است که برخلاف مورد قبلی، میکروفیبریل های سلولزی تهیه شده در محیط های پکتین، تأثیری بر گروه بندی و تراکم و مقدار کریستالی شدن ساختار سلولز نداشتند.

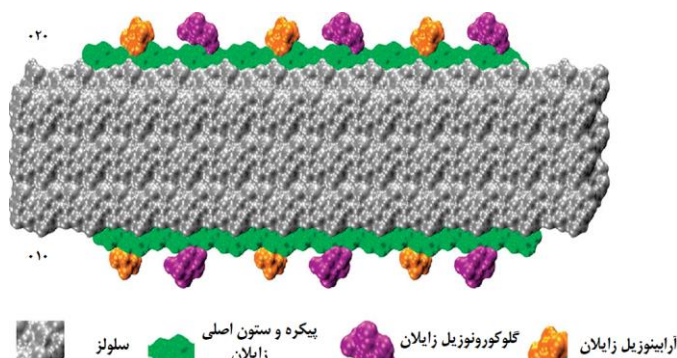
برخی از حالات برهمکنش سلولز- همی سلولز در دیواره اولیه ممکن است شامل اتصال خود به خود دسته های میکروفیبریلی مجاور به یکدیگر توسط همی سلولز باشد [۳۸]. پوشش میکروفیبریل های سلولزی توسط پلی ساکاریدهای ماتریکس همانند یک "چسب" برای دسته های میکروفیبریلی مجاور عمل می کند. اخیراً یک مطالعه [۶۳] برهمکنش سلولز با پنج همی سلولز یافت شده در دیواره اولیه و دیواره ثانویه (الف): گالاکتوگلوکومانان، (ب): O - استیل - گالاکتوگلوکومانان، (ج): O - متیل گلوکوروکسیلان، (د): O - متیل گلوکوروکسیلان، (و): فوکوگالاکتوکسیل گلوکان) را با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی در سیستم های هیدراته و بدون هیدراته و در جداسازی سایر اجزای دیواره سلولی مورد بررسی قرار داده است. نتایج این تحقیق نشان داد که O - متیل گلوکوروکسیلان دارای بالاترین انرژی اتصال به سطح آبدوست سلولز است، در حالی که فوکوگالاکتوکسیل گلوکان کمترین انرژی اتصال را نشان می دهد. با این حال، یک مطالعه دیگر در زمینه سنجش اتصال حاصل از برهمکنش سلولز- زایل گلوکان ها نشان داد که ظرفیت اتصال زایل گلوکان ها به وزن مولکولی آن بستگی دارد، چراکه

^۱ : (Golgi apparatus) شبکه ای از فیبرهای سیتوپلاسمی که رنگ پذیر بوده و می تواند پروتئین را جذب کرده و آن را به خارج یاخته ترشح کند (مترجم).



زایل گلوکان با وزن مولکولی پایین تر منجر به ظرفیت اتصال بالاتری نسبت به زایل گلوکان با وزن مولکولی بالاتر می شود [۶۴]. همچنین در این مطالعه ادعا شده است که برهمکنش زایل گلوکان با سلولز هیدراته سبب تشکیل و شکستن پیوندهای هیدروژنی می شود [۶۴]. با این وجود، ظرفیت اتصال هر کدام از انواع همی سلولزهای زایل گلوکان یا زایلان به منابع سلولزی (اعم از سلولز باکتریایی یا گیاهی و...)، به نوع تراکم و تجمع سلولز در دیواره سلولی بستگی دارد [۶۵].

با توجه به مطالعات باس - ویکر و همکاران [۵۰، ۵۶] برهمکنش مابین زایلان با سطوح آبدوست سلولزی در دیواره سلولی ثانویه، در صورتی به خوبی امکان پذیر است که زنجیره های زایلان مطابق و همسو با چین خوردگی مارپیچی دیواره ثانویه باشند؛ چرا که در این صورت همانند سلولز، تنها یک طرف زنجیره زایلان دارای گروه های عاملی استیل یا [۴-متیل] گلوکورونیک اسید است که به خوبی توزیع شده است. با این حال، فرض بر این است که زایلان با سطوح آبریز سلولزی اتصال برقرار می کند. نویسندگان همچنین اظهار داشتند که این پوشش هماهنگ و اتصال ایجاد شده بین سطوح آبدوست سلولز و زایلان، سبب فراهم شدن زمینه برهمکنش سطوح آبریز سلولز با لیگنین می شود که بصورت مصور نیز در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵- برهمکنش زایلان جایگزین شده با گلوکورونوزیل و آرایینوزیل روی سطوح آبدوست (۰۲۰) و (۰۱۰) سلولز، قرارگیری سطوح آبریز در معرض برهمکنش های احتمالی با لیگنین در دیواره ثانویه. باز نشر با مجوز از مرجع ۶۶.

فرض ساختار مارپیچی دولایه ای که توسط باس - ویکر و همکاران [۵۰، ۵۶] برای زایلان مطرح شده بود، بعدها برای درک آسان تر فرایند برهمکنش زایلان با سلولز، همانطور که توسط مطالعات رزونانس مغناطیس هسته ای حالت جامد ($ssNMR^1$) و با استفاده از ساقه های کامل/ تیمار نشده گیاهان نشان داده شد، مورد تأیید قرار گرفت [۶۷]. علاوه بر این، نتایج مطالعه آنان نشان داد که زایلان به عنوان یک پل بین سلولز و لیگنین عمل می کند و بواسطه قرارگیری بین این دو ترکیب، سبب کاهش برهمکنش بین آنها نیز می گردد. همچنین، مشخص شد که برهمکنش زایلان- لیگنین از طریق پیوند هیدروژنی بین مولکولی میان اکسیژن گروه های لیگنین متوکسی و هیدروژن گروه های هیدروکسیل زایلان اتفاق می افتد [۶۷، ۶۸] و به ندرت می توان بین این دو ترکیب پیوند هیدروفوبیک (آبریز) مشاهده کرد [۶۷]. به علاوه اینکه شبیه سازی دینامیک مولکولی برهمکنش لیگنین با سلولز، نشانگر میل بالای لیگنین برای ایجاد پیوند با سطوح آبریز سلولز می باشد [۶۹]. بنابراین، این احتمال وجود دارد که لیگنین قادر است با سلولز و سایر اجزای دیواره سلولی از طریق هر دو برهمکنش الکترواستاتیک و آبریز پیوند برقرار کند و این موضوع است که به طور بالقوه می تواند در سیستم های سنتزی و مصنوعی نیز به آن پرداخته شود یا به عبارت بهتر مورد تقلید قرار گیرد. با این حال، جهت دستیابی بهتر و دقیق تر به پاسخ این سوالات که در بین لیگنین و سلولز کدام برهمکنش غالب است و کدام مکانیسم منجر به برهمکنش سلولز با زایلان و لیگنین در دیواره سلولی می گردد، مستلزم مطالعات و تحقیقات بیشتری است.

¹ solid-state nuclear magnetic resonance



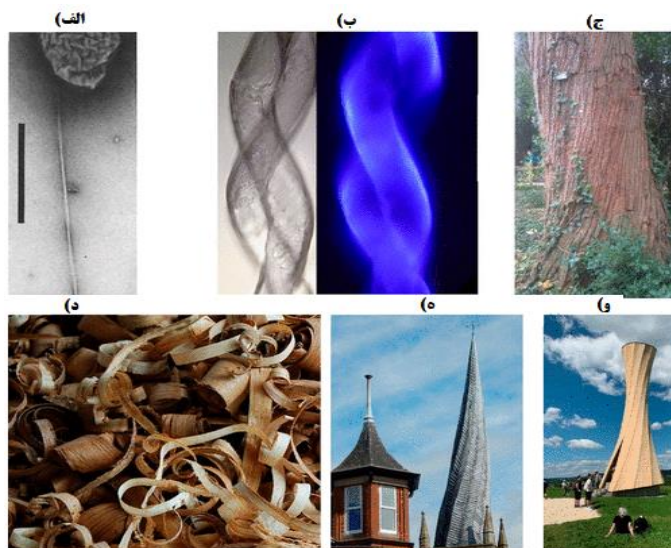
در واقع، لیگنین یک پلیمر آروماتیک (دارای بو) آبریز است که ترکیب غالب در دیواره سلولی ثانویه گیاهان و مواد چوبی می باشد و سبب تقویت خواص مکانیکی و ضدآب بودن این مواد می شود [۶۷، ۶۸]. در یک تحقیق برای شبیه سازی دیواره سلولی چوب، فیلم های نازک لانه زنبوری سلولزی و با جذب سطحی همی سلولز و/یا لیگنین بر روی آن ساخته شدند [۷۰، ۷۱]. نتایج این تحقیق نشان داد که فیلم های دارای لیگنین جذب شده در مقایسه با فیلم های بدون لیگنین، در شرایط مشابه استحکام مکانیکی بهتری را حتی در رطوبت بالا نشان می دهند. آب در واقع یکی از اجزای اصلی تشکیل دهنده دیواره سلولی است که رشد گیاهان را تنظیم می کند، اما نسبت به سایز ترکیبات سازنده دیواره سلولی مانند مواد جامد و پلیمری، صحبت کمتری در خصوص آن می شود [۵۹، ۷۲]. جذب آب بواسطه افزایش حجم دیواره سلولی و کاهش تنش ایجاد شده در دیواره سلولی که در اثر سنتز پلیمرهای دیواره سلولی اتفاق می افتد، از رشد گیاهان حمایت می کند [۷۳، ۷۴]. بنابراین، آب یک جزء ضروری از ترکیبات پیچیده دیواره سلولی است که با سایر اجزای دیواره سلولی با سرعت های مختلف برهم کنش دارد [۷۵]. در برهم کنش های فیلم سلولز- همی سلولز شبیه سازی شده (در دو پاراگراف قبلی به آن اشاره شد)، آب بصورت یک عامل روان کننده و نرم کننده در سطح مشترک اتصال سلولز- همی سلولز عمل کرده و سبب کاهش مقدار نیروی مورد نیاز جهت برش در این سطح مشترک گردید [۶۳، ۷۶]. همچنین نتایج یک تحقیق دیگر که به شبیه سازی دینامیک مولکولی برهم کنش سلولز - همی سلولز پرداخته است نشان داد که مولکول های آب در نواحی کریستالی جذب نمی شوند، بلکه روی همی سلولز و فاز بین دو پلیمر (سلولز و همی سلولز) جذب می شوند که منجر به افزایش فضا (بین دو پلیمر) و کاهش مدول می شود [۷۷]. در شبیه سازی هایی که از همی سلولز استفاده نشده بود و فقط سلولز و آب عناصر تشکیل دهنده دیواره سلولی بودند، نتایج نشان داد که در اثر برهم کنش سلولز با آب، حجم ناحیه کریستالی سلولز افزایش می یابد [۵۷]. هرچند باید گفت که مدل مذکور به دلیل نداشتن تمام ترکیبات اصلی (که در دیواره سلولی واقعی وجود دارند) نمی تواند جایگزین و نمونه خوبی برای دیواره سلولی باشد.

یکی از مواردی که به وضوح و وفور در مطالب و نشریات علمی دیده می شود، نگرش ها و شناخت های متفاوت از نحوه تشکیل سلولز در دیواره سلولی و نوع تعامل و برهم کنش آن با سایر اجزای دیواره سلولی است. علت آن نیز ناشی از تنوع و ناهمگونی زیاد سلولز [۷۸] به عنوان فراوان ترین ماده روی زمین می باشد. هرچند فقدان اجماع بر روی این موضوع ممکن است چالش برانگیز به نظر برسد و بسیاری از سوالات مبهم هنوز بدون پاسخ مانده باشند، اما فرصت فوق العاده ای برای استفاده از هر کدام از این نگرش ها و نظریات در زمینه نحوه تشکیل سلولز را بوجود می آورد و می تواند درخصوص تعاملات سلولز با سایر ترکیبات برای ایجاد مواد پایدار جهت کاربردهای خاص، موثر باشد. تلاش های زیادی جهت بهره گیری از ماهیت خودآرایی سلولز صورت گرفته است و این مطالعه بر چند نمونه از تلاش چندین محقق که سعی در شناخت و تفهیم نقش آب در این فرآیندها داشته اند، متمرکز شده است.

۳- خودآرایی فازهای نماتیک کایرال در سیستم های آبی

۳-۱- شکل های کایرال و پیچ خورده حاصل از برهم کنش های سلولز و آب

مدتی است مشخص شده است که سلولز دارای کایرالیته است، و این خاصیت کایرالیته فقط محدود به سطح مولکولی آن نیست، بلکه در سایر مقیاس های طولی نیز دارای این خاصیت است [۷۹]. سلولز می تواند به صورت های مختلف کایرال، شکل گیری نماید، از جمله در سطح فیبریل (شکل ۶ - الف بیانگر پیچش فیبریل سلولزی باکتریایی است) و مقیاس ماکرو در گیاهان (شکل ۶ - ب و ۶ - ج پیچش در الیاف پنبه و تنه درخت را نشان می دهد). سایر اشکال کایرال سلولز، مانند پیچ خوردگی تراشه های چوب [۸۰] (شکل ۶ - د) وابسته به پیچ خوردگی های ذاتی میکرو فیبریل ها در لایه S2 دیواره سلولی می باشد. جالب اینجاست که چگونه می توان این پیچ خوردگی ها را با وجود آب نیز کنترل کرد.



شکل ۶ - کایرالیته سلولز و مواد سلولزی: الف) چرخش کایرال یک فیبریل سلولز باکتریایی (تصویر برای وضوح چرخانده شده است و مقیاس = ۱ میکرومتر [۸۴]. ب) پیچ خوردگی الیاف پنبه؛ ج) تصویر پیچ خوردگی در تنه اکالیپتوس (عکس گرفته شده در محوطه دانشگاه اکستر)؛ د) تراشه های چوب پیچ خورده (تصویر CC-BY)؛ ه) مناره پیچ خورده کلیسای چستر فیلد، انگلستان (تصویر CC-BY)؛ و) برج اورباخ در بادن-وورتمبرگ، آلمان (تصویر CC-BY)؛

پیچ خوردگی های جالبی نیز در برخی از سازه های چوبی در محل استفاده از آنها رخ می دهد، به عنوان مثال به گلدسته پیچ خورده در شهر چستر فیلد انگلستان (شکل ۶-ه) نگاه کنید؛ تصور می شود که این پیچ خوردگی به علت ترکیبی از دو دلیل عمده شامل خشک شدن چوب در معرض نور مستقیم خورشید و یا استفاده از چوب های تر (کامل خشک نشده) در ساخت این سازه اتفاق افتاده باشد. البته خودمان نیز می توانیم پیچ خوردگی و تابیدگی هایی را، مانند برج اورباخ در آلمان (شکل ۶-و) در چوب ایجاد کنیم. این سازه از چوب چندلایه ساخته شده است که در زوایای مختلف در جهت الیاف بریده شده اند. اخیراً مشخص شده است که برای ایجاد خمش و تابیدگی در چوب، می توان از فرایند تغییر رطوبت چوب در طی فرایند خشک کردن آن استفاده کرد [۸۱]. البته باید گفت چنین ترفندهایی از مدت ها قبل نیز شناخته شده بوده و مورد استفاده قرار می گرفته است. با این حال، در مقیاس بزرگ، این پیچش ها می توانند به سمت چپ یا راست ظاهر شوند، در حالی که در مقیاس مولکولی و در واقع در سطوح بالاتر از این کایرالیته، این امر بسیار خاص است. فقط مارپیچ های چپ تابیده (که در جهت چپ پیچیده و تابیده شده اند) در ساختارهای نماتیک کایرال مشاهده می شوند [۸۲، ۸۳]. بنابراین روابط بین انواع مختلف کایرالیته در امتداد مقیاس های طول بی اساس هستند، علاوه بر این، رابطه بین کایرالیته و آب نیز به خوبی شناخته نشده است (البته اگر چنین رابطه ای در واقع وجود داشته باشد). هرچند تعامل رطوبت با چوب تا حدود زیادی بررسی و شناخته شده است اما به بررسی نقش آن در مقیاس مولکولی، کمتر پرداخته شده است. بنابراین در ادامه به این موضوع می پردازیم و در مورد ساختارهای نماتیک کایرال و نقش احتمالی آب در شکل گیری آنها بحث می کنیم.

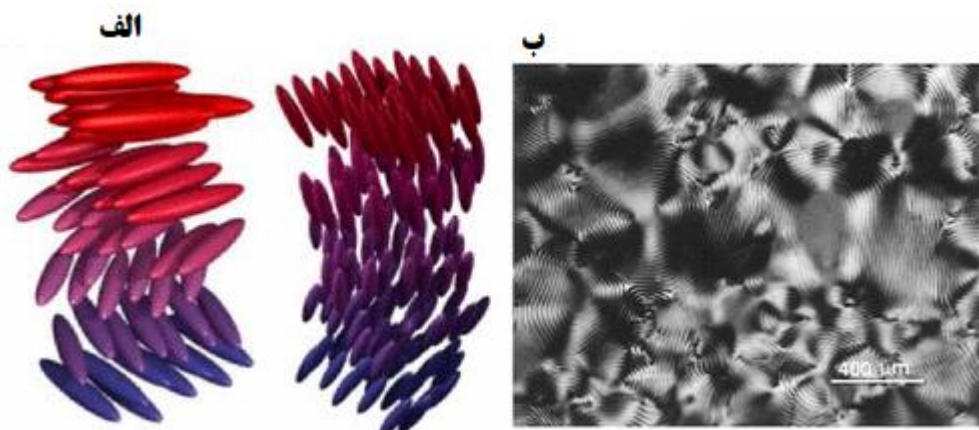
۲-۳- حالت های کریستالی مایع نماتیک کایرال در سلولز

یکی از ساختارهای بسیار جالب و جذاب کایرال که نانوالیاف سلولزی می توانند تشکیل دهند، ساختار کلستریک کریستالی مایع یا همان چیزی است که فاز نماتیک کایرال نیز نامیده می شود [۸۵]. ساختارهای کریستالی مایع کلستریک (LC^1) برای انواع بیوپلیمرها از اوایل دهه

¹ Liquid Crystalline



۱۸۰۰ شناخته شده و در محلول‌های آبی *DNA* [۶۸، ۸۷، ۸۸، ۸۹، ۹۰]. پلی‌پپتید [۹۱، ۹۲، ۹۳]، سلولز [۹۴، ۹۵]. سوسپانسیون‌های ویروسی [۹۶، ۹۷]، الیاف مارپیچی [۹۸] و فیبریل‌های آمیلوئید [۹۹] مورد استفاده قرار گرفته است. از تمام این مطالعات می‌توان فهمید که فازهای *LC* اغلب به دلیل وجود ذرات باردار میله‌مانند در یک فاز آبی تشکیل می‌شوند [۱۰۰]. در واقع، هرچند اغلب از یک محیط آبی برای این منظور استفاده می‌شود، اما این اثر در حلال‌های دیگر رخ می‌دهد. اغلب در نانوکریستال‌های سلولزی که فازهای *LC* را تشکیل می‌دهند و توسط گروه‌های استرسولفات، بار منفی می‌گیرند، ترکیب و تعادل بین برهمکنش فضایی کایرال و دفع بار کولمبیک، به عنوان کلید تشکیل فازهای لیوتروپیک قلمداد می‌شود [۱۰۰]. نانوکریستال‌های سلولز در یک سوسپانسیون آبی رقیق به عنوان مایعات ایزوتروپیک شناخته می‌شوند، اما در غلظت‌های بسیار ویژه، فازهای *LC* را تشکیل می‌دهند [۱۰۱]. نماتیک کایرال، ماهیت خاص این فازهای *LC* است که در آن نانوکریستال‌های سلولز به صورت نماتیک جهت‌دهی می‌شوند، اما یک پیچ‌خوردگی ممتد در امتداد یک محور طولی (شکل ۷-الف) منجر به ایجاد خواص نوری جالبی می‌شود (شکل ۷-ب)، که در چنین ساختارهایی، نور قطبی دایره‌ای از قوس رنگین‌کمانی منعکس می‌شود. تاکنون دلیل فیزیکی دقیقی اینکه چرا نانوکریستال‌ها این فاز را تشکیل می‌دهند، کشف نشده است، همچنین مشخص نیست که آب در این انتقال به فاز کایرال چه نقشی را ایفا می‌کند. با این حال، آنچه شناخته شده و مهم می‌باشد این است که پایداری کلوتیدی، که با حضور گروه‌های مونواسترسولفات در سطح نانوکریستال‌های سلولزی کنترل می‌شود، دارای اهمیت زیادی است [۱۰۲]. مطالعات نشان داده است که دافعه الکترواستاتیکی بین میله‌ها (کریستال‌های سلولز)، غلظت تولید فازهای نماتیک (یا منظم) کایرال را تا جایی که صرفاً بخاطر ویژگی هندسی باعث توقف جنبشی (یا تشکیل ژل)، نگردد، کاهش می‌دهد [۱۰۲].



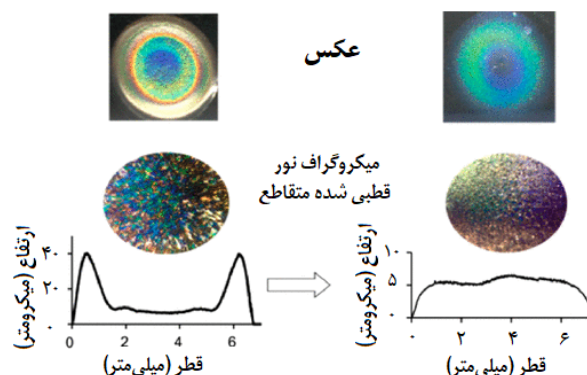
شکل ۷- فازهای نماتیک کایرال معمولی حاصل از تشکیل خود به خود مولکول‌های میله‌مانند در محلول‌های آبی. (الف) برای نانوکریستال‌های سلولز، فازهای مارپیچ در سمت چپ دیده می‌شوند، اما از تشکیل فازهای کایرال در سمت راست ممانعت بعمل می‌آید. (ب) یک بافت معمولی "اثر انگشت" از یک فاز نماتیک کایرال در ناحیه ناهمسانگرد یک سوسپانسیون نانوکریستال سلولز که تحت نور متقاطع قطبی شده مشاهده می‌شود. تصویر با کسب مجوز از مرجع ۱۰۲ تکثیر شده است. حق چاپ برای انجمن شیمی آمریکا ۱۹۹۶ محفوظ است. تصویر ارائه شده توسط پروفیسور درک جی گری (دانشگاه مک گیل، کانادا).

مطالعات بسیار کمی به بررسی ویژه برهمکنش نانوکریستال سلولز و آب با توجه به فرآیند خودآرایی میله‌ها (میله‌های کریستال سلولز) پرداخته‌اند. خشک کردن سوسپانسیون نانوکریستال سلولز و تبدیل آن به فیلم‌های خشک که در غیاب یا کاهش حلال آبی صورت می‌گیرد، یکی از زمینه‌هایی است که تاکنون شناخت و درک بهتری از آن حاصل شده است. مدتی است که تشکیل فیلم با ساختار رنگی از نانوکریستال سلولز، که با خشک کردن کنترل شده آن از حالت کریستالی مایع و کایرال انجام می‌شود، شناخته شده است [۱۰۳]. اخیراً این نگرش و روش به دلیل



توانایی دستیابی به چنین ساختارهایی و تبدیل آنها به سیلیس و مواد شیشه مانند [۱۰۴]، مورد توجه مجدد محققین قرار گرفته است. علاوه بر این موارد، می توان از آن برای تولید فیلم های رنگی و براق با تشعشع بالا نیز استفاده کرد [۱۰۵]. در ابتدا، تشکیل فیلم ها شامل خشک کردن کنترل شده بود که بر خشک کردن قطرات چسبانده شده به یک بستر (لایه یا زمینه) متمرکز بود [۱۰۳، ۱۰۶]. هرچند اخیراً مشاهده شده است که اثرات حلقه قهوه^۱ می تواند منجر به عدم یکنواختی در ضخامت و رنگ ساختار شود [۱۰۷]. اثر حلقه قهوه برای سایر سوسپانسیون های آبی نانومواد نیز مدتی است که شناخته شده است [۱۰۸]. نکته قابل توجه درخصوص خشک کردن فیلم بدست آمده از سوسپانسیون نانوکریستال سلولز، این است که حرکت یا جریان آب را بشناسیم و پی ببریم که چگونه می توان برای تشکیل بهتر فیلم، این جریان را کنترل کرد. شناخت سینتیک خشک شدن فیلم نیز در درجه بعدی اهمیت قرار دارد. مشخص شده است که جریان های مارانگونی و موئینگی^۲ جهت خشک کردن قطرات سوسپانسیون های آبی نانوکریستال سلولز با هم رقابت می کنند [۱۰۹]. اثر مارانگونی از دیرباز شناخته شده است و همان انتقال جرم در امتداد سطح مشترک بین دو سیال است که به دلیل یک گرادیان در کشش سطحی اتفاق می افتد و باید جهت جلوگیری از ایجاد حلقه های قهوه ای، مانع از ایجاد و اثرگذاری آن در هنگام خشک کردن قطرات شد [۱۱۰]. دستکاری و ایجاد تغییرات این جریان (مارانگونی) در قطرات آبدار سوسپانسیون نانوکریستال سلولز نشان داده است که اثر مارانگونی در مقایسه با اثر جریان موئینگی ناچیز است [۱۰۹]. اگر تزریق اتانول به قطره مجاز باشد، می توان از جریان های مارانگونی برای اطمینان از تولید لایه های یکنواخت در سنتز رنگ های ساختاری^۳ استفاده کرد [۱۰۹]. در نمونه هایی که حاوی ۶۰٪ اتانول و ۴۰٪ آب بودند، یکنواختی بیشتری در پروفیل ضخامت قطرات خشک شده مشاهده گردید (به شکل ۸ نگاه کنید).

از شکل ۸ مشخص است که یک فیلم با ضخامت یکنواخت با رنگ ساختاری متناسب تولید شده است. بعدها نشان داده شد که این جریان ها برای ادغام تاکتوئیدها در قطرات خشک شونده مهم هستند [۱۱۱]. تاکتوئیدها "قطرات" مرتب شده مجزایی از یک فاز کریستالی مایع، در یک فاز بی نظم تر و همسانگرد هستند، در اینجا، همان قطرات اصلی فاز مایع و جامد در نانوکریستال های سلولز می باشند [۱۱۱]. علاوه بر این، خاصیت آب دوست/آب گریز بودن سطحی که قطرات اصلی روی آن تشکیل می شوند، نیز، هم بر جریان فاز آبی و هم بر تاکتوئیدهای درون قطره اصلی تأثیر می گذارد [۱۱۱].



¹ coffee ring effects

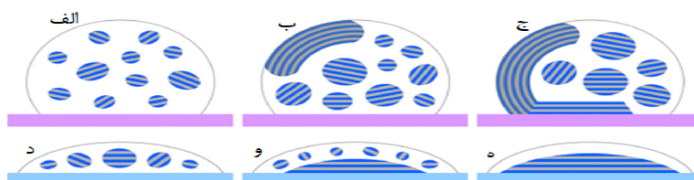
² Marangoni and capillary flows

³ structural colors



شکل ۸- تصاویر میکروگراف نور قطبی شده متقاطع^۱ و مشخصات ارتفاع قطرات خشک شونده فیلم های نانوکریستال سلولز حاوی کایرال ساختارهای نماتیکی. سمت چپ: یک فیلم خشک شده بدون حضور اتانول، و راست: یک فیلم خشک شده با حضور اتانول با نسبت ۶۰٪ به ۴۰٪ به ترتیب در اختلاط با آب. منتشر شده با کسب مجوز از مرجع ۱۰۹. حق چاپ برای انجمن شیمی آمریکا ۲۰۱۷ محفوظ است.

سطوح آبگریز منجر به تشکیل انحرافی می شود، که تاکتوئیدهای ادغام شونده به سمت لبه قطره خشک شونده رانده می شوند، در حالی که یک ماده آبدوست باعث ته نشینی و رسوب از پایین قطره می شوند (شکل ۹) [۱۱۱].



شکل ۹- تصویری شماتیک که ایجاد و توسعه تاکتوئیدهای کریستالی مایع گسسته (ناپیوسته و مجزا) و فازهای نماتیک کایرال پیوسته را در قطرات آبی نانوکریستال سلولز تشکیل شده روی ماده آبگریز PTFE^۲ (الف، ب، ج) و (د، ه) بسترهای شیشه ای آبدوست نشان می دهد. تاکتوئیدهای به هم پیوسته با چین خوردگی های غیریکنواخت برای حالات الف، ب و ج تشکیل می شوند، در حالی که برای حالت های د، ه، لایه های یکنواخت تر و ته نشین شده تشکیل می شوند. منتشر شده با کسب مجوز از مرجع ۱۱۱. حق چاپ برای انجمن شیمی آمریکا ۲۰۱۹ محفوظ است.

این کنترل جریان آب تنها یکی از جنبه های تشکیل کامل و بی نقص فیلم سلولزی ته نشین شده است. مطالعات بسیار کمی در مورد نقش آب در فاصله های ایجاد شده بین نانوکریستال های سلولزی در تشکیل یک ساختار نماتیک کایرال انجام شده است. از آنجایی که نانوکریستال های سلولز خود دارای ساختارهای موازی هستند، با پیچش های خاص خود، برای حفظ کارایی در یک ساختار کایرال دسته بندی می شوند [۱۱۲]. اخیراً مدل های ذرات سخت نانوکریستال سلولزی با قابلیت خود ساماندهی^۳ در سوسپانسیون های آبی و آپولار (غیرقطبی) گزارش شده اند که نشانگر اثر آنتروپیک^۴ شکل گیری آن می باشد، اگرچه نقش آب در این امر به صراحت شرح داده نشده است [۱۱۲]. پی بردن به این واقعیت که آیا جابجایی مولکول های آب بین دو نانوکریستال سلولز مجاور، سبب ایجاد آنتروپیک در یک موقعیت مدل سازی می گردد یا خیر، در نوع خود جالب می باشد، اما این امر مستلزم شبیه سازی واضح مولکول های آب است. مشخص است که نانوکریستال های سلولزی بسیار آبگریز (تغییر یافته با استفاده از گروه های اکتیلامین) به دلیل رشد و افزایش سریع، ساختارهای نماتیک کایرال را تشکیل نمی دهند [۱۱۳]. و علت آن نیز مربوط به برهمکنش آبگریز بین ذرات نانوکریستال ها است. با این حال گزارشات بسیار کمی در مورد چنین اثراتی در سیستم های نانوکریستال اصلاح نشده یا در واقع اینکه آیا چنین اثراتی رخ می دهند یا خیر، ارائه شده است. اخیراً برخی نگرش ها در مورد شکل آب محبوس در اطراف نانوکریستال ها، در جایی که هر دو بخش آب دوست و آبگریز وجود دارند، تشریح شده اند [۱۱۴]. سرعت خشک شدن فیلم های نانوکریستال سلولز با حضور گروه های آبگریز (اصلاح با فسفونیوم) کنترل شده است [۱۱۴]. این کار نشان داد که ثابت دی الکتریک در آب جذب شده به طور قابل توجهی کمتر از توده (نانوکریستال) است و شکل لایه نفوذناپذیر برای نانوکریستال های اصلاح شده آبگریز، کروی تر و برای مواد آبدوست شبیه پلاکت است [۱۱۴]. شکل لایه محبوس آب بر میزان پیچش کلستریک تاثیر می گذارد و در پی آن، رنگ نیز همراه با نانوکریستال های

¹ crossed polarized light micrograph

² Poly Tetra Fluoro Ethylene

³ self-assembling

^۴ اثر آنتروپیک بیانگر اندازه بی نظمی ماده ای است که در حال بررسی است (مترجم).



آبدوست، باعث پیچش بیشتر و تغییر رنگ به قرمز می شود [۱۱۴]. اگرچه به نظر نمی رسد که اشکال آگریزتر نانوکریستال ها و سایر نانوسلولرها ساختارهای کایرال را تشکیل دهند، اما به خودآرایی کمک می کنند و مسیرهای جالبی را برای مواد ساختار یافته^۱ ارائه می دهند. بخش بعدی به این موضوع می پردازد و مجدداً نقش آب در این فرآیند را برجسته می کند.

۳-۳- برهمکنش آگریز و شکل های دوخاصیتی^۲ سلولز و الیگومرها برای خودآرایی

خاص آمفیفیلی (دوخاصیتی) در شکل های باردار سلولز، مانند نانوکریستال های سلولز سولفات و نانوفیبریل ها به خوبی شناخته شده اند، هرچند که در برخی موارد در مورد آن اغراق هایی نیز شده است. مشخص شده است که سطح سلولز به خودی خود نسبتاً غیرفعال است و برای افزایش فعالیت شیمیایی آن نیاز به اصلاح دارد. با این وجود، جذب بسیاری از گونه های پلیمری مختلف و دیگر گونه های شیمیایی به سطح آن امکان پذیر است که توسط فرایندهای آنتالپیک و آنتروپیک هدایت می شوند [۱۱۵]. جذب نمونه های مواد شیمیایی در سطح سلولز، بدون تغییر یا اصلاح نشده، از نظر ترمودینامیک به بهترین وجه قابل درک است [۱۱۵]. مطالعات نشان داده است که برای طیف گسترده ای از مواد (پلیمرها، پروتئین ها، ذرات باردار)، آنها (نمونه های شیمیایی جذب شده) با تغییر ثابت انرژی آزاد گیبس^۳ (ΔG)، بر اساس ملاحظات ترمودینامیکی منجر به یک تغییرناپذیری در پیوندها می شوند [۱۱۵]. ترسیم روابط خطی بین تغییر آنتالپی و تغییر آنتروپی نشانگر یک شیب ثابت برابر با دمای مرجع (تثبیت شده در تجزیه و تحلیل)، برای طیف وسیعی از جاذب های مختلف می باشد [۱۱۵]. تفاوت های مکانیکی این بود که اتصال پروتئین ها ناشی از آنتالپی و آنتروپی است، در حالی که مولکول ها و یون های باردار توسط آنتروپی هدایت می شوند، که در آن مولکول های آب جابه جا می شوند اما تبادل حرارتی وجود ندارد [۱۱۵]. این ملاحظات در مورد برهمکنش مواد آگریز مهم هستند، چراکه در نشریات زیادی ادعا شده است که سلولز هم خاصیت آگریز و هم خاصیت آب دوست دارد، یعنی آمفی دوست (دوخصلتی) است [۶، ۱۱۶، ۱۱۷].

مطالعات شبیه سازی رابط های سلولز-گرافن نشان داده اند که در ساختارهای ایده آل، درجائیکه آب بین سطوح جابجا می شود، برخی از سطوح مولکول سلولز از طریق اثر آگریز بودن خود به گرافن می چسبند [۱۱۸]. اثر یا تعامل آگریزی، همانطور که از نامش پیداست یک اثر است (و یک پیوند و اتصال نیست) و به طور گسترده ای مورد مطالعه قرار گرفته است و ممکن است بهترین راه برای درک آن، تفکیک ساده امولسیون های روغن-آب از یکدیگر باشد [۱۱۹]. مطالعات نشان داده است که اثر آگریزی، حتی در این سیستم های ساده، دارای ظرافت هایی در تعادل اثرات آنتروپی و آنتالپی به عنوان تابعی از دما می باشد [۱۱۹]. ساوتال و همکاران بیان کرده اند بازکردن حفرات در حلال مستلزم هزینه زیادی است [۱۱۹]. این "حفره ها" اغلب به عنوان ساختار مولکول های آب در اطراف یک املاح در سیستم های آبی در نظر گرفته می شوند. اخیراً مشخص شده است که اندازه املاح در ساختار حلال نقش بسزایی دارد و حلال نیز هویت املاح را تعیین می کند [۱۲۰]. مشخص است که ذرات سلولز از طریق پیوند هیدروژنی با آب اتصال برقرار می کنند و همچنین تعامل و برهمکنش بین ذرات خود سلولز نیز از همین طریق اتفاق می افتد. اما هیچ تفاوتی در استحکام هیچ یک از پیوندها (آب-آب، آب-سلولز) وجود ندارد و از این نظر سلولز به همان اندازه که به راحتی با آب پیوند ایجاد می کند با خودش نیز (ذرات سلولز با یکدیگر) براحتی اتصال برقرار می کند. در واقع، اخیراً مروری بر نقش پیوند هیدروژنی و اغراق های زیادی که درباره آن مطرح شده است، ارائه گردیده است و نتایج بدست آمده نشان داده است که استحکام و ارتباط آنها در انسجام سلولز در مقایسه با اثر پراکندگی و اثر آگریزی نسبتاً کم است [۵].

