

مروری بر استخراج نانوکریستال‌های سلولزی برای کاربرد تصفیه آب

ثریا سلیمانی، امیر حیدری*

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

مسلم فتاحی

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعت نفت آبادان، آبادان، ایران

چکیده: یکی از چالش‌های مهمی که امروزه توجه جامعه علمی را به خود جلب کرده است، آلودگی منابع آبی ناشی از آلاینده‌های آلی و معدنی سمی و خطرناک است. شایع‌ترین علل آلودگی آب، فعالیت‌های انسانی مانند تأثیرات زنجیره غذایی، آلودگی آب ناشی از فعالیت‌های کشاورزی، ریختن زباله‌های صنعتی در آب و نشت لوله‌های فاضلاب است. از آنجایی که بیشتر این آلاینده‌ها زیست تخریب پذیر نیستند بنابراین تنها راه کاهش این آلاینده‌ها از محیط آلوده استفاده از جاذب‌های زیستی می‌باشد. امروزه تولید نانوکریستال‌های سلولز (CNC) از منابع مختلف سلولزی، به عنوان یک نانومواد امیدوارکننده برای کاربردهای وسیعی از جمله تصفیه آب مورد توجه قرار گرفته است. خواص و کارایی CNC ها به منبع سلولزی مستخرج از آن بستگی دارد. بدین منظور در این مقاله انواع منابع سلولزی معرفی و روش استخراج CNC ها به وسیله روش هیدرولیز اسیدی که یک روش آسان و کارآمد از دید جامعه دانشگاهی و صنعتی است پرداخته شده و کاربرد CNC ها در تصفیه آلاینده‌های آب مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: منابع سلولز، هیدرولیز اسیدی، نانوکریستال سلولز، تصفیه آب.

KEYWORDS: Sources of cellulose, Acid hydrolysis, Cellulose nanocrystals, Water treatment.

مقدمه

و بهداشتی، و حتی غذا منجر به بروز مشکلات جدی در اکوسیستم طبیعی شده است [۳، ۴]. در این راستا، محققان استفاده از محصولات زیستی را برای کاهش آلاینده‌های زیست محیطی در نظر گرفته‌اند. بیوپلیمرها از منابع تجدیدپذیر، غیر سمی و ارزان به دست می‌آیند. آن‌ها کربن خنثی هستند و هنگام تجزیه، محصولات خطرناک آزاد نمی‌کنند [۳، ۵، ۶]. استفاده از بیوپلیمرها وابستگی به سوخت‌های فسیلی تجدید ناپذیر را کاهش داده

امروزه در علم و فناوری نانو، سنتز و استخراج نانومواد با ساختار و ویژگی‌های مشخص و کاربردهای فراوان، توجه فزاینده‌ای را به خود جلب کرده است. بخش زیادی از مواد شیمیایی مورد استفاده برای تولید نانومواد از منابع بر پایه نفتی مشتق شده‌اند و یا دارای ترکیبات سمی و مضر برای محیط زیست هستند [۱، ۲]. بنابراین رشد سریع صنایع و استفاده از پلیمرهای مصنوعی مبتنی بر نفت در اتومبیل، ساختمان، لوازم خانگی، پوشاک، تجهیزات پزشکی

+E-mail: heydari@uma.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

(۱) Carbon neutral

تشکیل شدند، ۱۸۰ درجه در صفحه چرخانده می‌شود. هر دو حلقه AGU در ساختار پلیمر سلولز به نام سلوبیوز شناخته می‌شود [۱۷، ۱۸]. با در نظر گرفتن سلوبیوز به عنوان واحد اصلی، سلولز را می‌توان یک پلیمر تک آرایش^{۱۱} سلوبیوزی در نظر گرفت. هر حلقه AGU شامل سه گروه هیدروکسیل (-OH) است که این گروه عاملی سایت‌های فعال را برای واکنش شیمیایی فراهم کرده و نقش مهمی را در تعیین خواص فیزیکی سلولز، فشردگی ساختار کریستالی، و ایجاد یک شبکه پیوند هیدروژنی گسترده که عامل عدم انحلال سلولز در اکثر حلال‌های آبی و آلی است را ایفا می‌کند. بنابراین با تخریب شبکه پیوند هیدروژنی امکان انحلال سلولز در واکنش‌های همگن سلولزی فراهم می‌شود [۷، ۱۹].

ثی و همکاران قابلیت انحلال سلولز در دمای اتاق را با استفاده از حلال $AlCl_3/ZnCl_2 \cdot 4H_2O$ بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که یون‌های Al^{3+} با شعاع یونی کوچک و چگالی بار بالا ابتدا پیوندهای هیدروژنی بین سلولز (O3H-O5) را می‌شکند و سپس یون‌های Zn^{2+} وارد زنجیره‌های سلولزی شده و پیوندهای هیدروژنی بیشتری را می‌شکنند. آن‌ها ثابت کردند که شعاع یونی یک عامل کلیدی برای انحلال کارآمد است و راندمان انحلال سلولز با کاهش شعاع یونی افزایش می‌یابد [۲۰]. از دیگر حلال‌های که اخیراً برای انحلال سلولز استفاده شده است می‌توان به محلول‌های آبی قلیایی [۲۱]، مایعات یونی [۲۲]، مخلوط تترابوتیل آمونیوم استات (TBAA) و حلال‌های آپروتیک قطبی (PAS) [۲۴]، تری اتیل آمونیوم کلرید/دی متیل سولفوکسید (TEAC/DMSO) [۲۵]، پارافورمالدئید/دی متیل سولفوکسید (PF/DMSO) [۲۶]، تترابوتیل‌امونیوم فلوراید/دی متیل سولفوکسید (TBAF/DMSO) [۲۷] و N متیل مورفولین-N-اکسید (NMMO) [۲۸] اشاره کرد.

درجه پلیمریزاسیون^{۱۲} (DP) یا وزن مولکولی (MW) سلولز بسته به منبع اولیه آن بین ۱۰۰۰۰ تا ۱۵۰۰۰۰ متغیر است [۲۹]. سلولز بنابر منبع اولیه، روش‌های آماده سازی و استخراج، در چهار پلی مورف I، II، III و IV وجود دارد. سلولزهای مورد مطالعه بیشتر سلولز I و سلولز II هستند. سلولز I نوعی سلولز طبیعی است که کریستالی است و از نظر ترمودینامیکی شبه پایدار^{۱۳} است. سلولز I به صورت دو پلی مورف $I\alpha$ و $I\beta$ دسته‌بندی می‌شود. سلولز باکتریایی و جلبک‌ها از $I\alpha$ تشکیل شده است، در حالی که $I\beta$ در اکثر گیاهان وجود دارد [۳۰-۳۲].

و موجب افزایش کیفیت و سلامت زندگی می‌شود [۷]. مواد زیست پایه و بادوام (مانند سلولز، لیگنین، آلزینات، نشاسته، کیتین، کیتوزان، پروتئین، تری گلیسیرید، صمغ طبیعی و پلی فنل‌ها) از میکروارگانیسم‌ها، گیاهان و جلبک‌ها بدست می‌آیند. در این میان، تولید نانومواد جدید مانند نانوسلولزها به عنوان یکی از برجسته‌ترین مواد سبز ثابت شده‌اند [۸، ۹]. علاوه بر این، تولید جاذب‌های مرسوم مانند کربن‌های فعال، می‌تواند انرژی‌بر، پرهزینه و تولیدکننده گازهای گلخانه‌ای باشد. بنابراین، تولید جاذب‌های جایگزین کم‌هزینه از محصولات جانبی صنعتی و کشاورزی، فرصت‌های جدیدی را ارائه می‌دهد. بنابراین، استفاده از نانومواد پایدار مانند نانو کریستال‌های سلولز (CNC^۱)، نیاز به کربن فعال را کاهش می‌دهد [۸].

سلولز

در سال ۱۸۳۸، آنسلم پین^۲ برای اولین بار یک باقیمانده نامحلول به نام سلولز را شناسایی کرد. سلولز طبیعی‌ترین منبع پلیمری و فراوان‌ترین کربن تجدیدپذیر در جهان است [۱۰، ۱۱]. از زمان کشف، هزاران مقاله علمی، کتاب و ثبت اختراع در مورد اهمیت این پلیمر طبیعی منتشر شده است. سلولز را می‌توان از طیف وسیعی از منابع از جمله گیاهان و برگ‌ها، قارچ‌ها، باکتری‌ها، جانوران نیام‌دار^۳ (خانواده جانوران دریایی) و حتی جانور تک‌سلولی^۴ به دست آورد [۱۲-۱۴]. این ماده خام به دلیل تقاضای فزاینده برای محصولات زیست سازگار سالانه در حدود $1/5 \times 10^{12}$ تن در سراسر جهان تولید می‌شود [۱۵]. سلولزها با فرمول شیمیایی $(C_6H_{10}O_5)_n$ هموپلیمری خطی با زنجیره بلند نیمه بلورین^۵ هستند که از مولکول‌های D- β -گلوکوپیرانوز (گلوکز) تشکیل شده‌اند. آن‌ها به صورت کووالانسی از طریق عامل استال^۶ تشکیل شده به وسیله پیوندهای $(\beta-1,4)$ -گلیکوزیدی، یعنی پیوند گلیکوزیدی^۷ نوع β بین گروه همی‌استال^۸ اتم کربن آنومری C1 از یک D-گلوکز و گروه هیدروکسیل در C4 از مولکول مجاور به یکدیگر پیوند یافته‌اند (شکل ۱ الف) [۱۶]. این پیوند گلیکوزیدی تقریباً ۳۶۰ کیلوژول بر مول استحکام دارد. به هر مولکول گلوکز موجود در سلولز، واحد انیدروگلوکز (AGU^۹) گفته می‌شود. AGUها در جهت سر به دم به یکدیگر متصل شده و زاویه C-O-C بین دو حلقه AGU ۱۱۶ درجه است. هر حلقه AGU با توجه به همسایه^{۱۰} خود برای وفق دادن زاویه‌های پیوند مورد نظر پل‌های اکسیژن استال که به وسیله پیوندهای $\beta(1-4)$

(۱) Cellulose nanocrystals

(۳) Tunicates

(۵) Amoeba

(۷) Glycosidic bond

(۹) Anhydroglucose unit

(۱۱) Isotactic polymer

(۱۳) Metastable

(۲) Payen, A.