با این وجود، اینکه چه عاملی سبب ایجاد یک چهره آگریز در شکل کریستالی سلولز می گردد، هنوز موضوع بحث است. نیشیاما نشان داده است که تقریباً به طور قطع نیروهای پراکندگی لندن^۴، در انسجام سلولز کریستالی بیش از پیوند هیدروژنی غالب هستند [۱۲۱]. تشخیص وجود

¹ structured materials

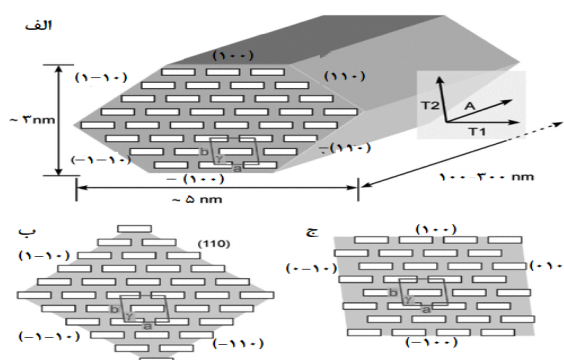
² Amphiphilic

³ Gibbs Free Energy

⁴ London dispersion forces



یک "چهره" آبگریز در سلولز تا حدود زیادی مشکل است چراکه برای ساختارهای فیبریلار، کاملاً مشخص نیست که شکل آنها چیست و آیا در این میان، مواد ساخته شده از مواد اولیه مختلف (چوب های مختلف و انواع مواد سلولزی متفاوت نظیر پسماندهای کشاورزی و ...) متفاوت است یا خیر. لاهیجی و همکاران [۱۲۲] چندین مقطع ایده آل برای نانوکریستال های سلولز را خلاصه کرده اند (نانوکریستال های سلولز، شکل ۱۰ را ببینید). مانند سطح ۱۰۰ در مدل ۳۶ زنجیره ای ممکن است که لبه های آبگریز بیشتری وجود داشته باشد، (شکل ۱۰ - الف) اما در سایر نمونه های نشان داده شده، با وجود سطوح آبدوست بیشتر (شکل ۱۰ - ب) و یا جایی که تعداد سطوح آبگریز مسطح زنجیره های در معرض دید افزایش داشته باشد (شکل ۱۰ - ج)، این امکان را کاهش می دهند.



شکل ۱۰ - چند مقطع ایده آل از نانومواد سلولزی (در این مورد نانوکریستال ها) برای (الف) یک مدل ۳۶ زنجیره ای که ابعاد و صفحات مختلف نانوکریستال را با یک سلول واحد ترسیم شده با یک باکس با ابعاد $a = 0.786$ نانومتر، $b = 0.786$ نانومتر و $c = 0.786$ نانومتر و $\gamma = 97^\circ$ درجه، برای شبکه IB ، نشان می دهد. (ب) نمایش یک جایگزین برای مدل ۳۶ زنجیره ای، اما این بار با صفحات رو به بیرون آبدوست تر $(110, 100, 1-10)$ و $(1-10, 100, 1-10)$ و (ج) یک مدل ۳۲ زنجیره ای با صفحات آبگریز بیشتر $(100, 100, 1-10)$. A ، $T2$ و $T1$ نشان دهنده محورهای ناهمسانگرد ساختارهای سلولزی هستند. باز نشر از مرجع ۱۲۲. تصویر (ب) در اصل از مرجع ۱۲۳ گرفته شده است. حق چاپ برای انجمن شیمی آمریکا ۲۰۱۰ محفوظ است.

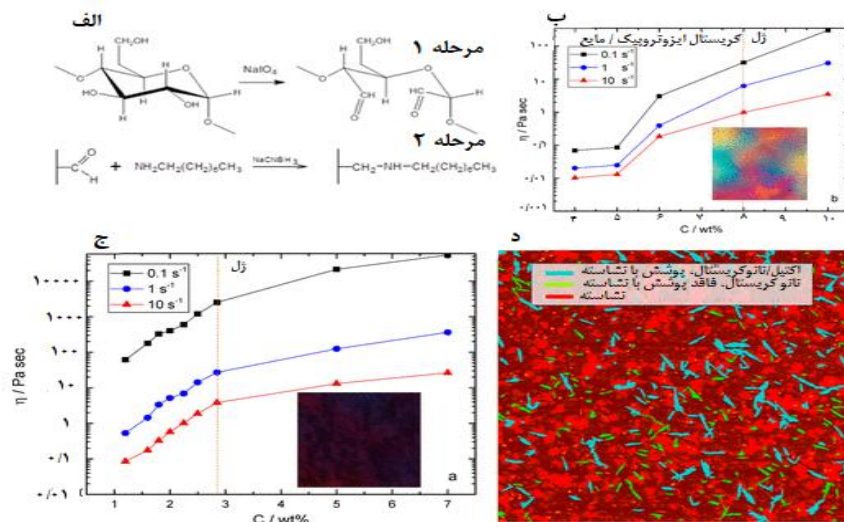
همچنین این نکته نیز باید مهم و مورد توجه باشد که اگرچه زمانی در مورد یک سطح آبگریز در سلولز صحبت می کنیم، نیاز به یک سطح آبگریز دیگر نیز برای تماس با آن سطح خواهد بود، چراکه این یک اثر پراکنش گرای (متماثل به پراکنده شدن) است، یک سطح آبگریز نمی تواند به تنهایی وجود داشته باشد. همچنین نمی توان در غیاب آب از سطح آبگریز صحبت کرد. تحقیقات و تلاش های زیادی برای آبگریز کردن نانوسلولز انجام شده است، اما بیشتر این تحقیقات متکی بر استفاده از زنجیره های پلیمری روغن پایه بوده اند. مقالات متعددی منتشر شده است که از مواد شیمیایی طبیعی، از جمله اسید تانیک برای اتصال آمین های اولیه به زنجیره های بلند آلکیل [۱۲۴، ۱۲۵]، روغن کرچک تمام شده با ایزوسیانات^۱ [۱۲۶] و اسیدهای چرب [۱۲۷]. استفاده کرده اند. با این حال، تمام این موارد منجر به آبگریزی کامل سلولز می شوند و در حالی که این مواد در حلال های آلی بطور مناسب پراکنده و پخش می شوند، اما در آب نمی توانند به خوبی پراکنده شوند.

یک تناقض در الگوی اصلاح سلولز جهت فعال سازی تعامل آن با مواد آبگریز وجود دارد، چراکه سلولز اغلب در مسیر کاهش معنی دار تعامل با آب و یا حتی قطع کامل تعامل با آن قرار دارد. برخی از کارهای اخیر جهت اصلاح نانوکریستال های سلولز با استفاده از گروه های اکتیلامین،

¹ isocyanate terminated castor oil



که علیرغم ایجاد خاصیت آبگریزی در نانومواد، از بار گروه‌های مونواسترسولفات نیز حفاظت می‌کند [۱۱۳، ۱۲۸]، پرداخته‌اند. از آنجائیکه این نانومواد قادر هستند در حلال‌های قطبی پخش شوند، در آب نیز پخش و فراوری می‌شوند. روش شیمیایی مورد استفاده برای انجام این کار، اکسیداسیون دوره‌ای سلولز و پس از آن آمیناسیون کاهشی گروه‌های کربوکسیل است (شکل ۱۱-الف را ببینید). سپس این نانوکریستال‌های اصلاح شده قادر به تشکیل ژل‌های قوی در آب هستند. نانوکریستال‌هایی که فقط سولفات شده‌اند، با غلظت‌های نسبتاً بالایی از نانوذرات جامد (تقریباً ۸ درصد)، ژل‌ها و همچنین فازهای کریستالی مایع ناهمسانگرد را تشکیل می‌دهند (شکل ۱۱-ب را ببینید). زمانی که نانوکریستال‌ها با گروه‌های اکتیلامین اصلاح شوند، در حالی که هنوز خاصیت پخش‌شوندگی خود را در آب حفظ کرده‌اند، ژل‌های قوی با غلظت‌های پایین‌تر (کمتر از ۳ درصد) تشکیل داده و هیچ فاز کریستالی مایعی را نشان نمی‌دهند: نمونه‌ها فقط به حالت ژل تغییر می‌یابند (شکل ۱۱-ج را ببینید). علاوه بر این، مشخص شده است که نشاسته به مواد اصلاح‌شده اکتیلامین راحت‌تر از سولفات می‌چسبد، زیرا همانطور که در کارهای بعدی نشان داده شده است، تصور می‌شود این یک برهمکنش آبگریز باشد [۱۲۸، ۱۲۹]. این روش اخیراً گسترش یافته است تا نشان دهد که نانوکریستال‌های اصلاح شده با اکتیلامین می‌توانند امولسیون‌های پیکرینگ^۱ بسیار پایدارتری نسبت به مواد سولفات تشکیل دهند و در نتیجه در پوشش‌های صیقلی برای کامپوزیت‌های خود ترمیم‌شونده استفاده شوند [۱۳۰]. این فرم از نانوسلولزهای اصلاح‌شده می‌تواند به‌طور گسترده‌تری در توسعه کامپوزیت‌های ساختارمند که دارای بار (شارژ) هستند، مورد استفاده قرار گیرند. اما چیزی که در این میان مورد بررسی قرار نگرفته است، تمایل نانوسلولز به ادامه برهمکنش و تعامل با آب در مرحله کاربردی محصول ساخته شده می‌باشد. مواد کامپوزیتی تطبیقی که به حضور آب واکنش نشان داده و در اثر متقابل فعال می‌شوند، در مطالعات دیگری بررسی شده‌اند [۱۳۱، ۱۳۲]. فیلتراسیون (تصفیه آب) یکی از کاربردهای کلیدی در برهمکنش سلولز با آب است، که در ادامه به این موضوع پرداخته شده است.



شکل ۱۱- (الف) مکانیسم تولید نانوکریستال‌های سلولز اصلاح شده با اکتیلامین شامل اکسیداسیون پریودات (مرحله ۱)، و به دنبال آن آمیناسیون احیاکننده گروه‌های کربوکسیلیک (مرحله ۲). وابستگی ویسکوزیته جریان ثابت (η) در نانوکریستال‌های اصلاح شده با اکتیلامین و (ب) سوسپانسیون‌های آبی نانوکریستال سولفات (ج) در سه مقدار برشی مختلف: ۱، ۱۰ و ۱۰۰ بر ثانیه به عنوان تابعی از غلظت نانوکریستال. خطوط نقطه‌دار وجود نقطه‌های ژل را نشان می‌دهند و قسمت‌های مربعی نشان‌دهنده تصاویر میکروسکوپ نور قطبی شده از سوسپانسیون‌ها هستند. (د) تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی رنگی از ترکیب نشاسته-نانوکریستال سلولز، که چسبندگی تماسی بالاتری را بین نشاسته و نانوکریستال‌های اصلاح شده با اکتیل‌آمین (فیروزه‌ای) در مقایسه با نشاسته خالص (قرمز) و نانوکریستال سولفات (زرد) [۱۱۳] نشان می‌دهد.

¹ Pickering emulsions



۴- کامپوزیت های نانوسلولز پایه واکنش دهنده با آب

بر اساس مطالب ارائه شده در بخش قبلی در مورد فیلم های نماتیک کایرال و حالت های کریستالی مایع نانوکریستال های سلولز، سطوح مشترک قابل تعویض در کامپوزیت های کایرال پایه اپوکسی - نانوکریستال سلولز نیز با استفاده از ترکیب فیلم های متشکل از کریستال مایع فاز کلستریک با رزین اپوکسی بدست آمده است [۱۳۳]. برهمکنش بین ذرات نانوکریستال سلولز در هنگام خیس شدن توسط پیوند آب-هیدروکسیل قطع شده و سبب افزایش معنی دار چقرمگی (حدود ۴ برابر) فیلم های تشکیل شده گردید و فیلم ها هنگام خشک شدن سفت تر و سخت تر شدند [۱۳۳].

توانایی سلولز برای تغییر برهمکنش در بین ذرات خود به برهمکنش با آب، بر این واقعیت استوار است که پیوند هیدروژنی در ساختار سلولز نسبت به آب نه قوی تر بوده و نه از نظر انرژی مطلوب تر است [۶]. با این حال، تحقیقات نشان داده است که حتی در مقادیر رطوبتی بسیار کم نیز مقدار معینی «آب آزاد» در سطح سلولز وجود دارد [۱۳۴] و با اتکا به حضور آب چسبنده در سطح، با افزایش رطوبت، آب آزاد نیز افزایش نشان می دهد. نقش آب به عنوان یک ماده میانجی و تاثیرگذار، بر برهمکنش های بین الیاف سلولزی، به ویژه در مقیاس نانو، ناشناخته است. علاوه بر این، نرم سازی^۱، که اغلب در مقالات درباره آن صحبت می شود، بدین صورت اتفاق می افتد که متناسب با افزایش چشمگیر آب آزاد، پیوند هیدروژنی از برهمکنش های سلولز-سلولز به برهمکنش های سلولز-آب تغییر حالت می دهد [۱۳۴]. نتایج نشان داده است که در واقع، این آب چسبنده است که پیوند هیدروژنی بین ذرات سلولز را می شکند [۱۳۴] و منجر به طرح این سوال می شود که آیا فقط این پیوند هیدروژنی است که در کامپوزیت های نانوسلولز قابل تغییر^۲، ایفای نقش می کند؟

۱-۴- نانوکامپوزیت های سلولز پایه واکنش دهنده با آب

یکی از نمونه مطالعه های بسیار تاثیرگذار بر روی نانوکامپوزیت های سلولز پایه که به محرک ها واکنش نشان می دهند توسط گروه کریستوف و همکارانش بود؛ نتایج تحقیق آنها نشان داد که افزودن آب به عنوان یک "تنظیم کننده شیمیایی" به نانوکامپوزیت اکسید اتیلن-اپی کلروهیدرین/نانوکریستال سلولز منجر به کاهش قابل توجه سفتی ماده می شود (از ۸۰۰ مگاپاسکال به ۲۰ مگاپاسکال در صورت غوطه ور شدن نمونه هادر آب دیونیزه) [۱۳۶]. علاوه بر این، مشخص شد که این اثر کاملاً به دلیل اختلال در پیوند درون شبکه ای (پیوند هیدروژنی فرضی) بین نانوکریستال ها درون کامپوزیت است، نه بخاطر نرم سازی ماده زمینه (ماتریکس) [۱۳۶]. این اتفاق با واکنش شدن مواد در ۲- پروپانول (IPA) که اثرات مشابهی با آب دارد، همراه بود، با این حال، هیچ کاهشی در خواص مکانیکی مشاهده نشد. این برهمکنش منحصر به فرد بین آب و سلولز، در سایر نانوکامپوزیت ها از جمله پلی اورتان، سبب فعال شدن بیشتر رابط های قابل تعویض که تغییر حافظه شکلی را نشان می دهند، گردید [۶]. اثر حافظه شکلی^۳ متکی بر توانایی جداسازی و رهاسازی برهمکنش بین شبکه ای نانوکریستال ها درون یک ماتریکس پلی اورتان، با امکان جهت گیری ذرات میله مانند است [۳۷]. پس از خشک شدن، نانوکریستال ها در این حالت جهت دار باقی می مانند؛ تنها با افزودن بیشتر آب، دوباره از هم جدا می شوند و در نتیجه شبکه شکل و اتصال خود را اصلاح می کند [۳۷]. نتایج مشابهی نیز توسط محققین دیگری به دست آمد که مجدداً اثرات حافظه شکلی را نشان می دهد [۱۳۷].

۲-۴- مدل های پرکولاسیون^۴ (مدل های نفوذ) در برهمکنش ها و واکنش پذیری آب

¹ plasticization

² switchable nanocellulose-based composites

³ shape-memory effect

⁴ percolation models



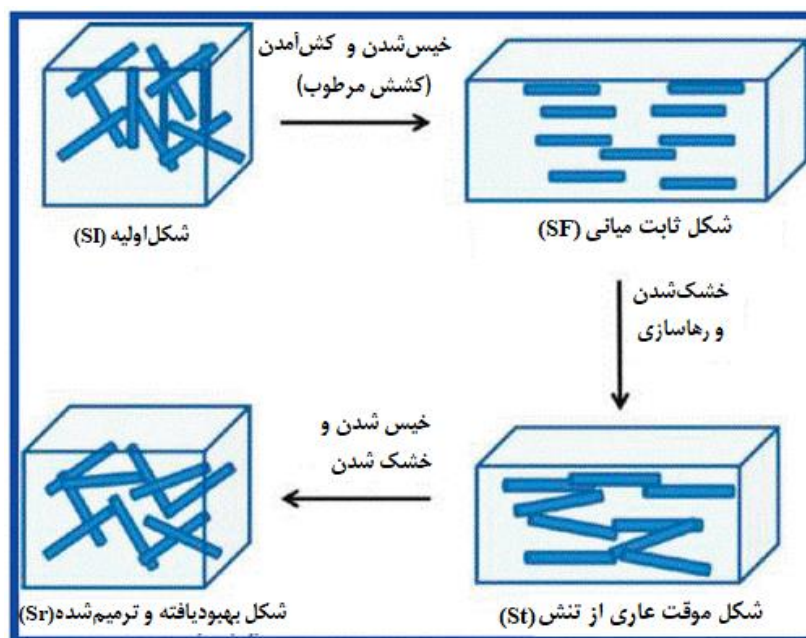
اخیراً، برخی از کارهای گروه بورتتر [۱۳۸] نشان داده است که در یک ماتریس پلیمری-کامپوزیت نانوکریستال، افزودن نانوکریستال به کامپوزیت نانوکریستال/ پلی اورتان، سبب افزایش انتشار و توزیع می گردد و خواص مکانیکی حالت خشک و مرطوب را می توان به ترتیب با استفاده از مدل های نفوذ و هارپین-کاردوس مدل سازی کرد. مدل نفوذ بصورت زیر بیان می شود:

$$E' = \frac{(1 - 2\psi + \Psi X_r)E'_t E'_r + (1 - X_r)\psi E'^2_r}{(1 - X_r)E'_t + (X_r - \Psi)E'_r} \quad (\text{معادله ۱})$$

با

$$\psi = X_r \left(\frac{X_r - X_c}{1 - X_c} \right)^{0.4} \quad (\text{معادله ۲})$$

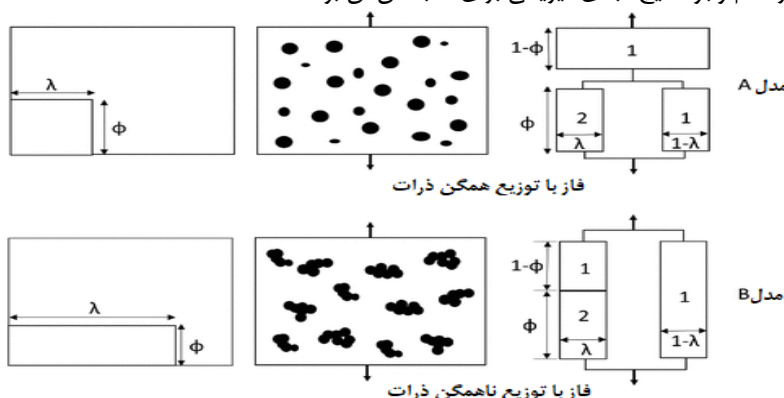
که در آن E مدول ذخیره کامپوزیت است، Es' و Er به ترتیب مدول های آزمایشی تعیین شده ماتریس و فاز تقویت کننده هستند، Xr کسر حجمی فاز تقویت کننده، Xc کسر حجمی نفوذ بحرانی و ψ کسر حجمی فاز تقویت کننده است که در انتقال بار شرکت می کند. رجوع به مقالات اصلی در مورد این مدل ها، به ویژه مدل تاکایانای [۱۳۹] و پیشرفت های بیشتر توسط اوالی و همکاران [۱۴۰] می تواند ارزشمند و مفید باشد. هرچند که معادله مورد استفاده برای پلیمرهای چندفازی، عمدتاً بر اساس اولی است. مدل ها پدیدارشناختی هستند و بر اساس ساختارهای ویسکوالاستیک و تغییرات مدل های سری- موازی مورد استفاده واقع می شوند. آنها در واقع شامل سه فاز هستند، نه دو فاز (تقویت کننده و ماتریس) که ممکن است در نگاه اول همان طور که در شکل ۱۳ نشان داده شده است [۱۳۹، ۱۴۱] با آرایش موازی سری به نظر بیایند، اما نشان دهنده توزیع یک فاز سفت در یک فاز سازگارتر و منعطف تر است.





شکل ۱۲- نمایی شماتیک از "اثر حافظه شکلی" در یک ترکیب پلی اورتان / نانو کریستال سلولز که نشانگر چرخه‌ای از کشش مرطوب، خشک شدن و رهاسازی و در نهایت خیس شدن و خشک شدن می‌باشد. باز نشر با کسب مجوز از مرجع ۳۷، حق چاپ برای انجمن شیمی آمریکا ۲۰۱۱ محفوظ است.

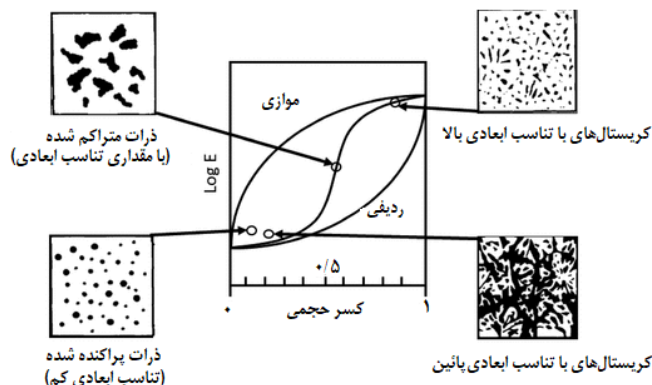
در واقع، مدل بعدی توسط هالپین و کاردوس [۱۴۲] جهت استفاده از فاز موازی (به طور ویژه فاز سوم در شکل ۱۳) تحت انتقاد قرار داشت و احتمالاً دلیل این انتقادات نیز عدم وجود هیچ مبنای فیزیکی برای گنجاندن آن بود.



شکل ۱۳- (از ستون چپ به راست) مدل‌های برابر (بالا و پایین؛ چپ) برای توزیع و پراکندگی همگن و ناهمگن (بالا و پایین؛ وسط) محدوده‌های کریستالی با مدل‌های پدیدارشناسی و معادل سری- موازی تغییر شکل. (λ و ϕ اصلاح شده از مرجع شماره ۱۲۵).

سپس دو مدل توسط تاکایاناگی و همکاران [۱۳۹] پیشنهاد شد، که هر دو مدل به طور معادل، سیستم‌های پراکنده و ناهمگن فازها را توصیف می‌کنند. هالپین و کاردوس [۱۴۲] اشاره می‌کنند که تقویت‌کننده‌ها در تمام فرم‌ها و شکل‌های هندسی (ریز ذرات، پلاکت، سوزنی)، بر اساس قوانین ذرات S - شکل برای تقویت‌کننده‌ها در تمامی ساختارهای کامپوزیتی، به حد (مرز) بالایی (موازی، مدل $Reuss$) و حد پائینی (ردیفی، مدل $Voigt$) محدود می‌شوند و در بین این حدود مستقر می‌شوند و قرار می‌گیرند (شکل ۱۴). منحنی حد یا مرز بالایی اغلب با یک خط باریک طولی و معادله قاعده مخلوطها^۱ ترسیم و توصیف می‌شود، در حالی که حد یا مرز پایین فقط یک منحنی است. عملکرد مکانیکی هر ترکیب پلیمری، کامپوزیت یا الیاف به این دو حد محدود می‌شود و جایی که در آن قرار می‌گیرد به مورفولوژی نمونه بستگی دارد. کریستال‌های با چسبندگی و تناسب ابعادی بالا در یک ماتریس نرم‌تر، سبب ایجاد سفتی بالاتری می‌شوند، از طرف دیگر، ذرات با نسبت ابعاد پایین، عملکرد ضعیفی به عنوان یک تقویت‌کننده ارائه می‌دهند.

¹ Rule of mixtures



شکل ۱۴- نمایی شماتیک از مدل‌های موازی (حد بالایی) و ردیفی (حد پائینی) تقویت‌کننده‌ها که نشان‌دهنده مورفولوژی‌های مختلف که با توجه به این دو محدودیت، منجر به محدود شدن رفتار مکانیکی می‌شود. نمودار مدول‌ها را (در مقیاس لگاریتمی) به عنوان تابعی از کسر حجمی نشان می‌دهد. نمودار اصلاح شده از مرجع ۱۴۲.

یکی از مسائل مهم در استفاده از این مدل‌ها این است که به دلیل پدیدارشناختی بودن، معنای فیزیکی محدودتری نسبت به آنچه که قبلاً شرح داده شد، دارند. پیشنهادات زیادی برای استفاده از این مدل‌ها برای توصیف برهمکنش آب در بین نانوکریستال‌های یک شبکه ارائه شده است، اما تحقیقات و کار آزمایشگاهی کمی برای بررسی کامل و تطبیق آن‌ها برای این منظور انجام شده است. اگر فرض کنیم که مدل‌های توسعه یافته توسط تاکایاناگی و همکارانش، بهترین گزینه برای شبکه‌های تشکیل شده از نانوکریستال‌های سلولزی باشد، از طرفی نیز باید بگوئیم که مدل هالپین و کاردوس نیز برترین گزینه برای شبکه‌هایی است که در اثر مرطوب شدن و جذب رطوبت، ساختار شبکه‌ای خود را از دست داده و به اجزاء سازنده خود (نانوکریستال‌های سلولز) تفکیک شده است. با این حال، با توجه به ماهیت ۳ فازي مدل‌ها (شکل ۱۳ را ببینید)، باید بتوان مدل تاکایاناگی را برای محاسبه شبکه در حالت‌های مرطوب و خشک تطبیق داد. علاوه بر این، فرض می‌شود که رابط بین فاز تقویت‌کننده (نانوکریستال سلولز) و ماتریس نیز در انطباق یک کامپوزیت مرطوب نقش دارد، و این چیزی است که واقعاً در بسیاری از آثار منتشر شده در مورد کامپوزیت‌هایی که نانوسلولز پایه هستند، هیچ بحثی در مورد آن نشده است. برای پرداختن به این موضوع، شاید بهتر باشد به مدل‌های توصیف شده اولیه که در بررسی ترکیب‌های پلیمری توسط دیکی و همکاران [۱۴۳] ارائه شده است، برگردیم. آنها فرمولی را برای مدول برشی یک ترکیب پلیمری به دست آوردند، که ما در اینجا برای توصیف مدول الاستیک (E) یک کامپوزیت اقتباس کرده‌ایم، بطوریکه:

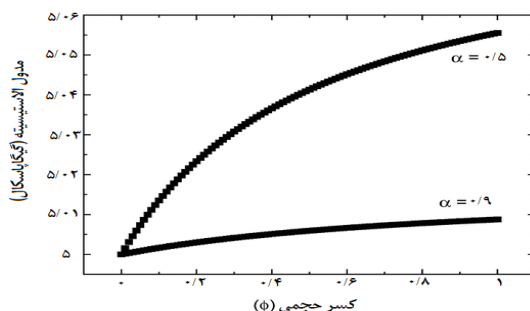
$$E = \frac{(\alpha + \phi)E_1E_2 + (1 + \phi)E_1^2}{(1 + \alpha\phi)E_1 + (\alpha + \phi)E_2} \quad (\text{معادله ۳})$$

که در آن α پارامتر اتصال بین فازها در کامپوزیت است، ϕ کسر حجمی فاز تقویت‌کننده است و $E1$ و $E2$ به ترتیب مدول‌های ماتریس و فاز تقویت‌کننده هستند.

با استفاده از این معادله می‌توان طیفی از منحنی‌ها را برای مقادیر مختلف α ترسیم کرد (شکل ۱۵)، واضح است که این تابع می‌تواند به سادگی با داشتن مقادیر متفاوت α ، تغییرات در حالت مرطوب و خشک را به راحتی محاسبه کند. علاوه بر این، یک تفسیر فیزیکی نیز برای آن مطرح است که می‌گوید پارامتر کوپلینگ شامل ایده‌ای از تعامل بین آب و شبکه نانوکریستال است و همچنین این تعامل بین ذرات نانوکریستال (ذرات تفکیک شده و منفرد) و یک فاز ماتریس نیز وجود دارد، و این چیزی است که در مدل پرکولاسیون (مدل نفوذ) در نظر گرفته نمی‌شود.



پس واضح است که توضیحات بسیار ساده‌تری را برای افزایش در مدول، هم به دلیل سختی شبکه نانوکریستالین دست نخورده و هم خط اتصال با رزین در این روش به حساب آورد. علاوه بر این، تردید وجود دارد که ناحیه "مسطح" اولیه در "مدل نفوذ" در بیشتر داده‌های مربوط به کامپوزیت‌های نانوکریستال سلولزی که به احتمال زیاد بیانگر افزایش مداوم مدول ماتریس به حالت تقویت‌شده است، نشان داده شود. استفاده درست از عبارت α می‌تواند حالت‌های مرطوب و خشک را توضیح دهد. همچنین می‌توان تعامل بین ماتریس و فاز تقویت‌کننده سفت را از طریق استفاده از یک پارامتر مجاورت^۱، (ξ) ، همانطور که قبلاً توسط گانستر و همکاران [۱۴۴] و مک کالو و همکاران [۱۴۵] پیشنهاد شده بود، در جایی که پیشنهاد می‌شود حوزه‌های کریستالی در یک ماتریس آمورف اما بدون تناوب وجود دارد، بررسی کرد. این روش اغلب منحنی‌های تقویت‌کننده‌ها را ارائه می‌دهد که بین حدهای (مرزهای) بالایی و پایینی قرار می‌گیرند (شکل ۱۴) و قبلاً برای الیاف طبیعی تطبیق داده شده و اعمال شده‌اند [۱۴۶]، جایی که دامنه‌های کریستالی در یک ماتریس آمورف اما بدون تناوب وجود دارد [۱۴۵]. خود پارامتر مجاورت مربوط به نسبت ابعاد فاز تقویت‌کننده‌ها می‌باشد و این مقدار برای تقویت‌کننده‌های آفین که از منابع سلولزیک هستند، حدود ۵ می‌باشد [۱۴۶].



شکل ۱۵- منحنی‌های نمونه مدول الاستیسیته به عنوان تابعی از کسر حجمی، مطابق معادله ۳ برای مقادیر $E_1 = 5$ گیگاپاسکال (برای رزین اپوکسی) و $E_2 = 145$ گیگاپاسکال (برای نانوکریستال سلولزی نیام‌داران)

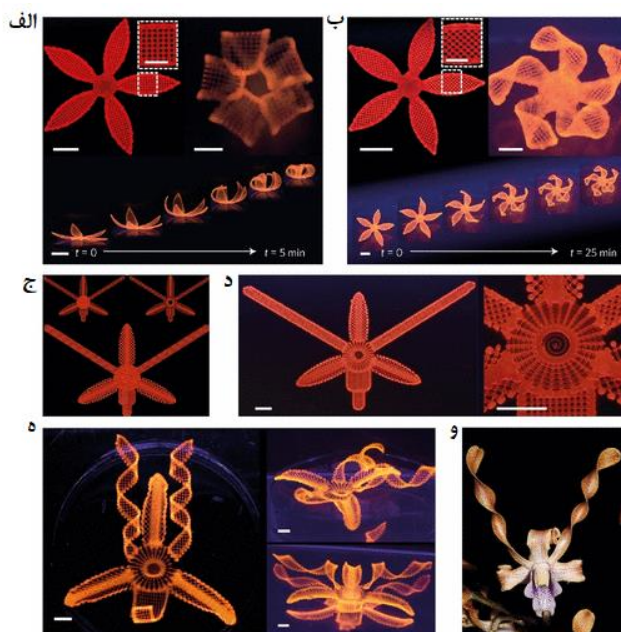
۳-۴- تغییر شکل رطوبتی^۲ در هیدروژل‌های کامپوزیتی سلولز پایه

یکی دیگر از زمینه‌های مهم تحقیق در حوزه کامپوزیت‌های سلولز پایه حساس به آب، پرداختن به مفهوم سیستم تغییر شکل چهار بعدی هیدروژل است که به اصطلاح "سیستم‌های هیگرومورفیک" نامیده می‌شود. این سیستم‌ها از ساختارهای طبیعی، مانند برگ‌های روی گیاهان و ریشک‌های گندم که به دلیل واکنش‌دهی متفاوت بر اساس تغییر جهت ساختارها و ترکیبات، در پاسخ به آب تغییر شکل می‌دهند، الهام می‌گیرند [۱۴۷].

چنین سیستمی اولین بار توسط گروه جنیفر لوئیس طراحی شد [۱۴۸]. در این کار، آنها یک سیستم ژل مرکب از فیبرهای سلولز/آکریل امید نرم را چاپ کردند که مستقیماً با فیبریل‌ها و همچنین اجزای دیگر (رس، آگارگر نوری، گلوکز اکسیداز و گلوکز) ترکیب می‌شدند که برای کمک به چاپ و گیرایی آن موثر می‌باشد. ساختارهای بیومورفیک تغییر شکل به دست آمد (شکل ۱۶)، که به تغییرات در هنگام غوطه‌ور شدن در آب پاسخ می‌دادند [۱۴۸]. این تغییرات در شکل برای طیف وسیعی از سیستم‌های مختلف نشان داده شده است، حتی نشان می‌دهد که چگونه می‌توان مورفولوژی پیچیده گل را تقلید کرد.

¹ contiguity parameter

² Hygromorphic



شکل ۱۶- نمونه هایی از ساختارهای گیاهی رطوبت گیر ساخته شده با استفاده از مواد ژل کامپوزیت نانوفیبریل پلی آکریل آمید/سلولز. ساختارهای گل ساده چاپ شده با (الف) ساختارهای لایه ای با زوایای جهت گیری $0^\circ/90^\circ/45^\circ/135^\circ$ - نانوفیبریل ها نسبت به محور بلند هر گلبرگ. محور زمان، نشان دهنده تغییر شکل در هنگام غوطه ور شدن در آب در طی فرآیند واکنش پذیری می باشد، (ج) مسیر چاپ، (د) ساختار واکنشیده حاصله، (ه) ساختار واکنشیده بر اثر استفاده از اریکیده بومی (*Dendrobium helix*) همانطور که در (و) نشان داده شده است. تکثیر شده با مجوز از مرجع ۱۴۸. حق چاپ برای طبیعت ۲۰۱۶ محفوظ است.

نتایج مشابهی متعاقباً برای یک هیدروژل حاوی الیاف خمیر در ماتریس کربوکسی متیل سلولز [۱۴۹] به دست آمد، اگرچه می توان ادعا کرد که این سیستم پیچیده تر است و از آنجایی که عمدتاً حاوی سلولز است، ناگزیر برهمکنش واضح تری از ماده با آب را نشان می دهد. تمام موضوعات مربوط به هیدروژل هایی که در مقابل عوامل محرک خارجی واکنش و حساسیت نشان می دهند، به خودی خود می توانند یک حوزه تحقیقاتی بوده و خوانندگان را به بررسی های بیشتر ارجاع دهند [۱۵۰]. با بازگشت به سیستم های طبیعی که تغییرات شکل را بر اثر تحریک در آب نشان می دهند، یک مطالعه مدل سازی المان محدود توسط زیگلر و همکاران [۱۵۱] نشان داد که مکانیسم احتمالی برای واکنش پذیری و تغییر شکل در ریشک های گندم، ایجاد شکاف هایی بین لایه هایی است که به عنوان دریاچه عمل می کنند و اجازه می دهند رطوبت به دیواره های سلولی وارد شود. این فعل و انفعال در ساختار لایه ای و متورق و سطح مولکولی سلولز و برهمکنش های آن با آب نشان می دهد که به احتمال زیاد در اینجا یک سری از ویژگی های سلسله مراتبی که وجود دارند، منجر به نشان دادن رفتار ماکروسکوپی می شوند. توانایی تقلید و الگوبرداری از چنین ساختارها، به دلیل شکل گیری ویژگی های آنها، موضوع گسترده ای است که برای تحقیق باقی مانده است.

۵- سلولز مورد استفاده در تصفیه آب

در مقیاس مولکولی، چندین ویژگی ذاتی نانوسلولز، به ویژه پتانسیل تغییرات و اصلاح سطحی، به عنوان مثال، با آمین ها، فسفات ها و گروه های کربوکسیل، آن را به ویژه برای کاربردهای تصفیه آب جذاب می کند، زیرا چنین تغییراتی برهمکنش های نانوسلولز را با آب و آلاینده ها بهبود می بخشد [۱۵۲]. با توجه به مشتقات سلولز مورد استفاده برای تصفیه آب، استات سلولز و سایر مشتقات مواد مهمی هستند. در واقع حتی،



چندین محصول تجاری متشکل از سلولز بازسازی شده برای استخراج ویروس‌ها نیز ساخته شده است که ساخت فیلتر پلانوا توسط آساهی [۱۵۳] و طیف وسیعی از استرهای سلولز ساخته شده توسط ایستمن [۱۵۴] نمونه‌هایی از این کارها می‌باشند. توضیح کامل این فناوری‌ها از حوصله این مقاله خارج است چراکه ما در اینجا بیشتر با نانوسلولز سروکار داریم.