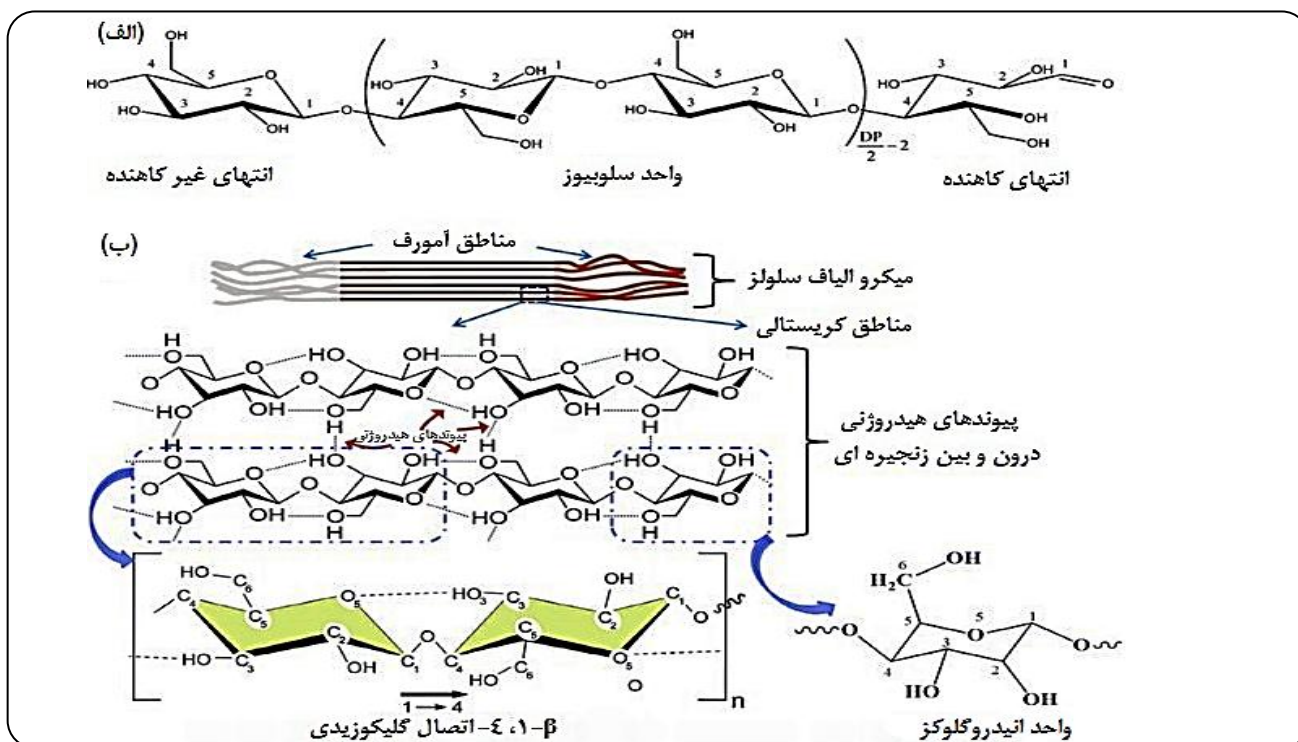
(۴) Amoeba

(۶) Acetal functions

(۸) Hemiacetal

(۱۰) Neighbor

(۱۲) Degree of polymerization



شکل ۱- (الف) ساختار مولکول سلولز، نشان دهنده واحد سلوبیوز (به عنوان واحد ساختاری در حال تکرار) و گروه‌های انتهای کاهنده و انتهای غیر کاهنده، (ب) نشان دهنده مناطق آمورف و کریستالی در میکروفیبریل‌های سلولزی، پیوندهای هیدروژنی درون و بین زنجیره‌ای سلولز، و واحد آنیدروگلوکز [۳۳].

به صورت خارج سلولی توسط باکتری‌های گرم منفی از جنس‌های مختلف مانند استوباکتر، آکروموباکتر، آئروباکتر، آگروباکتریوم، آلکالیژن، آروتوباکتر، سودوموناس، ریزوبیوم، رودوباکتر، سارمونا، و مهم‌ترین آن‌ها گلوکوناستوباکتر^۱ تولید می‌شود. از منابع حیوانی نانوسلولزها نیز می‌توان به تونیکات‌ها و استخوان‌بندی بیرونی^۲ (میگو و خرچنگ) اشاره کرد [۴۰].

نانوسلولز در مقیاس نانو در پایان قرن بیستم توسعه یافت [۴۲]. در مقایسه با سلولز، نانو سلولز دارای ظرفیت جذب آلودگی بالا، چگالی کم، سطح ویژه و پایداری حرارتی بالا، قابلیت عاملیت^۳ سطح آسان و خواص مکانیکی عالی است [۴۳]. بنابراین، انجمن فنی صنعت کاغذ و خمیر کاغذ (TAPPI^۴) نانوسلولز را بسته به ریخت‌شناسی آن به سه گروه اصلی طبقه‌بندی کرده است: (۱) نانوالیاف سلولزی (CNF^۵)، (۲) نانوسلولز باکتریایی (BNC^۶) و (۳) نانوکریستال‌های سلولزی (CNC) [۴۴]. همه نانوسلولزها دارای ترکیب شیمیایی نسبتاً مشابهی هستند اما تفاوت‌های عمده‌ای در ویژگی‌های ریخت‌شناسی، اندازه ذرات و درجه بلورینگی آن‌ها وجود دارد [۴۵]. جدول ۱ خصوصیات و کاربردهای نانوسلولزها را نشان می‌دهد.

طبقه‌بندی و خواص نانوسلولزها

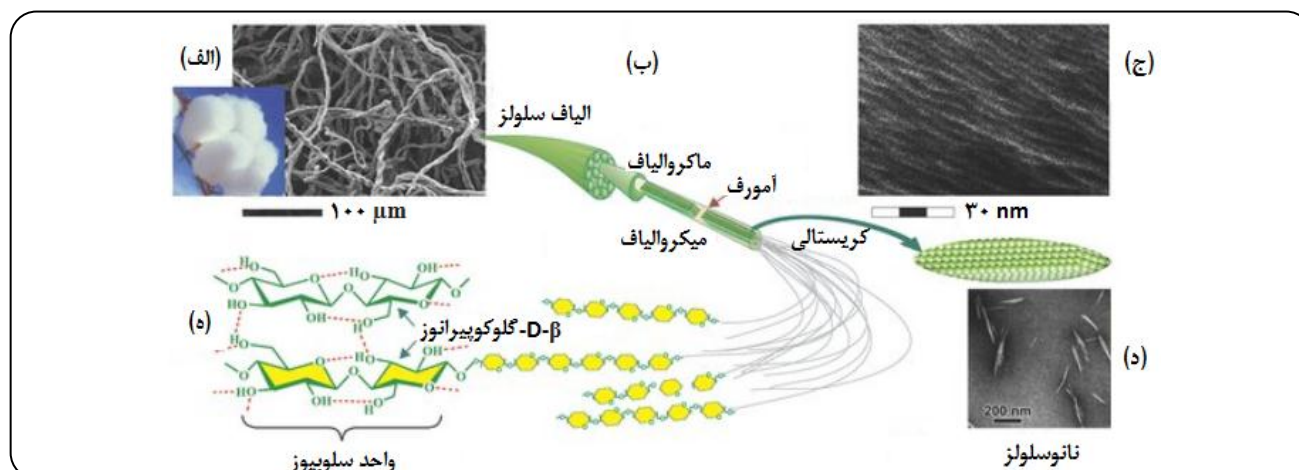
منبع سلولز نه تنها بر اندازه و کیفیت آن تأثیر می‌گذارد، بلکه بر میزان انرژی مورد استفاده در فرآیند استخراج برای ساخت نانوسلولز نیز تأثیر می‌گذارد [۳۴]. درختان، انواع گیاهان، علف‌ها، گل‌ها، سبزیجات، ساکولنت‌ها ذخایر وسیعی از نانوسلولز گیاهی را فراهم می‌کنند. درختان شامل مشتقات چوبی (مانند: کاج، صنوبر، اکالیپتوس، داگلاس و توس) و غیر چوبی (مانند: پنبه، جوت، فاکس، سیزال و کنف) هستند [۳۵-۳۷]. ساختار سلسله مراتبی سلولز از مقیاس پنبه تا مقیاس نانومتری در شکل ۲ نشان داده شده است. علاوه بر این، محصولات زراعی و بقایای کشاورزی مانند کاه ذرت، کاه گندم، پوسته نارگیل، برگ آناناس به عنوان تولید مواد نانوسلولزی در نظر گرفته می‌شود [۳۸]. ماکرو جلبک‌ها و میکرو جلبک‌ها مانند سایر گیاهان دارای دیواره سلولی سلولزی هستند [۷]. نانوسلولز تهیه‌شده از جلبک‌ها، از کریستالینیتی سلولزی بالاتری نسبت به پسماند جنگلی و بقایای کشاورزی برخوردار هستند [۳۹]. میکروارگانیزم‌ها نیز می‌توانند به تنهایی نانوسلولز تولید کنند. سلولز باکتریایی که به عنوان سلولز میکروبی نیز شناخته می‌شود،

(۱) Gluconacetobacter
(۳) Functionalization
(۵) Cellulose nanofiber

(۲) Exoskeleton
(۴) Technical Association of the Pulp and Paper Industry
(۶) Bacterial nanocellulose

جدول ۱- خصوصیات و کاربردهای نانوسلولزها.

مرجع	کاربرد	خصوصیات	ریخت شناسی	قطر (nm)	طول (nm)	نانوسلولز
[۴۸-۴۶]	صنعت داروسازی، الکترونیک، صنایع کاغذ، لوازم آرایشی، غذا و زیست پزشکی	کریستالینیتی ۷۰-۵۰ درصد، دارای بار الکترواستاتیکی، مساحت سطح فوق العاده بالا، پراکندگی یکنواخت ذرات، قابلیت تنظیم پذیری شیمیایی و آب دوستی عالی	نانوالیاف با ساختار شبکه درهم انعطاف پذیر، دراز و پهن	۲-۱۰۰	>۱۰۰۰	نانوالیاف سلولزی (CNF)
[۵۰، ۴۹]	منسوجات، لوازم آرایشی، محصولات غذایی و کاربردهای پزشکی	آبدوستی، سطح ویژه نسبتاً بزرگ، پتانسیل بالای اصلاح شیمیایی سطح	شبکه سه بعدی متراکم و منظم الیافهایی که از صفحات متخلخل تشکیل شده اند، کروی مانند	۱۰۰	۰/۰۰۱	نانوسلولز باکتریایی (BNC)
[۵۳-۵۱، ۳۸]	نانو کامپوزیتها، زیست پزشکی، داروسازی، الکترونیک، فیلمهای نفوذناپذیر، غشاهای و ابرخازن ها	ساختار بسیار ظریف، شفافیت بالا، خلوص بالا، کریستالینیتی بالا، استحکام بالا، مدول یانگ و واکنش پذیری بالا	نانو ذرات استوانه‌ای، میله مانند، دراز و کم انعطاف پذیر	۲-۷۰	۱۰۰-۶۰۰	نانو کریستال سلولزی (CNC)



شکل ۲- ساختار سلسله مراتبی سلولز از مقیاس پنبه تا مقیاس نانومتری (الف) الیاف سلولزی پنبه در زیر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، (ب) ساختار داخلی سلولز، (ج) تصویر SEM میکروالیافها در ماکروالیاف، (د) تصویر SEM نانوسلولزهای جدا شده از میکروالیافها، و (ه) مولکول سلولز [۴۱].

آبدوست تر می‌کند. ابعاد نانو سلولزها به منبع ماده خام، شرایط پیش تصفیه و استخراج بستگی دارد [۵۵]. با توجه به خواص منحصر به فرد CNC ها، در این مطالعه مروری به طور خاص به روش تهیه CNC از طریق هیدرولز اسیدی و کاربردهای آن در تصفیه آلاینده‌های مختلف پساب پرداخته می‌شود.

همچنین تراز نانوسلولز یک روش موثر برای بهبود خواص الکتریکی آن است. نانوسلولز به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاص خود، جزء موادی است که برای کاربردهای الکتریکی مختلف، از جمله

به طور خلاصه، CNF ها به عنوان نانوالیاف سلولزی یا میکرو الیاف سلولزی شناخته می‌شود که از هر دو بخش کریستالی و آمورف تشکیل شده‌اند [۵۴]. BNC یک شکل نانومقیاس از سلولز است که به صورت بیوتکنولوژیکی توسط باکتری‌هایی با خلوص بالا تولید می‌شود. CNC ها نیز که به عنوان سلولز نانو کریستالی یا نانویسکرهای سلولزی شناخته شده هستند با حذف مناطق آمورف سلولز، می‌توانند به کریستالینیتی تا حدود ۸۸ درصد دست یابند. فراوانی گروه‌های هیدروکسیل در CNC آن را واکنش پذیرتر و

(۱) Scanning electron microscope

پیش تصفیه ندارند (مانند پنبه و خمیر چوب سفید شده) و برخی نیز نیاز به پیش تصفیه‌های مختلفی دارند. هدف اصلی از پیش تصفیه، حذف لیگنین و همی سلولز برای به دست آوردن سلولز با خلوص بالاتر برای تهیه CNC است. روش‌های پیش تصفیه عمدتاً شامل روش‌های فیزیکی، شیمیایی، زیستی و یا ترکیبی از این روش‌ها است [۵۸]. در شکل ۳ متداول‌ترین روش به دست آوردن CNC از ضایعات کشاورزی به وسیله کاهش اندازه سلولز طبیعی آورده شده است. برای تولید نانوسلولز، تکنیک‌های پیش تصفیه و آماده‌سازی مورد استفاده باید تحت شرایط کنترل شده انجام شود تا نانوسلولز نه تنها با راندمان بالا بلکه با اندازه و خواص مطلوب به دست آید.

پیش تصفیه فیزیکی

از جمله روش‌هایی که می‌توان برای پیش تصفیه فیزیکی نام برد، عملیات‌های اولتراسونیک، تابش مایکروویو، پیرولیز^۳، تجزیه مکانیکی، حرارتی و خشک‌کن پاششی^۴ هستند [۳۱، ۶۰]. به طور خلاصه، در روش اولتراسونیک معمولاً اجزای آلی الیاف گیاهی تجزیه می‌شود. در روش تابش مایکروویو مناطق همی سلولز و لیگنین هیدرولیز شده و درجه پلیمریزاسیون تغییر می‌یابد. در عملیات حرارتی نیز ساختار الیاف تغییر یافته و قابلیت آب‌گریزی سلولز بهبود می‌یابد. در تجزیه مکانیکی اندازه ذرات الیاف گیاهی به دلیل تنش شدید مکانیکی کاهش یافته و در نتیجه سطح ذرات افزایش می‌یابد. تصفیه مکانیکی گزینه مناسبی جهت پیش تصفیه است زیرا هیچ محصول جانبی سمی در طول این فرآیند تولید نمی‌شود و از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه است [۶۰].

پیش تصفیه زیستی

فرآیندهای پیش تصفیه زیستی ملایم و سازگار با محیط زیست هستند. در پیش تصفیه زیستی از باکتری‌ها، میکروارگانیسم‌ها و قارچ‌ها استفاده می‌شود که اجزای مختلف الیاف را از طریق انواع مختلفی از آنزیم‌های تجزیه‌کننده مورد هدف قرار می‌دهند. منبع اصلی میکروارگانیسم‌هایی که در این تکنیک مورد استفاده قرار می‌گیرند، قارچ‌های پوسیدگی سفید^۵، قارچ‌های پوسیدگی قهوه‌ای^۶ و قارچ‌های پوسیدگی نرم^۷ و همچنین باکتری‌هایی از جنس‌های آلکالیژن، سارسینا استوباکتر، آگروباکتریوم، سودوموناس یا ریزوبیوم هستند. از مزایای روش تصفیه آنزیمی می‌توان به بازده نسبتاً بالای سلولز، عدم واکنش سخت و دشوار، عملیات ساده و نیاز کم به تجهیزات اشاره کرد. تصفیه زیستی منجر به تجزیه همی سلولز و لیگنین می‌شود [۶۱، ۶۲].

تولید سنسورها، دستگاه‌های نوری و الکترونیکی بسیار ایده‌آل هستند. اما به دست آوردن ساختارهای نانوسلولز با تراز مناسب برای بهبود خواص الکتریکی آن بسیار مهم است. از جمله مهمترین روش‌های تراز نانوسلولز و تأثیر آن بر بهبود خواص الکتریکی می‌توان به روش تراز مغناطیسی و تراز میدان الکتریکی اشاره کرد. اعمال میدان مغناطیسی در طول فرآیند ساخت می‌تواند ساختارهای نانوسلولز را در جهت میدان تراز کند. این روش می‌تواند منجر به سازه‌های بسیار جهت‌دار و منظم شود که در نتیجه موجب بهبود هدایت الکتریکی در جهت تراز می‌شود. استفاده از میدان الکتریکی در فرآیند رسوب‌گذاری یا تشکیل ساختار می‌تواند تراز نانوسلولز را در جهت خطوط میدان الکتریکی تسهیل کند. این کار می‌تواند منجر به بهبود خواص الکتریکی، مانند هدایت الکتریکی، در جهت تراز شده شود [۵۶].

علاوه بر این در دهه گذشته، علم، پزشکی و فناوری شروع به توسعه منابع تجدیدپذیر و محصولات نوآورانه کرده‌اند که منجر به بهبود جهانی تحقیقات بین رشته‌ای شده است. سلولز زیست پلیمری خارق‌العاده که از مونتاژ مکرر بلوک‌های سازنده گلوکز و داشتن گروه‌های هیدروکسیل سطحی فراوان، منجر به تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی و درون مولکولی فراوان می‌شود. بنابراین نانو سلولزها به دلیل داشتن خواص برتر باعث تشویق تحقیقات سازگار با محیط زیست شده است. بیوفیلیم‌های مبتنی بر نانوسلولز در این زمینه محبوب هستند و به طور گسترده در بخش‌های مختلفی مانند زیست پزشکی، بسته‌بندی مواد غذایی، الکترونیک انعطاف‌پذیر، انرژی‌های تجدیدپذیر و بسیاری دیگر نیز استفاده می‌شوند. تحقیقات اخیر عمدتاً بر تولید فیلم‌ها و داربست‌های چاپ سه بعدی برای چندین کاربرد از جمله دستگاه‌های زیست پزشکی متمرکز شده است. تنظیم سطح^۱ و کنترل تخلخل از جمله پارامترهای مهم برای به دست آوردن خواص مطلوب و کارآمد هستند. توسعه و اصلاح جوهرهای زیستی^۲ مختلف با ویژگی‌های هدافمند برای کاربردهای خاص، یکی از حوزه‌های اصلی در تحقیقات آینده مبتنی بر نانوسلولز است [۵۷].