نانوسلولزها همچنین ممکن است برای بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی غشاها و جاذب‌ها، استحکام مکانیکی، آب دوستی، نفوذپذیری، گرینش‌پذیری و مقاومت در برابر رسوب‌زیستی [۱۵۵] مورد استفاده قرار گیرند و نانوفیبریل‌ها به دلیل تمایل به درهم‌تنیدگی کامل می‌توانند کاتالیزورها را تثبیت کنند [۱۵۶] و یکپارچگی ساختاری آئروژل‌ها را بهبود بخشند [۱۵۷]. نانوسلولزها نیز همانند سایر نانومواد، دارای سطح ویژه بزرگ و تعداد نواحی فعال بیشتری هستند که آنها را به جاذب برتر برای آلاینده‌ها تبدیل می‌کند. این بخش به بررسی چگونگی استفاده از این کیفیت نانوسلولز در استراتژی‌های تصفیه آب در جذب سطحی، جذب، فیلتراسیون غشایی و تخریب کاتالیزوری می‌پردازد. با استفاده از ابزارهایی از جمله تئوری اسیدها و بازهای سخت و نرم، نشان می‌دهیم که چگونه جذب آلاینده را می‌توان با عملکرد مناسب سطح بهبود بخشید. در نهایت، همچنین پتانسیل روش‌های کمتر بررسی شده نانوسلولز مورد استفاده در تصفیه آب به عنوان مثال، تبخیر خورشیدی و کاهش تغییرات نهایی را ارزیابی می‌کنیم.

۱-۵- نانوسلولز به عنوان یک ماده جاذب

جذب یک پدیده سطحی است که در آن آلاینده‌ها (ماده جذب‌شونده) از محیط اطراف با سطح جاذب در تعامل هستند. برهمکنش‌ها توسط فعل و انفعالات $\pi-\pi$ که بیانگر نیروهایی است که پیوندهای فیزیکی بین آلاینده‌ها و سطح جاذب ایجاد می‌کنند، کنترل می‌شوند؛ به عنوان مثال، نیروهای واندروالس، پیوند هیدروژنی و همچنین پیوندهای شیمیایی مانند تبادل یونی و ترکیب‌سازی (تشکیل کمپلکس) از این نوع می‌باشند.

کاربرد نانوسلولز به عنوان یک ماده جاذب فعال، مستلزم حضور سطوح مناسب است که می‌توان از طریق روش‌هایی که به طور گسترده به عنوانی نظیر: (۱) اصلاح مستقیم سطح مانند هیدرولیز اسید، اکسیداسیون $TEMPO^1$ (تترامتیل پپیریدین -۱- اکسین)، اکسیداسیون پرودات و یا (۲) پیوند پلیمرها با عملکردهای مورد نظر، تقسیم‌بندی می‌شوند، بدست آورد [۱۵۸، ۱۵۹، ۱۶۰، ۱۶۱، ۱۶۲]. اصلاح سطح توسط هیدرولیز اسیدی اغلب منجر به اصلاح گروه‌های $C-6 OH$ می‌شود، چراکه این گروه‌ها در دسترس‌ترین گروه هستند؛ هرچند در برخی موارد نیز، محققین اصلاح قسمت‌های $C-3$ و $C-4 OH$ را نیز گزارش کرده‌اند و به عنوان مثال در این مورد می‌توان به هیدرولیز اسید فسفریک اشاره کرد.

در نهایت، به رویکردی که کمتر مورد بررسی قرار گرفته است، اشاره می‌کنیم؛ این رویکرد درخصوص اصلاح سطح که شامل کاهش اصلاح انتهایی [۱۵۸، ۱۶۰] می‌باشد، صحبت می‌کند و از این طریق امکان انتقال عملکردهای دوگانه را در یک واحد انیدروگلوزک از طریق گروه $C6 OH$ فراهم می‌سازد و در نتیجه کارایی جذب را افزایش می‌دهد.

بارهای سطحی نقش مهمی در برهمکنش بین مواد جذب‌شونده و سطح جاذب دارند. به این ترتیب، در طراحی جاذب‌ها، توجه به ماهیت آلاینده (ماده جذب‌شونده) هدف مهمی است. آلاینده‌های دارای بار مثبت، مانند یون‌های فلزی و رنگ‌های کاتیونی، با استفاده از جاذب‌هایی با گروه‌های سطحی دارای بار منفی، مانند گروه‌های کربوکسیلات ($-COO$)، فسفات‌ها ($-PO43$) و تیول ($-SH$) به طور مؤثر جذب می‌شوند. از سوی دیگر، جذب آلاینده‌های آنیونی توسط گروه‌های سطحی با بار مثبت انجام می‌شود که می‌توانند از طریق واکنش‌های آمیناسیون و کوآترنیزاسیون منتقل شوند.

تئوری اسیدها و بازهای سخت و نرم پیرسون^۱ ($HSAB^2$) راهنمایی زیادی در انتخاب تغییرات سطحی برای انتقال به سطوح نانوسلولزی ارائه می‌کند. اسیدهای نرم پیوندهای کووالانسی پایدارتری با بازهای نرم تشکیل می‌دهند، بنابراین حذف یون‌های جیوه (II)، نقره (I) و

¹ Tetramethylpiperidine Oxine



طلا (I) توسط جاذب های حاوی تیولات و تیوسیانات بهبود می یابد. در حالی که اسیدهای سخت مانند یون های کروم (III)، کروم (VI)، منیزیم (II) و آهن (III) توسط هیدروکسیدها، کربوکسیلات ها و گروه های آمونیاکی (بازهای سخت) بهتر جذب می شوند. عناصر مرزی مانند آهن (II)، کبالت (II) و سرب (II) به بهترین وجه با استفاده از جاذب هایی با قطعات پیریدین، آنیلین، نیترات و سولفات حذف می شوند.

۱-۱-۵ کربوکسیلاسیون

کربوکسیلاسیون یکی از مهمترین تغییرات سطحی مواد نانوسلولزی است. نانوکریستال ها و نانوالیاف کربوکسیله شده را می توان با استفاده از انواع اکسیدان ها از جمله ۲،۲،۶،۶-تترامتیل پیریدین ۱-اکسین (TEMPO) [۱۶۴]، آمونیوم پرسولفات (APS)، پراکسید هیدروژن [۱۶۵] و ترکیب پرودات-کلریت [۱۶۶]، انیدرید اسیدهای سوکسینیک، فتالیک و مالئیک [۱۶۷] و همچنین اسیدهای آلی، به عنوان مثال، اسید اگزالیک [۱۶۸، ۱۶۹] و اسید سیتریک [۱۷۰] تهیه کرد. به نظر می رسد مواد مشتق شده از اسید آلی نسبت ابعاد بالاتری در مقایسه با نانوالیاف سلولزی تولید شده با استفاده از اسید سولفوریک دارند، یعنی نسبت ابعاد ۱۴۴ در مقابل ۸۳، که برای تشکیل آئروژل با پیوند فیزیکی مفید بوده و مانع استفاده از پیوندهای عرضی شیمیایی می شود. حذف رنگ متیلن بلو (MB) و فلز مس (Cu) توسط آئروژل های با پیوند عرضی فیزیکی به ترتیب ۱۳۲/۹۸ و ۴۵/۰۵ میلی گرم/گرم بدست آمده است. راندمان حذف مشابه برای نانوکریستال سلولز با محتوای اسید کربوکسیلیک ۲/۲ میلی مول در گرم، که توسط اکسیداسیون پراکسید هیدروژن تهیه شده بود به ترتیب ۱۱۰ و ۵۱/۱ میلی گرم/گرم برای متیلن بلو و مس گزارش شده است [۱۶۵]. کربوکسیلاسیون در این روش توسط یون های هیدروژن+ و هیدروکسید* تولید شده در اثر تبدیل هیدروژن پراکسید به اکسید آهن در اثر تخریب کاتالیزی انجام می شود. یون های هیدروژن+ پیوندهای گلیکوزیدی ($\beta(1 \rightarrow 4)$) را پروتونه (پروتون دار) می کنند و در نتیجه از هم می پاشند، در حالی که رادیکال های آزاد به گروه های هیدروکسید حمله می کنند تا گروه های کربوکسیلیک اسید تولید کنند. سپس جذب رنگ ها توسط برهمکنش های حلقه-حلقه آبرز باز مولکول های سلولز، و همچنین برهمکنش های الکترواستاتیکی بین مراکز کاتیونی روی حلقه متیلن بلو و گروه های کربوکسیلات در نانوکریستال ها انجام می شود. این فرایند ممکن است جذب بالاتر متیلن بلو نسبت به مس را توضیح دهد، چراکه فقط یک مکانیسم منفرد در جذب مس دخیل است.

سهایی و همکاران [۱۷۱] استفاده از انیدریدهای حلقوی را به عنوان عوامل اکسیدکننده در تهیه نانوالیاف سلولز از الیاف گندم بررسی کردند. نتایج بدست آمده توسط آنان نشان داد که نانوالیاف سلولز تهیه شده با انیدرید سوکسینیک بالاترین غلظت گروه های اکسید کبالت (۳/۸ میلی مول/گرم) را نشان داد، که در مقایسه با نانوالیاف سلولزی تهیه شده با استفاده از انیدرید مالئیک (۰/۹ میلی مول/گرم) و انیدرید فتالیک (۱ میلی مول/گرم) بسیار بیشتر بود. و هنگامی که این نانوالیاف سلولزی به فیلترهای کاغذی با غلظت ۵ درصد وزنی اضافه شد، منجر به افزایش میزان حذف نیترات سرب^۲ از ۵۰ به ۹۶/۵ درصد گردید.

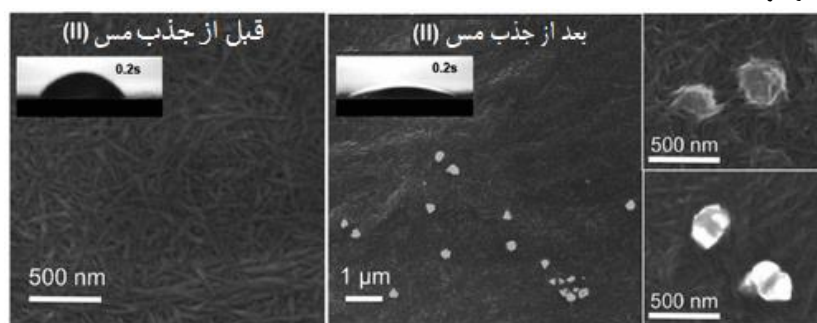
تولید نانوالیاف سلولز توسط نیترواکسیداسیون توسط گروه هسیانو [۱۷۲، ۱۷۳] در دانشگاه استونی بروک رایج شد. این یک نگرش و رویکرد سبز و دوستدار محیط زیست است چراکه علاوه بر جلوگیری از مراحل پیش تیمار سنتی رنگبری و لیگنین زدائی، می توان مواد زائد فرایند را به کود تبدیل کرد و در نتیجه مصرف مواد شیمیایی و آب را کاهش داد. این فرایند شامل واکنش اسید نیتریک و نیترات سدیم در حضور اسید اضافی برای تولید عامل اکسیدکننده است (یون های نیتروکسونیوم (نیتریک اسید⁺))، که سپس به گروه هیدروکسیل اولیه سلولز حمله می کنند تا گروه های کربوکسیلات را تولید کنند. چن و همکاران [۱۷۴] از این روش برای جداسازی نانوالیاف سلولز از گیاهان مورینگا قبل از استفاده از آن ها برای جذب اکسید جیوه قرمز استفاده کردند و نانوالیافی را با عرض ۱۰-۱۲ نانومتر و طول ۲۵۰-۳۰۰ نانومتر، با محتوای کربوکسیلات ۰/۹۷ میلی مول/گرم به دست آوردند. و حداکثر ظرفیت جذب اکسید جیوه قرمز در نانوالیاف سلولز بدست آمده در حدود ۲۵۷/۰۷ میلی مول/گرم بود. همچنین مشخص شد که خشک کردن نانوالیاف سلولز، جذب اکسید جیوه قرمز را اندکی کاهش می دهد و برای نمونه ها از ۸۱/۶ به ۷۴/۳٪

¹ Pearson

² hard soft acid base concept



کاهش نشان داد که بر این اساس می توان گفت که خشک کردن نانوالیاف سلولز برای حمل و نقل اقتصادی و مقرون به صرفه، تاثیر معنی دار و چشمگیری بر عملکرد جاذب نداشته و نمی تواند سبب افت معنی دار عملکرد آن گردد. با این حال، زمانی که جاذب های تهیه شده با این روش برای حذف یون های اورانیوم دی اکسید^{۲+} و کادمیوم^{۲+}، به ترتیب ۱۴۷۰ و ۲۵۵۰ میلی گرم/گرم استفاده شد، ظرفیت های بالاتری گزارش گردید [۱۷۳، ۱۷۲]. یک یافته جالب در رابطه با اثر جذب بر شار آب در غشاهای ساخته شده از نانوالیاف سلولز که توسط *TEMPO* اکسید شده بودند توسط لی و همکاران [۱۷۵] گزارش شد. یون های مس^{۲+} جذب شده بر روی نانوالیاف سلولز به نانوذرات مس و اکسیدمس کاهش یافتند (شکل ۱۷) که منجر به افزایش شار گردید.



شکل ۱۷- تصاویر SEM از ریخته گری لایه ای نانوالیاف اکسید شده با *TEMPO* و یک فیلتر نانوالیاف اکسید شده با *TEMPO* قبل و بعد از جذب مس (II) که تشکیل خوشه های نانو اکسیدمس/مس را روی نانوالیاف سلولز نشان می دهد. تکثیر شده با کسب مجوز از مرجع ۱۷۵. حق چاپ برای Elsevier ۲۰۱۵ محفوظ است.

مکانیسم های متعددی برای این مورد پیشنهاد شد. در مکانیسم اول، کریستالینه شدن یون های جذب شده منجر به کشیدن شدن الیاف به سمت یکدیگر و جمع شدن آنها گردید که با افزایش میانگین قطر الیاف و ایجاد حفره هایی همراه شد که باعث افزایش قطر منافذ و در پی آن افزایش شار غشا گردید. مکانیسم دوم با افزایش آب دوستی بود. تصفیه و فیلتراسیون 20 ppm محلول مس^{۲+} زاویه تماس را از $46/3^\circ$ به 18° کاهش داد و در نتیجه جریان آب را از طریق غشاء بهبود بخشید. با توجه به خواص ضد باکتریایی نانوذرات مس، به نظر می رسد این روش مزایای سه گانه ای برای غشاها دارد. به طوریکه، یونی که ممکن است به عنوان یک آلاینده وارد سیستم شود، می تواند به دام افتاده، شار غشا را افزایش دهد و اثر ضد میکروبی داشته باشد.

در نهایت می توان از نانوسلولز کربوکسیله برای جذب آلاینده های آلی از جمله داروها و آفت کش ها استفاده کرد. نانوالیاف سلولزی اکسید شده با *TEMPO* به طور کووالانسی به جف آمین ای دی ۶۰۰ (۲- آمینوپروپیلن) پلی پروپیلن گلیکول- بلوک- پلی اتیلن گلیکول- بلوک- پلی پروپیلن گلیکول متصل شد و برای جذب استامینوفن، سولفامتوکس و $N - N$ دی اتیل متاتولوامید (*DEET*) استفاده شد [۱۷۶]. اتصال جف آمین ای دی ۶۰۰ به نانوالیاف سلولز، پتانسیل زتا کامپوزیت را کاهش داد. به این ترتیب، در PH پایین که در آن گروه های کربوکسیلات غیر متصل نانوالیاف سلولز، پروتونه می شوند، جاذب بدون شارژ می شود و متراکم شده و منجر به کاهش میزان جذب می گردد. در PH بالاتر، پروتون زدایی و سطوح باردار اجازه می دهد، جاذب در محلول توزیع و پخش شود. همچنین یافته های مشابهی برای جذب سالیتامول (یک برونکولیتیک^۲) توسط نانوالیاف سلولز سوکسینیل نیز گزارش شده است [۱۷۷]. از آنجایی که سالیتامول عمدتاً به صورت یون های پروتونه یا زوئتریونی با PH زیر ۱۱ وجود دارند، جذب آن به تغییرات در "بار سطحی" نانوالیاف سلولز بستگی دارد. مشاهدات این تحقیق نشان داد که

^۱ Jeffamine ED 600

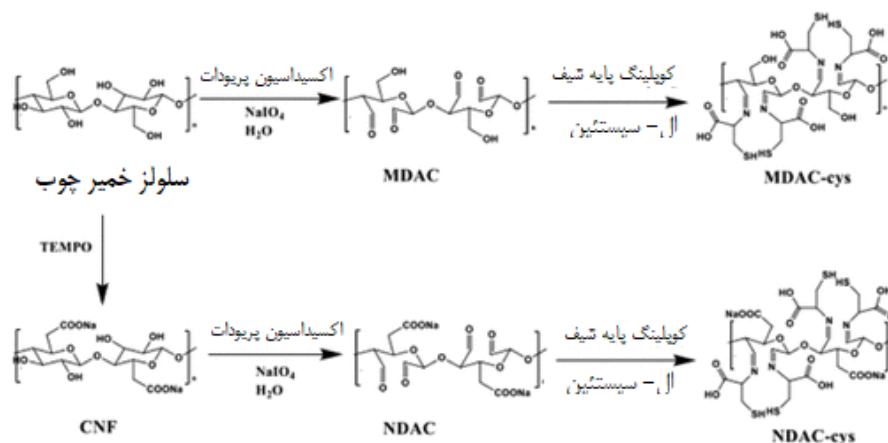
^۲ برونکولیتیک یا گشادکننده برونش ماده ای است که باعث گشاد شدن نایژه ها و نایژک ها، کاهش مقاومت در راه هوایی تنفسی و افزایش جریان هوا به ریه ها می شود (مترجم).



فقط در زمانی که PH از ۷ بالاتر می‌رود و پروتونه می‌شود، جذب گونه‌های سالبوتامول با بار مثبت امکان پذیر است. نکته مهم برای پیوند کووالانسی در سنتز جاذب این است که: اتصال متقابل پایداری را تضمین کرده و از گروه‌های کربوکسیلات فعال مورد نیاز برای جذب نیز استفاده می‌کند. به این ترتیب، ممکن است یک جاذب قوی با کارایی ضعیف ایجاد شود.

۲-۱-۵- تیولاسیون (تیول دار کردن):

عوامل تیوله کننده مختلفی از جمله (۳ مرکاپتوپروپیل) - تری متوکسیلان ($MPTMS$) [۱۷۸]، تیوریا [۱۷۹]، اسید تیوگلیکولیک [۱۸۰]، ۳- مرکاپتوپروپینیک اسید [۱۸۱] و ال - سیستئین [۱۸۲] برای عامل‌دار کردن نانوسلولز، مورد بررسی قرار گرفته‌اند. بر اساس تئوری $HSAB$ گروه‌های تیول، بازهای نرمی هستند که آن‌ها را برای گرفتن کاتیون‌های نرم مانند جیوه $^{+2}$ و سرب $^{+2}$ مناسب می‌کند. نتایج تحقیق گنگ و همکاران [۱۷۸] نشان داد که جذب جیوه با آنروژل‌های ساخته شده از نانوالیاف سلولزی عامل‌دار شده با $MPTMS$ دو برابر سریع‌تر از نانوالیاف سلولزی اکسید شده با $TEMPO$ است، یعنی ۵ ساعت در مقابل ۱۰ ساعت. نکته مهم این است که نانوالیاف سلولزی بدون $MPTMS$ دارای راندمان حذف ۲۳ درصدی است که نشان می‌دهد گروه‌های کربوکسیلات نیز در جذب جیوه دخیل هستند و این یافته‌ای است که توسط تجزیه و تحلیل XPS نیز تایید شده است. حداکثر ظرفیت جذب محاسبه شده برای نانوالیاف سلولزی اصلاح شده با تیول - $TEMPO$ ، حدود ۷۲۹/۹ میلی‌گرم/گرم بود که نزدیک به مقدار آزمایشگاهی بدست آمده (۷۱۸/۵ میلی‌گرم/گرم) است. لی و همکاران [۱۸۲] حتی راندمان جذب بالاتری (۹۲۳ میلی‌گرم/گرم) را با استفاده از نانوالیاف سلولزی اصلاح شده با ال - سیستئین گزارش کرده‌اند. در روش ارائه شده توسط آن‌ها، نانوالیاف سلولزی تولید شده از هیدرولیز اسید سولفوریک با استفاده از پریودات سدیم اکسید شده و برای تولید نانوالیاف سلولزی دی آلدئید استفاده شدند. سپس گروه‌های آلدئیدی با استفاده از سیانوبروهیدرید سدیم ($NaBH_3CN$) قبل از واکنش با ال - سیستئین کاهش یافتند (شکل ۱۸).



شکل ۱۸- واکنش‌های اکسیداسیون پریودات و اصلاح ال - سیستئین سلولز در مقیاس‌های میکرو و نانو. تکثیر شده با کسب مجوز از مرجع ۱۸۳؛ تصویر (CC-BY)

کمپلکس شدن توسط گروه‌های نیهونیوم (NH) و تیول (SH) سیستئین، در ماده جاذب، احتمالاً کارایی حذف را بهبود می‌بخشد. با این حال، احتمالاً به دلیل پیوندهای قوی بین تیول و جیوه، حذف جیوه پس از چرخه چهارم، به شدت (۵۵٪) کاهش یافت.



برخی از یافته‌های مرتبط با طراحی جاذب‌ها برای تصفیه آب توسط چن و همکاران [۱۸۳] گزارش شده‌اند. آنها در مطالعه خود، میکرو و نانوالیاف عامل‌دار شده با ال-سیستئین را برای حذف آرسنیک (III) مقایسه کردند. هر دو ماده با ال-سیستئین توسط "کوپلینگ پایه‌شیف" پس از اکسیداسیون پرپودات عامل‌دار شدند، که منجر به اتصال بخش‌های تیول در C-2 و C-3 شد. اما این تفاوت درجائیکه نانوالیاف سلولز TEMPO (با قطر ۵ نانومتر) حدود ۶۰۰۰ برابر کوچکتر از میکروالیاف معمولی (با قطر ۳۰ میکرومتر) هستند، کمتر از حد انتظار بود. بنابراین، از نظر تئوری، سطح لازم برای عامل‌دار شدن در هر گرم ماده جاذب، برای نانوالیاف سلولز بسیار بیشتر است. با این حال، میزان سیستئین برای نانو الیاف سلولزی و میکرو الیاف سلولزی به ترتیب ۶۴۸ میلی گرم/گرم و ۴۹۷ میلی گرم/گرم بود [۱۸۳]. علاوه بر این، حذف آرسنیک (III) توسط دو ماده نیز تفاوت زیادی نداشت و به ترتیب ۳۴۴/۸۲ میلی گرم/گرم در مقابل ۳۵۷/۱۴ میلی گرم/گرم برای مواد در مقیاس میکرو و نانو بود. همچنین استفاده از دو ماده مذکور منجر به ایجاد تفاوت در میان دمایی که در آن تخریب حرارتی شروع شد نیز نگردید (۱۰۱ درجه سانتیگراد برای نانوالیاف سلولز و ۱۱۵ درجه سانتیگراد برای میکروالیاف). داده‌های بدست آمده روی هم نشان می‌دهند که ممکن است ظرفیت جذب نانوالیاف همیشه به‌طور قابل توجهی بالا نباشند و ممکن است در برخی موارد، تهیه مواد در مقیاس میکرومتر که همراه با مراحل و معرف‌های کمتری در زمان آماده‌سازی نیز هستند، ارزشمندتر و به‌صرفه‌تر باشند. اکسیداسیون پرپودات ممکن است منجر به دفیبریلاسیون جزئی میکروفیبرها شود، در نتیجه می‌توان به یک ماده با سطح داخلی بزرگ برای عامل‌دار کردن دست یافت.

نانوسلولز اصلاح‌شده با تیول نیز برای فراوری و همآوری (لخته‌سازی) انتخابی کانی‌های کالکوپیریت و پیریت مورد بررسی قرار گرفته است [۱۸۴]. نانوالیاف سلولزی سیلیل‌دار شده، توسط MPTMS اصلاح شدند [۱۸۵]. این مواد در غلظت ۴۰۰۰ ppm تا ۸۰۰۰ ppm توانستند تیرگی و کدری را ۹۰-۹۹٪ کاهش دهند و گزینش‌پذیری بالایی برای کالکوپیریت و پیریت نشان دهند، چراکه فقط ۳۰٪ از ذرات کوارتز حذف شدند. بنابراین می‌توان گفت که نانوالیاف سلولزی سیلیل‌دار شده می‌توانند به طور بالقوه در تصفیه آب‌های سطحی اطراف زباله‌های معادن که اغلب توسط ذرات ریز رسوب شده توسط باد یا ساییدگی انبوه زباله‌های ناشی از بارندگی آلوده می‌شوند، مفید باشد.

۳-۱-۵- کاتیونیزاسیون (تصفیه با کاتیون)

اصلاح سطوح نانوسلولز با گروه‌های کاتیونی، امکان جذب طیف وسیعی از آلاینده‌های با بار منفی از جمله رنگ‌های آنیونی [۱۸۵]، داروها [۱۸۷]، آفت‌کش‌ها [۱۸۸]، کرومات [۱۸۹] و سایر آنیون‌ها (فسفات‌ها، نیترات‌ها و سولفات‌ها) [۱۹۰] را فراهم می‌کند. تاکنون روش‌های مختلف و انواع عوامل کاتیون‌سازی با درجات مختلف موفقیت گزارش شده‌اند. شایان ذکر است که در حالی که افزودن ویژگی‌های آمینه، به عنوان مثال، استفاده از پلی‌اتیلن‌یمین (PEI^1) نیز منجر به سطوح کاتیونی می‌شود، بار سطحی وابسته به اسیدیته است و بنابراین مواد عامل‌دار آمینی فقط در اسیدیته پایین، بار مثبت دارند [۱۹۱]. گروه‌های آمینه سوم پلی‌اتیلن‌یمین ($2 \leq pKa \leq 3$) در زمانی که اسیدیته برابر ۲ باشد پروتونه می‌شوند [۱۹۲].

بنابراین، سطوح نانوالیاف سلولز در زیر این اسیدیته (۲) مثبت هستند، باردار می‌شوند و به جای جذب کاتیون‌ها، آنها را دفع می‌کنند. در مقابل، ترکیبات آمونیوم چهارتایی ($QACs$) [۱۹۳] دارای بار مثبت در محدوده اسیدیته وسیعی به عنوان مثال بین ۳ تا ۸ هستند و بنابراین، برای عامل‌دار کردن کاتیون‌ها جذاب‌تر هستند. در مطالب علمی زیادی از آمونیوم چهارتایی برای عامل‌دار کردن نانوسلولز نام برده شده است که در این میان می‌توان به معرف گیرارد - تی (۲- هیدرازینیل-۲- اوکسواتیل) - تری متیل آزانیوم کلرید)) [۱۹۴]، [۱۹۵]، اپوکسی پروپیل تری متیل آمونیوم کلرید ($EPTMAC$) [۱۹۶]، [۱۹۷]، گلیسیدیل تری متیل آمونیوم کلرید [۱۸۶]، [۱۸۹]، [۱۹۰]، [۱۹۸]، ایمیدازولیوم [۱۹۹]، آمینوگوانیدین [۲۰۰]، [۲۰۱]، پیریدینیم [۲۰۲] و یک حلال یوتکتیک عمیق ساخته شده از آمینوگوانیدین هیدروکلراید و گلیسرول [۲۰۳]، یا اسید بوریک و گلیسیدیل تری متیل آمونیوم کلرید [۲۰۴] اشاره کرد.

¹ Polyethylenimine



در کاربردهای تصفیه آب، نانوسلولز کاتیونی به دلیل تسهیل بازیابی ماده جاذب پس از فرایند جذب، کاربردی تر و جذاب تر است. اخیراً مطالعه‌ای در این زمینه انجام گرفته است که نتایج آن نشان داد که سلولز کاتیونیزه پس از جذب یون‌های کروم (VI)، با تخلیه یا سانتیفیوژ نور، بازیابی می‌شوند [۲۰۵]. این امر به این دلیل امکان پذیر شد که جاذب‌ها پس از اشباع شدن با آلاینده، بارهای سطحی خود را از دست داده و منجر به ته‌نشین شدن آن‌ها در محلول شدند. مورد مشابهی نیز در زمینه تشکیل لخته با ابعاد جانبی چند میلی‌متری در زمانی که از سلولز کاتیونی برای همآوری (لخته‌سازی) کائولن استفاده شد، گزارش گردید [۱۹۵]. از آنجایی که عملکرد همآوری (لخته‌سازی) سلولز کاتیونی بهتر از پلی‌اکریل آمیدهای تجاری [۲۰۴] عنوان شده است، می‌توان گفت که اگر سلولز کاتیونی با روش‌های مقرون به صرفه تولید شود، می‌تواند جایگزین لخته‌سازهای پلیمری در تصفیه آب معمولی شود.

با این حال، یکی از چالش‌های اصلی در رویکردهای کاتیونیزه شدن آبی، نحوه کنترل مقدار آب برای دستیابی به درجه بالای جایگزینی است. البته یکی از مسائل دیگر افزودن گروه‌های کاتیونی این است که اغلب بلافاصله سبب جذب پلی‌الکترولیت‌های آنیونی می‌شود که می‌تواند به طور موثر سطح را خنثی کند. این فرآیند معمولاً در حضور آب و سدیم هیدروکسید انجام می‌شود و آب به عنوان یک "هسته‌دوست" برای فعال کردن گروه‌های هیدروکسید سلولز به سمت اتریفیکاسیون عمل می‌کند. با این حال، آب تشکیل واکنش‌های جانبی را افزایش می‌دهد، کارایی اتریفیکاسیون و در پی آن درجه جایگزینی را کاهش می‌دهد. اوداباس و همکاران [۱۹۶] سعی کردند با جایگزین کردن مقداری از آب با ۲- پروپانول یا تتراهیدروفوران (THF) به این چالش رسیدگی کنند و نتیجه تلاش آن‌ها نشان داد که این امر باعث افزایش درجه جایگزینی شده است. به طوریکه جایگزینی ۹۰ درصد آب با تتراهیدروفوران، سبب افزایش درجه جایگزینی از ۰/۵ به ۰/۳۵ شد [۱۹۸]. روش دوم توسط زمان و همکاران [۱۹۸] گزارش شد که در این روش نانوالیاف سلولزی خشک قبل از افزودن آب یا مخلوط آب/دی‌متیل سولفواکسید، با سدیم هیدروکسید مخلوط گردید. سپس گلیسیدیل تری‌متیل آمونیوم کلرید (GTMAC) قبل از حرارت دادن در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت به صورت قطره‌ای به مخلوط اضافه شد. نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد که نانوکریستال‌های سلولزی ساخته شده با استفاده از فرآیند "دی‌متیل سولفواکسید" چگالی بار سطحی بسیار بالاتری (۲/۰۵ میلی‌مول/گرم) نسبت به نانوکریستال‌های سلولزی کاتیونیزه شده در آب (۰/۳۵ میلی‌مول/گرم) دارند. همچنین مشخص گردید که حداکثر کسر آب در مخلوط آب/ دی‌متیل سولفواکسید برای کاتیونیزاسیون پهنه، ۳۶ درصد وزنی است. روی هم رفته، این مطالعات نشان می‌دهند که جایگزینی بخشی از آب با حلال‌های آلی می‌تواند کارایی کاتیونی شدن را بهبود بخشد.

راه حل سوم و سازگار با محیط زیست، استفاده از حلال‌های یوتکتیک عمیق است. برای این منظور، نانوالیاف و نانوکریستال سلولزی با چگالی شارژ (چگالی بار) ۲/۴۸ میلی‌مول/گرم، با استفاده از یک آمینوگوانیدین هیدروکلراید و یک سیستم حلال یوتکتیک عمیق گلیسرول، پس از تیمار در ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ دقیقه، سنتز شدند [۲۰۳]. این بار سطحی حدود دو برابر بیشتر از زمانی بود که همان عامل کاتیونیزه کننده در یک سیستم ناهمگن استفاده شد (یعنی ۱/۰۷ تا ۱/۷۰ میلی‌مول/گرم) [۲۰۱]. همچنین مشخص شد که دی‌متیل سولفواکسید می‌تواند قبل از اینکه آمینوگوانیدین مجدداً پر شود، پنج بار مورد استفاده مجدد قرار گیرد. بنابراین، حلال‌های یوتکتیک عمیق، رویکرد کارآمدتر و پایدارتری را برای کاتیون سازی ارائه می‌کنند.

۴-۱-۵- فسفوریلاسیون (فسفات افزایی)

اگرچه فسفوریلاسیون در مقایسه با سایر روش‌های عامل سازی نسبتاً کمتر مورد بررسی قرار گرفته است، اما افزودن ویژگی‌های فسفات، مزایای قابل توجهی برای تصفیه آب دارد که در این میان می‌توان به جذب یون‌های فلز سخت، به عنوان مثال، لاتانید، اکتینید و یون‌های فلزات واسطه اشاره کرد [۲۰۶، ۲۰۷، ۲۰۸، ۲۰۹، ۲۱۰، ۲۱۱، ۲۱۲]. فسفوریلاسیون همچنین برای بهبود مقاومت حرارتی [۲۱۳] کاربرد دارد و بنابراین ممکن است برای بهبود پایداری حرارتی در غشاهای در نظر گرفته شده برای کاربرد در دمای بالا مورد استفاده قرار گیرد. فسفوریلاسیون نانوسلولز یک واکنش استریفیکاسیون است که به دلیل هسته دوستی بالاتر، بیشتر گروه هیدروکسیل C-6 را شامل می‌شود. با این وجود، لمکه



و همکاران [۱۶۳] با استفاده از مطالعات NMR نشان دادند که گروه های هیدروکسیل در $C-2$ و $C-6$ نیز ممکن است فسفریله شوند. عوامل فسفریله کننده مختلفی گزارش شده است، از جمله می توان به اسید فسفر (H_3PO_3) [۲۱۴]، اسید ارتوفسفریک (H_3PO_4) [۲۱۵، ۲۱۶]، پنتواکسید فسفر (P_2O_5) [۲۱۷]، اکسی کلرید فسفر ($POCl_3$) [۲۱۸] و فسفات های سدیم یا آمونیوم به عنوان مثال فسفریک اسید [۲۱۹]، مونوآمونیوم فسفات [۲۲۰]، دی آمونیوم فسفات [۲۲۱، ۲۲۲، ۲۲۳] یا سایر عوامل، از جمله تری فسفات حلقوی (تری سدیم تری متافسفات) [۲۰۹] و هگزا کلروسیکلوتری فسفازن [۲۱۸] اشاره کرد. شی و همکاران [۲۲۴]، همچنین عامل دار شدن با استرهای فسفات تهیه شده توسط واکنش ۱-اکتانول یا ۱-اکتادکانول با پنتواکسید فسفر را گزارش کردند.

واکنش های فسفوریلاسیون ممکن است به عنوان همگن یا ناهمگن طبقه بندی شوند. مورد اول، به استثنای آب و عوامل فسفریله کننده، به عنوان مثال، اسید متافسفریک به سادگی در اوره مذاب حل می شود [۲۱۵، ۲۲۵].

واکنش های ناهمگن شامل حلال هایی مانند آب [۲۱۵، ۲۲۵]، پیریدین، هگزانول، دی متیل فرمامید (DMF) و تتراهیدروفوران است [۲۱۶، ۲۲۶]. برای بهبود درجه جایگزینی، برخی از محققین یک مرحله پیش تیمار واکشیدگی را با استفاده از سدیم هیدروکسید [۲۲۷، ۲۲۸] را انجام داده اند، هرچند این مورد با استفاده از اوره [۲۱۰]، دی متیل فرم آمید و هگزانول نیز گزارش شده است، اما این موارد منجر به تجزیه محصولات نهایی می شود [۲۱۶].

اوره نقش کلیدی در واکنش فسفوریلاسیون نانوسلولز ایفا می کند. برخی از مطالعات فسفوریلاسیون نشان داده اند که حذف اوره از فرایند فسفوریلاسیون منجر به کاهش شدید یا حتی عدم فسفوریلاسیون شده است [۲۱۰، ۲۱۷، ۲۲۹]. به نظر می رسد که اوره نقش های متعددی از جمله عامل واکشیدگی، حلال و همچنین محافظت از الیاف در برابر تخریب بیش از حد را ایفا می کند [۲۳۰]. به عنوان مثال، گرانجا و همکاران [۲۱۶]، دریافتند که در حالی که در غیاب اوره ممکن است راندمان فسفوریلاسیون بالا برود، اما بازده به دلیل انحلال الیاف سلولزی پایین خواهد بود. در نهایت، کار اخیر نشان داده است که اوره برای ایجاد شرایط اساسی در واکنش های فسفوریلاسیون به سادگی عمل نمی کند. بلید و همکاران [۲۱۸]، از پتاسیم کربنات در فسفوریلاسیون نانوسلولز با اکسی کلرید فسفر استفاده کردند و دریافتند که وجود این ماده پایه به سختی موفقیت فسفوریلاسیون را بهبود می بخشد (یعنی ۰/۲۹ تا ۰/۳۱٪). بنابراین، به نظر می رسد که اوره علاوه بر ایجاد محیط اساسی و پایه، مزایای دیگری نیز دارد و همانند سدیم هیدروکسید، احتمالاً پیوندهای واندروالس و هیدروژن را در فیبریل ها تجزیه می کند و از اینرو قرار گرفتن در معرض عوامل فسفریله کننده را تسهیل می کند. روی هم رفته، این داده ها نشان می دهد که اوره نقش کلیدی در هر دو واکنش فسفوریلاسیون همگن و ناهمگن ایفا می کند.