تهیه نانوسلولز

اگرچه CNCها را می‌توان از مواد اولیه سلولزی مختلفی تهیه کرد، اما از الیاف گیاهی به علت فراوانی در طبیعت و هزینه کم به وفور در تهیه CNC استفاده می‌شود. الیاف طبیعی از سه جزء اصلی سلولز (۸۰-۳۰ درصد)، لیگنین (۳۳-۳ درصد) و همی سلولز (۴۰-۷ درصد) تشکیل شده است [۸]. برای تهیه CNC برخی از منابع سلولزی نیاز به

(۱) Surface tuning

(۳) Pyrolysis

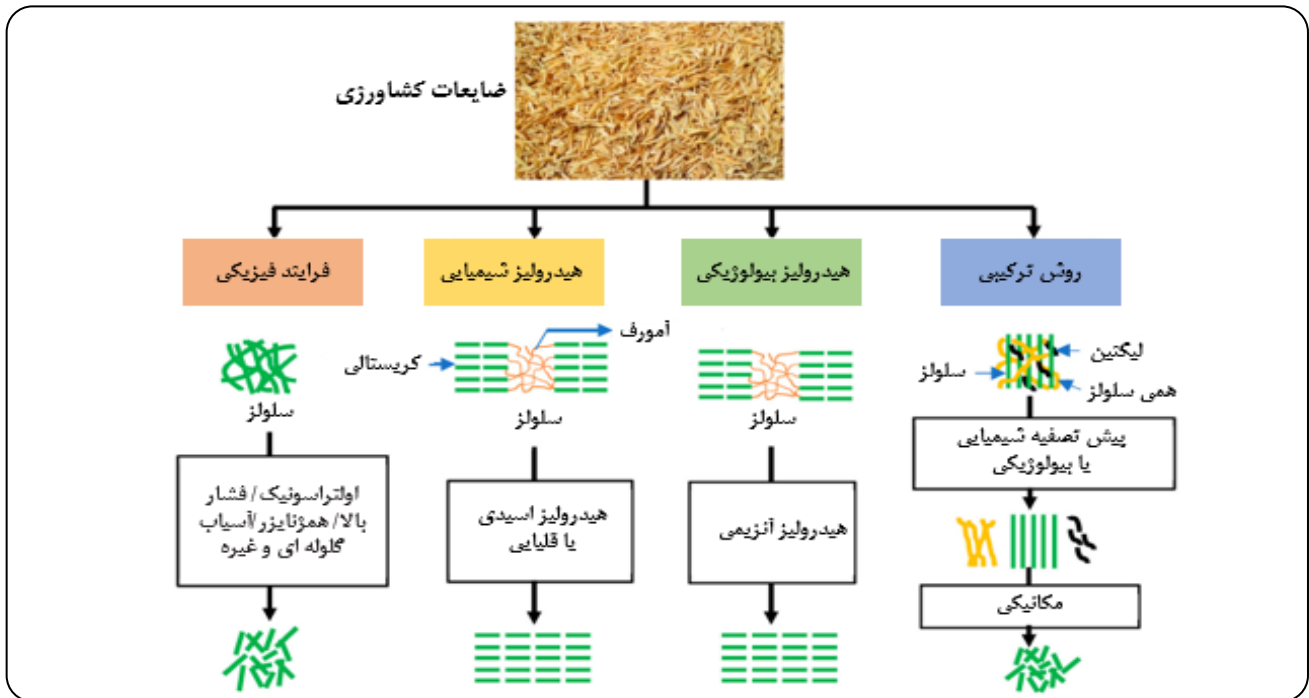
(۵) White-rot fungi

(۷) Soft-rot fungi

(۲) Bio-inks

(۴) Spray drying

(۶) Brown-rot fungi



شکل ۳- نمودار شماتیک روش‌های رایج استخراج CNC از ضایعات کشاورزی [۵۹].

سلولز مورد استفاده قرار گرفته است عبارتند از: اتیلن گلیکول، اتیل استات، تری متیلن گلیکول، اتانول، متانول، n-هگزان، بوتانول، بنزن. در مقایسه با پیش تصفیه قلیایی، حلال‌های آلی دارای خاصیت لیگنین‌زدایی قوی‌تری هستند. اما مشکلات کنونی استفاده از پیش تصفیه با حلال آلی، کمبود مواد، عملکرد تصفیه و قابلیت بازیافت است که در این زمینه نیاز به بررسی بیشتری دارد [۶۰].

در روش هیدرولیز اسیدی ساختار داخلی سلولز به طور همزمان تخریب شده و در نتیجه با افزایش سطح تماس و گروه‌های هیدروکسیل (OH-)، فرآیند اصلاح را راحت‌تر می‌شود. در این روش نیز کیفیت و راندمان نانو سلولز به دست آمده به اجزای تشکیل دهنده الیاف گیاهی و درجه هیدرولیز اسیدی بستگی دارد. اساس عملکرد هیدرولیز اسیدی حفظ ساختار ستون فقرات سلولزی بوده و بر سه جنبه استوار است:

- (۱) یون‌های هیدرونیوم در محیط آبی پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی و درون مولکولی در سلولزها را از بین می‌برند (شکل ۱ ب).
- (۲) پیوندهای گلیکوزیدی موجود در مناطق آمورف ساختار سلولز به سرعت توسط هیدروژل اسید پروتونه شده و از بین می‌رود.
- (۳) فرآیند هیدرولیز اسیدی، پکتین و همی سلولز باقیمانده را به قند تبدیل کرده و سپس مناطق آمورف را تاحدودی از بین می‌برد (قدرت حذف مناطق آمورف به نوع اسید و شرایط هیدرولیز بستگی دارد).

پیش تصفیه شیمیایی

پیش تصفیه شیمیایی یک استراتژی حیاتی برای فرآیند استخراج نانوسلولز است. این روش عمدتاً شامل روش شستشوی قلیایی و پلیچینگ^۱، روش حلال آلی و روش هیدرولیز اسیدی است. استفاده از شستشودهنده قلیایی در شروع فرآیند جهت تولید نانو سلولز ضروری است، بنابراین این عمل باعث می‌شود که خلوص سلولز مواد خام به شدت افزایش یابد. در این روش، معمولاً از شناساگرهای قلیایی مانند سدیم هیدروکسید، کلسیم هیدروکسید، پتاسیم هیدروکسید، هیدروژن پراکسید، سدیم هیپوکلریت، سدیم کربنات و آمونیاک مایع جهت حذف ناخالصی‌هایی مانند همی سلولز، پکتین، لیگنین، موم و نمک‌های معدنی از طریق تخریب پیوندهای استری و پیوندهای هیدروژنی در الیاف طبیعی استفاده می‌شود. در میان شناساگرهای قلیایی، سدیم هیدروکسید موثرترین شناساگر پیش تصفیه است. محلول‌های سدیم هیدروکسید با شکستن پیوندهای بین مولکولی α و β آریل اثر بین همی سلولز و لیگنین باعث تورم منافذ زیست توده^۲، اختلال در ساختار لیگنین و افزایش سطح می‌شوند [۶۳].

پیش تصفیه به‌وسیله حلال آلی منجر به حذف ناخالصی‌های روی سطح، مانند چربی و پروتئین و تجزیه پیوندهای شیمیایی بین همی سلولز و لیگنین، و افزایش تخلخل و مساحت سطح سلولز به دست آمده می‌شود. حلال‌های آلی که برای حذف ناخالصی‌های

(۱) Bleaching

(۲) Biomass pores

قابل دسترس‌تر می‌شود و متعاقباً در طول فرآیند هیدرولیز به آسانی تخریب می‌شوند. در این فرآیند پیوندهای گلیکوزیدی جدا شده و تخریب در طول فرآیند هیدرولیز ادامه می‌یابد تا با انحلال نواحی آمورف منجر به تولید مناطق کریستالی با اندازه کوچک‌تر شود. CNC های تولید شده به وسیله گروه‌های سولفات با بار سطحی منفی تثبیت می‌شوند. با حضور سولفات (بخش کاتیونی در اسید) در محیط واکنش و تشکیل لایه منفی در اطراف نانوکریستال سلولز، دافعه بین لایه‌های منفی ایجاد می‌شود [۵۱]. دافع الکترواستاتیک بین گروه‌های آنیونی ($-SO_3^-$) روی سطح کریستال‌ها از تجمع CNC ها که ممکن است از طریق پیوند هیدروژنی رخ دهد، جلوگیری می‌کند. این پدیده منجر به پراکندگی خوب ذرات CNC ها در یک محیط آبی و پایداری کلئیدی بالا می‌شود. علاوه بر این مزایا، گروه‌های سولفات در CNC منجر به پایداری حرارتی کمتری می‌شود، این می‌تواند کاربرد آن‌ها را در تولید کامپوزیت‌هایی که نیاز به دمای بالاتری دارند محدود می‌کند. برای غلبه بر این مشکلات، مطالعات زیادی با استفاده از انواع مختلف اسید، به عنوان مثال HCl و H_3PO_4 برای بهبود خواص پایداری حرارتی نانوسلولز انجام شده است. برای استخراج CNC از این طریق، چون ثابت تفکیک این گونه اسیدها پایین است بنابراین یون‌های پروتونه شده قادر به حذف کامل و موثر مناطق آمورف سلولز نیستند. در نتیجه CNC های با کریستالینیتی کمتر تولید می‌شود. همچنین بدلیل بار سطحی ضعیف و یا خنثی از پراکندگی ذرات ضعیف‌تری برخوردار هستند. بنابراین در این حالت جهت بهبود راندمان و کیفیت CNC ها، بهتر است هیدرولیز اسید ضعیف با تجزیه مکانیکی ترکیب شود. در جدول ۲ برخی از مطالعات اخیر انجام شده در استخراج CNC جمع آوری شده است. مشخص است که به جز نوع اسید، منابع مختلف مواد خام و شرایط مختلف هیدرولیز اسیدی در خصوصیات CNC به دست آمده، متفاوت است. به عنوان مثال، سلیمانی و همکاران، از پسماند الیاف پنبه برای تولید CNC با هیدرولیز اسید سولفوریک استفاده کردند. تصویر فرآیند استخراج CNC ها به سادگی در شکل ۴ نشان داده شده است. هنگامی که واکنش با ۶۴ درصد اسید در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد، میزان کریستالینیتی CNC به ۸۸/۳۷ درصد و قطر و طول به ترتیب 25 ± 10 نانومتر و 170 ± 60 نانومتر رسید (شکل ۵ الف)). همچنین اندازه گیری‌های DLS پایداری بالای CNC ها را در محلول آبی نشان داد. ساختار ریخت شناسی میله مانند^۳ CNC ها نیز به وسیله SEM تایید شد (شکل ۵ ب)). اما به دلیل وجود گروه‌های

اسیدهایی که برای هیدرولیز اسیدی مورد استفاده قرار گرفته است عبارت‌اند از اسیدهای معدنی همچون سولفوریک اسید، هیدروکلریک اسید، نیتریک اسید، فسفریک اسید، هیدروبرومیک اسید و اسیدهای آلی مانند فرمیک اسید، سیتریک اسید، استیک اسید و لاکتیک اسید. علاوه بر اینکه هر کدام از این اسیدها مزایا و معایب خود را دارد [۳۱].