البته تمام مولکول های حاوی اوره، فسفوریلاسیون را تسهیل نمی کنند. مشتقات با مانع فضایی، به عنوان مثال ۲-ایمیدازولیدین و تترا متیل اوره، منجر به فسفوریلاسیون بسیار پایین تر (به ترتیب 57 ± 170 و 4 ± 660 میلی مول/گرم) به دلیل تعداد کمتر گروه های $N-H$ موجود برای پیوند هیدروژنی با سلولز می شود. در طرف مقابل، استفاده از اوره منجر به افزایش غلظت فسفات به میزان 160 ± 3300 میلی مول/گرم و افزایش درجه جایگزینی 1 ± 26 درصد می گردد [۲۱۷].

واکنش های ناهمگن نسبت به واکنش های همگن بازده فسفوریلاسیون کمتری دارند، که این موضوع به حضور آب مرتبط است [۲۱۵] و علتش نیز این است که آب یک محصول جانبی واکنش بوده و حضور یا تجمع آن به جای واکنش رو به جلو، به نفع واکنش رو به عقب است. بنابراین، در واکنش های ناهمگن، حذف آب، به عنوان مثال، با حرارت دادن در اجاق خلاء ممکن است منجر به درجات جایگزینی بالاتری شود. همچنین دمای بالاتر منجر به افزایش درجه جایگزینی می شود. افزایش دمای واکنش از ۸۵ به ۱۰۵ درجه سانتیگراد باعث افزایش درجه جایگزینی از ۰/۶ به ۲/۵ و کاهش زمان واکنش از ۶ ساعت به ۲ ساعت می گردد [۵۹]. سلولز فسفریله در محدوده برخی از یون ها از جمله اورانیوم دی اکسید^{۲+} [۲۱۱]، هیدروکسیل^{۳+}، ساماریوم^{۳+}، لاتان^{۳+}، مس^{۲+}، کادمیم^{۲+}، کربن دی اکسید^{۲+}، روی^{۲+}، نیکل^{۲+}، [۲۰۶]، آهن^{۲+}، آهن^{۳+}، بیسموت^{۳+} و نقره^{۲+} دارای ظرفیت جذب بالایی می باشد. علیرغم ظرفیت جذب بالای جاذب تهیه شده توسط اینوئه و همکاران [۲۰۹]، به عنوان مثال، تا ۵۷۲۷ میلی گرم/گرم برای یون های آهن^{۲+}، زمان واکنش طولانی مورد نیاز برای آماده سازی آن (۱۴ روز در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد)



عملی شدن این روش را غیرعملی می‌کند. با این وجود، بیشترین میل ترکیبی یونی به ترتیب برای بیسموت^{۳+}، آهن^{۳+}، آهن^{۲+} و نقره⁺ ثبت شد. آنچه که به نظر می‌رسید در رابطه با یون‌های نقره⁺ و آهن^{۳+} متناقض بود و بعداً توسط لی و همکاران [۲۰۹] گزارش شد این موضوع بود که گزینش‌پذیری برای نقره⁺ در هر دو محلول یون‌های منفرد و یون‌های مخلوط نسبت به آهن^{۳+} بالاتر بود و اینکه زمان تعادل جذب نقره⁺ نصف زمان مورد نیاز برای تعادل جذب یون‌های آهن^{۳+} بود (به ترتیب ۶ ساعت در مقابل ۱۲ ساعت). از نظر تئوریک، متناقض به نظر می‌رسد که یک اسید نرم (نقره⁺) توسط یک باز سخت (فسفات) جذب شود و این جذب سریعتر از جذب یک اسید سخت (آهن^{۳+}) اتفاق بیفتد. با این حال، پاسخ ممکن است در این واقعیت نهفته باشد که غلظت مورد استفاده برای هر دو یون به میزان مساوی و برابر با ۶۲/۵ میلی‌گرم/لیتر در نظر گرفته شده بود، اما مقدار یون‌های نقره⁺ در همین غلظت مساوی، بسیار بیشتر از یون‌های آهن^{۳+} بود. در واقع، بر اساس جرم مولی آن‌ها، غلظت یون‌های آهن تقریباً نصف یون‌های نقره بود. بنابراین، یون‌های نقره نسبت به یون‌های آهن از تحریک‌پذیری بیشتری به سمت مکان‌های جذب بهره می‌برند، که منجر به جذب بیشتر نقره در محلول‌های تک‌یونی و محلول‌های یونی مخلوط می‌شود. در جایی که نویسندگان از غلظت‌های مولی استفاده کردند و این غلظت‌ها قابل مقایسه بودند، یعنی ۵۵ مول از یون‌های آهن و ۶۳ مول از یون‌های نقره، فرایند جذب از تئوری HSAB (تئوری اسیدها و بازهای سخت و نرم پیرسون) پیروی کرد. جذب یون مس توسط نانوالیاف سلولزی عامل‌دار شده توسط فسفات تا حدودی کاهش نشان داد (۱۹/۶ میلی‌گرم در گرم) و ترجیحاً یون‌های آهن جذب شدند. جذب یون اورانیل که به عنوان یک فلز سخت شناخته می‌شود، توسط نانوالیاف سلولزی اصلاح شده با فسفات نیز به میزان ۱۵۵۰ میلی‌گرم/گرم اتفاق افتاد.

در نهایت نیز مشخص گردید که گروه‌های فسفات با اینکه شلاتور^۱ خوبی هستند، اما نسبت به هیدرولیز ناپایدار می‌باشند [۲۳۱]. به این ترتیب، فسفونات‌های پایدارتر، علیرغم اینکه در جذب کارایی کمتری دارند، ممکن است قابلیت و ارزش توجه بیشتری داشته باشند. نانوسولز فوسفونات‌دار شده را می‌توان با واکنش سلولز دی‌آلدئید با آلدروئات سدیم سنتز کرد [۲۳۲] و یک ظرفیت جذب برابر با ۱/۹۸ میلی‌مول/گرم برای یون‌های وانادیم برای این روش گزارش شده است [۲۰۸].

۵-۱-۵- پیوند پلیمری

پیوند پلیمری امکان اتصال کووالانسی زنجیره‌های پلیمری به نانوکریستال و نانوالیاف سلولزی را فراهم می‌کند. رویکردهای پیوند به طور کلی با عناوینی مانند پیوند "به"، که در آن یک پلیمر از پیش ساخته شده به سطح نانوسولز متصل می‌شود و یا پیوند "از" که پلیمریزاسیون در سطح نانوکریستال یا نانوالیاف سلولز آغاز می‌شود، طبقه‌بندی و بیان می‌شود. هر کدام از رویکردها دارای مزایا و معایبی هستند. در حالی که پیوند اجازه می‌دهد تا سنتز آبی و خصوصیات کامل پلیمر قبل از پیوند، انجام شود، مانع فضایی ناشی از زنجیره‌های پلیمری بلند یا درهم‌تنیده، اغلب وسعت اتصال پلیمر را در این روش محدود کرده و در نتیجه تراکم پیوند کمتری را به همراه دارد. از سوی دیگر بر اساس این رویکردها، پیوند منجر به افزایش دانسیته و تراکم می‌شود، اما شامل مراحل مصنوعی متعددی نیز هست که با تعیین برخی از خصوصیات پلیمرهای متصل، به عنوان مثال خاصیت طول، چالش‌هایی را ایجاد می‌کند. همچنین این رویکرد شامل واکنش‌های جانبی می‌شود که با تولید هموپلیمرهای آزاد/پیوند نشده که به سختی از مواد اصلاح‌شده جدا می‌شوند، منجر به تولید محصولات ناخالص می‌گردند.

پیوند می‌تواند باحالت (i): جفت کربو دی ایمید، که در آن گروه‌های کربوکسیلات روی نانوسولز با گروه‌های آمینی از پلیمرهای پیوند شده واکنش نشان می‌دهند و یا با حالت (ii): دهانه حلقه اپوکسی، که گروه‌های هیدروکسیل سطحی پروتونه شده با حلقه اپوکسی پلیمر واکنش می‌دهند و یا اینکه با حالت (iii): با واسطه ایزوسیانات، که برای جفت کردن نانوکریستال‌های سلولز با پلیمرهای آبریز، به عنوان مثال، هموپلیمرهای کاپرولاکتون [۲۳۳]، کوپلیمر [۲۳۴] و پلی‌اورتان [۲۳۵] استفاده می‌شود، انجام گیرد. حالت (i) بیانگر پلیمریزاسیون حلقه‌ای است، که اغلب برای پیوند پلیمرهای آبریز استفاده می‌شود؛ حالت (ii) بیانگر پلیمریزاسیون رادیکال آزاد است که راحتی آن در این واقعیت

¹ chelator

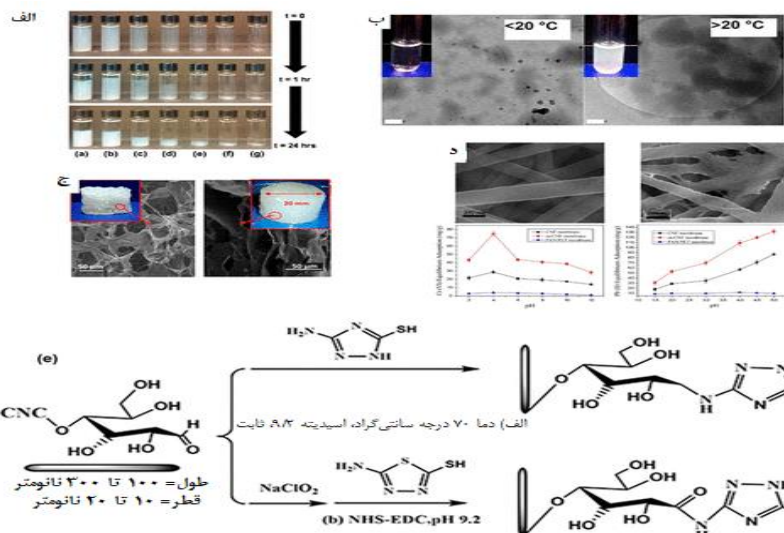


است که می توان آن را در آب انجام داد و نیازی به اتصال اولیه آغازگرها ندارد، و حالت (iii) بیانگر رادیکال کنترل شده پلیمریزاسیون است که بیشتر به پلیمریزاسیون رادیکال انتقال اتمی، پلیمریزاسیون انتقال زنجیر افزایشی- جدایشی برگشت پذیر و پلیمریزاسیون با واسطه نیتروکسید تقسیم می شود [۱۵۹]. علیرغم نیاز به اتصال قبلی یک آغازگر و مراحل تصفیه زمان بر و خسته کننده پس از اتصال برای حذف کاتالیزور، تکنیک های پلیمریزاسیون رادیکال آزاد، به ویژه پلیمریزاسیون رادیکال انتقال اتمی، جذاب هستند چراکه کنترل طول پلیمر و چگالی پیوند را امکان پذیر می کنند. ما در ادامه نمونه های انتخابی را ارائه می کنیم که در آن از پیوند "به" و پیوند "از" به عنوان روش های اصلاح نانوسلولز استفاده شده است یا فرصت هایی را برای کاربردهای تصفیه آب ارائه می کنیم.

کنتال و همکاران [۲۳۶] با پلیمریزاسیون پیوند آغاز شده از ۴- وینیل پیریدین و نیترات سربکومونیوم (IV) به عنوان آغازگر، لخته های واکنش دهنده نسبت به تغییرات PH را تهیه کردند. از آنجا که ۴- وینیل پیریدین در حالت پروتونه آبدوست بوده ($pH < 5$) و در حالت های بدون بار/ پروتونه زدایی شده، آگریز است. نانوکریستال های سلولزی پیونددار تولید شده توسط این روش سنتز تک ظرف^۱، با تغییرات اسیدیته امکان لخته سازی و رسوب برگشت پذیر را نشان دادند (شکل ۱۹- الف). قابل قبول است که نانوکریستال های اصلاح شده با این پلیمر می توانند با کنترل اسیدیته، در تصفیه آب آلوده شده با هیدروکربن مفید باشند. به اینصورت که با افزایش اسیدیته مخلوط به بالای ۵، نانوکریستال های اصلاح شده هیدروکربن ها را جذب کرده و در ته محلول رسوب می کنند و آب تمیز و تصفیه شده را به عنوان مایع رویی باقی می گذارند تا از بالا تخلیه و استفاده شود. مالهو و همکاران [۲۳۷] عملکرد دوگانه نانوکریستال ها را در روشی که می تواند برای توسعه فلوکولانت نیز کاربرد داشته باشد، گزارش کردند. آنها برای این منظور، نانوکریستال ها را با پلی آکرلیک اسید و پلی پپتیدهای شبه الاستین پوشاندند. ترکیبات بدست آمده از اختلاط پلیمر و نانوکریستال دارای واکنش اسیدیته و دما بودند و دلیل این امر در اولی به دلیل پلی آکرلیک اسید و در دومی به دلیل پلی پپتیدهای شبه الاستین بود. گروه های کربوکسی در پلی آکرلیک اسید در اسیدیته ۳ پروتونه شده و دارای بار مثبت بودند در حالیکه در اسیدیته ۸/۴ دارای بار منفی بودند.

به طور مشابه، نانوکریستال های عامل دار در بالای ۲۰ درجه سانتیگراد تجمع یافته و متراکم شدند، اما در زیر ۲۰ درجه سانتیگراد، یک پراکندگی همگن تشکیل دادند (شکل ۱۹- ب). چنین مکانیسم های با واکنش دوگانه امکان جذب توسط لخته سازها را از طریق فرآیندهایی فراهم می کنند که می توانند با تغییرات اسیدیته یا دمای آب آلوده کنترل شوند. نانوسلولز اصلاح شده با پلیمر، برای تصفیه فلزات و آب آلوده به رنگ نیز مورد بررسی قرار گرفته است. متر و بوفی [۲۳۸] یک ایروژل نانوسلولزی را برای حذف یون های سرب^{۲+}، کادمیم^{۲+}، روی^{۲+} و نیکل^{۲+}، از طریق اصلاح نانوالیاف سلولز توسط یک کوپلیمر و متاکریلیک اسید-کومالئیک اسید و از طریق پلیمریزاسیون رادیکال، سنتز کردند (شکل ۱۹- ج). ایروژل اصلاح شده تقریباً ۱۵ برابر بیشتر از آئروژل نانوالیاف ساده (۷/۵ در برابر ۰/۵۴ میلی مول/گرم) حاوی کربوکسیل بودند و حداکثر ظرفیت جذب برای ایروژل اصلاح شده به ترتیب ۱۶۵، ۱۳۵، ۱۳۸ و ۱۱۷ میلی گرم/گرم برای سرب، کادمیوم، روی و نیکل بود. همچنین یافته های مشابهی نیز توسط جین و همکاران [۲۴۱] گزارش شد که نشان می داد پیوند پلی (اتیلنیمی) منجر به افزایش حذف مس و سرب توسط سلولز باکتریایی از ۹۰/۹۱ به ۱۱۱/۱۱ میلی گرم/گرم و ۱۰۰ تا ۱۲۵ میلی گرم/گرم در گرم (به ترتیب برای مس و سرب) گردیده است.

¹ ne-pot synthetic approach



شکل ۱۹- رفتار لخته سازی نانوکریستال های اصلاح شده با پلی (۴-وینیل پیریدین) در اسیدیته ۱۰ بلافاصله پس از تنظیم اسیدیته، پس از ۱ ساعت و ۲۴ ساعت. غلظت ها به شرح زیر است: (الف) ۰/۲۵۰، (ب) ۰/۱۵۰، (ج) ۰/۰۵۰، (د) ۰/۰۲۵، (ه) ۰/۰۱۳، (و) ۰/۰۰۶ و (ط) ۰/۰۰۴ درصد وزنی. منتشر شده با کسب مجوز از مرجع ۲۳۶؛ حق چاپ برای انجمن شیمی آمریکا ۲۰۱۲ محفوظ است. (ب) تصاویر میکروسکوپ الکترونی کرایو، رفتار پاسخ دمایی (پائینتر و بالاتر از ۲۰ درجه سانتیگراد) نانوکریستال های اصلاح شده با پلی پیتیدهای شبه الاستین؛ منتشر شده با کسب مجوز از مرجع ۲۳۷؛ حق چاپ برای انجمن شیمی آمریکا ۲۰۱۸ محفوظ است. (ج) میکروگراف های الکترونی روبشی (داخلی) ایروزل نانوسلولز قبل و بعد از پیوند (پلی اسیدمتاکریلیک-کو-مالنیک اسید)؛ منتشر شده با کسب مجوز از مرجع ۲۳۸؛ حق چاپ برای Elsevier ۲۰۱۵ محفوظ است. (د) تصاویر SEM از نمای بالای یک داربست نانوالیاف پلی اکریلونیتریل (PAN) الکتروریسی شده (الف) و داربست با نانوالیاف اصلاح شده با تیول (۰/۳ درصد وزنی). تأثیر اسیدیته بر جذب کروم (VI) و سرب (II) توسط غشای پلی اکریلونیتریل الکتروریسی شده اصلاح نشده (PAN)، غشای نانوالیاف سلولز اصلاح نشده و غشای PAN با نانوالیاف سلولز عامل دار شده با تیول؛ منتشر شده با کسب مجوز از مرجع ۲۳۹؛ حق چاپ برای Elsevier ۲۰۱۵ محفوظ است. (ه) مسیرهای شیمیایی برای پیوند مولکول تری آزول در انتهای نزولی نانوکریستال ها برای تولید نانوکریستال های اصلاح شده با تیول؛ منتشر شده با کسب مجوز از مرجع ۲۴۰؛ حق چاپ برای انجمن شیمی آمریکا ۲۰۱۸ محفوظ است.

سلولز پیوند شده با آمین نیز برای حذف رنگ با پیوند پلی وینیل آمین [۲۴۱] و پلی اتیلن آمین [۲۴۲، ۲۴۳] به نانوالیاف سلولز مورد استفاده قرار گرفته است. آئروژل های نانوالیاف سلولز اصلاح شده با پلی وینیل آمین، ظرفیت حذف بالایی را برای قرمز کنگوئی^۲ (۸۶۹/۱ میلی گرم/گرم)، قرمز اسیدی (۱۴۶۹/۷ میلی گرم/گرم) و زرد روشن واکنشی (۱۲۵۰ میلی گرم/گرم) نشان دادند [۲۴۱]. بخش های (نیمه های) سولفیدریل را می توان با جفت شدن کربو دی ایمید گروه های آمینی سیستئین و گروه های کربوکسیلات نانوالیاف سلولز اکسید شده با تترامیتیل پیریدین ۱- اکسین (TEMPO) به سلولز پیوند زد [۲۴۴]. غلظت تیول پیوندی زمانی که نسبت کربوکسیلات به سیستئین ۱ به ۲ بود، ۰/۵ ± ۰/۴ میلی مول/گرم برآورد شد و زمانی که این نسبت ۱ به ۸ شد، غلظت تیول پیوندی نیز به ۰/۹ ± ۰/۱ میلی مول/گرم رسید. بنابراین، افزایش غلظت سیستئین با ضریب ۴ منجر به دو برابر شدن غلظت تیول شد. تهنشین شدن و رسوب

^۱ منظور از داربست در اینجا همان صفحه تشکیل شده در اثر بافت نانوالیاف در اثر الکتروریسی می باشد که همانند دار قالی یک چهارچوب را بوجود می آورد (مترجم).

^۲ Congo Red



نانوالیاف سلولز اصلاح شده بر روی الیاف الکتروریسی شده پلی اکریلونیتریل منجر به افزایش جذب یون های کروم (VI) و سرب (II) گردید (شکل ۱۹-د). با این حال، مطابق با تئوری اسیدها و بازهای سخت و نرم پیرسون (HSAB)، بالاترین جذب کروم (VI) (۳۵۸ میلی گرم/گرم) برای نانوکریستال سلولز پیوند شده با پلی اتیلنیمین و اصلاح شده با آمین گزارش شد [۲۴۵].

اگرچه گروه های آلدئیدی می توانند ۵۰ تا ۱۵۰ برابر کمتر از گروه های هیدروکسیل بر روی سطح سلولز باشند (یعنی ۰/۱۸ تا ۰/۷۳۸ میلی مول/گرم در مقابل ۰/۹۹۵ تا ۲/۶۴۶ میلی مول/گرم به ترتیب)، گروه های کربوکسیل [۲۴۶، ۲۴۷]، تیول [۲۴۰، ۲۴۸] و آمینو [۲۴۸] را می توان برای ایجاد جاذب، به این قسمت های انتهایی کاهنده پیوند زد.

زوپ و همکاران [۲۴۹]، یک پلیمر کاتیونی (N- ایزوپروپیل آکریل آمید و ۲-متاکریلویلوکسی) اتیل تری متیل آمونیوم کلرید) و یک پلیمر آنیونی (سدیم ۴-وینیل- بنزن سولفونات) را به نانوکریستال سلولز در محیط های آبی پیوند زدند که نشان دهنده یک پروتکل برای استفاده مجدد از نانوکریستال های اصلاح شده است که می تواند در طراحی جاذب های یون های فلزی و رنگ ها مورد استفاده قرار گیرد [۲۴۹].

لی و همکاران [۲۴۰] تیول و نانوکریستال های سلولزی اصلاح شده توسط آمینو را بواسطه پیوند قسمت های تری آزل به انتهای نانوکریستال های اصلاح شده، سنتز کردند. در حالی که این ترکیبات برای بهبود خواص مکانیکی لاستیک طبیعی استفاده می شود، وجود تیول و بخش های آمینه روی نانوکریستال سلولز، این ماده را برای تشکیل کمپلکس آلانده های یونی فلزی (هم پایه نرم و هم پایه سخت) مناسب می کند. ژونگ و همکاران [۲۵۰] نیز اخیراً خواص ضد میکروبی نانوکریستال های سلولزی اصلاح شده با گروه های تیول را در انتهای کاهنده آن ها که امکان هسته زایی^۱ قالبی نانوذرات نقره را فراهم می کند، نشان داده اند.

هر دو عامل پیوند پلیمرها بر روی بخش های هیدروکسیل سطحی و انتهای کاهشی سلولز، شرایط را برای افزایش حذف آلانده ها و کارایی تصفیه آب، فراهم می کنند. البته لازم به ذکر است که عامل دوم به دلیل تعداد کمتر مکان های موجود برای ایجاد پیوند، کارایی جذب را با چالش همراه می کند. چالش های دیگری نیز در این زمینه با مشخصه یابی پیدا شده اند، به عنوان مثال، شدت کم سیگنال برای NMR، به دلیل تعداد کم گروه های متصل نیز به نوبه خود یک چالش است [۲۴۹].

۲-۵- نانوسلولز به عنوان یک ماده پشتیبان و حمایت کننده

در این بخش سلولز به جای یک ماده فعال در فرآیند جذب، به عنوان یک تکیه گاه/ماده پشتیبان در جاذبها تشریح شده است. اساس منطقی استفاده از نانوسلولز در این روش صرفاً بهره گیری از خواص ذاتی خود این ماده است. این بدان معنی است که این مواد فاقد جاذب فعال هست و از اینرو کامپوزیت هایی با تخلخل بالا، استحکام مکانیکی یا بارهای سطحی افزایش یافته تولید می کنند [۲۵۱، ۲۵۲، ۲۵۳، ۲۵۴، ۲۵۵]. همچنین از نانو سلولز برای کنترل تراکم [۲۵۶] و همچنین تنظیم تخلخل آئروژل ها [۲۵۷] نیز استفاده می کنند. پلیمرهای رسانا مانند پلی(پیرول)، پلی تیوفن و پلی آنیلین به دلیل ظرفیت بالای جذب یون های فلزی و سهولت سنتز، برای تصفیه آب، جاذب و کاربردی هستند [۲۵۸، ۲۵۹]. با این حال، این مواد تمایل دارند در طول سنتز متراکم شده و سطح جذب را کاهش دهند. پلی(پیرول) به خودی خود دارای سطح ویژه ۱۲/۲۱ مترمربع/گرم و ظرفیت جذب کروم (VI) حدود ۱۶ میلی گرم/گرم در اسیدیته ۲ است [۲۶۰]. در حالی که تحقیقات نشان داده است که زمانی که این ماده با سلولز باکتریایی مخلوط می شود، سطح ویژه آن به ۹۵/۹ متر مربع/گرم و ظرفیت جذب نیز در همان اسیدیته (۲) به ۵۵۵/۶ میلی گرم/گرم افزایش می یابد [۲۶۱]. همچنین نتایج نشان داده است که اختلاط پلی آنیلین با نانوسلولز منجر به استفاده آسان تر و همچنین تسهیل در بازیابی آن می گردد، در حالیکه پلی آنیلین (در صورت عدم اختلاط با نانوسلولز) با اینکه یک جاذب بسیار خوبی می باشد اما بازیابی آن از فاضلاب تصفیه شده به دلیل شناوری بالا میسر نمی باشد [۲۶۲].

¹ nucleation



همچنین در برخی از کامپوزیت‌ها، از سطوح نانوسلولز به عنوان مکان‌های هسته‌زایی و رشد برای چهارچوب‌های آلی فلزی ($MOFs^1$) و از نانوذرات [۲۵۶، ۲۶۳]، به عنوان احیاکننده‌ها و کاهنده‌ها [۲۶۴]، یا در کنترل تراکم [۲۶۵، ۲۶۶] استفاده می‌شود. در نهایت، نانوسلولزها همچنین می‌توانند در طی فرایند جذب، عملکرد و طول عمر جاذب‌ها را با کنترل ساییدگی/ حذف نانوذرات از سطح جاذب افزایش دهند [۲۶۷، ۲۶۸، ۲۶۹، ۲۷۰]. در بخش‌های بعدی، کامپوزیت‌های حاوی نانوسلولز و کاربردهای آن را در تصفیه آب به تفصیل بررسی خواهیم کرد.

۱-۲-۵- کامپوزیت‌های نانوسلولز - چهارچوب آلی فلزی (MOF)

چارچوب‌های آلی فلزی مواد کریستالی متخلخلی هستند که از تعامل یون‌های فلزی معدنی یا خوشه‌های فلزی و لیگاند‌های آلی ساخته می‌شوند [۲۷۱]. این مواد با ساختار شبکه‌ای نامحدود، سطح ویژه و پایداری حرارتی بالا، علاوه بر خواص شیمیایی منحصر به فرد، برای اجزای آلی و معدنی نیز بی‌نظیر هستند [۲۷۲، ۲۷۳]. به این ترتیب، می‌توان این مواد را برای کاربردهای گسترده، از جمله در تصفیه آب درجایی که هدف از تصفیه، جذب کاتیون‌ها، رنگ‌ها و سایر آلاینده‌های آلی باشد، استفاده کرد. با این حال، چهارچوب‌های آلی فلزی (MOF) بصورت پودرهایی هستند که در طول جریان آب متراکم می‌شوند و این عمل علاوه بر کاهش شار (جریان) از طریق ستون جاذب^۲، دسترسی به موقعیت‌های جذب MOF را نیز محدود می‌کند که این موارد نیز سبب محدود شدن جذب، دفع و استفاده مجدد از آلاینده‌ها می‌شود. خواص مختلف و متفاوت نانوسلولز، به ویژه توانایی ایجاد تکیه‌گاه و داربست توسط نانوکریستال‌های سلولز، می‌تواند سبب از بین بردن محدودیت‌های مذکور گردد. علاوه بر این، ژو و همکاران [۲۷۰] دریافتند که نانوکریستال‌های سلولز اکسید شده با تترامیتیل پیریدین -۱- اکسین ($TEMPO$) علاوه بر عمل به عنوان تکیه‌گاه و داربست برای چهارچوب‌های آلی فلزی از نوع چارچوب‌های ایمیدازولات زئولیتی ($ZIF-8$)، همچنین قادر هستند مکان‌های هسته‌زایی و رشد را برای MOF ها نیز فراهم کنند. نتایج نشان داده است که برهمکنش‌های یونی بین یون‌های "روی"^{۲+} گروه‌های کربوکسیلیک نانوالیاف سلولز منجر به هسته‌زایی و رشد کریستال در چارچوب‌های ایمیدازولات زئولیتی ($ZIF-8$) شده است. علاوه بر این، مشاهدات نشان داد که کاهش و تخلیه چهارچوب آلی فلزی از آئروژل، سبب ممانعت از ایجاد پیوند هیدروژنی و برهمکنش‌های یونی بین چهارچوب‌های آلی فلزی و نانوالیاف سلولز شد. میزان جذب رودامین B (0.36 میلی‌گرم/گرم بر ساعت) و حداکثر ظرفیت جذب آئروژل‌ها ($83/3$ میلی‌گرم/گرم) نیز بسیار بالاتر از چهارچوب‌های آلی فلزی از نوع چارچوب‌های ایمیدازولات زئولیتی ($ZIF-8$) بود (که به ترتیب 0.2 میلی‌گرم/گرم بر ساعت و $16/81$ میلی‌گرم/گرم است). بنابراین، به وضوح می‌توان دید که تشکیل ترکیب نانوالیاف سلولز و چهارچوب آلی فلزی، عملکرد و دوام جاذب را بطور معنی‌داری بهبود می‌بخشد.

همچنین مطالعات نشان می‌دهد که نانوسلولز نقش اساسی و کلیدی در بهبود فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته ($AOPs^3$) برای تصفیه آب که شامل استفاده از عوامل اکسید کننده قوی، به ویژه رادیکال‌های هیدروکسیل ($\bullet OH$) و رادیکال‌های سولفات ($SO_4^{\bullet-}$)، برای تخریب آلاینده‌های آلی است، داشته است. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته‌ای که مبتنی بر رادیکال سولفات هستند، به دلیل پتانسیل ردوکس بالاتر ($2/5$ تا $3/1$ V) و قابلیت کاربرد در محدوده اسیدیته گسترده‌تر (۲-۸) بیشتر ترجیح داده می‌شوند؛ بنابراین استفاده از پراکسی مونوسولفات به عنوان منبع رادیکال سولفات در افزایش است. برای تولید رادیکال‌های آزاد، نیاز به یک کاتالیزور خواهد بود و به طور سنتی برای فعال‌سازی پراکسی مونوسولفات، از فلزات واسطه استفاده می‌شود. با این حال، شسته‌شدن عناصری مانند کربن منوکسید^{۲+} در آب تصفیه شده یک اثر ثانویه نامطلوب در فرایند تصفیه است. برای برطرف‌سازی این چالش می‌توان از پراکسی مونوسولفات استفاده کرد که با ایجاد کاتالیزورهای ناهمگن، از وقوع این اثر نامطلوب جلوگیری می‌کند. نتایج تحقیق رن و همکاران [۲۶۷] نشان داده است که تخریب p- نیتروفلن توسط کبات حاوی پراکسی مونوسولفات، بالا بوده و سریع اتفاق می‌افتد (۹۰ درصد p- نیتروفلن در یک ساعت) و همچنین سبب کاهش میزان شسته‌شدن و از بین

¹ Metal organic frameworks

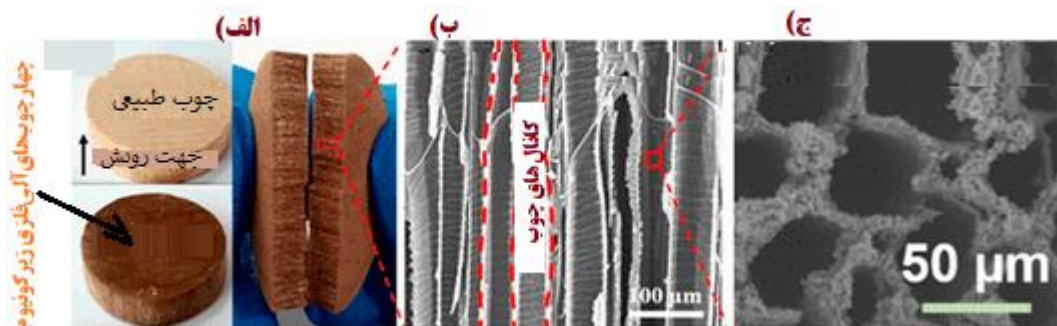
² Adsorbent column

³ Advanced oxidation processe



رفتن کربن منوکسید^{۲+} نیز می‌گردد. زمانی که یک پراکسی مونوسولفات بر پایه روی ((ایمیدازولات زئولیتی-(*ZIF-8*)) با نانوالیاف سلولزی اکسید شده با تترامیتیل پیریدین -۱- اکسین (*TEMPO*) ترکیب می‌شود، شار (جریان) خوب (۸۴ لیتر/مترمربع/ساعت/بار برای ۲۴ ساعت) در یک سیستم ریزپالایش^۱ و حذف بالای رنگ‌های یانوس گرین بی و متیلن بلو^۲ (به ترتیب ۹۸/۹ و ۹۳/۸ درصد) را به همراه دارد [۲۷۴]. داده‌ها و نتایج بدست آمده از این مطالعات نشان می‌دهد که ترکیب نانوسولوز با آنروژل‌ها می‌تواند سبب کاهش از دست رفتن کاتالیزورها شده و با کاهش فشردگی منجر به بهبود شار شود.

شاهد افزایش روزافزون گزارش‌ها در مورد استفاده از چوب به عنوان بستر چهارچوب‌های آلی فلزی (*MOF*) هستیم. چوب کانال‌های خطی را ارائه می‌کند که برای محصور کردن چهارچوب‌های آلی فلزی (*MOF*) مفید است و از اینرو با افزایش تماس جاذب-آلاینده، افت را به حداقل رسانده و راندمان اصلاح را به حداکثر می‌رساند. گوو و همکاران [۲۶۸] سنتز یک کامپوزیت چوب - چهارچوب‌های آلی فلزی (*MOF*) را با رشد همزمان (رشد درجا^۳) چهارچوب‌های آلی فلزی زیرکونیوم در لاله درختی طبیعی^۴ گزارش کردند (شکل ۲۰).



شکل ۲۰- (الف): عکس‌های لاله درختی طبیعی قبل (قهوه‌ای روشن) و بعد (قهوه‌ای تیره) از لایه‌نشانی و رسوب چهارچوب آلی فلزی زیرکونیوم در چوب [۲۶۸]. (ب): میکروگراف الکترونی روبشی غشاء در ترکیب چهارچوب آلی فلزی زیرکونیوم/ چوب که ریزکانال‌های درون چوب اصلاح شده را نشان می‌دهد. منتشر شده با کسب مجوز از مرجع ۲۶۸؛ حق چاپ برای انجمن شیمی آمریکا ۲۰۱۹ محفوظ است. (ج): تصویر SEM که نانوذرات چهارچوب آلی فلزی متصل به پلی‌دوپامین را نشان می‌دهد که روی میکروکانال‌های چوبی لنگر انداخته‌اند. منتشر شده با کسب مجوز از مرجع ۲۶۹؛ حق چاپ برای Elsevier ۲۰۲۱ محفوظ است.

چهارچوب‌های آلی فلزی زیرکونیوم (*UiO-66*) پس از جذب زیرکونیوم^{۴+} و هسته بر روی گروه‌های هیدروکسیل سلولز، در کانال‌های چوب تشکیل شد. غشای به دست آمده از اختلاط چهارچوب‌های آلی فلزی زیرکونیوم/چوب بواسطه جذب شیمیایی، در عرض ۵ دقیقه منجر به کاهش غلظت رودامین از ۱۰ به ۰۰۹۶ میلی گرم در لیتر شد. علاوه بر این، راندمان حذف^۵، که بسیار بالاتر از کربن فعال (۶۰٪) بود، پس از ۶ چرخه (سیکل)، بالای ۹۰٪ باقی ماند. این غشاء به همان اندازه در حذف اختلالات غدد درون‌ریز، بیسفنول A و بیسفنول S، ۱- نفتیلامین (ماده سرطان‌زا) و پروپرانولول (یک داروی ضد فشار خون و تنظیم ضربان قلب) موثر نشان داده است.

کامپوزیت‌های چوب-چهارچوب‌های آلی فلزی همچنین با استفاده از یک استراتژی که از پلی‌دوپامین برای دستیابی به اختلاط بالای چهارچوب‌های آلی فلزی در ترکیبات چهارچوب‌های آلی فلزی زیرکونیوم (زیرکونیوم -۶۶- آمین) استفاده می‌شود، برای جذب یون‌های فلزی از آب

¹ Dead- End Filtration

² Janus Green B and Methylene Blue dyes

³ In situ growth

⁴ Natural basswood

⁵ removal efficiency



نیز مورد استفاده واقع شده است. لیو و همکاران موفق به جذب ۵/۸۱ میلی گرم/گرم (۷۱/۷ درصد وزنی) یون اورانیل از آب دریا شدند [۲۶۹]. علاوه بر این، گزینش پذیری برای یون ها حتی پس از ۳۰ روز در آب دریا حفظ شد. با این حال، یک آثروژل مغناطیسی چهارچوب آلی فلزی روی (II) کارایی بهتری در جذب فلز نشان داد (۵۵۸/۶۶ میلی گرم در گرم برای سرب) [۲۶۹] و همین امر را می توان برای یک چهارچوب آلی فلزی آهن عامل دار شده با آمین که برای کاهش کروم شش ظرفیتی در زیر نور مرئی به کار گرفته می شود نیز، بیان کرد. ظرفیت کاهش کروم (VI) مذکور حتی پس از ۱۰ بار اجرا (۱۰ سیکل مکرر) نیز در بالای ۸۰٪ حفظ شد [۲۷۶]. یک نکته قابل ذکر برای جاذب های مغناطیسی این است که انتخاب پیش ساز آهن می تواند بر ماهیت جاذب به ویژه زمانی که از نانوسلولز باکتریایی استفاده می شود، تاثیر بگذارد. در حالی که کامپوزیت های ساخته شده با سولفات آهن (II) و کلرید آهن (III) نسبت به کامپوزیت های ساخته شده با استات آهن (II) و کلرید آهن (III) خاصیت مغناطیسی بالاتری را به همراه دارند، کامپوزیت های ساخته شده با سولفات آهن (II) و کلرید آهن (III) باعث تولید مواد متخلخل بیشتری شده و برای سنتز جاذب ها ترجیح داده شوند [۲۷۷]. مطالعه این تحقیقات در کنار هم نشان می دهد که وقتی نانوسلولز با چهارچوب آلی فلزی جفت شود، می تواند به عنوان یک جاذب و همچنین الگویی برای هسته زایی و رشد چهارچوب های آلی فلزی عمل کند.