استخراج نانوکریستال سلولزی

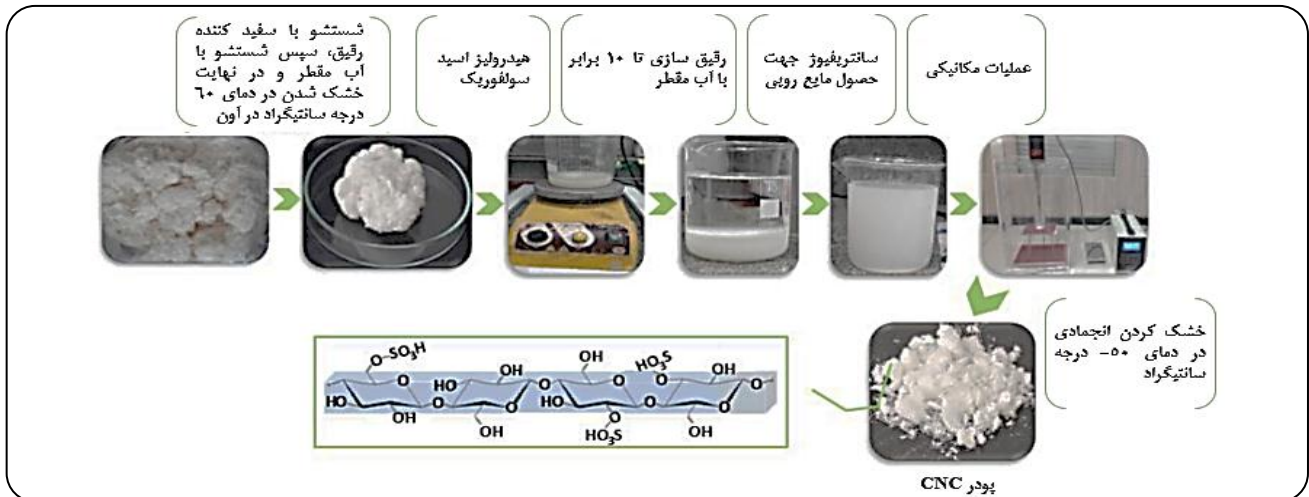
CNC ها حاوی ۱۰۰ درصد سلولز هستند و کریستالینته آن معمولاً بین ۵۴ تا ۸۸ درصد است. CNC های غنی از ساختار بلوری $I\beta$ دارای کریستالینته حدوداً ۶۸ تا ۹۴ درصد نیز هستند. CNC ها دارای مقاومت، نسبت ابعاد، استحکام ویژه، مساحت سطح و خواص کریستال مایع بالایی هستند. آن‌ها دارای ریخت شناسی میله‌ای شکل با قطر در حدود ۲ تا ۷۰ نانومتر و طول ۱۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر متغیر هستند [۳۱، ۶۴]. نانوکریستال‌ها اغلب نسبت سطح به حجم بالایی دارند، که تعیین خصوصیات سطح آن‌ها را بسیار مهم می‌سازد. طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای حالت جامد (NMR) حالت جامد می‌تواند اطلاعاتی در مورد ترکیب سطح، هیدراتاسیون، جذب و واکنش‌پذیری شیمیایی نانوکریستال‌ها ارائه دهد و به درک شیمی سطح و برهم‌کنش‌های آن‌ها با سایر مولکول‌ها کمک کند. NMR یک تکنیک قدرتمند برای مطالعه ساختار، دینامیک و خواص مواد مختلف از جمله نانوکریستال‌ها است. هنگامی که NMR حالت جامد بر روی نانوکریستال‌ها اعمال می‌شود، اطلاعات ارزشمندی در مورد ساختار سطح اتمی، ترکیب، خواص سطح و برهم‌کنش‌های آن‌ها ارائه می‌دهد [۶۵].

برای استخراج CNC بسیار خالص از منابع سلولزی، علاوه بر پیش تصفیه‌های مورد نیاز، تصفیه‌های اصلی نیز جهت حذف مناطق آمورف و حصول کریستال‌های سلولزی باید انجام شود. از جمله روش‌های تولید CNC، هیدرولیز اسیدی، مایعات یونی، حلال‌های یوتکتیک عمیق (DES^۱)، هیدرولیز آنزیمی و یا روش‌های ترکیبی است [۶۶]. در این میان، هیدرولیز اسیدی به عنوان یک راه حل موثر و کارآمد در نظر گرفته شده است. با انجام هیدرولیز اسیدی باید پیوندهای گلیکوزیدی سلولز خالص شده شیمیایی (CPC^۲) تخریب شود. اولین آماده‌سازی موفق محلول کلئید آبی سلولز توسط رانیه در سال ۱۹۴۹ با استفاده از اسید سولفوریک ۲/۵ نرمال انجام شد [۳۴]. تاکنون نیز تولید CNC در مقیاس صنعتی عمدتاً به هیدرولیز اسید سولفوریک متکی بوده است. در CPC مناطق آمورف برای اسید

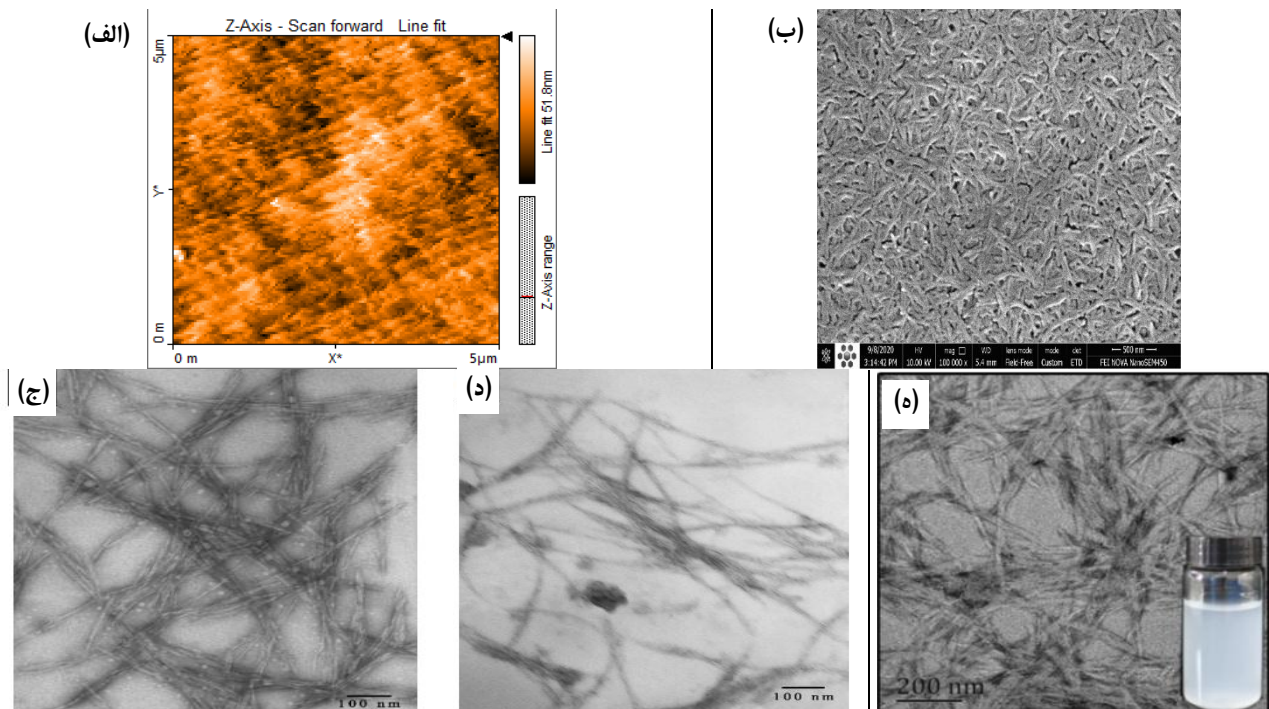
(۱) Deep eutectic solvents

(۳) Rod-like

(۲) Chemically purified cellulose



شکل ۴- تصویری از سنتز نانوکریستال‌های سلولز (CNCs) [۵۱].



شکل ۵- الف و ب) به ترتیب میکروگراف AFM و SEM از CNC های تولید شده توسط هیدرولیز اسیدی پسماند الیاف پنبه با اسید سولفوریک [۵۱]. ج و د) به ترتیب میکروگراف TEM از CNC های تولید شده از هیدرولیز اسید سولفوریک و هیدرولیز فسفریک اسید [۶۸]. ه) میکروگراف TEM از CNC های تولید شده از پسماند الیاف کلوتروپیس گیگانتیا به وسیله دفیبریلاسیون آسیاب گوله‌ای و کاتالیزور سوپراسید نانو جامد SO_4^{2-}/TiO_2 [۶۹].

استخراج شد. شاخص کریستالینیتی $CNCs_1$ و $CNCs_2$ به ترتیب ۶۹/۹۹ درصد و ۶۷/۷۹ درصد بدست آمد. علاوه بر این، از لحاظ هزینه و زمانبر بودن، نشان دادند تولید CNC ها با استفاده از روش ۱ مقرون به صرفه بوده است [۶۷]. سیتوانیا^۳ و همکاران، از میوه توخالی روغن نخل^۴ برای تولید CNC با استفاده از دو نوع اسید

عاملی سولفات در سطح نانوذرات، پایداری حرارتی کمتری را در ۱۷۰ تا ۳۴۸ درجه سلسیوس نشان دادند [۵۱]. وهیب^۱ و همکاران، CNC را از هسته‌های خرما^۲ (یک زیاله جامد کشاورزی) با دو روش همزن مکانیکی ($CNCs_1$) و دستگاه سوکسله ($CNCs_2$) استخراج کردند. نشان دادند که CNC با موفقیت با بازده بیش از ۱۰ درصد از هر دو روش

(۱) Sara Wahib

(۳) Athanasia Amanda Septevani

(۲) Date pits

(۴) Oil palm empty fruit bunches (OPEFB)

جدول ۲- روش‌های مختلف در استخراج CNC از اسیدهای قوی و ضعیف.