۲-۲-۵- کامپوزیت های نانوسلولز - خاک رس

خاک رس به دلیل داشتن سطح ویژه بالا، پایداری فیزیکی و شیمیایی عالی، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و هزینه کم، دارای پتانسیل بالایی به عنوان جاذب رنگ، یون های فلزی، آفت کش ها و مواد آلی است [۲۷۸]. با این حال، دقیقاً مانند چهارچوب های آلی فلزی، خاک رس نیز دارای حالت پودری است و همین عامل نیز به طور قابل توجهی مانع از کاربرد آن در برنامه های تصفیه آب می شود. با این حال، اثرات هم افزایی برای کامپوزیت های نانوسلولز- رس مشاهده شده است، که نشان می دهد نانوالیاف سلولز در این کامپوزیت ها علاوه بر اینکه به عنوان یک تکیه گاه و داربست عمل می کند، بخش های هیدروکسیل و کربوکسیلات آن نیز کمک شایانی به جذب آلاینده ها می کنند. به عنوان مثال، جذب متیلن بلو برای کامپوزیت های نانوکریستال سلولز/مونتموریلونیت (۱۸۳/۸ میلی گرم/گرم) بیشتر از زمانی بود که خاک رس یا نانوکریستال سلولز به طور جداگانه مورد استفاده قرار گرفتند (که به ترتیب ۱۴۰/۶ میلی گرم/گرم در مقابل ۹۶/۸ میلی گرم/گرم بود) [۲۷۹].

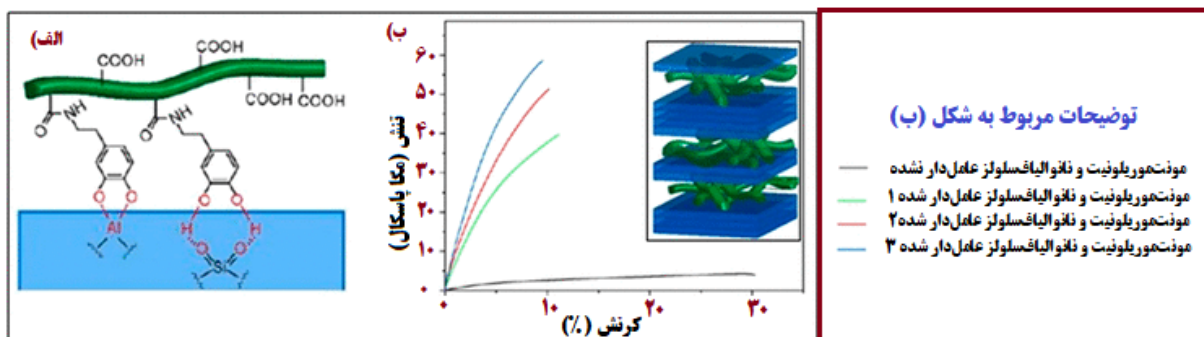
یکی از چالش های اصلی پیش روی کامپوزیت های نانوسلولز- رس، دستیابی به مقادیر بالای ترکیب رس، توام با حفظ توزیع و پراکندگی آن است. افزایش غلظت خاک رس در کامپوزیت ها ممکن است همیشه منجر به بالاتر رفتن ظرفیت جذب نشود. هنگامی که نسبت نانوالیاف سلولز به خاک رس از ۴ به ۱۲ افزایش یافت، ظرفیت جذب مس^{۲+} در کامپوزیت آتاپولوزیت^۱/نانوالیاف سلولز از ۸۷/۱ میلی گرم/گرم به ۵۶/۵ میلی گرم/گرم کاهش نشان داد که علت آن نیز مربوط به تجمع و تراکم رس و دسترسی ضعیف منافذ در غلظت های بالاتر خاک رس است [۲۸۰].

چالش دوم مربوط به ظرفیت واکنش پذیری بالای خاک رس است، که برای کاربردهای تصفیه آب ارزشمند است، چراکه به آلاینده ها اجازه می دهد تا به نواحی قابل جذب بین لایه های رس دسترسی پیدا کنند، همچنین می تواند یکپارچگی مکانیکی جاذب ها را نیز به چالش بکشند. ترک های ناشی از خشک شدن و نبود رطوبت کافی می تواند منجر به از هم پاشیدگی و شکست مکانیکی کامپوزیت های رسی شود. یائو و همکاران [۲۸۱] روشی را برای افزایش مقاومت کامپوزیت های نانوالیاف سلولز/مونتموریلونیت در برابر رطوبت گزارش کرده اند که می تواند برای جاذب ها در کاربردهای تصفیه آب نیز مفید باشد. آنها، نانوالیاف سلولز عامل دار شده با دوپامین را از طریق کیلاسیون یون کاتکول/ فلز و پیوند

۱ آتاپولوزیت کانی های رسی با ساختمان فیبری بوده که اغلب با منیزیم همراه است و به صورت لوله های خالی با منافذی که اندازه شعاع آن کمتر از ۱۵ انگسترم است، می باشد (مترجم).



هیدروژنی به پلاکت های مونت موریلونی متصل کردند تا لایه های نانوکامپوزیتی را تولید کنند (شکل ۲۱ - الف). سپس کامپوزت های بدست آمده را در آب خیس کردند، ضخامت کامپوزیت های ساخته شده با نانوالیاف سلولز عامل دار نشده (مربک از نانوالیاف سلولز و مونت موریلونی)، در طی ۱ دقیقه غوطه وری در آب از ۳۳ میکرومتر به ۲۹۳ میکرومتر افزایش یافت و به دلیل خصلت آبدوستی بالای هر دو ماده (نانوالیاف سلولز و مونت موریلونی) حدود ۵۸۰٪ جذب آب نشان داد. درحالیکه کامپوزیت های ساخته شده با نانوالیاف سلولز عامل دار شده با دپامین پس از ۲ ساعت غوطه وری در آب فقط ۱۷۹٪ جذب آب نشان داد و واکنشیدگی اتفاق افتاده نیز باعث تغییر ضخامت آن از ۳۵ به ۱۱۲ میکرومتر شد. مشاهدات حاکی از آن است که پلی دپامین و پیوند کووالانسی بین صفحات مونت موریلونی و نانوالیاف سلولز عامل دار شده با پلی دپامین، منجر به افزایش پایداری کامپوزیت ها شده است. همچنین علاوه بر این، کامپوزیت های دارای نانوالیاف سلولزی عامل دار شده با پلی دپامین حتی در وضعیت مرطوب (که حاوی ۶۴ درصد وزنی رطوبت بودند)، دارای استحکام کششی $2/2 \pm 57/4$ مگاپاسکال بودند (شکل ۲۱ - ب) که بسیار بالاتر از هیدروژل های پلیمری معمولی است.



شکل ۲۱- (الف) اتصال عرضی صفحات مونت موریلونی و نانوفنانوالیاف سلولز توسط پلی دپامین. (ب) منحنی های تنش- کرنش برای نانوکامپوزیت های مونت موریلونی و نانوالیاف سلولز عامل دار نشده و مونت موریلونی و نانوالیاف سلولز عامل دار شده با پلی دپامین پس از ۲ ساعت غوطه وری در آب. الحاقیه: انتشار این نمای شماتیک با کسب اجازه از مرجع ۲۸۱ صورت گرفته است؛ حق چاپ برای انجمن شیمی آمریکا ۲۰۱۷ محفوظ است.

۳-۵- نانوسلولز در فیلتراسیون غشایی (تصفیه غشایی)^۱

سلولز، به ویژه برخی از مشتقات آن مانند استات سلولز، برای دهه ها در فیلتراسیون غشایی استفاده می شود و غشاها عمدتاً به عنوان حامل جاذب ها مانند خاک رس، اکسید گرافن، مونت موریلونی ها، نانولوله های کربنی و سایر نانومواد یا کاتالیزور برای تجزیه رنگ و مواد آلی عمل می کنند. این موارد در مطالعات متعددی و به طور گسترده مورد بحث قرار گرفته اند [۲۸۲، ۲۸۳، ۲۸۴، ۲۸۵]، اما در این مطالعه، بحث به نانوسلولز، به عنوان یک ماده جاذب فعال و تأثیر آن بر عملکرد غشاء در طول تصفیه آب محدود می گردد.

غشاهای نانوفیلتراسیون (قطر منافذ ۱-۱۰ نانومتر) به دلیل شار بالاتر و فشار عملیاتی و مصرف انرژی کمتر در مقایسه با غشاهای اسمز معکوس در تصفیه آب جاذب و مورد علاقه هستند. غشاهای کامپوزیتی فیلم نازک، که عموماً در نانوفیلتراسیون مورد استفاده قرار می گیرند، معمولاً با پلیمریزاسیون سطحی پیرازین و تری مسوئیل کلرید بر روی یک بستر (ماتریکس) اولترافیلتراسیون ساخته می شوند. با این حال، غشاهای کامپوزیت فیلم نازک نیز همانند سایر غشاهای پلیمری، توسط تخریب کورین، رسوب زیستی و کاهش شار و ... به چالش کشیده می شوند. در حالی که از برخی نانومواد نظیر زئولیت ها، اکسیدهای گرافن و نانولوله های کربنی برای رفع این چالش ها استفاده شده اند، اما به دلیل

¹ Membrane Filtration



سازگاری ضعیف با این مواد معدنی و لایه پوستی پلی آمید، اغلب منجر به انحلال یا جدا شدن آن‌ها از لایه پلی آمید می‌شود [۲۸۶]. با این حال، نتایج نشان داده است که ترکیب نانوکریستال سلولز در لایه پلی آمید منجر به تولید غشاهای کامپوزیتی با افزایش خصلت آب دوستی (به دلیل کاهش زاویه تماس از ۶۰ درجه به ۳۸ درجه) و افزایش شار آب (از ۷۸/۹ به ۱۰۶/۹ لیتر/مترمربع/ساعت) بدون افت و کاهش میزان نانوذرات می‌گردد [۲۸۷]. و همچنین مشخص شده است که غشاهای علی‌رغم قرارگیری یک دوره ۴ ساعته در معرض محلول کلر (۶۰۰۰ ppm)، نسبت به آن مقاوم بوده و تخریب نمی‌شوند. همچنین غشاهای دارای نانوالیاف سلولزی اکسید شده با تترامتیل پیریدین ۱-۱- اکسین ($TEMPO^1$) نیز افزایش شار و مقاومت خوب و بالایی در برابر کلر از خود نشان داده‌اند [۲۸۸].

یک رویکرد دیگری نیز ارائه شده است که شامل ترکیب نانوسلولز به عنوان لایه‌های میانی بین غشای اولترافیلتراسیون آبگریز و لایه‌های نازک فیلم عامل‌دار است و در این روش، این لایه‌های میانی علاوه بر بهبود نفوذپذیری، سبب بهبود عملکرد پوشش ماده زمینه (ماتریکس) بدون کاهش دفع نمک می‌شود [۲۸۹]. همچنین در غشاهای ماتریکس ترکیبی، نانوسلولزها سبب افزایش آب دوستی، شار جریان آب (از ۹۲ به ۱۹۵ لیتر/مترمربع/ساعت) و مقاومت باکتریایی می‌گردند [۱۵۵]. آن‌ها را می‌توان در طی سنتز یا پس از آن در غشاهای ترکیب و وارد کرد. اصلاح غشای پلی اکریلونیتریل الکتروروسی شده پس از سنتز توسط ترکیب "کربودیمید/نانوالیاف سلولزی اصلاح شده با تیول"، منجر به بدست آمدن یک غشای میکروفیلتراسیون با شار بالا و ظرفیت جذب ۸۷/۵ میلی‌گرم/گرم کروم (VI) و ۱۳۷/۷ میلی‌گرم/گرم سرب (II) شد [۲۴۴]. با تمامی این تفاسیر، این روش یک روش ترکیبی طولانی است. با این وجود، غشاهای بدست آمده با این روش نسبت به غشاهای اصلاح شده با تیول که بواسطه استیل زدایی از استات سلولز الکتروروسی شده تهیه می‌شوند، دارای بازده جذب بالاتری برای سرب (II) (۲۲ میلی‌گرم/گرم) هستند [۲۹۰].

برای تهیه غشاهای الکتروروسی شده اصلاح شده با نانوسلولز، در یک فرآیند تک مرحله‌ای برای تثبیت سوسپانسیون‌های نانوسلولز در جاذب پلیمری از امولسیون‌های آب در روغن استفاده می‌شود. در حین الکتروروسی، حلال در نواحی سطحی سریعتر تبخیر می‌شود و در نتیجه ویسکوزیته در لایه بیرونی بالاتر خواهد بود و از اینرو قطرات امولسیون همزمان با اینکه بدلیل قرارگیری در نیروی میدان ولتاژ بالا متراکم شده و کشیده می‌شوند، به سمت مرکز فیلم الکتروروسی شده حرکت می‌کنند [۲۹۱]. در این حالت می‌توان با دستکاری و تغییر شرایط رطوبت، امکان تولید الیاف متخلخل را فراهم کرد، که می‌تواند نانوکریستال‌های سلولزی محصور شده را در معرض دید قرار داده و سطح و خواص جاذب غشای الکتروروسی شده را اصلاح کند.

۴-۵- جاذب‌های نانوسلولز برای تفکیک نفت (و روغن و...) از آب

علاوه بر نفت در آب‌ها در مقیاس بزرگ که توسط صنایع کشتیرانی و اکتشاف نفت اتفاق می‌افتد، بسیاری از صنایع دیگر از جمله صنایع فلز، فولاد و معدن نیز فاضلاب روغنی قابل توجهی تولید می‌کنند. به عنوان مثال، در یک عملیات معدنی معمولی، بیش از یک پنجم (۲۰٪) کل نفت خریداری شده از طریق نفت و سرریز از دست می‌رود و در پی آن روزانه ۱۴۰۰۰۰ لیتر آب آلوده به نفت تولید می‌کند [۲۹۳]. بنابراین برای تصفیه آب آلوده به نفت نیاز به جاذب می‌باشد. نانوسلولز به دلیل توانایی بالا در تشکیل آئروژل‌های سبکی که دارای سطح بالایی بوده و می‌توانند به صورت آبگریز برای افزایش چربی دوستی و آبگریزی اصلاح شوند، به عنوان ماده‌ای برای طراحی جاذب‌ها برای جداسازی نفت/آب قابل توجه است. آئروژل‌های نانوسلولز ممکن است از طریق رسوب شیمیایی بخار [۱۵۷، ۲۹۴، ۲۹۵، ۲۹۶]، شیمی کلیک^۲ [۲۹۷، ۲۹۸، ۲۹۹]، و رسوب لایه‌ای^۳ [۳۰۰] سنتز شوند.

به‌طور معمول، استفاده از جاذب‌ها برای جداسازی نفت از آب مستلزم نیروهای مکانیکی برای دفع روغن جذب شده در بین چرخه‌های جذب است. بنابراین، پایداری مکانیکی و بازیابی تراکم از مستلزمات غیر قابل اغماض برای یک جاذب خوب می‌باشند. این امر باعث شده است که

¹ tetramethylpiperidine

² click chemistry



برای طراحی جاذب‌ها از الگوهای جذاب نظیر برخی از چوب‌های خوش‌رنگ، به عنوان مثال، چوب بالسا (*Ochroma pyramidale*) استفاده شود. برای این منظور، چوب را لیگنین‌زدائی کرده و ساختار آن را بصورت لانه‌زنبوری یا لایه‌ای در می‌آورند [۳۰۱]. که به نظر می‌رسد که در این میان، ساختار لایه‌ای نسبت به ساختار لانه‌زنبوری، دارای خاصیت برگشت‌پذیری پس از تراکم بهتری باشد. جاذب‌های اسفنجی با ساختار لایه‌ای می‌توانند تا ۶۰٪ کرنش فشاری را تحمل کرده و پس از برداشت فشار، مجدداً به ضخامت اولیه (ضخامت قبل از فشرده‌شدن) برگردند که این بیانگر خاصیت ارتجاعی بسیار خوب آن‌ها می‌باشد، به‌طوری‌که نتایج نشان می‌دهد که پس از ۱۰۰ سیکل اعمال و حذف فشار، ۹۳٪ از ضخامت خود را همچنان حفظ کرده است، این درحالیست که جاذب‌های اسفنجی با ساختار لانه‌زنبوری، فقط توانستند ۶۰٪ از ضخامت اولیه خود را حفظ کنند. استفاده از یک مرحله اصلاح بیشتر، یعنی استفاده از سدیم هیدروکسید جهت شکستن ساختار لانه‌زنبوری (شکل ۲۲- الف) و تبدیل آن به یک ساختار لایه‌ای فرمانند (شکل ۲۲- ب)، منجر به افزایش استحکام مکانیکی آن می‌گردد.

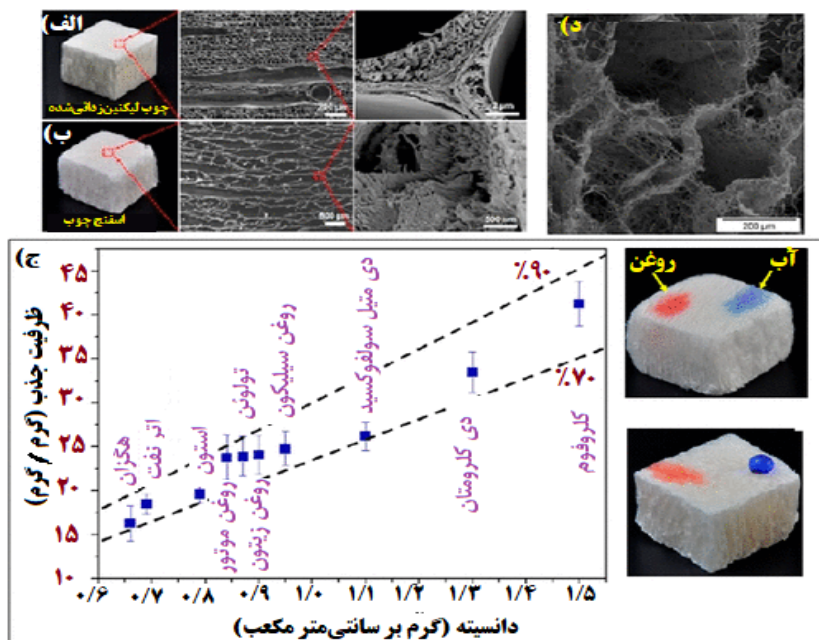
نتایج نشان می‌دهند که جاذب اسفنجی با ساختار لایه‌ای، زمانی که توسط متیل‌تری‌متوکسی‌سیلان تیمار می‌شود، همزمان با حفظ ساختار، آبگریز نیز می‌گردد. ظرفیت جذب بالا (تا حدود ۱۶ تا ۴۱ برابر وزن اولیه خود) در مواجهه با طیف وسیعی از روغن‌ها مانند روغن موتور، روغن سیلیکون و حلال‌های آلی، مانند هگزان و کلروفرم، بیانگر خاصیت اولئوفیلی^۱ (روغن‌دوستی) آن است (شکل ۲۲- ج).

علیرغم مدول‌های فشاری کم، ظرفیت جذب بالایی برای کامپوزیت‌های نانوسلولز- آئروژل گزارش شده است. یک کامپوزیت نانوالیاف‌سلولز/ لاستیک طبیعی (لاتکس) دارای ۹۲ درصد تخلخل و سطحی برابر با ۲۲۶ متر مربع در گرم است و ظرفیت جذب آن در ۳ ثانیه برای روغن سویا و آفتابگردان و همچنین گازوئیل و بنزین بین ۲۰ تا ۵۰ گرم/گرم گزارش شده است [۲۹۴]. نانوالیاف‌سلولز سبب تعدیل تخلخل لاتکس در کامپوزیت شده و زمانی که از مقدار کمی نانوالیاف‌سلولز در ساخت کامپوزیت استفاده می‌شود نتایج نشان داده است که هیچ دیواره داخلی در کامپوزیت قابل مشاهده نیست و فوم حاصله نیز بسیار شکننده است. افزایش مقدار نانوالیاف‌سلولز منجر به تشکیل فوم‌هایی با قابلیت اتصال بیشتر، منافذ بزرگتر (۲۵۰ میکرومتر) و سطح بزرگتر می‌شود، در حالی که کامپوزیت‌های حاوی مقادیر کم نانوالیاف‌سلولز، دارای ساختاری فشرده با اندازه منافذ کوچکتر (حدود ۵۰ میکرومتر) هستند. نانوالیاف‌سلولز همچنین برای ذرات لاتکس که مسئول آب‌گریز کردن کامپوزیت هست به عنوان یک لنگر عمل می‌کند.

گزارش‌های اخیر در مورد استفاده از الیاف الکتروروسی شده برای تولید آئروژل، یکی از جالب‌ترین ایده‌هایی است که در خصوص استفاده از الیاف مشتق‌شده از سلولز با ابعاد نانومتر، می‌باشد. در یک مطالعه الیاف استات‌سلولز الکتروروسی شده که با هیدرولیز قلیایی تیمار شده بودند، به قطعات کوچکتر تجزیه شده و برای تولید آئروژل در حالت انجماد (با استفاده از دستگاه فریز درایر^۲)، خشک شدند [۳۰۲]. ظرفیت جذب بالای آئروژل (۳۷۳ گرم/گرم) به ساختار منافذ به هم پیوسته و سطح بالایی که توسط دیواره‌های سلولی فیبری تشکیل می‌شود، نسبت داده شده‌اند (شکل ۲۲- د). آئروژل توانست تا ۹۵٪ ظرفیت اسمی تعریف شده برای جذب کلروفرم، آن را جذب کند. علاوه بر این، آئروژل پس از تحمل ۷۰٪ کرنش فشاری، توانست ۸۹٪ از ضخامت اولیه خود را پس از چندین دوره متوالی اعمال و حذف فشار بازیابی کند که نشانگر سرعت و قدرت قابل توجه بازیابی آن در طی دوره جذب که همراه با سیکل متوالی اعمال فشار و حذف آن است، می‌باشد [۳۰۲]. همچنین رهامین و همکاران، در مطالعاتی بطور جداگانه تاثیر آئروژل سلولز [۳۲۲] و نانوالیاف سلولز [۳۲۳] بر تصفیه دود ناشی از احتراق سیگار پرداختند و برای ساخت فیلترهای سیگار از روش خشک کردن انجمادی استفاده نمودند؛ آنان دریافتند که فیلترهای ساخته شده با تشکیل ساختار شبکه‌ای و ایزوتروپ که بواسطه قرارگیری تصادفی نانوالیاف در زمان انجماد اتفاق می‌افتد، منجر به کاهش معنی‌دار برخی از ترکیبات مضر موجود در دود سیگار نظیر قطران و آلکان‌ها می‌گردد.

¹ Oleophilic Properties

² Freeze Dryer



شکل ۲۲ - الف) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمای مقطعی ساختار لانه زنبوری چوب لیگنین زدائی شده. ب) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمای مقطعی اسفنج چوبی و ساختار لایه ای که نشانگر قرارگیری نانوالیاف سلولز در معرض دیواره سلولی آن می باشد. ج) عملکرد جذب روغن اسفنج چوب سیلیل دار شده و تصاویری از قطرات آب و روغن روی اسفنج چوب بکر (بالا) و اسفنج چوب سیلیل دار شده (پایین)، کلروفرم و تولوئن. ج) منحنی ها نشانگر چرخه های مکرر برای روغن دیزل و مخلوط روغن دیزل/آب است. تکثیر شده با مجوز از مرجع ۳۰۱. حق چاپ برای انجمن شیمی آمریکا ۲۰۱۸ محفوظ است. د) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از آنروژل ساخته شده با استفاده از محلول آبی ۰/۴ درصد وزنی الیاف سلولز الکترونیسی شده. تکثیر شده با مجوز از مرجع ۳۰۲.

از سوی دیگر، آنروژل های پلی وینیل استات (*PVA*) - سلولز نشان دادند که در هنگام جذب کلروفرم از آب تا ۵۰ دوره (سیکل) کاهش قابل توجهی در استحکام مکانیکی ندارند و با ظرفیت جذب تا ۳۲/۷ برابر وزن خود قابل تراکم هستند [۳۰۳]. این آنروژل های آبگریز با رسوب بخار شیمیایی - حرارتی متیل تری کلروسیلان بر روی سطح نانوالیاف سلولز/پلی وینیل استات تهیه شدند. ژنگ و همکاران [۱۵۷] اعلام کردند که آنروژل ها پس از پوشش توسط سیلان، پس از اینکه تحت فشار ۸۰ درصد قرار گرفتند، شکل اولیه خود را بدون شکست مکانیکی و به طور کامل بازیابی کردند. این در حالی بود که آنروژل های بدون پوشش (با سیلان)، زمانی که تحت کرنش فشاری بیش از ۲۰ درصد قرار گرفتند، دچار تغییر شکل دائمی شدند. حداکثر تنش در ۸۰٪ کرنش، که با دانسیته نرمال شده بود، حدود $3/8 \pm 0/2$ مگاپاسکال/سانتی متر مکعب/گرم تعیین گردید. جالب اینجاست که آنروژل ها قادر به جذب یون های فلزی (جیوه (II)، سرب (II)، مس (II) و نقره (I)) از آب بودند و این بدان معنی است که حتی پس از تیمار آبگریز کردن، آن ها بارهای سطحی را به اندازه کافی برای جذب الکترواستاتیکی یون ها حفظ می کنند.

۵-۵- نانوسلولز در گندزدایی (ضد عفونی کردن) آب

نانوسلولز شارژ نشده (بدون بار یا باردار نشده) خاصیت ضد میکروبی ذاتی ندارد. با این حال، انواع اکسید شده آن، به عنوان مثال نانوسلولز ۲،۳-دی آلدئید، دارای اثر ضد میکروبی قوی و اغلب فوری در جانداران و در شرایط آزمایشگاهی هستند [۳۰۴]. اسیدیتته پایین آنها اثرات منفی بر فعالیت پروتئین، نفوذپذیری غشا و جذب مواد مغذی دارد [۳۰۵]. علاوه بر این، در کاربردهای تصفیه آب، استراتژی های وابسته به اسید به

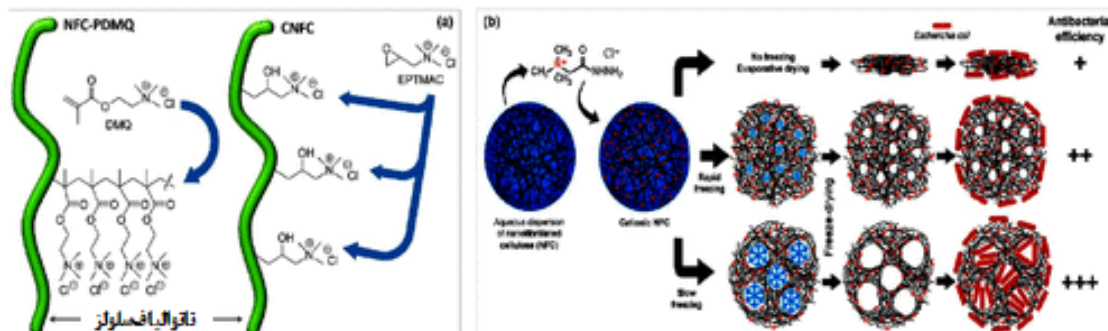


دلیل رقیق‌سازی و خنثی‌سازی دارای محدودیت مصرف هستند. با وجود این، چندین ماده ضد میکروب نانوسلولزی مناسب برای تصفیه آب بواسطه اصلاح سطح با پلیمرهای دارای خواص ضد میکروبی، به عنوان مثال، ترکیبات آمونیوم چهارتایی [۳۰۸، ۳۰۶، ۳۰۷، ۳۰۸] یا ترکیب با نانومواد دارای خواص ضد میکروبی از جمله زئولیت‌ها [۳۰۹]، اکسید گراف [۱۵۴] و همچنین عوامل آلی [۳۱۰] و نانوذرات اکسید فلز/فلز، به عنوان مثال نانونقره [۲۶۴، ۳۱۱]، نانو اکسیدروی [۳۱۲] و نانودی اکسید تیتانیوم [۳۱۳] سنتز شده‌اند. در این روش اخیر، نانوسلولزها ممکن است به‌عنوان مکان‌های هسته‌زایی نانوذرات عمل کنند تا سبب کاهش تجمع نانوذرات شده و در پی آن سطح جذب و اثر ضد میکروبی را افزایش دهند و یا اینکه ممکن است به عنوان احیاکننده عمل کنند [۳۱۱]. ژانگ و همکاران [۲۶۴] با بهره‌گیری از خواص کاهشی نانوالیاف سلولزی اکسیده شده با *TEMPO* (تترامیتیل پیریدین -۱-اکسین) نانوالیاف دوپ شده با نقره را با سنتز هیدروترمال تهیه کردند. مشاهدات حاکی از آن بود که کامپوزیت حاصله در مقابل هر دو نوع باکتری شامل باکتری گرم منفی (اشریشیا کلی) و باکتری گرم مثبت (استافیلوکوکوس اورئوس) و همچنین گونه‌ای از قارچ‌ها (کاندیدا آلبیکنس) دارای اثر ضد میکروبی است. همچنین ناث و همکاران [۲۶۶] علاوه بر راندمان جذب بالا برای یون‌های آرسنیک، اثر ضد میکروبی بر روی یک کامپوزیت (نانوالیاف سلولزی/دی اکسید روی/اکسیدسیریم) تقویت شده با پلی‌آنیلین در برابر باسیلوس سوبتیلیس و ای.کلی^۱ را گزارش کردند. همچنین در مطالعه آنان، حضور نانوسلولز باعث جلوگیری از تجمع نانوذرات اکسیدسیریم/دی اکسیدروی شده و در نتیجه باعث ایجاد یکنواختی در ماتریس پلی‌آنیلین گردید.

استراتژی دیگر برای تولید نانوسلولز با خواص ضد میکروبی شامل ایجاد پیوند در پلیمرهاست، به عنوان مثال استفاده از ترکیبات آمونیوم چهارتایی (*QACs*) که دارای این خواص هستند، نمونه‌ای از این استراتژی است. به‌گونه‌ای که مراکز مثبت در *QACs* (ترکیبات آمونیوم چهارتایی) به گروه‌های فسفات با بار منفی در پپتیدوگلیکان‌های باکتری‌های گرم مثبت یا فسفولیپیدهای باکتری‌های گرم منفی متصل می‌شوند. غشای سلولی باکتری به تدریج مختل شده و منجر به پارگی غشاء و مرگ سلولی می‌شود [۳۱۴]. ترکیبات آمونیوم چهارتایی را می‌توان با استفاده از روش‌های مختلف بر روی نانوسلولز نشانند.

لیتون و همکاران [۳۰۶] کاتیونیزه‌شدن نانوالیاف سلولز با اتریفیکاسیون با اپوکسی پروپیل‌تری‌متیل آمونیوم کلرید (*EPTMAC*) را با کوپلیمریزاسیون پیوند آغاز شده با ردوکس با استفاده از ۲- (متاکریلویلوکسی) اتیل] تری‌متیل آمونیوم کلرید مقایسه کردند (شکل ۲۳ - الف). آنها گزارش کردند که باینکه مواد هر دو روش دارای طیف گسترده‌ای از فعالیت‌های ضد میکروبی هستند، اما اتریفیکاسیون منجر به درجه بالاتری از جایگزینی و چگالی بار (شدت تراکم) می‌شود. بنابراین نانوالیاف سلولزی تولید شده توسط اتریفیکاسیون در مقایسه با نانوالیاف سلولزی تولید شده توسط کوپلیمریزاسیون، دارای فعالیت ضد میکروبی (به ویژه برای باکتری‌های گرم منفی) بالاتری بودند. اتونی و همکاران [۱۹۴] اندازه منافذ و دسترسی به سطوح داخلی آئروژل‌ها را کلید فعالیت ضد میکروبی بهینه نشان دادند (شکل ۲۳ - ب). می‌توان چنین استنباط کرد که تراکم بالای گروه‌های آمونیوم چهارتایی در نانوالیاف سلولزی کوپلیمر شده، اثر ضد باکتریایی آنها را به دلیل دسترسی ضعیف به مکان‌های جذب واقع در داخل آئروژل کاهش می‌دهد. با این حال، انتظار می‌رود که جذب آلاینده‌های آنیونی بر روی سطوح اصلاح شده با گروه‌های آمونیوم چهارتایی منجر به ایجاد یک سطح با بار خنثی شود. دوماً، شواهدی وجود دارد که نشان می‌دهد پس از مواجهه طولانی‌مدت، اثرات بازدارنده برخی از گروه‌های آمونیوم چهارتایی و در نتیجه مقاومت باکتریایی کاهش می‌یابد [۳۱۵]. این دو موضوع زمینه را برای تحقیقات بیشتر فراهم می‌کند.

¹ E. coli and Bacillus subtilis



شکل ۲۳- (الف) کاتیونیزه شدن نانوسلولز با پیوند ۲- (متاکریلویلوکسی) اتیل تری متیل آمونیوم کلرید (DMQ) و اتریفیکاسیون با اپوکسی پروپیل تری متیل آمونیوم کلرید (EPTMAC) منتشر شده با کسب مجوز از مرجع ۳۰۶ (CC-BY). (ب) نمایی شماتیک از اثرات انجماد سریع و آهسته در ساختار منافذ آنروژل ها و تأثیر آن بر خواص ضد باکتریایی آنها. نتشر شده با کسب مجوز از مرجع ۱۹۴ (CC-BY).

۶-۵- نانوسلولز در نمک زدایی خورشیدی^۱ (آب شیرین کن خورشیدی)

در مناطق بدون زیرساخت لازم برای آب و انرژی تثبیت شده، نمک زدایی حرارتی توسط انرژی خورشیدی یک مسیر بالقوه برای رسیدن به آب آشامیدنی کم هزینه، مدولار و قابل شرب است، چراکه این نوع از آب شیرین کن ها را می توان با مواد ارزان قیمت و سهل الوصول و بدون نیاز به انرژی برق تولید کرد. آب شیرین کن های حرارتی خورشیدی از تشعشعات خورشیدی برای گرم کردن آب های شور یا سایر آب های آلوده استفاده می کنند. سپس بخار تولید شده متراکم می شود و منجر به تولید آب تمیز می گردد و در هر ساعت می توان با این روش حدود ۱/۸۳ لیتر/مترمربع آب تمیز و قابل شرب تولید کرد [۳۱۶، ۳۱۷].

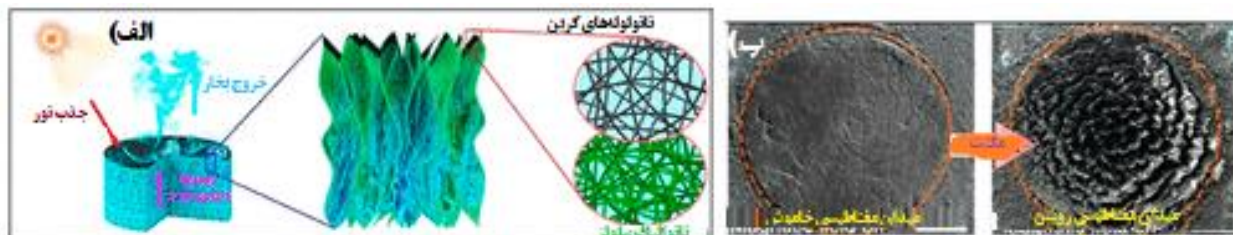
نانوالیاف سلولزی به دلیل آب دوست بودن، که علاقه مند به انتقال آب است، نسبت ابعاد بالا، امکان تشکیل کانال در هنگام انجماد جهت دار و خواص مکانیکی خوب، به طور ویژه ای برای ساخت آب شیرین کن های خورشیدی مناسب هستند [۳۱۶، ۳۱۷، ۳۱۸، ۳۱۹]. برای بهینه سازی جذب تابش، از موادی مانند نانولوله های کربنی [۳۱۸] و دی اکسید تیتانیوم [۳۱۹] به عنوان جاذب های خورشیدی در بالای سلولز باکتریایی یا گیاهی استفاده می شود (شکل ۲۴ - الف). نتایج یک تحقیق در این زمینه نشان می دهد زمانی که در معرض تابش خورشیدی در ۱/۱ کیلووات متر مربع قرار گرفت، ایروژل پوشش داده شده با نانولوله های کربنی، ۹۷/۵٪ از نور فرودی را از ۳۰۰ تا ۱۲۰۰ نانومتر جذب کرد، که منجر به نرخ تبخیر ۱ لیتر/مترمربع در ۱ ساعت شد. همچنین برای یک جاذب خورشیدی سلولز تیتانیا سیاه / باکتریایی میزان مشابهی برای تولید آب در حدود ۱/۲۶ لیتر/مترمربع در هر ساعت گزارش شد.