ماده اولیه	پیش تصفیه	اسید	شرایط هیدرولیز	مشخصات	منابع
پسماند الیاف پنبه ^۱	قلیایی	سولفوریک اسید	%۶۴ ۵۰ °C ۳۰ min	قطر: ۲۵±۱۰ nm طول: ۱۷۰±۶۰ nm کریستالینیتی: ۸۸/۳۷% پراکندگی ذرات: خوب پایداری حرارتی: ضعیف	[۵۱]
پوشال نیشکر ^۲	حلال آلی و قلیایی	سولفوریک اسید	%۶۴ ۴۵ °C ۳۰ min	قطر: ۱۰-۶ nm طول: ۱۶۰-۲۰۰ nm کریستالینیتی: ۶۲/۶۶% پراکندگی ذرات: ضعیف پایداری حرارتی: ضعیف	[۷۰]
پوست گردو	آسیاب کردن و قلیایی	سولفوریک اسید	%۶۴ ۴۵ °C ۶۰ min	قطر: ۴۹-۸۱ nm طول: ۵۵-۸۲ nm کریستالینیتی: ۴۰/۱% پایداری حرارتی: ضعیف	[۷۱]
پنیستوم هیدریدوم ^۳	قلیایی	سولفوریک اسید	%۶۵ ۴۵ °C ۱۲۰ min	قطر: ۱۰ nm طول: ۲۷۲/۵ nm کریستالینیتی: ۱۸/۳۴% پراکندگی ذرات: خوب پایداری حرارتی: ضعیف	[۷۲]
بذر پسماند میوه کاکتوس ^۴	قلیایی و بلیچینگ	سولفوریک اسید	%۶۴ ۵۰ °C ۱۰ min	قطر: ۱۳±۳ nm طول: ۴۱۹±۴۸ nm کریستالینیتی: ۸۶% پراکندگی ذرات: خوب پایداری حرارتی: خوب	[۷۳]
پسماند ساقه چای ^۵	آسیاب کردن و قلیایی	سولفوریک اسید	%۶۲/۲ ۴۵ °C	قطر: ۴-۸ nm کریستالینیتی: ۶۱/۳۲% پایداری حرارتی: ضعیف	[۷۴]
الیاف سنبل آبی ^۶	قلیایی و بلیچینگ	هیدروکلریک اسید	۳/۵M ۶۰ °C ۲۰h	قطر: ۶۱/۱۵ nm طول: ۱۴۷/۴ nm کریستالینیتی: ۸۴/۸۷% پایداری حرارتی: خوب	[۷۵]
میوه تو خالی روغن نخل ^۷	قلیایی	هیدروکلریک اسید و هموژنایزر اولتراسونیک	۳ M ۸۰ °C ۱۲۰ min	قطر: ۱۰-۱۳ nm طول: ۲۶۴-۳۰۱ nm کریستالینیتی: ۵۳-۶۵% پراکندگی ذرات: خوب پایداری حرارتی: خوب	[۷۶]
پوست پسته ^۸	قلیایی و بلیچینگ	هیدروکلریک اسید	۳ M ۱۰۰ °C ۳ h	قطر متوسط: ۶۸±۲۰ nm طول: ۱۹۹±۲۷ nm کریستالینیتی: ۷۹/۴%	[۷۷]
خمیر کرافت چوب نرم ^۹	-	فرمیک اسید	۰/۰۱۵ M ۹۵ °C ۶ h	قطر: ۵-۲۰ nm طول: ۵۰-۲۰۰ nm کریستالینیتی: ۷۵% پراکندگی ذرات: ضعیف پایداری حرارتی: خوب	[۷۸]
الیاف رامی	قلیایی و بلیچینگ	فسفریک اسید	۱۶ M ۱۵۰ °C ۹۰ min	قطر متوسط: ۲۱/۴ nm طول متوسط: ۲۱۵/۴ nm کریستالینیتی: ۸۹/۲۸% پراکندگی ذرات: ضعیف پایداری حرارتی: خوب	[۷۹]

(۱) Waste cotton fibers

(۳) Pennisetum hydridum

(۵) Waste-tea stalk

(۷) Bleached kraft oil Palm Empty Fruit Bunches

(۹) Bleached softwood kraft pulp

(۲) Raw sugarcane straw

(۴) Cactus fruit waste seeds

(۶) Water hyacinth fiber

(۸) Pistachio shells

تهیه شده به وسیله اصلاح شیمیایی CNC ها با پلیمرها می‌توانند خواص مکانیکی ژل‌ها را افزایش دهند [۸۲]. احیاء و بازسازی^۵ جاذب یک جنبه تعیین کننده در ارزیابی قابلیت استفاده مجدد از جاذب‌های قوی است. ظرفیت احیاء جاذب‌ها به دلیل هزینه‌های عملیاتی و عملی بودن، ویژگی قابل توجهی را در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی نشان می‌دهند. با توجه به امکان سنجی مالی، قابلیت استفاده مجدد از جاذب‌ها، عمدتاً برای جاذب‌های زیستی گران قیمت بسیار مهم است. قابلیت بازیافت یکی از معیارهای حیاتی برای تجاری سازی مواد جاذب‌های جدید در تصفیه فاضلاب است. از این رو، بازسازی جاذب‌ها نقشی اساسی را در گسترش ارزش اقتصادی آن‌ها ایفا می‌کند [۸۳]. مطالعات نشان داده است که جاذب‌های مبتنی بر CNC قابل بازیافت بوده و عمدتاً در زمینه جاذب‌های تصفیه آب، دارورسانی، حسگرهای زیستی و پانسمان‌های ضد باکتریایی استفاده می‌شوند [۸۴]. تاکنون CNC ها به طور گسترده در سیستم‌های مختلف تصفیه آب مانند جذب^۶، جذب سطحی^۷، فیلتراسیون غشایی، فلوکولاسیون^۸، تجزیه کاتالیزوری و ضد عفونی مورد تحقیق قرار گرفته‌اند [۸۵]. عمده آلاینده‌های موجود در آب، رنگ‌های آلی، یون‌های فلزات سنگین، داروها، آفت‌کش‌ها، هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای و بیومولکول‌ها هستند [۸۶]. فرایند جذب یک تکنیک پرطرفدار و مقرون به صرفه است که در صورت استفاده از یک سیستم به خوبی طراحی شده، می‌تواند نتایج عالی را ارائه دهد. طی مطالعات انجام شده، جاذب‌های مبتنی بر CNC علاوه بر ظرفیت جذب عالی از قابلیت احیا و استفاده مجدد^۹ مطلوب نیز برخوردار هستند [۸۱]. اخیراً سلیمانی و همکاران، CNC و کلسیم آلزینات را برای تهیه دانه‌های هیدروژل CA/CNC^{۱۰} با استفاده از روش تبادل یونی استفاده کردند و خواص آن را در حذف رنگ متیلن بلو (MB) بررسی کردند. آن‌ها گزارش دادند که ادغام CNC ها در ساختار هیدروژل منافذ و چین خوردگی‌های سطح جاذب را افزایش داده و خواص جذب هیدروژل را بهبود بخشید. تشکیل مزوپوره‌های^{۱۱} زیاد در سطح CA/CNC را نیز عامل خوبی در به دام انداختن و جذب مولکول‌های رنگ دانستند. راندمان جذب به تدریج با افزایش pH از ۳ تا ۷ افزایش یافت و در pH=۷ به حد مطلوب رسید. حداکثر ظرفیت جذب جاذب برای MB بر اساس مدل ایزوترم لانگمویر ۶۷۶/۷ میلی گرم بر گرم تعیین شد. همچنین جذب به بهترین وجه با مدل شبه مرتبه اول (۰/۹۹۸۹)

(اسید سولفوریک و اسید فسفریک) در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۳/۵ ساعت استفاده کردند. نشان دادند که هیدروژل با اسید سولفوریک در مقایسه با اسید فسفریک منجر به پراکندگی خوب ذرات CNC شد. نانوسلولز میله مانند حاصل از هیدروژل اسید قوی با قطر $10/7 \pm 1/8$ نانومتر و طول $128/4 \pm 17/02$ نانومتر تولید شد (شکل ۵ ج)). در حالیکه در هیدروژل اسیدی ملایم، عرض تقریباً مشابه هیدروژل اسید سولفوریک ($10/5 \pm 2/1$ نانومتر) اما طول آن بسیار بیشتر از ۵۰۰ نانومتر ارزیابی شد (شکل ۵ د)). همچنین هیدروژل اسید سولفوریک منجر به تولید نانوسلولز میله مانند با شاخص کریستالی ۹۶ درصد و هیدروژل با اسید فسفریک منجر به نانوسلولز رشته‌ای شکل با شاخص کریستالینیتی ۸۶ درصد شد [۶۸]. گانو و همکاران، CNC ها را با موفقیت از پسماند الیاف کلوتروپیس گیگانتیا^۱ به وسیله دیفیریلایسیون آسیاب گلوله‌ای^۲ و کاتالیزور سوپراسید نانو جامد SO_4^{2-}/TiO_2 استخراج کردند. CNC میله مانند با بازده ۵۵/۳۷ درصد و طول متوسط ۲۴۲/۰۶ نانومتر و قطر ۸/۸۰ نانومتر از الیاف کلوتروپیس گیگانتیا به دست آمد (شکل ۵ ه)). همچنین CNC های تولید شده با این روش پایداری خوب حرارتی را نیز نشان دادند. بنابراین آن‌ها این روش را به عنوان یک روش جدید، سبز و پایدار برای تولید CNC در مقیاس بزرگ و صنعتی معرفی کردند [۶۹].

کاربردهای کامپوزیت‌های پلیمری تقویت شده با CNC در تصفیه آب
با توجه به افزایش علاقه به پایداری و فناوری نانو، استفاده از CNC در زمینه تصفیه آب توجه روزافزونی را به خود جلب کرده است. CNC ها به دلیل زیست تخریب‌پذیری، آب دوستی، سطح ویژه بالا، قابلیت عامل‌سازی سطح، استحکام کششی بالا^۳ (۷۵۰۰ مگاپاسکال) و مقاومت بالا^۴ (مدول یانگ تا ۱۴۰ گیگا پاسکال) توجه روزافزونی را از طرف دانشگاهی و صنعتی به خود جلب کرده‌اند [۸۰]. همچنین CNC ها به دلیل وجود گروه‌های عاملی OH- فراوان بر روی سطح می‌توانند برای اصلاح شیمیایی سطح استفاده شوند و به راحتی گروه‌های عاملی با میل ترکیبی بالا مانند گروه‌های آمینه، آلدئید، کربوکسیل و تیول را تولید کنند [۸۱]. فرایند اصلاح سطح برای ارائه بهبود کارایی، مقرون به صرفه بودن، دوام و سازگاری با محیط زیست در مقایسه با تکنیک‌های سنتی که معمولاً زمان‌بر، پیچیده و نیاز به دمای بالا دارند انجام می‌شود. گزارش شده است که هیدروژل‌های

(۱) Calotropis gigantea
(۳) High tensile strength
(۵) Regeneration
(۷) Adsorption
(۹) Reusability
(۱۱) Mesopores

(۲) Ball milling defibrillation
(۴) High stiffness
(۶) Absorption
(۸) Flocculation
(۱۰) Calcium alginate/Cellulose nanocrystals

گزارش داده شد. یافته‌ها نشان داد که هیدروژل‌های CA/CNC می‌توانند به‌عنوان یک جاذب زیست سازگار طبیعی بالقوه در حذف تمام رنگ‌های کاتیونی مورد بررسی قرار گیرند [۸۷]. علاوه بر این، آن‌ها با بررسی قابلیت تورم CA و CA/CNC نشان دادند که حضور CNC با گروه عاملی استر سولفات باعث افزایش تورم و کاهش پایداری حرارتی هیدروژل‌های CA/CNC شد [۸۸]. سو^۱ و همکاران از هیدروژل پلیمری نانوکریستال سلولز (CNC) حاوی نانومیله‌های مغناطیسی اکسید آهن (Fe₃O₄NRs) برای حذف As(III) از آب استفاده کردند. مطالعات سیستماتیک مانند pH، زمان تماس، دوز جاذب، غلظت اولیه As(III)، پدیده‌های سینتیک جذب و ایزوترم‌های جذب با توجه به داده‌های حذف As(III) مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش pH نشان داد که هیدروژل‌های CNC-g-PAA/qP4VP (CPqP) در pH=7 Fe₃O₄NRs@CNC-g-PAA/qP4VP (FN@CPqP) دارای بیشترین ظرفیت جذب و حذف As(III) است. حداکثر ظرفیت جذب هیدروژل‌های CPqP و FN@CPqP به ترتیب ۲۴۱/۳ و ۲۶۳/۰ میلی‌گرم بر گرم بدست آمد. ظرفیت جذب بالا به دلایلی همچون: (۱) شبکه متخلخل به هم پیوسته سه بعدی که به گونه‌های آمونیوم اجازه می‌دهد تا به راحتی در جاذب نفوذ کنند. (۲) گروه‌های آمونیوم چهارتایی متعدد هیدروژل که مکان‌های جذب فراوانی را فراهم می‌کنند. (۳) کمپلکس درونی قوی بین Fe₃O₄NRs هایی با سطح ویژه بالا و گونه‌های As که ظرفیت جذب را تا حد زیادی بهبود می‌بخشد. علاوه بر این، چرخه‌های جذب و دفع در محیط پایه از جاذب مصرف‌شده نشان می‌دهد که هیدروژل FN@CPqP پایداری و قابلیت استفاده مجدد قابل توجهی را نشان می‌دهد. ارزیابی سینتیک جذب و ایزوترم نشان داد که جذب آرسنیک بر روی جاذب، جذب شیمیایی همراه با جذب تک لایه است. علاوه بر این، این هیدروژل‌های پلیمری مبتنی بر CNC، پایداری و قابلیت استفاده مجدد خوبی را پس از پنج چرخه جذب و دفع نشان دادند [۸۱]. محمد و همکاران، دانه‌های هیدروژل آلژینات-CNC بارگیری شده با نانوکلاسترهای طلا^۲ را برای جذب یون‌های فلزات سنگین تهیه کردند. آن‌ها نشان دادند که گروه‌های کربوکسیلیک اسید روی سدیم آلژینات نیز به جذب یون‌های فلزات سنگین کمک کردند. توانایی جذب یون‌های فلزات سنگین با نسبت مقدار CNC در نانوکامپوزیت ۱:۲ (CNC: ALG) خواص مکانیکی قوی‌تر و سرعت حذف Hg²⁺ بالاتری را نشان داد. گزینش پذیری جذب برای یون‌های Hg²⁺ بالا بود و حداکثر ظرفیت

جذب توسط ایزوترم جذب لانگمویر ۲۶ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد [۸۹]. لیو^۳ و همکاران، CNC های فسفریله شده را برای جذب یون‌های Ag⁺، Cu²⁺ و Fe³⁺ از محلول آبی تهیه کردند. CNC های فسفریله ظرفیت جذب بیشتری را در مقایسه با CNC های خالص نشان می‌دهند. حداکثر ظرفیت جذب یون‌های Ag⁺، Cu²⁺ و Fe³⁺ برای CNC های خالص به ترتیب ۵۶، ۲۰ و ۶/۳ میلی‌گرم بر گرم، و برای CNC های فسفریله شده ۱۳۶، ۱۱۷ و ۱۱۵ میلی‌گرم بر گرم گزارش کردند. معرفی گروه‌های فسفات بر روی نانوسولوزها به طور قابل توجهی سرعت جذب فلز و ظرفیت جذب را بهبود بخشید. راندمان حذف ناشی از مساحت سطح بالای این نانومواد و همچنین ماهیت و چگالی گروه‌های عاملی روی سطح نانوسولوز در نظر گرفته شد. نانوسولوز فسفریله در مورد پساب صنعتی از صنعت آینه‌سازی، حذف ۹۹ درصد را برای Cu²⁺ و Fe³⁺ نشان داد. این مطالعه نشان داد که نانوسولوزهای فسفریله، بیومواد بسیار کارآمدی برای حذف چندین یون فلزی به طور همزمان از پساب‌های صنعتی هستند [۹۰]. حمیدون و حسین^۴، از کره‌های هیدروژل سازگار با محیط زیست مبتنی بر نانوکریستال سلولز اصلاح شده با مس (آلژینات/Cu-CNC) برای جذب کلروفنول^۵ از فاضلاب استفاده کردند. نشان دادند که فرآیند جذب کلروفنول وابسته به pH است و در pH=4 قابلیت حذف بهینه به دست آمد. کامپوزیت بهینه شده حداکثر ظرفیت جذب ۶۶/۶۷ میلی‌گرم در گرم را به همراه داشت که توسط مدل ایزوترم لانگمویر نشان داده شده است. مطالعه دفع جذب نشان داد که دانه‌های آلژینات/Cu-CNC می‌توانند تا ۷۴/۹ درصد از ظرفیت جذب اولیه خود را پس از پنج چرخه بازسازی متوالی حفظ کنند. همچنین مطالعه ترمودینامیکی نشان داد که جذب کلروفنول گرم‌زا، خود به خودی و برگشت پذیر در محدوده دمایی آنالیز شده است [۸۳]. بلوکس^۶ و همکاران، اولین لخته‌ساز^۷ نانوکریستال سلولزی را با بار نقطه‌ای کاتیونی پیوندی سنتز کردند. آن‌ها با موفقیت گلیسین بتائین را با استفاده از سنتز تک ظرف^۸ با واکنش استریفیکاسیون فعال شده با توسیل کلرید که به عنوان لخته‌کننده‌های زیستی عمل می‌کند به CNC پیوند زدند تا جایگزین لخته‌کننده های برپایه پلیمر مصنوعی یا منعقد کننده‌های نمک فلز^۹ شوند. بنابراین، استفاده از CNC های اصلاح شده کاتیونی برای لخته‌سازی کائولن (یک سیستم مدل برای تصفیه فاضلاب)، میکروجلبک کلرلا و لگاریس^{۱۰} آب شیرین و ریزجلبک دریایی

(۱) Su

(۳) Peng Liu

(۵) P-chlorophenol

(۷) Flocculant

(۹) Metal salt coagulants

(۲) Gold nanoclusters

(۴) Tuan Sherwyn Hamidon, M. Hazwan Hussin

(۶) Jonas Blockx

(۸) One-pot reaction

(۱۰) Microalgae Chlorella vulgaris

و همکاران نشان دادند که استفاده از CNC ها به عنوان عامل تقویت کننده در مشتقات سلولزی مانند استات سلولز^۲ (CA) منجر به تقویت عملکرد آن می‌شود. آن‌ها در کار خود CNC های پوشش داده شده با پلی دوپامین (PDA) را با CA مخلوط کردند و غشای کامپوزیت PDA@CNCs/CA را با روش تبدیل فاز محلول تهیه کردند. نشان دادند که افزودن مقدار کمی PDA@CNC به طور قابل توجهی منجر به بهبود ظرفیت فیلتراسیون، عملکرد ضد رسوب و استحکام کششی غشاء CA می‌شود. بنابراین نانو پرکننده‌های زیستی CNC اصلاح شده با دوپامین می‌توانند کاربرد صنعتی مواد CA را گسترش دهند و چشم‌انداز کاربرد گسترده آن را در زمینه غشای جداسازی زیستی و غشای تصفیه آب نشان دهند [۹۴]. نایر و متیوه^۵ غشاهای نانو کامپوزیت الکتروزیستی شده متخلخل CA-CNC را برای مطالعات جذب رنگ و ویکتوریا بلو^۶ استفاده کردند. نشان دادند که پتانسیل زتا سطح به طور قابل توجهی برای الیاف نانو کامپوزیت متخلخل CA-CNC در مقایسه با الیاف CA بهبود یافت و بار سطحی منفی باقیمانده پس از آزمایش‌های جذب، امکان جذب بیشتر رنگ را نشان داد [۹۵].

برخی دیگر از مطالعات انجام شده در حذف آلاینده‌های آبی توسط جاذب‌های مبتنی بر CNC در جدول ۳ ذکر شده است [۹۶].