گان و همکاران [۳۲۰] تلاش کردند با افزایش سطح جذب، کارایی جذب خورشیدی مگنتیت را بهبود بخشند. با هم زدن مغناطیسی مخلوط سلولز- مگنتیت، جاذب ها از ساختارهای مسطح ۲ بعدی با ۷۶/۹٪ جذب خورشیدی به ساختارهای ۳ بعدی (شکل ۲۴ - ب) با ۹۰/۶٪ جذب تحت تابش نور خورشید تبدیل شدند. میزان تبخیر نیز از ۱/۱۹ به ۱/۳۹ لیتر/مترمربع در ساعت افزایش یافت، اما از طرفی نیز رسوب نمک بر روی فیلم سلولزی ۳ بعدی سبب اندکی کاهش عملکرد پس از ۶ ساعت شد. ژو و همکاران [۳۱۷] سعی کردند چالش رسوب نمک را با پوشاندن آنروژل های سلولزی توسط پلی دوپامین برطرف سازند. ماده به دست آمده علاوه بر مقاومت در برابر رسوب نمک، ظرفیت ضد رسوب بیشتری به دلیل افزایش زبری سطح، آب دوستی بالا و ظرفیت جذب رنگ برای متیلن بلو و رودامین B داشت. علاوه بر این، با تابش خورشید در آب دریا و آب آلوده به نفت، دمای سطح در ۱۰ دقیقه می تواند از ۲۲ به ۴۰ درجه سانتی گراد افزایش یابد.

¹ Solar Desalination



آئروژل های سلولزی پوشش داده شده با پلی دوپامین، آلاینده های نفتی را دفع کرده و آب را به سطح آئروژل می رسانند، که منجر به میزان تبخیر ۱/۳۶ لیتر/ متر مربع در ساعت می شود. نتایج پس از ۱۰ روز نشان داد که هیچ رسوب نمکی بر روی آئروژل وجود ندارد و میزان تبخیر نیز کاهش نیافته است که این امر موید دوام آئروژل می باشد.



شکل ۲۴- (الف) آئروژل جاذب خورشیدی دولایه متشکل از نانولوله های کربنی بر روی نانوالیاف سلولزی. منتشر شده با کسب مجوز از مرجع ۳۱۸. حق چاپ برای انجمن شیمی آمریکا ۲۰۱۸ محفوظ است. (ب) تصویر مخلوط سلولز-مگنتیت برای جذب خورشیدی، قبل و بعد از هم زدن مغناطیسی (نوار مقیاس: ۱ سانتی متر). منتشر شده با کسب مجوز از مرجع ۳۲۰. حق چاپ برای انجمن شیمی آمریکا ۲۰۲۱ محفوظ است.

مقاومت در برابر تخریب و متلاشی شدن در شرایط سخت آب شور چالش مهمی برای استفاده از ایروژل در نمک زدایی حرارتی خورشیدی است. به نظر می رسد که عامل دار کردن سیلان با متصل کردن آئروژل های با خاصیت فوق العاده آبدوست به کانال های هم سطح شعاعی به هم پیوسته که امکان انتقال آب بالایی از محلول به سطح آئروژل را فراهم می کند، پتانسیل هایی برای مقابله با این چالش دارد [۳۱۶]. زمانی که این آئروژل ها با لایه ای از دوده پوشانده شده بودند، راندمان تبخیر آب ۹۵/۹٪ و میزان تبخیر نیز ۱/۸۳ لیتر/ متر مربع در ساعت گزارش شد. هنگامی که برای تولید آب تمیز از مخلوط روغن-آب استفاده می شود و در حالی که به طور مداوم به مدت ۱۰ روز تحت تابش قرار می گیرد و حتی پس از ۲۹ چرخه جذب/حذف و میزان تبخیر پایدار ۱/۷۵ لیتر/ متر مربع در ساعت، ظرفیت جذب فقط اندکی از ۳۴ به ۲۹ گرم/گرم کاهش می یابد که این موضوع بیانگر توان استقرار این سیستم برای مدت طولانی می باشد. با این وجود، همانند تمام فناوری های تصفیه آب، ورود سیستم دستگاه های نمک زدایی خورشیدی به چرخه صنعت نیز به میزان تولید آب، هزینه و دوام آن بستگی خواهد داشت. با این حال، آب تهیه شده با این سیستم ارزان تر از آب بطری، اما گران تر از آب لوله کشی است و از آنجایی که هنوز مکان هایی در سراسر جهان وجود دارد که آب لوله کشی در آنها در دسترس نیست، نمک زدایی های خورشیدی ممکن است در چنین شرایطی ارزش بررسی داشته باشند.

۶ - نتیجه گیری

سلولز دارای تعاملی منحصر به فرد با آب است. این تعامل و برهمکنش چیزی است که باید در حرکت به سمت شیمی سبز و پایدار برای طیف وسیعی از کاربردها بویژه در جایی که جایگزینی مواد روغن پایه از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است، تحت کنترل درآید. در دیواره سلولی، سلولز مستقیماً با سایر مواد در تماس است و آب نقشی کلیدی در میانجی گری این فعل و انفعالات در آنچه شاید بتوان سبزترین فرآیند تولید در نظر گرفت، بازی می کند. سلولز هنگامی که از دیواره سلولی گیاه استخراج می شود، به تعامل و واکنش با آب ادامه می دهد، و این چیز است که می تواند در خودآرایی ساختارهای با رده بالاتر مورد بهره برداری قرار گیرد. این مطالعه مروری، مواردی از جمله کریستال های مایع نماتیک کایرال و مشتقات سلولز آمفی فیل را پوشش داده است. جهت درک بهتر این موضوع که آب چگونه به عنوان یک واسطه در این فرآیندهای خودآرایی مشارکت می کند، نیاز به تحقیقات بیشتری در این زمینه ها می باشد. این می تواند به عنوان یک کلید در حرکت به سوی انقلاب مواد سبز، با مرکزیت سلولز برای تولید فناوری های جدید، باشد. به عنوان انسان، به ویژه با تأثیرگذاری تغییرات آب و هوایی ما نیز در دسترسی به آب



پاک با مشکلات جدی مواجه هستیم. در کاربردهای تصفیه آب، نانوسلولز از تقویت و افزایش راندمان شار و ضد رسوب غشاها گرفته تا کاربرد در نمکزدایی خورشیدی و به عنوان میزبان عوامل واکنش دهنده از جمله کاتالیزور، خاک رس و سایر نانوذرات، دارای مزایای ارزشمندی است. در حالی که بسیاری از مطالعات پهنه سازی جذب آلاینده ها توسط این مواد از جمله کاربرد در نمونه های واقعی را بررسی کرده اند برای به دست آوردن کارایی دقیق مواد جاذب، باید به سایر ترکیبات موجود در آب، به ویژه مواد آلی توجه شود. نانوسلولز عمدتاً به دلیل روش های تولید آن، یک گزینه گران قیمت برای تصفیه آب است. با این حال، همانطور که در برخی از مطالعات بررسی شده نشان داده شده است، عملکرد میکرو فیبریل سلولز که کمتر فرآوری شده است گاهی اوقات می تواند با جایگزین های نانوفیبریل شده قابل مقایسه باشد. مطالعات بیشتری برای مقایسه عملکرد این دو مجموعه از مواد مورد نیاز است تا بتوان مواردی که در مقیاس نانومتر یا میکرومتر مناسب تر هستند را تعیین نمود. استفاده از نانوسلولز در تصفیه آب در مقیاس بزرگ (صنعتی) همچنین نیازمند روش ها و رویکردهای ترکیبی و سنتزی است که از نظر اقتصادی نیز سبزتر و مقرون به صرفه تر هستند. استفاده از حلال های یوتکتیک عمیق، راهی است که از طریق آن می توان مواد را با استفاده از معرف هایی که نسبتاً ارزان، زیست تخریب پذیر و سازگار با محیط زیست هستند، سنتز کرد. تیمار و تصفیه مکانیکی در غیاب حرارت و حلال ها نیز ممکن است جایگزین دیگری باشد.

منابع و مراجع

- **1** O'Sullivan, A. C. Cellulose: The Structure Slowly Unravels. *Cellulose* **1997**, 4, 173– 207, DOI: 10.1023/A:1018431705579 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **2** French, A. D. Glucose, Not Cellobiose, Is the Repeating Unit of Cellulose and Why That Is Important. *Cellulose* **2017**, 24, 4605– 4609, DOI: 10.1007/s10570-017-1450-3 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **3** Alves, L.; Medronho, B.; Antunes, F. E.; Topgaard, D.; Lindman, B. Dissolution State of Cellulose in Aqueous Systems. 1. Alkaline Solvents. *Cellulose* **2016**, 23, 247– 258, DOI: 10.1007/s10570-015-0809-6 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **4** Kamide, K.; Okajima, K.; Kowsaka, K.; Matsui, T. CP/MASS ¹³C NMR Spectra of Cellulose Solids: An Explanation by the Intramolecular Hydrogen Bond Concept. *Polym. J.* **1985**, 17, 701– 706, DOI: 10.1295/polymj.17.701. [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **5** Wohllert, M.; Benselfelt, T.; Wågberg, L.; Furó, I.; Berglund, L. A.; Wohllert, J. Cellulose and the Role of Hydrogen Bonds: Not in Charge of Everything. *Cellulose* **2022**, 29, 1– 23, DOI: 10.1007/s10570-021-04325-4 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **6** Lindman, B.; Karlstrom, G.; Stigsson, L. On the Mechanism of Dissolution of Cellulose. *J. Mol. Liq.* **2010**, 156, 76– 81, DOI: 10.1016/j.molliq.2010.04.016. [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **7** Dürig, T.; Karan, K. Binders in Wet Granulation. *Handbook of Pharmaceutical Wet Granulation: Theory and Practice in a Quality by Design Paradigm* **2019**, 317– 349, DOI: 10.1016/B978-0-12-810460-6.00010-5 [[Crossref](#)], [[Google Scholar](#)]



- **8** O'Brien, C. T.; Virtanen, T.; Donets, S.; Jennings, J.; Guskova, O.; Morrell, A. H.; Rymaruk, M.; Ruusuvirta, L.; Salmela, J.; Setälä, H. Control of the Aqueous Solubility of Cellulose by Hydroxyl Group Substitution and Its Effect on Processing. *Polymer* **2021**, 223, 123681, DOI: 10.1016/j.polymer.2021.123681 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **9** Holland, C.; Vollrath, F.; Ryan, A. J.; Mykhaylyk, O. O. Silk and Synthetic Polymers: Reconciling 100 Degrees of Separation. *Adv. Mater.* **2012**, 24, 105– 109, DOI: 10.1002/adma.201103664 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **10** Xiong, X. B.; Binkhathlan, Z.; Molavi, O.; Lavasanifar, A. Amphiphilic Block Co-Polymers: Preparation and Application in Nanodrug and Gene Delivery. *Acta Biomater.* **2012**, 8, 2017– 2033, DOI: 10.1016/j.actbio.2012.03.006 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **11** Liu, T. B.; Burger, C.; Chu, B. Nanofabrication in Polymer Matrices. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 5– 26, DOI: 10.1016/S0079-6700(02)00077-1 [[Crossref](#)], [Google Scholar](#)
- **12** Zhou, J. H.; Wang, L.; Ma, J. Z. Recent Research Progress in the Synthesis and Properties of Amphiphilic Block Co-Polymers and Their Applications in Emulsion Polymerization. *Des. Monomers Polym.* **2009**, 12, 19– 41, DOI: 10.1163/156855508X391112 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **13** Six, J.-L.; Ferji, K. Polymerization Induced Self-Assembly: An Opportunity toward the Self-Assembly of Polysaccharide-Containing Copolymers into High-Order Morphologies. *Polym. Chem.* **2019**, 10, 45– 53, DOI: 10.1039/C8PY01295D [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **14** Spain, S. G.; Gibson, M. I.; Cameron, N. R. Recent Advances in the Synthesis of Well-Defined Glycopolymers. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2007**, 45, 2059– 2072, DOI: 10.1002/pola.22106 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **15** Ono, Y.; Isogai, A. Analysis of Celluloses, Plant Hemicelluloses, and Wood Pulps by Size-Exclusion Chromatography/Multi-Angle Laser-Light Scattering. *Carbohydr. Polym.* **2021**, 251, 117045, DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117045 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **16** Zhu, C.; Richardson, R. M.; Potter, K. D.; Koutsomitopoulou, A. F.; van Duijneveldt, J. S.; Vincent, S. R.; Wanasekara, N. D.; Eichhorn, S. J.; Rahatekar, S. S. High Modulus Regenerated Cellulose Fibers Spun from a Low Molecular Weight Microcrystalline Cellulose Solution. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, 4, 4545– 4553, DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00555 [ACS Full text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **17** Barkas, W. W. Retention of Moisture by Wood. *Nature* **1932**, 130, 699– 700, DOI: 10.1038/130699c0 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **18** Barkas, W. W. Wood-Water Relationships: (I) Molecular Sorption and Capillary Retention of Water by Sitka Spruce Wood. *Proc. Phys. Soc.* **1936**, 48, 1– 17, DOI: 10.1088/0959-5309/48/1/302 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)



- **19** Barkas, W. W. Wood-Water Relationships, Part III. Molecular Sorption of Water by Sitka Spruce Wood. *Proc. Phys. Soc.* **1937**, 49, 237– 242, DOI: 10.1088/0959-5309/49/3/305 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **20** Barkas, W. W. Wood-Water Relationships, 2: The Fibre Saturation Point of Beech Wood. *Proc. Phys. Soc.* **1936**, 48, 576– 588, DOI: 10.1088/0959-5309/48/4/305 [[Crossref](#)], [Google Scholar](#)
- **21** Pidgeon, L. M.; Maass, O. The Adsorption of Water by Wood. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, 52, 1053– 1069, DOI: 10.1021/ja01366a033 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **22** de France, K. J.; Hoare, T.; Cranston, E. D. Review of Hydrogels and Aerogels Containing nanocellulose. *Chem. Mater.* **2017**, 29, 4609– 4631, DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b00531 ACS [Full Text], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **23** FAOSTAT: *Countries by Commodity*; Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2022; https://www.fao.org/faostat/en/#rankings/countries_by_commodity (accessed 2022-07-06). [Google Scholar](#)
- **24** Benitez-Alfonso, Y. George Washington Carver: A Plant Scientist's Perspective. *Curr. Biol.* **2022**, 32 (1), R9– R13, DOI: 10.1016/j.cub.2021.11.058 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **25** Kinloch, A. J. Norman Adrian De Bruyne. 8 November 1904 - 7 March 1997. *Biog. Mem. Fellows R. Soc.* **2000**, 46, 125– 143, DOI: 10.1098/rsbm.1999.0076 [[Crossref](#)], [Google Scholar](#)
- **26** Hill, C. A. S.; Norton, A.; Newman, G. The Water Vapor Sorption Behavior of Natural Fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 112, 1524– 1537, DOI: 10.1002/app.29725 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **27** Klemm, D.; Kramer, F.; Moritz, S.; Lindstrom, T.; Ankerfors, M.; Gray, D.; Dorris, A. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 5438– 5466, DOI: 10.1002/anie.201001273 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **28** Habibi, Y.; Lucia, L. A.; Rojas, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3479– 3500, DOI: 10.1021/cr900339w [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **29** Habibi, Y. Key Advances in the Chemical Modification of Nanocelluloses. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 1519– 1542, DOI: 10.1039/C3CS60204D [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **30** Eichhorn, S. J.; Dufresne, A.; Aranguren, M.; Marcovich, N. E.; Capadona, J. R.; Rowan, S. J.; Weder, C.; Thielemans, W.; Roman, M.; Renneckar, S. Review: Current International Research into Cellulose Nanofibres and Nanocomposites. *J. Mater. Sci.* **2010**, 45, 1– 33, DOI: 10.1007/s10853-009-3874-0 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)



- **31** Foster, E. J.; Moon, R. J.; Agarwal, U. P.; Bortner, M. J.; Bras, J.; Camarero-Espinosa, S.; Chan, K. J.; Clift, M. J. D.; Cranston, E. D.; Eichhorn, S. J. Current Characterization Methods for Cellulose Nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 2609– 2679, DOI: 0.1039/C6CS00895J [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **32** Siro, I.; Plackett, D. Microfibrillated Cellulose and New Nanocomposite Materials: A Review. *Cellulose* **2010**, *17*, 459– 494, DOI: 10.1007/s10570-010-9405-y [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **33** Iguchi, M.; Yamanaka, S.; Budhiono, A. Bacterial Cellulose - a Masterpiece of Nature's Arts. *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*, 261– 270, DOI: 10.1023/A:1004775229149 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **34** Sakurada, I.; Nukushina, Y.; Ito, T. Experimental Determination of the Elastic Modulus of Crystalline Regions in Oriented Polymers. *J. Polym. Sci.* **1962**, *57*, 651– 660, DOI: 10.1002/pol.1962.1205716551 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **35** Siqueira, G.; Bras, J.; Dufresne, A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. *Polymers* **2010**, *2*, 728– 765, DOI: 10.3390/polym2040728 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **36** Capadona, J. R.; Shanmuganathan, K.; Tyler, D. J.; Rowan, S. J.; Weder, C. Stimuli-Responsive Polymer Nanocomposites Inspired by the Sea Cucumber Dermis. *Science* **2008**, *319*, 1370– 1374, DOI: 10.1126/science.1153307 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **37** Mendez, J.; Annamalai, P. K.; Eichhorn, S. J.; Rusli, R.; Rowan, S. J.; Foster, E. J.; Weder, C. Bioinspired Mechanically Adaptive Polymer Nanocomposites with Water-Activated Shape-Memory Effect. *Macromolecules* **2011**, *44*, 6827– 6835, DOI: 10.1021/ma201502k [ACS Full Text], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **38** Cosgrove, D. J. Growth of the Plant Cell Wall. *Nat. Rev. Mol. Cell. Biol.* **2005**, *6*, 850– 861, DOI: 10.1038/nrm1746 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **39** Reiter, W. D. Biosynthesis and Properties of the Plant Cell Wall. *Curr. Opin. Plant. Biol.* **2002**, *5*, 536– 542, DOI: 10.1016/S1369-5266(02)00306-0 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **40** Saxena, I. M.; Brown, R. M. Cellulose Biosynthesis: Current Views and Evolving Concepts. *Ann. Bot.* **2005**, *96*, 9– 21, DOI: 10.1093/aob/mci155 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **41** Lei, L.; Li, S.; Gu, Y. Cellulose Synthase Complexes: Composition and Regulation. *Front. Plant. Sci.* **2012**, *3*, 75, DOI: 10.3389/fpls.2012.00075 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **42** Cosgrove, D. J. Re-Constructing Our Models of Cellulose and Primary Cell Wall Assembly. *Curr. Opin. Plant. Biol.* **2014**, *22*, 122– 131, DOI: 10.1016/j.pbi.2014.11.001 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]



- **43** Kumar, M.; Campbell, L.; Turner, S. Secondary Cell Walls: Biosynthesis and Manipulation. *J. Exp. Bot.* **2016**, *67*, 515– 531, DOI: 10.1093/jxb/erv533 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **44** Li, S.; Bashline, L.; Zheng, Y.; Xin, X.; Huang, S.; Kong, Z.; Kim, S. H.; Cosgrove, D. J.; Gu, Y. Cellulose Synthase Complexes Act in a Concerted Fashion to Synthesize Highly Aggregated Cellulose in Secondary Cell Walls of Plants. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2016**, *113*, 11348– 11353, DOI: 10.1073/pnas.1613273113 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **45** Cosgrove, D. J.; Jarvis, M. C. Comparative Structure and Biomechanics of Plant Primary and Secondary Cell Walls. *Front. Plant Sci.* **2012**, *3*, 204, DOI: 10.3389/fpls.2012.00204 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **46** Carpita, N. C. Update on Mechanisms of Plant Cell Wall Biosynthesis: How Plants Make Cellulose and Other (1→4)-β-D-Glycans. *Plant Physiol.* **2011**, *155*, 171– 184, DOI: 10.1104/pp.110.163360 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **47** Olek, A. T.; Rayon, C.; Makowski, L.; Kim, H. R.; Ciesielski, P.; Badger, J.; Paul, L. N.; Ghosh, S.; Kihara, D.; Crowley, M. The Structure of the Catalytic Domain of a Plant Cellulose Synthase and Its Assembly into Dimers. *Plant Cell* **2014**, *26*, 2996, DOI: 10.1105/tpc.114.126862 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **48** Fernandes, A. N.; Thomas, L. H.; Altaner, C. M.; Callow, P.; Forsyth, V. T.; Apperley, D. C.; Kennedy, C. J.; Jarvis, M. C. Nanostructure of Cellulose Microfibrils in Spruce Wood. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2011**, *108*, E1195, DOI: 10.1073/pnas.1108942108 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **49** Newman, R. H.; Hill, S. J.; Harris, P. J. Wide-Angle X-Ray Scattering and Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Data Combined to Test Models for Cellulose Microfibrils in Mung Bean Cell Walls. *Plant Physiol.* **2013**, *163*, 1558– 1567, DOI: 10.1104/pp.113.228262 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **50** Busse-Wicher, M.; Grantham, N. J.; Lyczakowski, J. J.; Nikolovski, N.; Dupree, P. Xylan Decoration Patterns and the Plant Secondary Cell Wall Molecular Architecture. *Biochem. Soc. Trans.* **2016**, *44*, 74– 78, DOI: 10.1042/BST20150183 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **51** Kubicki, J. D.; Yang, H.; Sawada, D.; O'Neill, H.; Oehme, D.; Cosgrove, D. The Shape of Native Plant Cellulose Microfibrils. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 1– 8, DOI: 10.1038/s41598-018-32211-w [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **52** Purushotham, P.; Ho, R.; Zimmer, J. Architecture of a Catalytically Active Homotrimeric Plant Cellulose Synthase Complex. *Science* **2020**, *369*, 1089– 1094, DOI: 10.1126/science.abb2978 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]



- **53** Li, S.; Bashline, L.; Lei, L.; Gu, Y. Cellulose Synthesis and Its Regulation. In *The Arabidopsis Book*; American Society of Plant Biologists, 2014; Vol. 12, e0169. DOI: 10.1199/tab.0169 [[Crossref](#)], [Google Scholar](#)
- **54** Qiao, Z.; Lampugnani, E. R.; Yan, X. F.; Khan, G. A.; Saw, W. G.; Hannah, P.; Qian, F.; Calabria, J.; Miao, Y.; Grüber, G. Structure of Arabidopsis CESA3 Catalytic Domain with Its Substrate UDP-Glucose Provides Insight into the Mechanism of Cellulose Synthesis. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2021**, 118, e2024015118, DOI: 10.1073/pnas.2024015118 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **55** Atanassov, I. I.; Pittman, J. K.; Turner, S. R. Elucidating the Mechanisms of Assembly and Subunit Interaction of the Cellulose Synthase Complex of Arabidopsis Secondary Cell Walls. *J. Biol. Chem.* **2009**, 284, 3833–3841, DOI: 10.1074/jbc.M807456200 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **56** Olek, A. T.; Rayon, C.; Makowski, L.; Kim, H. R.; Ciesielski, P.; Badger, J.; Paul, L. N.; Ghosh, S.; Kihara, D.; Crowley, M. The Structure of the Catalytic Domain of a Plant Cellulose Synthase and Its Assembly into Dimers. *Plant Cell* **2014**, 26, 2996–3009, DOI: 10.1105/tpc.114.126862 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **57** Chami Khazraji, A.; Robert, S. Interaction Effects between Cellulose and Water in Nanocrystalline and Amorphous Regions: A Novel Approach Using Molecular Modeling. *J. Nanomater.* **2013**, 2013, 1, DOI: 10.1155/2013/409676 [[Crossref](#)], [Google Scholar](#)
- **58** Lucenius, J.; Valle-Delgado, J. J.; Parikka, K.; Österberg, M. Understanding Hemicellulose-Cellulose Interactions in Cellulose Nanofibril-Based Composites. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, 555, 104–114, DOI: 10.1016/j.jcis.2019.07.053 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **59** Cosgrove, D. J. Plant Cell Growth and Cell Wall Enlargement. *eLS* **2022**, 1–14, DOI: 10.1002/9780470015902.a0029421 [[Crossref](#)], [Google Scholar](#)
- **60** Willats, W. G. T.; McCartney, L.; Mackie, W.; Knox, J. P. Pectin: Cell Biology and Prospects for Functional Analysis. *Plant. Mol. Biol.* **2001**, 47, 9–27, DOI: 10.1023/A:1010662911148 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **61** Tokoh, C.; Takabe, K.; Fujita, M.; Saiki, H. Cellulose Synthesized by Acetobacter Xylinum in the Presence of Acetyl Glucomannan. *Cellulose* **1998**, 5, 249–261, DOI: 10.1023/A:1009211927183 [[Crossref](#)], [Google Scholar](#)
- **62** Tokoh, C.; Takabe, K.; Sugiyama, J.; Fujita, M. Cellulose Synthesized by Acetobacter Xylinum in the Presence of Plant Cell Wall Polysaccharides. *Cellulose* **2002**, 9, 65–74, DOI: 10.1023/A:1015827121927 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **63** Khodayari, A.; Thielemans, W.; Hirn, U.; van Vuure, A. W.; Seveno, D. Cellulose-Hemicellulose Interactions - A Nanoscale View. *Carbohydr. Polym.* **2021**, 270, 118364, DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118364 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)



- [64](#) Lima, D. U.; Loh, W.; Buckeridge, M. S. Xyloglucan–Cellulose Interaction Depends on the Sidechains and Molecular Weight of Xyloglucan. *Plant Physiol. Biochem.* **2004**, *42*, 389– 394, DOI: 10.1016/j.plaphy.2004.03.003 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- [65](#) Gu, J.; Catchmark, J. M. The Impact of Cellulose Structure on Binding Interactions with Hemicellulose and Pectin. *Cellulose* **2013**, *20*, 1613– 1627, DOI: 10.1007/s10570-013-9965-8 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- [66](#) Busse-Wicher, M.; Li, A.; Silveira, R. L.; Pereira, C. S.; Tryfona, T.; Gomes, T. C. F.; Skaf, M. S.; Dupree, P. Evolution of Xylan Substitution Patterns in Gymnosperms and Angiosperms: Implications for Xylan Interaction with Cellulose. *Plant Physiol.* **2016**, *171*, 2418– 2431, DOI: 10.1104/pp.16.00539 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- [67](#) Kang, X.; Kirui, A.; Dickwella Widanage, M. C.; Mentink-Vigier, F.; Cosgrove, D. J.; Wang, T. Lignin-Polysaccharide Interactions in Plant Secondary Cell Walls Revealed by Solid-State NMR. *Nature Comm.* **2019**, *10*, 1– 9, DOI: 10.1038/s41467-018-08252-0 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- [68](#) Silveira, R. L.; Stoyanov, S. R.; Gusarov, S.; Skaf, M. S.; Kovalenko, A. Supramolecular Interactions in Secondary Plant Cell Walls: Effect of Lignin Chemical Composition Revealed with the Molecular Theory of Solvation. *Journal of Physical Chem. Lett.* **2015**, *6*, 206– 211, DOI: 10.1021/jz502298q [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- [69](#) Vermaas, J. v.; Crowley, M. F.; Beckham, G. T. A Quantitative Molecular Atlas for Interactions between Lignin and Cellulose. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 19570– 19583, DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b04648 [[ACS Full Text](#)], [Google Scholar](#)
- [70](#) Uraki, Y.; Matsumoto, C.; Hirai, T.; Tamai, Y.; Enoki, M.; Yabu, H.; Tanaka, M.; Shimomura, M. Mechanical Effect of Acetic Acid Lignin Adsorption on Honeycomb-Patterned Cellulosic Films. *J. Wood Chem. Technol.* **2010**, *30*, 348– 359, DOI: 10.1080/02773811003746709 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- [71](#) Uraki, Y.; Tamai, Y.; Hirai, T.; Koda, K.; Yabu, H.; Shimomura, M. Fabrication of Honeycomb-Patterned Cellulose Material That Mimics Wood Cell Wall Formation Processes. *Mater. Sci. Eng., C* **2011**, *31*, 1201– 1208, DOI: 10.1016/j.msec.2010.11.009. [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- [72](#) Evered, C.; Majeবাদia, B.; Thompson, D. S. Cell Wall Water Content Has a Direct Effect on Extensibility in Growing Hypocotyls of Sunflower (*Helianthus Annuus* L.). *J. Exp. Bot.* **2007**, *58*, 3361– 3371, DOI: 10.1093/jxb/erm183 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- [73](#) Cosgrove, D. J. Building an Extensible Cell Wall. *Plant Physiol.* **2022**, *189*, 1246– 1277, DOI: 10.1093/plphys/kiac184. [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- [74](#) Dumais, J. Mechanics and Hydraulics of Pollen Tube Growth. *New Phytol.* **2021**, *232*, 1549– 1565, DOI: 10.1111/nph.17722 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)



- **75** Cresswell, R.; Dupree, R.; Brown, S. P.; Pereira, C. S.; Skaf, M. S.; Sorieul, M.; Dupree, P.; Hill, S. Importance of Water in Maintaining Softwood Secondary Cell Wall Nanostructure. *Biomacromolecules* 2021, 22, 4669– 4680, DOI: 10.1021/acs.biomac.1c00937. [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **76** Zhang, N.; Li, S.; Xiong, L.; Hong, Y.; Chen, Y. Cellulose-Hemicellulose Interaction in Wood Secondary Cell-Wall. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **2015**, 23, 085010, DOI: 10.1088/0965-0393/23/8/085010. [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **77** Kulasinski, K.; Guyer, R.; Derome, D.; Carmeliet, J. Water Adsorption in Wood Microfibril-Hemicellulose System: Role of the Crystalline-Amorphous Interface. *Biomacromolecules* **2015**, 16, 2972– 2978, DOI: 10.1021/acs.biomac.. [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **78** Burton, R. A.; Gidley, M. J.; Fincher, G. B. Heterogeneity in the Chemistry, Structure and Function of Plant Cell Walls. *Nature Chem. Biol.* **2010**, 6, 724– 732, DOI: 10.1038/nchembio.439 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **79** Gray, D. G. Chirality in Cellulose and Cellulose-Based Materials. *Abstr. Pap. ACS* **1996**, 212, 210-ORGN [Google Scholar](#)
- **80** Gray, D. G.; Kam, A. Chiral Characteristics of Thin Wood Sections. *Holzforschung* **1997**, 51, 1– 5, DOI: 10.1515/hfsg.1997.51.1.1 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **81** Grönquist, P.; Wood, D.; Hassani, M. M.; Wittel, F. K.; Menges, A.; Rüggeberg, M. Analysis of Hygroscopic Self-Shaping Wood at Large Scale for Curved Mass Timber Structures. *Sci. Adv.* **2019**, 5, eaax1311 DOI: 10.1126/sciadv.aax1311. [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [Google Scholar](#)
- **82** Eichhorn, S. J. Cellulose Nanowhiskers: Promising Materials for Advanced Applications. *Soft Matter* **2011**, 7, 303– 315, DOI: 10.1039/C0SM00142B [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **83** Revol, J. F.; Bradford, H.; Giasson, J.; Marchessault, R. H.; Gray, D. G. Helicoidal Self-Ordering of Cellulose Microfibrils in Aqueous Suspension. *Int. J. Biol. Macromol.* 1992, 14, 170– 172, DOI: 10.1016/S0141-8130(05)80008-X. [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **84** Haigler, C. H.; White, A. R.; Brown, R. M.; Cooper, K. M. Alteration of In Vivo Cellulose Ribbon Assembly By Carboxymethylcellulose and other Cellulose Derivatives. *J. Cell. Biol.* **1982**, 94, 64– 69, DOI: 10.1083/jcb.94.1.64 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **85** Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H. P.; Bohn, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 3358– 3393, DOI: 10.1002/anie.200460587 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)



- **86** Nakata, M.; Zanchetta, G.; Chapman, B. D.; Jones, C. D.; Cross, J. O.; Pindak, R.; Bellini, T.; Clark, N. A. End-to-End Stacking and Liquid Crystal Condensation of 6– to 20–Base Pair DNA Duplexes. *Science* **2007**, *318*, 1276– 1279, DOI: 10.1126/science.1143826 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **87** Zanchetta, G.; Giavazzi, F.; Nakata, M.; Buscaglia, M.; Cerbino, R.; Clark, N. A.; Bellini, T. Right-Handed Double-Helix Ultrashort DNA Yields Chiral Nematic Phases with Both Right- and Left-Handed Director Twist. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2010**, *107*, 17497– 17502, DOI: 10.1073/pnas.1011199107 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **88** Fraccia, T. P.; Smith, G. P.; Bethge, L.; Zanchetta, G.; Nava, G.; Klussmann, S.; Clark, N. A.; Bellini, T. Liquid Crystal Ordering and Isotropic Gelation in Solutions of Four-Base-Long DNA Oligomers. *ACS Nano* **2016**, *10*, 8508– 8516, DOI: 10.1021/acsnano.6b03622 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **89** de Michele, C.; Rovigatti, L.; Bellini, T.; Sciortino, F. Self-Assembly of Short DNA Duplexes: From a Coarse-Grained Model to Experiments through a Theoretical Link. *Soft Matter* **2012**, *8*, 8388– 8398, DOI: 10.1039/c2sm25845e. [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **90** de Michele, C.; Zanchetta, G.; Bellini, T.; Frezza, E.; Ferrarini, A. Hierarchical Propagation of Chirality through Reversible Polymerization: The Cholesteric Phase of DNA Oligomers. *ACS Macro. Lett.* **2016**, *5*, 208– 212, DOI: 10.1021/acsmacrolett.5b00579 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **91** DuPré, D. B.; Duke, R. W. Temperature, Concentration, and Molecular Weight Dependence of the Twist Elastic Constant of Cholesteric Poly- γ -benzyl-L-glutamate. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 143– 148, DOI: 10.1063/1.431066 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **92** Miller, W. G.; Wu, C. C.; Wee, E. L.; Santee, G. L.; Rai, J. H.; Goebel, K. G. Thermodynamics and Dynamics of Polypeptide Liquid Crystals. *Pure Appl. Chem.* **1974**, *38*, 37– 58, DOI: 10.1351/pac197438010037 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **93** Horton, J. C.; Donald, A. M.; Hill, A. Coexistence of Two Liquid Crystalline Phases in Poly(γ -Benzyl- α , L-Glutamate) Solutions. *Nature* **1990**, *346*, 44– 45, DOI: 10.1038/346044a0 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **94** Revol, J. F.; Bradford, H.; Giasson, J.; Marchessault, R. H.; Gray, D. G. Helicoidal Self-Ordering of Cellulose Microfibrils in Aqueous Suspension. *Int. J. Biol. Macromol.* **1992**, *14*, 170– 172, DOI: 10.1016/S0141-8130(05)80008-X [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **95** Werbowyj, R. S.; Gray, D. G. Liquid-Crystalline Structure in Aqueous Hydroxypropyl Cellulose Solutions. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1976**, *34*, 97– 103, DOI: 10.1080/15421407608083894 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]



- **96** Tombolato, F.; Ferrarini, A.; Grelet, E. Chiral Nematic Phase of Suspensions of Rodlike Viruses: Left-Handed Phase Helicity from a Right-Handed Molecular Helix. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 258302, DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.258302 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **97** Liu, S.; Zan, T.; Chen, S.; Pei, X.; Li, H.; Zhang, Z. Thermoresponsive Chiral to Nonchiral Ordering Transformation in the Nematic Liquid-Crystal Phase of Rodlike Viruses: Turning the Survival Strategy of a Virus into Valuable Material Properties. *Langmuir* **2015**, *31*, 6995– 7005, DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b01476 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **98** Barry, E.; Hensel, Z.; Dogic, Z.; Shribak, M.; Oldenbourg, R. Entropy-Driven Formation of a Chiral Liquid-Crystalline Phase of Helical Filaments. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 18305, DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.018305 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **99** Nyström, G.; Arcari, M.; Mezzenga, R. Confinement-Induced Liquid Crystalline Transitions in Amyloid Fibril Cholesteric Tactoids. *Nat. Nanotechnol.* **2018**, *13*, 330– 336, DOI: 10.1038/s41565-018-0071-9 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **100** Wu, L.; Sun, H. Manipulation of Cholesteric Liquid Crystal Phase Behavior and Molecular Assembly by Molecular Chirality. *Phys. Rev. E* **2019**, *100*, 22703, DOI: 10.1103/PhysRevE.100.022703 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **101** Gray, D. G. Order and Gelation of Cellulose Nanocrystal Suspensions: An Overview of Some Issues. *Philos. Trans. R. Soc. A* **2018**, *376*, 20170038, DOI: 10.1098/rsta.2017.0038 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **102** Dong, X. M.; Kimura, T.; Revol, J. F.; Gray, D. G. Effects of Ionic Strength on the Isotropic-Chiral Nematic Phase Transition of Suspensions of Cellulose Crystallites. *Langmuir* **1996**, *12*, 2076– 2082, DOI: 10.1021/la950133b [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **103** Revol, J. F.; Godbout, L.; Gray, D. G. Solid Self-Assembled Films of Cellulose with Chiral Nematic Order and Optically Variable Properties. *J. Pulp Pap. Sci.* **1998**, *24*, 146– 149 [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **104** Shopsowitz, K. E.; Qi, H.; Hamad, W. Y.; MacLachlan, M. J. Free-Standing Mesoporous Silica Films with Tunable Chiral Nematic Structures. *Nature* **2010**, *468*, 422– U246, DOI: 10.1038/nature09540 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **105** Droguet, B. E.; Liang, H. L.; Frka-Petesic, B.; Parker, R. M.; de Volder, M. F. L.; Baumberg, J. J.; Vignolini, S. Large-Scale Fabrication of Structurally Coloured Cellulose Nanocrystal Films and Effect Pigments. *Nat. Mater.* **2022**, *21*, 352– 358, DOI: 10.1038/s41563-021-01135-8 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **106** Hewson, D.; Vukusic, P.; Eichhorn, S. J. Reflection of Circularly Polarized Light and the Effect of Particle Distribution on Circular Dichroism in Evaporation Induced Self-Assembled Cellulose Nanocrystal Thin Films. *AIP Adv.* **2017**, *7*, 065308, DOI: 10.1063/1.4986761 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]



- **107** Mu, X. Y.; Gray, D. G. Droplets of Cellulose Nanocrystal Suspensions on Drying Give Iridescent 3-D “Coffee-Stain” Rings. *Cellulose* **2015**, 22, 1103– 1107, DOI: 10.1007/s10570-015-0569-3 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **108** Deegan, R. D.; Bakajin, O.; Dupont, T. F.; Huber, G.; Nagel, S. R.; Witten, T. A. Capillary Flow as the Cause of Ring Stains from Dried Liquid Drops. *Nature* **1997**, 389, 827– 829, DOI: 10.1038/39827 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **109** Gencer, A.; Schutz, C.; Thielemans, W. Influence of the Particle Concentration and Marangoni Flow on the Formation of Cellulose Nanocrystal Films. *Langmuir* **2017**, 33, 228– 234, DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b03724. [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **110** Hu, H.; Larson, R. G. Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 7090– 7094, DOI: 10.1021/jp0609232. [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **111** O’Keeffe, O.; Wang, P. X.; Hamad, W. Y.; MacLachlan, M. J. Boundary Geometry Effects on the Coalescence of Liquid Crystalline Tactoids and Formation of Topological Defects. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, 10, 278– 282, DOI: 10.1021/acs.jpcclett.8b03733. [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **112** Chiappini, M.; Dussi, S.; Frka-Petesic, B.; Vignolini, S.; Dijkstra, M. Modeling the Cholesteric Pitch of Apolar Cellulose Nanocrystal Suspensions Using a Chiral Hard-Bundle Model. *J. Chem. Phys.* **2022**, 156, 014904, DOI: 10.1063/5.0076123 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **113** Nigmatullin, R.; Harniman, R.; Gabrielli, V.; Munoz-Garcia, J. C.; Khimyak, Y. Z.; Angulo, J.; Eichhorn, S. J. Mechanically Robust Gels Formed from Hydrophobized Cellulose Nanocrystals. *ACS Appl. Mater. Interface* **2018**, 10, 19318– 19322, DOI: 10.1021/acsami.8b05067 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **114** Natarajan, B.; Emiroglu, C.; Obrzut, J.; Fox, D. M.; Pazmino, B.; Douglas, J. F.; Gilman, J. W. Dielectric Characterization of Confined Water in Chiral Cellulose Nanocrystal Films. *ACS Appl. Mater. Interface* **2017**, 9, 14222– 14231, DOI: 10.1021/acsami.7b01674 [[ACS Full Text](#)], [Google Scholar](#)
- **115** Lombardo, S.; Thielemans, W. Thermodynamics of Adsorption on Nanocellulose Surfaces. *Cellulose* **2019**, 26, 249– 279, DOI: 10.1007/s10570-018-02239-2 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **116** Yokota, S.; Nishimoto, A.; Kondo, T. Alkali-Activation of Cellulose Nanofibrils to Facilitate Surface Chemical Modification under Aqueous Conditions. *J. Wood. Sci.* **2022**, 68, 14, DOI: 10.1186/s10086-022-02022-9 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **117** Ishikawa, G.; Tsuji, T.; Tagawa, S.; Kondo, T. Adsorption of Janus-Type Amphiphilic Cellulose Nanofibrils onto Microspheres of Semicrystalline Polymers. *Macromolecules* **2021**, 54, 9393– 9400, DOI: 10.1021/acs.macromol.1c01163 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **118** Alqus, R.; Eichhorn, S. J.; Bryce, R. A. Molecular Dynamics of Cellulose Amphiphilicity at the Graphene–Water Interface. *Biomacromolecules* **2015**, 16, 1771– 1783, DOI: 10.1021/acs.biomac.5b00307 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)



- **119** Southall, N. T.; Dill, K. A.; Haymet, A. D. J. A View of the Hydrophobic Effect. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 521– 533, DOI: 10.1021/jp015514e [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **120** Widmer, D. R.; Schwartz, B. J. Solvents Can Control Solute Molecular Identity. *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 910– 916, DOI: 10.1038/s41557-018-0066-z. [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **121** Nishiyama, Y. Molecular Interactions in Nanocellulose Assembly. *Philos. Trans. R. Soc. A* **2018**, *376*, 20170047, DOI: 10.1098/rsta.2017.0047 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **122** Lahiji, R. R.; Xu, X.; Reifengerger, R.; Raman, A.; Rudie, A.; Moon, R. J. Atomic Force Microscopy Characterization of Cellulose Nanocrystals. *Langmuir* **2010**, *26*, 4480– 4488, DOI: 10.1021/la903111j [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **123** Ding, S.-Y.; Himmel, M. E. The Maize Primary Cell Wall Microfibril: A New Model Derived from Direct Visualization. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54*, 597– 606, DOI: 10.1021/jf051851z [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **124** Hu, Z.; Berry, R. M.; Pelton, R.; Cranston, E. D. One-Pot Water-Based Hydrophobic Surface Modification of Cellulose Nanocrystals Using Plant Polyphenols. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 5018– 5026, DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b00415 [[ACS Full Text](#)], [[Google Scholar](#)]
- **125** Palange, C.; Johns, M. A.; Scurr, D. J.; Phipps, J. S.; Eichhorn, S. J. The Effect of the Dispersion of Microfibrillated Cellulose on the Mechanical Properties of Melt-Compounded Polypropylene–Polyethylene Copolymer. *Cellulose* **2019**, *26*, 9645, DOI: 10.1007/s10570-019-02756-8 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **126** Shang, W.; Huang, J.; Luo, H.; Chang, P. R.; Feng, J.; Xie, G. Hydrophobic Modification of Cellulose Nanocrystal via Covalently Grafting of Castor Oil. *Cellulose* **2013**, *20*, 179– 190, DOI: 10.1007/s10570-012-9795-0 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **127** Balasubramaniam, S. L.; Patel, A. S.; Nayak, B. Surface Modification of Cellulose Nanofiber Film with Fatty Acids for Developing Renewable Hydrophobic Food Packaging. *Food Packag. Shelf Life* **2020**, *26*, 100587, DOI: 10.1016/j.fpsl.2020.100587 [[Crossref](#)], [[Google Scholar](#)]
- **128** Nigmatullin, R.; Johns, M. A.; Muñoz-García, J. C.; Gabrielli, V.; Schmitt, J.; Angulo, J.; Khimyak, Y. Z.; Scott, J. L.; Edler, K. J.; Eichhorn, S. J. Hydrophobization of Cellulose Nanocrystals for Aqueous Colloidal Suspensions and Gels. *Biomacromolecules* **2020**, *21*, 1812– 1823, DOI: 10.1021/acs.biomac.9b01721 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **129** Nigmatullin, R.; Gabrielli, V.; Muñoz-García, J. C.; Lewandowska, A. E.; Harniman, R.; Khimyak, Y. Z.; Angulo, J.; Eichhorn, S. J. Thermosensitive Supramolecular and Colloidal Hydrogels via Self-Assembly Modulated by Hydrophobized Cellulose Nanocrystals. *Cellulose* **2019**, *26*, 529– 542, DOI: 10.1007/s10570-018-02225-8 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]



- **130** Xu, G.; Nigmatullin, R.; Koev, T. T.; Khimyak, Y. Z.; Bond, I. P.; Eichhorn, S. J. Octylamine-Modified Cellulose Nanocrystal-Enhanced Stabilization of Pickering Emulsions for Self-Healing Composite Coatings. *ACS Appl. Mater. Interface* **2022**, *14*, 12722– 12733, DOI: 10.1021/acsami.2c01324 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **131** Oliver, K.; Seddon, A.; Trask, R. S. Morphing in Nature and beyond: A Review of Natural and Synthetic Shape-Changing Materials and Mechanisms. *J. Mater. Sci.* **2016**, *51*, 10663– 10689, DOI: 10.1007/s10853-016-0295-8 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **132** Shanmuganathan, K.; Capadona, J. R.; Rowan, S. J.; Weder, C. Biomimetic Mechanically Adaptive Nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 212– 222, DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.10.005 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **133** Xu, Y. T.; Walters, C. M.; D’Acerno, F.; Hamad, W. Y.; Michal, C. A.; Maclachlan, M. J. Cellulose Nanocrystal Chiral Nematic Composites with Wet Mechanical Adaptability. *Chem. Mater.* **2022**, *34*, 4311, DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c04108 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **134** Froix, M. F.; Nelson, R. The Interaction of Water with Cellulose from Nuclear Magnetic Resonance Relaxation Times. *Macromolecules* **1975**, *8*, 726– 730, DOI: 10.1021/ma60048a011 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **135** Hatakeyama, H.; Hatakeyama, T. Interaction between Water and Hydrophilic Polymers. *Thermochim. Acta* **1998**, *308*, 3– 22, DOI: 10.1016/S0040-6031(97)00325-0. [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **136** Capadona, J. R.; Shanmuganathan, K.; Tyler, D. J.; Rowan, S. J.; Weder, C. Stimuli-Responsive Polymer Nanocomposites Inspired by the Sea Cucumber Dermis. *Science* **2008**, *319*, 1370– 1374, DOI: 10.1126/science.1153307 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **137** Zhu, Y.; Hu, J.; Luo, H.; Young, R. J.; Deng, L.; Zhang, S.; Fan, Y.; Ye, G. Rapidly Switchable Water-Sensitive Shape-Memory Cellulose/Elastomer Nano-Composites. *Soft Matter* **2012**, *8*, 2509– 2517, DOI: 10.1039/c2sm07035a [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **138** Pritchard, C. Q.; Fallon, J. J.; Shelton, J.; Heifferon, K.; Weyhrich, C.; Liu, B.; Long, T. E.; Foster, E. J.; Bortner, M. J. Model Development of Aqueous Diffusion Softening Transition in Thermoplastic Polyurethane Cellulose Nanocrystal Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2022**, *227*, 109626, DOI: 10.1016/j.compscitech.2022.109626 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **139** Takayanagi, M.; Uemura, S.; Minami, S. Application of Equivalent Model Method to Dynamic Rheo-Optical Properties of Crystalline Polymer. *J. Polym. Sci. C* **1964**, *5*, 113– 122, DOI: 10.1002/polc.5070050111 [[Crossref](#)], [[Google Scholar](#)]
- **140** Ouali, N.; Cavaille, J. Y.; Perez, J. Elastic, Viscoelastic and Plastic Behavior of Multiphase Polymer Blends. *Plast. Rubb. Compos. Process. Appl.* **1991**, *16*, 55– 60 [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]



- **141** Young, R. J.; Eichhorn, S. J. Deformation Mechanisms in Polymer Fibres and Nanocomposites. *Polymer* **2007**, 48, 2– 18, DOI: 10.1016/j.polymer.2006.11.016 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **142** Affdl, J. C. H.; Kardos, J. L. The Halpin-Tsai Equations: A Review. *Polym. Eng. Sci.* **1976**, 16, 344– 352, DOI: 10.1002/pen.760160512 [[Crossref](#)], [[Google Scholar](#)]
- **143** Dickie, R. A. Mechanical Properties (Small Deformations) of Multiphase Polymer Blends. *Polymer Blends* **1978**, 353– 391, DOI: 10.1016/B978-0-12-546801-5.50014-1.[[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **144** Ganster, J.; Fink, H. -P; Fraatz, J.; Nywlt, M. Relation between Structure and Elastic Constants of Man-Made Cellulosic Fibers: I. A Two Phase Anisotropic Model with Contiguity Parameter. *Acta Polym.* **1994**, 45, 312– 318, DOI: 10.1002/actp.1994.010450405 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **145** McCullough, R. L.; Wu, C. T.; Seferis, J. C.; Lindenmeyer, P. H. Predictions of Limiting Mechanical Performance for Anisotropic Crystalline Polymers. *Polym. Eng. Sci.* **1976**, 16, 371– 387, DOI: 10.1002/pen.760160517 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **146** Eichhorn, S. J.; Young, R. J. The Young's Modulus of a Microcrystalline Cellulose. *Cellulose* **2001**, 8, 197– 207, DOI: 10.1023/A:1013181804540 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **147** Elbaum, R.; Zaltzman, L.; Burgert, I.; Fratzl, P. The Role of Wheat Awns in the Seed Dispersal Unit. *Science* **2007**, 316, 884– 886, DOI: 10.1126/science.1140097 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **148** Sydney Gladman, A.; Matsumoto, E. A.; Nuzzo, R. G.; Mahadevan, L.; Lewis, J. A. Biomimetic 4D Printing. *Nat. Mater.* **2016**, 15, 413– 418, DOI: 10.1038/nmat4544 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **149** Mulakkal, M. C.; Trask, R. S.; Ting, V. P.; Seddon, A. M. Responsive Cellulose-Hydrogel Composite Ink for 4D Printing. *Mater. Des.* **2018**, 160, 108– 118, DOI: 10.1016/j.matdes.2018.09.009 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **150** Erol, O.; Pantula, A.; Liu, W.; Gracias, D. H. Transformer Hydrogels: A Review. *Adv. Mater. Technol.* **2019**, 4, 1900043, DOI: 10.1002/admt.201900043 [[Crossref](#)], [[Google Scholar](#)]
- **151** Zickler, G. A.; Ruffoni, D.; Dunlop, J. W. C.; Elbaum, R.; Weinkamer, R.; Fratzl, P.; Antretter, T. Finite Element Modeling of the Cyclic Wetting Mechanism in the Active Part of Wheat Awns. *Biointerphases* **2012**, 7, 42, DOI: 10.1007/s13758-012-0042-x [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **152** *Progress on Household Drinking Water, Sanitation and Hygeine 2000–2020: Five Years into the SDGs*; WHO/UNICEF: Geneva, 2021. [[Google Scholar](#)]
- **153** Ide, S. Filter Made of Cuprammonium Regenerated Cellulose for Virus Removal: A Mini-Review. *Cellulose* **2022**, 29, 2779– 2793, DOI: 10.1007/s10570-021-04319-2 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]



- **154** *Cellulose Esters for Use in Different Membrane Filtration Systems*; Eastman Chemical Company, 2022; <https://www.eastman.com/Markets/Filtration/Pages/Overview.aspx> (accessed 2022-10-13). [Google Scholar](#)
- **155** Zhang, D.; Karkooti, A.; Liu, L.; Sadrzadeh, M.; Thundat, T.; Liu, Y.; Narain, R. Fabrication of Antifouling and Antibacterial Polyethersulfone (PES)/Cellulose Nanocrystals (CNC) Nanocomposite Membranes. *J. Membr. Sci.* **2018**, 549, 350– 356, DOI: 10.1016/j.memsci.2017.12.034 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **156** Zhang, D.; Wang, L.; Zeng, H.; Yan, P.; Nie, J.; Sharma, V. K.; Wang, C. A Three-Dimensional Macroporous Network Structured Chitosan/Cellulose Biocomposite Sponge for Rapid and Selective Removal of Mercury(II) Ions from Aqueous Solution. *Chem. Eng. J.* **2019**, 363, 192– 202, DOI: 10.1016/j.cej.2019.01.127 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **157** Zheng, Q.; Cai, Z.; Gong, S. Green Synthesis of Polyvinyl Alcohol (PVA)-Cellulose Nanofibril (CNF) Hybrid Aerogels and Their Use as Superabsorbents. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 3110– 3118, DOI: 10.1039/C3TA14642A [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **158** Heise, K.; Delepierre, G.; King, A. W. T.; Kostianen, M. A.; Zoppe, J.; Weder, C.; Kontturi, E. Chemical Modification of Reducing End-Groups in Cellulose Nanocrystals. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 66– 87, DOI: 10.1002/anie.202002433 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **159** Kedzior, S. A.; Zoppe, J. O.; Berry, R. M.; Cranston, E. D. Recent Advances and an Industrial Perspective of Cellulose Nanocrystal Functionalization through Polymer Grafting. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2019**, 23, 74– 91, DOI: 10.1016/j.cossms.2018.11.005 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **160** Tao, H.; Lavoine, N.; Jiang, F.; Tang, J.; Lin, N. Reducing End Modification on Cellulose Nanocrystals: Strategy, Characterization, Applications and Challenges. *Nanoscale Horiz.* **2020**, 5, 607– 627, DOI: 10.1039/D0NH00016G [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **161** Hokkanen, S.; Bhatnagar, A.; Sillanpää, M. A Review on Modification Methods to Cellulose-Based Adsorbents to Improve Adsorption Capacity. *Water Res.* **2016**, 91, 156– 173, DOI: 10.1016/j.watres.2016.01.008 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **162** Bethke, K.; Palantoken, S.; Andrei, V.; Roß, M.; Raghuwanshi, V. S.; Kettemann, F.; Greis, K.; Ingber, T. T. K.; Stuckrath, J. B.; Valiyaveetil, S.; Rademann, K. Functionalized Cellulose for Water Purification, Antimicrobial Applications, and Sensors. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1800409, DOI: 10.1002/adfm.201800409 [[Crossref](#)], [Google Scholar](#)
- **163** Lemke, C. H.; Dong, R. Y.; Michal, C. A.; Hamad, W. Y. New Insights into Nano-Crystalline Cellulose Structure and Morphology Based on Solid-State NMR. *Cellulose* **2012**, 19, 1619– 1629, DOI: 10.1007/s10570-012-9759-4 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **164** Isogai, A.; Saito, T.; Fukuzumi, H. TEMPO-Oxidised Cellulose Nanofibers. *Nanoscale* **2011**, 3, 71– 85, DOI: 10.1039/C0NR00583E [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)



- **165** Fan, X. M.; Yu, H. Y.; Wang, D. C.; Mao, Z. H.; Yao, J.; Tam, K. C. Facile and Green Synthesis of Carboxylated Cellulose Nanocrystals as Efficient Adsorbents in Wastewater Treatments. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, 7, 18067– 18075, DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b05081 [[ACS Full Text](#)], [[Google Scholar](#)]
- **166** Abou-Zeid, R. E.; Dacrory, S.; Ali, K. A.; Kamel, S. Novel Method of Preparation of Tricarboxylic Cellulose Nanofiber for Efficient Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, 119, 207– 214, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.07.127 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **167** Sehaqui, H.; Kulasinski, K.; Pfenninger, N.; Zimmermann, T.; Tingaut, P. Highly Carboxylated Cellulose Nanofibers via Succinic Anhydride Esterification of Wheat Fibers and Facile Mechanical Disintegration. *Biomacromolecules* **2017**, 18, 242– 248, DOI: 10.1021/acs.biomac.6b01548 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **168** Ma, Y.; Xia, Q.; Liu, Y.; Chen, W.; Liu, S.; Wang, Q.; Liu, Y.; Li, J.; Yu, H. Production of Nanocellulose Using Hydrated Deep Eutectic Solvent Combined with Ultrasonic Treatment. *ACS Omega* **2019**, 4, 8539– 8547, DOI: 10.1021/acsomega.9b00519 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **169** Henschen, J.; Li, D.; Ek, M. Preparation of Cellulose Nanomaterials via Cellulose Oxalates. *Carbohydr. Polym.* **2019**, 213, 208– 216, DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.02.056 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **170** Wang, D.; Yu, H.; Fan, X.; Gu, J.; Ye, S.; Yao, J.; Ni, Q. High Aspect Ratio Carboxylated Cellulose Nanofibers Cross-Linked to Robust Aerogels for Superabsorption-Flocculants: Paving Way from Nanoscale to Macroscale. *ACS Appl. Mater. Interface* **2018**, 10, 20755– 20766, DOI: 10.1021/acsami.8b04211 [[ACS Full Text](#)], [[Google Scholar](#)]
- **171** Sehaqui, H.; Kulasinski, K.; Pfenninger, N.; Zimmermann, T.; Tingaut, P. Highly Carboxylated Cellulose Nanofibers via Succinic Anhydride Esterification of Wheat Fibers and Facile Mechanical Disintegration. *Biomacromolecules* **2017**, 18, 242– 248, DOI: 10.1021/acs.biomac.6b01548 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **172** Sharma, P. R.; Chattopadhyay, A.; Sharma, S. K.; Hsiao, B. S. Efficient Removal of UO_2^{2+} from Water Using Carboxycellulose Nanofibers Prepared by the Nitro-Oxidation Method. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, 56, 13885– 13893, DOI: 10.1021/acs.iecr.7b03659 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **173** Sharma, P. R.; Chattopadhyay, A.; Sharma, S. K.; Geng, L.; Amiralian, N.; Martin, D.; Hsiao, B. S. Nanocellulose from Spinifex as an Effective Adsorbent to Remove Cadmium(II) from Water. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, 6, 3279– 3290, DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b03473 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]



- **174** Chen, H.; Sharma, S. K.; Sharma, P. R.; Chi, K.; Fung, E.; Aubrecht, K.; Keroletswe, N.; Chigome, S.; Hsiao, B. S. Nitro-Oxidized Carboxycellulose Nanofibers from Moringa Plant: Effective Bioadsorbent for Mercury Removal. *Cellulose* **2021**, 28, 8611– 8628, DOI: 10.1007/s10570-021-04057-5 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **175** Liu, P.; Oksman, K.; Mathew, A. P. Surface Adsorption and Self-Assembly of Cu(II) Ions on TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers in Aqueous Media. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, 464, 175– 182, DOI: 10.1016/j.jcis.2015.11.033 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **176** Herrera-Morales, J.; Morales, K.; Ramos, D.; Ortiz-Quiles, E. O.; López-Encarnación, J. M.; Nicolau, E. Examining the Use of Nanocellulose Composites for the Sorption of Contaminants of Emerging Concern: An Experimental and Computational Study. *ACS Omega* **2017**, 2, 7714– 7722, DOI: 10.1021/acsomega.7b01053 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **177** Selkälä, T.; Suopajarvi, T.; Sirviö, J. A.; Luukkonen, T.; Lorite, G. S.; Kalliola, S.; Sillanpää, M.; Liimatainen, H. Rapid Uptake of Pharmaceutical Salbutamol from Aqueous Solutions with Anionic Cellulose Nanofibrils: The Importance of PH and Colloidal Stability in the Interaction with Ionizable Pollutants. *Chem. Eng. J.* **2018**, 350, 378– 385, DOI: 10.1016/j.cej.2018.05.163 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **178** Geng, B.; Wang, H.; Wu, S.; Ru, J.; Tong, C.; Chen, Y.; Liu, H.; Wu, S.; Liu, X. Surface-Tailored Nanocellulose Aerogels with Thiol-Functional Moieties for Highly Efficient and Selective Removal of Hg(II) Ions from Water. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, 5, 11715– 11726, DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b03188 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **179** Abu-Danso, E.; Peräniemi, S.; Leiviskä, T.; Bhatnagar, A. Synthesis of S-Ligand Tethered Cellulose Nanofibers for Efficient Removal of Pb(II) and Cd(II) Ions from Synthetic and Industrial Wastewater. *Environ. Pollut.* **2018**, 242, 1988– 1997, DOI: 10.1016/j.envpol.2018.07.044 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **180** Rull-Barrull, J.; D'Halluin, M.; Le Grogne, E.; Felpin, F. X. A Paper-Based Biomimetic Device for the Reduction of Cu(II) to Cu(i)-Application to the Sensing of Cu(II). *Chem. Commun.* **2016**, 52, 6569– 6572, DOI: 10.1039/C6CC02305C [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **181** Ram, B.; Chauhan, G. S. New Spherical Nanocellulose and Thiol-Based Adsorbent for Rapid and Selective Removal of Mercuric Ions. *Chem. Eng. J.* **2018**, 331, 587– 596, DOI: 10.1016/j.cej.2017.08.128 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **182** Li, W.; Ju, B.; Zhang, S. A Green L-Cysteine Modified Cellulose Nanocrystals Biosorbent for Adsorption of Mercury Ions from Aqueous Solutions. *RSC Adv.* **2019**, 9, 6986– 6994, DOI: 10.1039/C9RA00048H [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **183** Chen, H.; Sharma, S. K.; Sharma, P. R.; Yeh, H.; Johnson, K.; Hsiao, B. S. Arsenic(III) Removal by Nanostructured Dialdehyde Cellulose-Cysteine Microscale and Nanoscale Fibers. *ACS Omega* **2019**, 4, 22008– 22020, DOI: 10.1021/acsomega.9b03078 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)



- **184** Coelho Braga de Carvalho, A. L.; Ludovici, F.; Goldmann, D.; Silva, A. C.; Liimatainen, H. Silylated Thiol-Containing Cellulose Nanofibers as a Bio-Based Flocculation Agent for Ultrafine Mineral Particles of Chalcopyrite and Pyrite. *J. Sust. Metall.* **2021**, 7, 1506– 1522, DOI: 10.1007/s40831-021-00439-y [[Crossref](#)], [[Google Scholar](#)]
- **185** Rong, L.; Zhu, Z.; Wang, B.; Mao, Z.; Xu, H.; Zhang, L.; Zhong, Y.; Sui, X. Facile Fabrication of Thiol-Modified Cellulose Sponges for Adsorption of Hg²⁺ from Aqueous Solutions. *Cellulose* **2018**, 25, 3025– 3035, DOI: 10.1007/s10570-018-1758-7 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **186** Mhlongo, J. T.; Dlamini, M. L.; Nuapia, Y.; Etale, A. Synthesis and Application of Cationized Cellulose for Adsorption of Anionic Dyes. *Mater. Today. Proc.* **2022**, 62, S133– S140, DOI: 10.1016/j.matpr.2022.02.100 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **187** Selkälä, T.; Suopajarvi, T.; Sirviö, J. A.; Luukkonen, T.; Lorite, G. S.; Kalliola, S.; Sillanpää, M.; Liimatainen, H. Rapid Uptake of Pharmaceutical Salbutamol from Aqueous Solutions with Anionic Cellulose Nanofibrils: The Importance of PH and Colloidal Stability in the Interaction with Ionizable Pollutants. *Chem. Eng. J.* **2018**, 350, 378– 385, DOI: 10.1016/j.cej.2018.05.163 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **188** Herrera-Morales, J.; Morales, K.; Ramos, D.; Ortiz-Quiles, E. O.; López-Encarnación, J. M.; Nicolau, E. Examining the Use of Nanocellulose Composites for the Sorption of Contaminants of Emerging Concern: An Experimental and Computational Study. *ACS Omega* **2017**, 2, 7714– 7722, DOI: 10.1021/acsomega.7b01053 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **189** Etale, A.; Nhlane, D. S.; Mosai, A. K.; Mhlongo, J.; Khan, A.; Rumbold, K.; Nuapia, Y. B. Synthesis and Application of Cationised Cellulose for Removal of Cr(VI) from Acid Mine-Drainage Contaminated Water. *AAS Open Res.* **2021**, 4, 4, DOI: 10.12688/aasopenres.13182.1 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **190** Sehaqui, H.; Mautner, A.; Perez De Larraya, U.; Pfenninger, N.; Tingaut, P.; Zimmermann, T. Cationic Cellulose Nanofibers from Waste Pulp Residues and Their Nitrate, Fluoride, Sulphate and Phosphate Adsorption Properties. *Carbohydr. Polym.* **2016**, 135, 334– 340, DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.08.091 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **191** Kobayashi, S.; Hiroishi, K.; Tokunoh, M.; Saegusa, T. Chelating Properties of Linear and Branched Poly(Ethylenimines). *Macromolecules* **1987**, 20, 1496– 1500, DOI: 10.1021/ma00173a009 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **192** Hong, H. J.; Ban, G.; Kim, H. S.; Jeong, H. S.; Park, M. S. Fabrication of Cylindrical 3D Cellulose Nanofibril (CNF) Aerogel for Continuous Removal of Copper(Cu²⁺) from Wastewater. *Chemosphere* **2021**, 278, 130288, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130288 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]



- **193** Huang, X.; Dognani, G.; Hadi, P.; Yang, M.; Job, A. E.; Hsiao, B. S. Cationic Dialdehyde Nanocellulose from Sugarcane Bagasse for Efficient Chromium(VI) Removal. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 4734–4744, DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b06683 [[ACS Full Text](#)], [Google Scholar](#)
- **194** Otoni, C. G.; Figueiredo, J. S. L.; Capeletti, L. B.; Cardoso, M. B.; Bernardes, J. S.; Loh, W. Tailoring the Antimicrobial Response of Cationic Nanocellulose-Based Foams through Cryo-Templating. *ACS Appl. Bio. Mater.* **2019**, *2*, 1975–1986, DOI: 10.1021/acsabm.9b00034 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **195** Liimatainen, H.; Suopajarvi, T.; Sirviö, J.; Hormi, O.; Niinimäki, J. Fabrication of Cationic Cellulosic Nanofibrils through Aqueous Quaternization Pretreatment and Their Use in Colloid Aggregation. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *103*, 187–192, DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.12.042 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **196** Odabas, N.; Amer, H.; Bacher, M.; Henniges, U.; Potthast, A.; Rosenau, T. Properties of Cellulosic Material after Cationization in Different Solvents. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 2295–2301, DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b01752 [[ACS Full Text](#)], [Google Scholar](#)
- **197** Hasani, M.; Cranston, E. D.; Westman, G.; Gray, D. G. Cationic Surface Functionalization of Cellulose Nanocrystals. *Soft Matter* **2008**, *4*, 2238–2244, DOI: 10.1039/B806789A [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **198** Zaman, M.; Xiao, H.; Chibante, F.; Ni, Y. Synthesis and Characterization of Cationically Modified Nanocrystalline Cellulose. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *89*, 163–170, DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.02.066 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **199** Eyley, S.; Thielemans, W. Imidazolium Grafted Cellulose Nanocrystals for Ion Exchange Applications. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4177–4179, DOI: 10.1039/c0cc05359g [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **200** Selkälä, T.; Suopajarvi, T.; Sirviö, J. A.; Luukkonen, T.; Kinnunen, P.; De Carvalho, A. L. C. B.; Liimatainen, H. Surface Modification of Cured Inorganic Foams with Cationic Cellulose Nanocrystals and Their Use as Reactive Filter Media for Anionic Dye Removal. *ACS Appl. Mater. Interface* **2020**, *12*, 27745–27757, DOI: 10.1021/acsami.0c05927 [[ACS Full Text](#)], [Google Scholar](#)
- **201** Suopajarvi, T.; Sirviö, J. A.; Liimatainen, H. Cationic Nanocelluloses in Dewatering of Municipal Activated Sludge. *J. Env. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 86–92, DOI: 10.1016/j.jece.2016.11.021 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **202** Jasmani, L.; Eyley, S.; Wallbridge, R.; Thielemans, W. A Facile One-Pot Route to Cationic Cellulose Nanocrystals. *Nanoscale* **2013**, *5*, 10207–10211, DOI: 10.1039/c3nr03456a [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)



- **203** Li, P.; Sirviö, J. A.; Asante, B.; Liimatainen, H. Recyclable Deep Eutectic Solvent for the Production of Cationic Nanocelluloses. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *199*, 219– 227, DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.07.024 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **204** Vuoti, S.; Narasimha, K.; Reinikainen, K. Green Wastewater Treatment Flocculants and Fixatives Prepared from Cellulose Using High-Consistency Processing and Deep Eutectic Solvents. *J. Water Proc. Eng.* **2018**, *26*, 83– 91, DOI: 10.1016/j.jwpe.2018.09.003 [[Crossref](#)], [Google Scholar](#)
- **205** Huang, X.; Dognani, G.; Hadi, P.; Yang, M.; Job, A. E.; Hsiao, B. S. Cationic Dialdehyde Nanocellulose from Sugarcane Bagasse for Efficient Chromium(VI) Removal. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 4734– 4744, DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b06683 [[ACS Full Text](#)], [Google Scholar](#)
- **206** Oshima, T.; Kondo, K.; Ohto, K.; Inoue, K.; Baba, Y. Preparation of Phosphorylated Bacterial Cellulose as an Adsorbent for Metal Ions. *React. Funct. Polym.* **2008**, *68*, 376– 383, DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2007.07.046 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **207** Shao, D.; Li, Y.; Wang, X.; Hu, S.; Wen, J.; Xiong, J.; Asiri, A. M.; Marwani, H. M. Phosphate-Functionalized Polyethylene with High Adsorption of Uranium(VI). *ACS Omega* **2017**, *2*, 3267– 3275, DOI: 10.1021/acsomega.7b00375 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **208** Sirviö, J. A.; Hasa, T.; Leiviskä, T.; Liimatainen, H.; Hormi, O. Bisphosphonate Nanocellulose in the Removal of Vanadium(V) from Water. *Cellulose* **2016**, *23*, 689– 697, DOI: 10.1007/s10570-015-0819-4 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **209** Inoue, H.; Baba, Y.; Tsuchioka, M. Phosphorylation of Cellulose with Cyclo-Triphosphate. *Chem. Pharm. Bull.* **1995**, *43*, 677– 678, DOI: 10.1248/cpb.43.677 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **210** Ablouh, E. H.; Brouillette, F.; Taourirte, M.; Sehaqui, H.; El Achaby, M.; Belfkira, A. A Highly Efficient Chemical Approach to Producing Green Phosphorylated Cellulosic Macromolecules. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 24206– 24216, DOI: 10.1039/D1RA02713A [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **211** Lehtonen, J.; Hassinen, J.; Kumar, A. A.; Johansson, L. S.; Mäenpää, R.; Pahimanolis, N.; Pradeep, T.; Ikkala, O.; Rojas, O. J. Phosphorylated Cellulose Nanofibers Exhibit Exceptional Capacity for Uranium Capture. *Cellulose* **2020**, *27*, 10719– 10732, DOI: 10.1007/s10570-020-02971-8 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **212** Liu, P.; Borrell, P. F.; Bozic, M.; Kokol, V.; Oksman, K.; Mathew, A. P. Nanocelluloses and Their Phosphorylated Derivatives for Selective Adsorption of Ag⁺, Cu²⁺ and Fe³⁺ from Industrial Effluents. *J. Hazard. Mater.* **2015**, *294*, 177– 185, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.04.001 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **213** Nguyen, T. M.; Chang, S.; Condon, B.; Slopek, R.; Graves, E.; Yoshioka-Tarver, M. Structural Effect of Phosphoramidate Derivatives on the Thermal and Flame Retardant Behaviors of Treated Cotton



Cellulose. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 4715– 4724, DOI: 10.1021/ie400180f [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)

• **214** Gospodinova, N.; Grelard, A.; Jeannin, M.; Chitanu, G. C.; Carpov, A.; Thiery, V.; Besson, T. Efficient Solvent-Free Microwave Phosphorylation of Microcrystalline Cellulose Green Context. *Green Chem.* **2002**, 4, 220– 222, DOI: 10.1039/b200295g [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)

• **215** Kokol, V.; Božič, M.; Vogrinčič, R.; Mathew, A. P. Characterisation and Properties of Homo- and Heterogenously Phosphorylated Nanocellulose. *Carbohydr. Polym.* **2015**, 125, 301– 313, DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.02.056 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)

• **216** Granja, P. L.; Pouysegue, L.; Petraud, M.; De Jeso, B.; Baquey, C.; Barbosa, M. A. Cellulose Phosphates as Biomaterials. I. Synthesis and Characterization of Highly Phosphorylated Cellulose Gels. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82, 3341– 3353, DOI: 10.1002/app.2193 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)

• **217** Fiss, B. G.; Hatherly, L.; Stein, R. S.; Friščić, T.; Moores, A. Mechanochemical Phosphorylation of Polymers and Synthesis of Flame-Retardant Cellulose Nanocrystals. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, 7, 7951– 7959, DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b00764 [[ACS Full Text](#)], [Google Scholar](#)

• **218** Blilid, S.; Katir, N.; El Haskouri, J.; Lahcini, M.; Royer, S.; El Kadib, A. Phosphorylated Micro-: Vs. Nano-Cellulose: A Comparative Study on Their Surface Functionalisation, Growth of Titanium-Oxo-Phosphate Clusters and Removal of Chemical Pollutants. *New J. Chem.* **2019**, 43, 15555– 15562, DOI: 10.1039/C9NJ03187A [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)

• **219** Naderi, A.; Lindström, T.; Weise, C. F.; Flodberg, G.; Sundström, J.; Junel, K.; Erlandsson, J.; Runebjörk, A. Phosphorylated Nanofibrillated Cellulose: Production and Properties. *Nord. Pulp Paper Res. J.* **2016**, 31, 20– 29, DOI: 10.3183/npprj-2016-31-01-p020-029 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)

• **220** Noguchi, Y.; Homma, I.; Matsubara, Y. Complete Nanofibrillation of Cellulose Prepared by Phosphorylation. *Cellulose* **2017**, 24, 1295– 1305, DOI: 10.1007/s10570-017-1191-3 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)

• **221** Messa, L. L.; Faez, R.; Hsieh, Y.-L. Phosphorylated Cellulose Nanofibrils from Sugarcane Bagasse with PH Tunable Gelation. *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.* **2021**, 2, 100085, DOI: 10.1016/j.carpta.2021.100085 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)

• **222** Rol, F.; Sillard, C.; Bardet, M.; Yarava, J. R.; Emsley, L.; Gablin, C.; Léonard, D.; Belgacem, N.; Bras, J. Cellulose Phosphorylation Comparison and Analysis of Phosphate Position on Cellulose Fibers. *Carbohydr. Polym.* **2020**, 229, 115294, DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115294 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)

• **223** Ghanadpour, M.; Carosio, F.; Larsson, P. T.; Wågberg, L. Phosphorylated Cellulose Nanofibrils: A Renewable Nanomaterial for the Preparation of Intrinsically Flame-Retardant Materials. *Biomacromolecules* **2015**, 16, 3399– 3410, DOI: 10.1021/acs.biomac.5b01117 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)



- **224** Shi, Y.; Belosinschi, D.; Brouillette, F.; Belfkira, A.; Chabot, B. Phosphorylation of Kraft Fibers with Phosphate Esters. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *106*, 121– 127, DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.01.070 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **225** Suflet, D. M.; Chitanu, G. C.; Popa, V. I. Phosphorylation of Polysaccharides: New Results on Synthesis and Characterisation of Phosphorylated Cellulose. *React. Funct. Polym.* **2006**, *66*, 1240– 1249, DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2006.03.006 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **226** Reid, J. D.; Mazzeno, L. W., Jr; Buras, E. M., Jr Composition of Two Types of Cellulose Phosphates. *Ind. Eng. Chem.* **1949**, *41*, 2831– 2834, DOI: 10.1021/ie50480a040 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **227** Petreuş, O.; Bubulac, T.; Petreuş, I.; Cazacu, G. Reactions of Some Phosphorus Compounds with Cellulose Dissolved in Aqueous Alkaline Solution. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 327– 333, DOI: 10.1002/app.12532 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **228** Li, S.; Liu, Q.; De Wijn, J.; Wolke, J.; Zhou, B.; De Groot, K. In-Vitro Apatite Formation on Phosphorylated Bamboo. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **1997**, *8*, 543– 549, DOI: 10.1023/A:1018546730925 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **229** Blilid, S.; Kędzierska, M.; Miłowska, K.; Wrońska, N.; El Achaby, M.; Katir, N.; Belamie, E.; Alonso, B.; Lisowska, K.; Lahcini, M. Phosphorylated Micro- And Nanocellulose-Filled Chitosan Nanocomposites as Fully Sustainable, Biologically Active Bioplastics. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 18354– 18365, DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c04426 [[ACS Full Text](#)], [Google Scholar](#)
- **230** Nuessle, A. C.; Ford, F. M.; Hall, W. P.; Lippert, A. L. Aspects of the Cellulose-Phosphate-Urea Reaction. *Textile Res. J.* **1956**, *26*, 32– 39, DOI: 10.1177/004051755602600105 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **231** Moszner, N.; Salz, U.; Zimmermann, J. Chemical Aspects of Self-Etching Enamel-Dentin Adhesives: A Systematic Review. *Dental Mater.* **2005**, *21*, 895– 910, DOI: 10.1016/j.dental.2005.05.001 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **232** Sirviö, J. A.; Hasa, T.; Ahola, J.; Liimatainen, H.; Niinimäki, J.; Hormi, O. Phosphonated Nanocelluloses from Sequential Oxidative-Reductive Treatment - Physicochemical Characteristics and Thermal Properties. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *133*, 524– 532, DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.06.090 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **233** Zhou, L.; He, H.; Li, M. C.; Huang, S.; Mei, C.; Wu, Q. Grafting Polycaprolactone Diol onto Cellulose Nanocrystals via Click Chemistry: Enhancing Thermal Stability and Hydrophobic Property. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *189*, 331– 341, DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.02.039 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)



- **234** Mano, V.; Chimenti, S.; Ruggeri, G.; Pereira, F. V.; de Paula, E. L. P(CL-b-LLA) Diblock Copolymers Grafting onto Cellulosic Nanocrystals. *Polym. Bull.* **2017**, *74*, 3673– 3688, DOI: 10.1007/s00289-017-1919-0 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **235** Cao, X.; Habibi, Y.; Lucia, L. A. One-Pot Polymerization, Surface Grafting, and Processing of Waterborne Polyurethane-Cellulose Nanocrystal Nanocomposites. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7137– 7145, DOI: 10.1039/b910517d [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **236** Kan, K. H. M.; Li, J.; Wijesekera, K.; Cranston, E. D. Polymer-Grafted Cellulose Nanocrystals as PH-Responsive Reversible Flocculants. *Biomacromolecules* **2013**, *14*, 3130– 3139, DOI: 10.1021/bm400752k [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **237** Malho, J. M.; Brand, J.; Pecastaings, G.; Ruokolainen, J.; Gröschel, A.; Sèbe, G.; Garanger, E.; Lecommandoux, S. Multifunctional Stimuli-Responsive Cellulose Nanocrystals via Dual Surface Modification with Genetically Engineered Elastin-Like Polypeptides and Poly(Acrylic Acid). *ACS Macro. Lett.* **2018**, *7*, 646– 650, DOI: 10.1021/acsmacrolett.8b00321 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **238** Maatar, W.; Boufi, S. Poly(Methacrylic Acid-Co-Maleic Acid) Grafted Nanofibrillated Cellulose as a Reusable Novel Heavy Metal Ions Adsorbent. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *126*, 199– 207, DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.03.015 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **239** Yang, R.; Aubrecht, K. B.; Ma, H.; Wang, R.; Grubbs, R. B.; Hsiao, B. S.; Chu, B. Thiol-Modified Cellulose Nanofibrous Composite Membranes for Chromium (VI) and Lead (II) Adsorption. *Polymer* **2014**, *55*, 1167– 1176, DOI: 10.1016/j.polymer.2014.01.043 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **240** Li, L.; Tao, H.; Wu, B.; Zhu, G.; Li, K.; Lin, N. Triazole End-Grafting on Cellulose Nanocrystals for Water-Redispersion Improvement and Reactive Enhancement to Nanocomposites. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 14888– 14900, DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b03407 [[ACS Full Text](#)], [Google Scholar](#)
- **241** Jin, L.; Sun, Q.; Xu, Q.; Xu, Y. Adsorptive Removal of Anionic Dyes from Aqueous Solutions Using Microgel Based on Nanocellulose and Polyvinylamine. *Bioresour. Technol.* **2015**, *197*, 348– 355, DOI: 10.1016/j.biortech.2015.08.093 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **242** Tang, J.; Song, Y.; Zhao, F.; Spinney, S.; da Silva Bernardes, J.; Tam, K. C. Compressible Cellulose Nanofibril (CNF) Based Aerogels Produced via a Bio-Inspired Strategy for Heavy Metal Ion and Dye Removal. *Carbohydr. Polym.* **2019**, *208*, 404– 412, DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.12.079 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **243** Jin, X.; Xiang, Z.; Liu, Q.; Chen, Y.; Lu, F. Polyethyleneimine-Bacterial Cellulose Bioadsorbent for Effective Removal of Copper and Lead Ions from Aqueous Solution. *Bioresour. Technol.* **2017**, *244*, 844– 849, DOI: 10.1016/j.biortech.2017.08.072 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)



- **244** Yang, R.; Aubrecht, K. B.; Ma, H.; Wang, R.; Grubbs, R. B.; Hsiao, B. S.; Chu, B. Thiol-Modified Cellulose Nanofibrous Composite Membranes for Chromium (VI) and Lead (II) Adsorption. *Polymer* **2014**, *55*, 1167– 1176, DOI: 10.1016/j.polymer.2014.01.043 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **245** Liu, C.; Jin, R. N.; Ouyang, X. K.; Wang, Y. G. Adsorption Behavior of Carboxylated Cellulose Nanocrystal–Polyethyleneimine Composite for Removal of Cr(VI) Ions. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *408*, 77– 87, DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.02.265 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **246** Karaaslan, M. A.; Gao, G.; Kadla, J. F. Nanocrystalline Cellulose/ β -Casein Conjugated Nanoparticles Prepared by Click Chemistry. *Cellulose* **2013**, *20*, 2655– 2665, DOI: 10.1007/s10570-013-0065-6 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **247** Lin, F.; Cousin, F.; Putaux, J. L.; Jean, B. Temperature-Controlled Star-Shaped Cellulose Nanocrystal Assemblies Resulting from Asymmetric Polymer Grafting. *ACS Macro. Lett.* **2019**, *8*, 345– 351, DOI: 10.1021/acsmacrolett.8b01005 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **248** Arcot, L. R.; Lundahl, M.; Rojas, O. J.; Laine, J. Asymmetric Cellulose Nanocrystals: Thiolation of Reducing End Groups via NHS–EDC Coupling. *Cellulose* **2014**, *21*, 4209– 4218, DOI: 10.1007/s10570-014-0426-9 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **249** Zoppe, J. O.; Dupire, A. V. M.; Lachat, T. G. G.; Lemal, P.; Rodriguez-Lorenzo, L.; Petri-Fink, A.; Weder, C.; Klok, H. A. Cellulose Nanocrystals with Tethered Polymer Chains: Chemically Patchy versus Uniform Decoration. *ACS Macro. Lett.* **2017**, *6*, 892– 897, DOI: 10.1021/acsmacrolett.7b00383 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **250** Zhong, C.; Zajki-Zechmeister, K.; Nidetzky, B. Reducing End Thiol-Modified Nanocellulose: Bottom-up Enzymatic Synthesis and Use for Templated Assembly of Silver Nanoparticles into Biocidal Composite Material. *Carbohydr. Polym.* **2021**, *260*, 117772, DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.117772 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **251** Lucchini, M. A.; Lizundia, E.; Moser, S.; Niederberger, M.; Nyström, G. Titania-Cellulose Hybrid Monolith for In-Flow Purification of Water under Solar Illumination. *ACS Appl. Mater. Interface* **2018**, *10*, 29599– 29607, DOI: 10.1021/acsmi.8b09735 [[ACS Full Text](#)], [Google Scholar](#)
- **252** Mattos, B. D.; Tardy, B. L.; Greca, L. G.; Kämäräinen, T.; Xiang, W.; Cusola, O.; Magalhães, W. L. E.; Rojas, O. J. Nanofibrillar Networks Enable Universal Assembly of Superstructured Particle Constructs. *Sci. Adv.* **2020**, *6*, 1– 11, DOI: 10.1126/sciadv.aaz7328 [[Crossref](#)], [Google Scholar](#)
- **253** Pääkkö, M.; Vapaavuori, J.; Silvennoinen, R.; Kosonen, H.; Ankerfors, M.; Lindström, T.; Berglund, L. A.; Ikkala, O. Long and Entangled Native Cellulose in Nanofibers Allow Flexible Aerogels and Hierarchically Porous Templates for Functionalities. *Soft Matter* **2008**, *4*, 2492– 2499, DOI: 10.1039/b810371b [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **254** Pääkkö, M.; Ankerfors, M.; Kosonen, H.; Nykänen, A.; Ahola, S.; Österberg, M.; Ruokolainen, J.; Laine, J.; Larsson, P. T.; Ikkala, O. Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and



High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. *Biomacromolecules* **2007**, 8, 1934– 1941, DOI: 10.1021/bm061215p [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)

• **255** Ferreira-Neto, E. P.; Ullah, S.; Da Silva, T. C. A.; Domenegueti, R. R.; Perissinotto, A. P.; De Vicente, F. S.; Rodrigues-Filho, U. P.; Ribeiro, S. J. L. Bacterial Nanocellulose/MoS₂Hybrid Aerogels as Bifunctional Adsorbent/Photocatalyst Membranes for in-Flow Water Decontamination. *ACS Appl. Mater. Interface* **2020**, 12, 41627– 41643, DOI: 10.1021/acsami.0c14137 [[ACS Full Text](#)], [Google Scholar](#)

• **256** Li, Y.; Zhang, J.; Zhan, C.; Kong, F.; Li, W.; Yang, C.; Hsiao, B. S. Facile Synthesis of TiO₂/CNC Nanocomposites for Enhanced Cr(VI) Photoreduction: Synergistic Roles of Cellulose Nanocrystals. *Carbohydr. Polym.* **2020**, 233, 115838, DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.115838 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)

• **257** Yan, Z.; Lin, B.; Yao, Z.; Hu, J. Combination of an Asphalt Stabilizer and a Cellulose-Chitosan Composite Aerogel Used for the Separation of Oil-Water Mixtures Containing Asphalt. *ACS Omega* **2021**, 6, 29588– 29595, DOI: 10.1021/acsomega.1c03782 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)

• **258** Dutta, K.; Rana, D. Polythiophenes: An Emerging Class of Promising Water Purifying Materials. *Eur. Polym. J.* **2019**, 116, 370– 385, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2019.04.033 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)

• **259** Taghizadeh, A.; Taghizadeh, M.; Jouyandeh, M.; Yazdi, M. K.; Zarrintaj, P.; Saeb, M. R.; Lima, E. C.; Gupta, V. K. Conductive Polymers in Water Treatment: A Review. *J. Mol. Liq.* **2020**, 312, 113447, DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113447 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)

• **260** Roy, K.; Mondal, P.; Bayen, S. P.; Chowdhury, P. Sonochemical Synthesis of Polypyrrole Salt and Study of Its Cr(VI) Sorption-Desorption Properties. *J. Macromol. Sci. A* **2012**, 49, 931– 935, DOI: 10.1080/10601325.2012.722852 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)

• **261** Shao, Y.; Fan, Z.; Zhong, M.; Xu, W.; He, C.; Zhang, Z. Polypyrrole/Bacterial Cellulose Nanofiber Composites for Hexavalent Chromium Removal. *Cellulose* **2021**, 28, 2229– 2240, DOI: 10.1007/s10570-020-03660-2 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)

• **262** Lyu, W.; Li, J.; Zheng, L.; Liu, H.; Chen, J.; Zhang, W.; Liao, Y. Fabrication of 3D Compressible Polyaniline/Cellulose Nanofiber Aerogel for Highly Efficient Removal of Organic Pollutants and Its Environmental-Friendly Regeneration by Peroxydisulfate Process. *Chem. Eng. J.* **2021**, 414, 128931, DOI: 10.1016/j.cej.2021.128931 [[Crossref](#)], [Google Scholar](#)

• **263** Li, Y.; Cao, L.; Li, L.; Yang, C. In Situ Growing Directional Spindle TiO₂ Nanocrystals on Cellulose Fibers for Enhanced Pb²⁺ Adsorption from Water. *J. Hazard. Mater.* **2015**, 289, 140– 148, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.02.051 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)

• **264** Zhang, X.; Sun, H.; Tan, S.; Gao, J.; Fu, Y.; Liu, Z. Hydrothermal Synthesis of Ag Nanoparticles on the Nanocellulose and Their Antibacterial Study. *Inorg. Chem. Commun.* **2019**, 100, 44– 50, DOI: 10.1016/j.inoche.2018.12.012 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)



- **265** Sankararamakrishnan, N.; Shankhwar, A.; Chauhan, D. Mechanistic Insights on Immobilization and Decontamination of Hexavalent Chromium onto Nano MgS/FeS Doped Cellulose Nanofibres. *Chemosphere* **2019**, 228, 390– 397, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.04.166 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **266** Nath, B. K.; Chaliha, C.; Kalita, E.; Kalita, M. C. Synthesis and Characterization of ZnO:CeO₂:Nanocellulose:PANI Bionanocomposite. A Bimodal Agent for Arsenic Adsorption and Antibacterial Action. *Carbohydr. Polym.* **2016**, 148, 397– 405, DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.03.091 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **267** Ren, W.; Gao, J.; Lei, C.; Xie, Y.; Cai, Y.; Ni, Q.; Yao, J. Recyclable Metal-Organic Framework/Cellulose Aerogels for Activating Peroxymonosulfate to Degrade Organic Pollutants. *Chem. Eng. J.* **2018**, 349, 766– 774, DOI: 10.1016/j.ccej.2018.05.143 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **268** Guo, R.; Cai, X.; Liu, H.; Yang, Z.; Meng, Y.; Chen, F.; Li, Y.; Wang, B. In Situ Growth of Metal-Organic Frameworks in Three-Dimensional Aligned Lumen Arrays of Wood for Rapid and Highly Efficient Organic Pollutant Removal. *Environ. Sci. Technol.* **2019**, 53, 2705– 2712, DOI: 10.1021/acs.est.8b06564 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **269** Liu, T.; Zhang, X.; Gu, A.; Liu, Y.; Chen, M.; Wang, H.; Zhang, R.; Tang, S.; Xie, Z.; Wang, N. In-Situ Grown Bilayer MOF from Robust Wood Aerogel with Aligned Microchannel Arrays toward Selective Extraction of Uranium from Seawater. *Chem. Eng. J.* **2022**, 433, 134346, DOI: 10.1016/j.ccej.2021.134346 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **270** Zhu, L.; Zong, L.; Wu, X.; Li, M.; Wang, H.; You, J.; Li, C. Shapeable Fibrous Aerogels of Metal-Organic-Frameworks Templated with Nanocellulose for Rapid and Large-Capacity Adsorption. *ACS Nano* **2018**, 12, 4462– 4468, DOI: 10.1021/acsnano.8b00566 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **271** Abdelhamid, H. N.; Mathew, A. P. Cellulose–Metal Organic Frameworks (CelloMOFs) Hybrid Materials and Their Multifaceted Applications: A Review. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, 451, 214263, DOI: 10.1016/j.ccr.2021.214263 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **272** Ma, X.; Lou, Y.; Chen, X. B.; Shi, Z.; Xu, Y. Multifunctional Flexible Composite Aerogels Constructed through In-Situ Growth of Metal-Organic Framework Nanoparticles on Bacterial Cellulose. *Chem. Eng. J.* **2019**, 356, 227– 235, DOI: 10.1016/j.ccej.2018.09.034 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **273** Wu, Y.; Ren, W.; Li, Y.; Gao, J.; Yang, X.; Yao, J. Zeolitic Imidazolate Framework-67@Cellulose Aerogel for Rapid and Efficient Degradation of Organic Pollutants. *J. Solid State Chem.* **2020**, 291, 121621, DOI: 10.1016/j.jssc.2020.121621 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **274** Song, Y.; Seo, J. Y.; Kim, H.; Beak, K. Y. Structural Control of Cellulose Nanofibrous Composite Membrane with Metal Organic Framework (ZIF-8) for Highly Selective Removal of Cationic Dye. *Carbohydr. Polym.* **2019**, 222, 115018, DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115018 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]



- **275** Wang, N.; Ouyang, X. K.; Yang, L. Y.; Omer, A. M. Fabrication of a Magnetic Cellulose Nanocrystal/Metal-Organic Framework Composite for Removal of Pb(II) from Water. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 10447– 10458, DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b02472 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **276** Liu, J.; Hao, D.; Sun, H.; Li, Y.; Han, J.; Fu, B.; Zhou, J. Integration of MIL-101-NH₂ into Cellulosic Foams for Efficient Cr(VI) Reduction under Visible Light. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60*, 12220– 12227, DOI: 10.1021/acs.iecr.1c01777 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **277** Chanthiwong, M.; Mongkolthanaruk, W.; Eichhorn, S. J.; Pinitsoontorn, S. Controlling the Processing of Co-Precipitated Magnetic Bacterial Cellulose/Iron Oxide Nanocomposites. *Mater. & Des.* **2020**, *196*, 109148, DOI: 10.1016/j.matdes.2020.109148 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **278** Hokkanen, S.; Bhatnagar, A.; Srivastava, V.; Suorsa, V.; Sillanpää, M. Removal of Cd²⁺, Ni²⁺ and PO₄³⁻ from Aqueous Solution by Hydroxyapatite-Bentonite Clay-Nanocellulose Composite. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *118*, 903– 912, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.06.095 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **279** Santoso, S. P.; Laysandra, L.; Putro, J. N.; Lie, J.; Soetaredjo, F. E.; Ismadji, S.; Ayucitra, A.; Ju, Y. H. Preparation of Nanocrystalline Cellulose-Montmorillonite Composite via Thermal Radiation for Liquid-Phase Adsorption. *J. Mol. Liq.* **2017**, *233*, 29– 37, DOI: 10.1016/j.molliq.2017.02.091 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **280** Ma, H.; Zhang, X. F.; Wang, Z.; Song, L.; Yao, J. Flexible Cellulose Foams with a High Loading of Attapulgite Nanorods for Cu²⁺ Ions Removal. *Coll. Surf. A* **2021**, *612*, 126038, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.126038 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **281** Yao, K.; Huang, S.; Tang, H.; Xu, Y.; Buntkowsky, G.; Berglund, L. A.; Zhou, Q. Bioinspired Interface Engineering for Moisture Resistance in Nacre-Mimetic Cellulose Nanofibrils/Clay Nanocomposites. *ACS Appl. Mater. Interface* **2017**, *9*, 20169– 20178, DOI: 10.1021/acsami.7b02177 [[ACS Full Text](#)], [Google Scholar](#)
- **282** Sharma, P. R.; Sharma, S. K.; Lindström, T.; Hsiao, B. S. Nanocellulose-Enabled Membranes for Water Purification: Perspectives. *Adv. Sustain. Syst.* **2020**, *4*, 1900114, DOI: 10.1002/adsu.201900114 [[Crossref](#)], [Google Scholar](#)
- **283** Abouzeid, R. E.; Khiari, R.; El-Wakil, N.; Dufresne, A. Current State and New Trends in the Use of Cellulose Nanomaterials for Wastewater Treatment. *Biomacromolecules* **2019**, *20*, 573– 597, DOI: 10.1021/acs.biomac.8b00839 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **284** Carpenter, A. W.; de Lannoy, C.-F.; Wiesner, M. R. Cellulose Nanomaterials in Water Treatment Technologies. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 5277– 5287, DOI: 10.1021/es506351r [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)



- **285** Mohammed, N.; Grishkewich, N.; Tam, K. C. Cellulose Nanomaterials: Promising Sustainable Nanomaterials for Application in Water/Wastewater Treatment Processes. *Environ. Sci. Nano.* **2018**, 5, 623– 658, DOI: 10.1039/C7EN01029J [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **286** Ben-Sasson, M.; Zodrow, K. R.; Genggeng, Q.; Kang, Y.; Giannelis, E. P.; Elimelech, M. Surface Functionalization of Thin-Film Composite Membranes with Copper Nanoparticles for Antimicrobial Surface Properties. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, 48, 384– 393, DOI: 10.1021/es404232s [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **287** Huang, S.; Wu, M. B.; Zhu, C. Y.; Ma, M. Q.; Yang, J.; Wu, J.; Xu, Z. K. Polyamide Nanofiltration Membranes Incorporated with Cellulose Nanocrystals for Enhanced Water Flux and Chlorine Resistance. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, 7, 12315– 12322, DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b01651 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **288** Liu, S.; Low, Z. X.; Hegab, H. M.; Xie, Z.; Ou, R.; Yang, G.; Simon, G. P.; Zhang, X.; Zhang, L.; Wang, H. Enhancement of Desalination Performance of Thin-Film Nanocomposite Membrane by Cellulose Nanofibers. *J. Membr. Sci.* **2019**, 592, 117363, DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117363 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **289** Li, W.; Wang, X.; He, M.; Zhang, Z.; Chen, J.; Yang, G. Fabrication of High-Performance Nanofiltration Membranes by Using Sulfated Cellulose Nanofibril as the Intermediate Support Layer. *Desalination* **2022**, 532, 115741, DOI: 10.1016/j.desal.2022.115741 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **290** Choi, H. Y.; Bae, J. H.; Hasegawa, Y.; An, S.; Kim, I. S.; Lee, H.; Kim, M. Thiol-Functionalized Cellulose Nanofiber Membranes for the Effective Adsorption of Heavy Metal Ions in Water. *Carbohydr. Polym.* **2020**, 234, 115881, DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.115881 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **291** Zhang, C.; Feng, F.; Zhang, H. Emulsion Electrospinning: Fundamentals, Food Applications and Prospects. *Trends Food Sci. Technol.* **2018**, 80, 175– 186, DOI: 10.1016/j.tifs.2018.08.005 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **292** Tanvir, A.; Ting, V. P.; Eichhorn, S. J. Nanoporous Electrospun Cellulose Acetate Butyrate Nanofibres for Oil Sorption. *Mater. Lett.* **2020**, 261, 127116, DOI: 10.1016/j.matlet.2019.127116 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **293** Guerin, T. F. Heavy Equipment Maintenance Wastes and Environmental Management in the Mining Industry. *J. Environ. Manage.* **2002**, 66, 185– 199, DOI: 10.1006/jema.2002.0583 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **294** Lorevice, M. V.; Mendonça, E. O.; Orra, N. M.; Borges, A. C.; Gouveia, R. F. Porous Cellulose Nanofibril - Natural Rubber Latex Composite Foams for Oil and Organic Solvent Absorption. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, 3, 10954– 10965, DOI: 10.1021/acsanm.0c02203 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)



- **295** Fu, Q.; Ansari, F.; Zhou, Q.; Berglund, L. A. Wood Nanotechnology for Strong, Mesoporous, and Hydrophobic Biocomposites for Selective Separation of Oil/Water Mixtures. *ACS Nano* **2018**, *12*, 2222–2230, DOI: 10.1021/acsnano.8b00005 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **296** Rafieian, F.; Hosseini, M.; Jonoobi, M.; Yu, Q. Development of Hydrophobic Nanocellulose-Based Aerogel via Chemical Vapor Deposition for Oil Separation for Water Treatment. *Cellulose* **2018**, *25*, 4695–4710, DOI: 10.1007/s10570-018-1867-3 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **297** Fatona, A.; Berry, R. M.; Brook, M. A.; Moran-Mirabal, J. M. Versatile Surface Modification of Cellulose Fibers and Cellulose Nanocrystals through Modular Triazinyl Chemistry. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 2424–2435, DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b00511 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **298** Zhou, L.; He, H.; Li, M. C.; Huang, S.; Mei, C.; Wu, Q. Grafting Polycaprolactone Diol onto Cellulose Nanocrystals via Click Chemistry: Enhancing Thermal Stability and Hydrophobic Property. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *189*, 331–341, DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.02.039 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **299** Aalbers, G. J. W.; Boott, C. E.; D’Acerno, F.; Lewis, L.; Ho, J.; Michal, C. A.; Hamad, W. Y.; MacLachlan, M. J. Post-Modification of Cellulose Nanocrystal Aerogels with Thiol-Ene Click Chemistry. *Biomacromolecules* **2019**, *20*, 2779–2785, DOI: 10.1021/acs.biomac.9b00533 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **300** Korhonen, J. T.; Kettunen, M.; Ras, R. H. A.; Ikkala, O. Hydrophobic Nanocellulose Aerogels as Floating, Sustainable, Reusable, and Recyclable Oil Absorbents. *ACS Appl. Mater. Interface* **2011**, *3*, 1813–1816, DOI: 10.1021/am200475b [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **301** Guan, H.; Cheng, Z.; Wang, X. Highly Compressible Wood Sponges with a Spring-like Lamellar Structure as Effective and Reusable Oil Absorbents. *ACS Nano* **2018**, *12*, 10365–10373, DOI: 10.1021/acsnano.8b05763 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **302** Jiang, F.; Hsieh, Y. Lo. Dual Wet and Dry Resilient Cellulose II Fibrous Aerogel for Hydrocarbon-Water Separation and Energy Storage Applications. *ACS Omega* **2018**, *3*, 3530–3539, DOI: 10.1021/acsomega.8b00144 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **303** Gong, X.; Wang, Y.; Zeng, H.; Betti, M.; Chen, L. Highly Porous, Hydrophobic, and Compressible Cellulose Nanocrystals/Poly(Vinyl Alcohol) Aerogels as Recyclable Absorbents for Oil-Water Separation. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 11118–11128, DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b00066 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **304** Schonauer, C.; Tessitore, E.; Barbagallo, G.; Albanese, V.; Moraci, A. The Use of Local Agents: Bone Wax, Gelatin, Collagen, Oxidized Cellulose. *Eur. Spine J.* **2004**, *13*, 589–596, DOI: 10.1007/s00586-004-0727-z [[Crossref](#)], [Google Scholar](#)



- **305** Mou, K.; Li, J.; Wang, Y.; Cha, R.; Jiang, X. 2,3-Dialdehyde Nanofibrillated Cellulose as a Potential Material for the Treatment of MRSA Infection. *J. Mater. Chem. B* **2017**, *5*, 7876– 7884, DOI: 10.1039/C7TB01857F [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **306** Littunen, K.; Snoei De Castro, J.; Samoylenko, A.; Xu, Q.; Quaggin, S.; Vainio, S.; Seppälä, J. Synthesis of Cationized Nanofibrillated Cellulose and Its Antimicrobial Properties. *Eur. Polym. J.* **2016**, *75*, 116– 124, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.12.008 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **307** Chaker, A.; Boufi, S. Cationic Nanofibrillar Cellulose with High Antibacterial Properties. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *131*, 224– 232, DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.06.003 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **308** Mi, X.; Albukhari, S. M.; Heldt, C. L.; Heiden, P. A. Virus and Chlorine Adsorption onto Guanidine Modified Cellulose Nanofibers Using Covalent and Hydrogen Bonding. *Carbohydr. Res.* **2020**, *498*, 108153, DOI: 10.1016/j.carres.2020.108153 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **309** Alves, L.; Ferraz, E.; Gamelas, J. A. F. Composites of Nanofibrillated Cellulose with Clay Minerals: A Review. *Adv. Coll. Interface Sci.* **2019**, *272*, 101994, DOI: 10.1016/j.cis.2019.101994 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **310** Lv, J.; Zhang, G.; Zhang, H.; Yang, F. Graphene Oxide-Cellulose Nanocrystal (GO-CNC) Composite Functionalized PVDF Membrane with Improved Antifouling Performance in MBR: Behavior and Mechanism. *Chem. Eng. J.* **2018**, *352*, 765– 773, DOI: 10.1016/j.cej.2018.07.088 [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **311** Kwiczak-Yiğitbaşı, J.; Laçin, Ö.; Demir, M.; Ahan, R. E.; Şeker, U. Ö. Ş.; Baytekin, B. A Sustainable Preparation of Catalytically Active and Antibacterial Cellulose Metal Nanocomposites: Via Ball Milling of Cellulose. *Green Chem.* **2020**, *22*, 455– 464, DOI: 10.1039/C9GC02781E [[Crossref](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **312** Lefatshe, K.; Muiva, C. M.; Kebaabetswe, L. P. Extraction of Nanocellulose and In-Situ Casting of ZnO/Cellulose Nanocomposite with Enhanced Photocatalytic and Antibacterial Activity. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *164*, 301– 308, DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.02.020 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **313** Shoukat, A.; Wahid, F.; Khan, T.; Siddique, M.; Nasreen, S.; Yang, G.; Ullah, M. W.; Khan, R. Titanium Oxide-Bacterial Cellulose Bioadsorbent for the Removal of Lead Ions from Aqueous Solution. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *129*, 965– 971, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.02.032 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]
- **314** Bieser, A. M.; Tiller, J. C. Mechanistic Considerations on Contact-Active Antimicrobial Surfaces with Controlled Functional Group Densities. *Macromol. Biosci.* **2011**, *11*, 526– 534, DOI: 10.1002/mabi.201000398 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [[Google Scholar](#)]



- **315** Chen, M.; Zhang, X.; Wang, Z.; Liu, M.; Wang, L.; Wu, Z. Impacts of Quaternary Ammonium Compounds on Membrane Bioreactor Performance: Acute and Chronic Responses of Microorganisms. *Water Res.* **2018**, *134*, 153– 161, DOI: 10.1016/j.watres.2018.01.073 [[Crossref](#)], [[PubMed](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **316** Wu, Z.; Sun, H.; Xu, Z.; Chi, H.; Li, X.; Wang, S.; Zhang, T.; Zhao, Y. Underwater Mechanically Tough, Elastic, Superhydrophilic Cellulose Nanofiber-Based Aerogels for Water-in-Oil Emulsion Separation and Solar Steam Generation. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4*, 8979– 8989, DOI: 10.1021/acsanm.1c01597 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **317** Zou, Y.; Zhao, J.; Zhu, J.; Guo, X.; Chen, P.; Duan, G.; Liu, X.; Li, Y. A Mussel-Inspired Polydopamine-Filled Cellulose Aerogel for Solar-Enabled Water Remediation. *ACS Appl. Mater. Interface* **2021**, *13*, 7617– 7624, DOI: 10.1021/acsami.0c22584 [[ACS Full Text](#)], [Google Scholar](#)
- **318** Jiang, F.; Liu, H.; Li, Y.; Kuang, Y.; Xu, X.; Chen, C.; Huang, H.; Jia, C.; Zhao, X.; Hitz, E. Lightweight, Mesoporous, and Highly Absorptive All-Nanofiber Aerogel for Efficient Solar Steam Generation. *ACS Appl. Mater. Interface* **2018**, *10*, 1104– 1112, DOI: 10.1021/acsami.7b15125 [[ACS Full Text](#)], [Google Scholar](#)
- **319** Nabeela, K.; Thorat, M. N.; Backer, S. N.; Ramachandran, A. M.; Thomas, R. T.; Preethikumar, G.; Mohamed, A. P.; Asok, A.; Dastager, S. G.; Pillai, S. Hydrophilic 3D Interconnected Network of Bacterial Nanocellulose/Black Titania Photothermal Foams as an Efficient Interfacial Solar Evaporator. *ACS Appl. Bio. Mater.* **2021**, *4*, 4373– 4383, DOI: 10.1021/acsabm.1c00143 [[ACS Full Text](#)], [[CAS](#)], [Google Scholar](#)
- **320** Gan, W.; Wang, Y.; Xiao, S.; Gao, R.; Shang, Y.; Xie, Y.; Liu, J.; Li, J. Magnetically Driven 3D Cellulose Film for Improved Energy Efficiency in Solar Evaporation. *ACS Appl. Mater. Interface* **2021**, *13*, 7756– 7765, DOI: 10.1021/acsami.0c21384 [[ACS Full Text](#)], [Google Scholar](#)
- **321** Jonoobi M, Rahamin H, Rafieyan F. Cellulose nanocrystal properties and their applications. Iranian journal of wood and paper industries. **2015** May 1;6(1): 167-92.(http://www.ijwp.ir/article_13511_c88727e210877bb1bd6e2b8a62148464.pdf)
- **322** Rahamin, H., Jonoobi, M., Abzan, N. *et al.* Development of Cellulose Aerogel as a New Material for the Reduction of Harmful Substances in Cigarette Smoke. *J Polym Environ* **30**, 4418–4426 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02517-y>
- **323** Rahamin H, Jonoobi M, Faezipur M. The use of cellulose nanofibers to reduce harmful substances from cigarette smoke. Iranian Journal of Wood and Paper Industries. **2020** May 21;11(1):19-31.(http://www.ijwp.ir/article_35857.html?lang=en)



A review on the interaction of nanocellulose with water and its applications in composites and water treatment

Hashem Rahamin¹

1- Ph.D Of Wood Based Composites, Faculty of Natural Resources, University of Tehran & Lecture of Technical and Vocational University, Islamic Revolution Technical Faculty, Tehran. Iran

Email: Hashem_rahamin@ut.ac.ir

Abstract:

In this review study, which includes the results of the latest research conducted in the field of nanocellulose and its interaction with water, the performance of nanocellulose in cellulose composites, purification of polluted water and even sweetening of brackish water, as well as water contaminated with oil and etc. is described. The main Part of compilation and editing of this study was done by Atala et al¹ (2023) and because of its innovative aspect and great importance for those interested in the capabilities of nanocellulose; it has been translated into Persian, which is discussed in the following:

Cellulose is known to interact well with water, but is insoluble in it. Many polysaccharides such as cellulose are known to have significant hydrogen bond networks joining the molecular chains, and yet they are recalcitrant to aqueous solvents. This review charts the interaction of cellulose with water but

¹Anita Etale, Amaka J. Onyianta, Simon R. Turner ,and Stephen J. Eichhorn., *Chemical Reviews Article* ASAP DOI: [10.1021/acs.chemrev.2c0047](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c0047) (<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00477>)



with emphasis on the formation of both natural and synthetic fiber composites. Covering studies concerning the interaction of water with wood, the biosynthesis of cellulose in the cell wall, to its dispersion in aqueous suspensions and ultimately in water filtration and fiber-based composite materials this review explores water–cellulose interactions and how they can be exploited for synthetic and natural composites. The suggestion that cellulose is amphiphilic is critically reviewed, with relevance to its processing. Building on this, progress made in using various charged and modified forms of nanocellulose to stabilize oil–water emulsions is addressed. The role of water in the aqueous formation of chiral nematic liquid crystals, and subsequently when dried into composite films is covered. The review will also address the use of cellulose as an aid to water filtration as one area where interactions can be used effectively to prosper human life.

Keywords: nanocellulose, cellulose nanocomposites, interaction with water, water treatment