سایر کاربردهای نانو کریستال‌های سلولز

نانو کریستال‌های سلولز در کاربردهای دیگری مانند مهندسی بافت، تقویت چسبندگی ایمپلنت استخوان، پانسمان زخم، حسگر زیستی، دارورسانی، رهاسازی دارو و بسته‌بندی غذا^{۱۰} نیز استفاده می‌شوند. مطالعات نشان داده است که به دلیل توانایی CNC ها در تقویت ماتریس‌های پلیمری و تکثیر سلولی، آن‌ها نقش کلیدی در مهندسی بافت دارند. همچنین مطالعات نشان داده‌اند که استفاده از CNC ها به عنوان تقویت کننده در نانو کامپوزیت‌ها با کارایی بالا بسیار امیدوارکننده هستند. بسیاری از پلیمرهای زیست تخریب پذیر به عنوان یک ماتریس در ساخت این نانو کامپوزیت‌ها استفاده می‌شوند، از جمله پلی (۳-هیدروکسی بوتیرات) (PHB) و کوپلیمر آن پلی (۳-هیدروکسی بوتیرات-کو-۳-هیدروکسی والرات) (PHBV). این پلیمرها جزء دسته پلی هیدروکسی آلکانوات‌ها (PHA) شناخته می‌شوند و با توجه به اینکه می‌توانند در مقیاس بزرگ تولید شوند منحصر به فرد هستند [۱۱۳]. هی^{۱۱} و همکاران از نانوالیاف نانو کامپوزیت

نانوکلروپسیس اوکولاتا^۱ موفقیت آمیز بود [۹۱]. محمد و همکاران، CNC های سنتز شده را به عنوان جاذب‌های بالقوه برای جذب انتخابی و جداسازی مخلوط رنگ‌های آلی (متیلن بلو (MB)، متیل اورانژ (MO)، رودامین ب (RB) یا کریستال ویولت (CV)) گزارش دادند. آن‌ها در این مطالعه نقش گروه‌های عاملی را در برهمکنش رنگ و CNC با استفاده از CNC های خالص و عاملدار شده (مانند CNC های پوشش داده شده با پلی دوپامین (PD) و ملامین فرمالدئید (MF) مورد بررسی قرار دادند. مطالعات جذب روی مخلوط رنگ MB/MO نشان داد که CNC های خالص حاوی گروه‌های استر سولفات آنیونی، جذب ترجیحی^۲ برای MB را با راندمان جذب ۸۵/۷۸ درصد نشان دادند. این جذب ترجیحی در مورد CNC-PD افزایش بیشتری را نشان داد. CNC-MF با گروه‌های آمین کاتیونی، اتصال انتخابی به MO را به عنوان یک رنگ آنیونی نشان دادند. همچنین، PD-CNC ها و MF-CNC ها به طور کامل MB و MO را از یک مخلوط رنگ رقیق شده MB/MO جدا کردند. آزمایش‌های کالریمتری تیتراسیون هم‌دما و لخته‌سازی رنگ تأیید کردند که اتصال انتخابی با عاملیت سطح CNC ها مرتبط است [۹۲]. پارک^۳ و همکاران، نانو کریستال سلولز پیوندی به پلی (اکریلوات هیدرازید) (CNC-PAH) را از طریق روش پلیمریزاسیون رادیکال انتقال اتم^۴ برای جذب کروم (VI) تهیه کردند. CNC-PAH ظرفیت جذب بهینه کروم (VI) را در pH=۳ نشان داد. جذب کروم (VI) در CNC-PAH از مکانیسم ایزوترم لانگمویر (جذب تک لایه همگن) پیروی کرد. حداکثر ظرفیت جذب نیز بر اساس مدل ایزوترم لانگمویر ۴۵۷/۶ میلی گرم بر گرم تعیین شد. تجزیه و تحلیل ترمودینامیکی نشان داد که جذب کروم (VI) بر CNC-PAH یک فرآیند خودبخودی و گرماگیر است. علاوه بر این، CNC-PAH قابلیت استفاده مجدد عالی را برای حفظ توانایی جذب بالای خود در طول چرخه‌های مکرر جذب-دفع به دلیل ماهیت اتصال کووالانسی پلیمرهای PAH نشان داد [۹۳]. عویوه^۵ و همکاران، از نانو کامپوزیت CNC/ZnO برای حذف رنگ MB استفاده کردند. آنالیز میکروسکوپی ریخت شناسی کروی و میله مانند را برای نانو کامپوزیت نشان داد. جذب MB از ایزوترم لانگمویر با حداکثر ظرفیت جذب ۶۴/۹۳ میلی گرم بر گرم پیروی کرد. داده‌های تجربی با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به خوبی برازش شد. همچنین یائو^۶

(۱) Nannochloropsis oculata

(۳) Sang-Hee Park

(۵) Opeyemi A. Oyewo

(۷) Cellulose acetate

(۹) Victoria Blue

(۱۱) He

(۲) Preferential adsorption

(۴) Atom transfer radical polymerization

(۶) Anrong Yao

(۸) Santhosh S. Nair, Aji P. Mathew

(۱۰) Food packaging

جدول ۳- نمونه‌هایی از حذف آلاینده‌های آبی توسط جاذب‌های مبتنی بر CNC.

منابع	ظرفیت جذب (mg g^{-1})	آلاینده	جاذب
[۹۷]	۲۴۳/۹	رنگ کریستال ویولت	نانوکریستال سلولزی عامل دار شده با کربوکسیلات
[۹۸]	۹۸	اسید نارنجی ۷	نانوبلورهای سلولزی پیوندی با ایمیدازولیوم
[۹۹]	۲۰	اورامین	CNC های کربوکسیله شده
[۱۰۰]	۶۴/۹۳۵	تترا کلروفلن	CTAC-CNC/ALG@HB
[۱۰۱]	۱۱۰/۲	متیلن بلو	CNC های کربوکسیله شده
[۱۰۲]	۱۳۷۴/۸۵	متیلن بلو	دانه های CNC/ALG حاوی لیگنین
[۱۰۳]	۲۳۲/۵۵	متیلن بلو	هیدروژل CNC و نانو ورقه نیتريد کربن گرافیتی
[۱۰۴]	۲۰۰۰	راکتیو آبی ۱۹	PAETMAC-g-CNCs
[۱۰۵]	۴۱۸/۴۱۰۴	سدیم دیکلوفناک	PVA/SA/CNC@PEI
[۱۰۶]	۴۴۴/۴۴	سدیم دیکلوفناک	CNC-ED@CS-ED
[۱۰۷]	۳۳۲	متیلن بلو	M3D-PAA-CCN
[۱۰۸]	۴۴	کروم	نانوکریستال سلولزی کاتیونی
[۱۰۹]	۵۰۹/۳	Pb(II)	CCNC-nZVI
[۱۱۰]	۶۳/۷۸	Pb(II)	CCN-Fe ₃ O ₄
[۱۱۱]	۱۱۵/۸۴	Cu ²⁺	CNTs-CHO-CS
[۸۳]	۶۶/۶۷	کلروفنول	Cu-CNC/ALG هیدروژل
[۱۱۲]	۳۳۳/۳	As ³⁺	CNCs-PDA-nZVI

سلولز الکترورسی شده تک محوری تقویت شده با نانوکریستال‌های سلولز^۱ (ECCNN) برای کاربرد داربست در مهندسی بافت استفاده کردند. آن‌ها ثابت کردند که معرفی CNC ها، باعث افزایش استحکام کششی ECCNN شد. همچنین مطالعات MTT نیز نشان داد که ECCNN برای سلول‌های انسانی سمی نیست. آزمایش‌ها سلول‌ها در کشت، تکثیر سلول‌ها را به سرعت در سطح و داخل ECCNN نشان داد [۱۱۴]. ماتوراوونسادیت^۲ و همکاران یک هیدروژل تزریقی با خواص فیزیکی و مکانیکی اختراع کردند که از ریزمحیط^۳ استخوان و ترمیم استخوان پشتیبانی می‌کند. آن‌ها از CNC ها به عنوان یک نانومواد افزودنی برای بهبود خواص مکانیکی ژل کیتوزان که کیفیت بافت استخوان را تقلید می‌کند، استفاده کردند. از طریق تصاویر SEM نشان دادند که CNC به طور کامل در شبکه کیتوزان ادغام شده است. زیست سازگاری فرمولاسیون هیدروژل با زنده ماندن سلولی^۴ عالی در آزمایش رنگ آمیزی سلولی^۵ ثابت شد [۱۱۵]. ژائو^۶ و همکاران هیدروژل‌های کامپوزیتی متشکل از سدیم آلزینات و دو ساختار بلوری از نانوبلورهای سلولز I و II تهیه کردند. آن‌ها نشان دادند که افزودن CNC II به سدیم آلزینات موجب بارگذاری بالای دارو و سرعت رهش کند شد. این ناشی از آب دوستی قوی CNC II و برهمکنش قوی بین دارو و هیدروژل

آن‌ها نوید دادند که این کار می‌تواند رویکرد جدیدی برای تنظیم رفتار تورم و رهاسازی داروی هیدروژل‌ها با تغییر حالت اولیه هیدروژل‌ها یا شکل کریستالی CNC ها بدهد [۱۱۶].

نتیجه‌گیری

اهمیت مواد زیست تخریب‌پذیر باعث توسعه کامپوزیت‌های زیستی در انواع مختلف کاربردها شده است. به همین دلیل، استخراج سلولز از منابع مختلف مانند گیاهان، حیوانات، باکتری‌ها و جلبک‌ها مورد توجه محققان قرار گرفته است. تاکنون برای استخراج سلولز، چندین روش با ترکیب هر دو تیمار شیمیایی و مکانیکی اتخاذ شده است. ساختار و خواص سلولز به منبع و روش‌های اتخاذ شده برای استخراج بستگی دارد. سلولز بر اساس ابعاد و شکل ظاهری می‌تواند به صورت اشکال مختلفی مانند نانوکریستال‌های سلولزی (CNC)، نانوالیاف‌های سلولزی (CNF) و نانوسلولز باکتریایی (BNC) وجود داشته باشد. CNC ها به دلیل ابعاد نانومتریکی در میان طیف وسیعی از مواد نانوساختار دیگر به دلیل مزایایی همچون تجدیدپذیری، مساحت سطح بالا، پایداری، خواص مکانیکی و شیمیایی عالی، غیر سمی و زیست تخریب‌پذیری به عنوان یک ماده منحصر به فرد در زمینه محیط زیست، علم مواد، الکترونیک و پزشکی ظاهر شده‌اند. عملکرد

(۱) Electrospun cellulose/CNCs nanocomposite nanofibers
(۲) Maturavongsadit
(۳) Microenvironment
(۴) Cell viability
(۵) Cell staining

(۲) Maturavongsadit
(۴) Cell viability
(۶) Zhao

با توجه با اهمیت این فرآورده، در سراسر جهان چندین کارخانه تولید نانوکریستال‌های سلولزی در مقیاس بزرگ راه اندازی شده است: سلوفورس^۱ با ۱۰۰۰ کیلوگرم در روز (کانادا)، پروسس آمریکایی^۲ با ۵۰۰ کیلوگرم در روز (ایالات متحده آمریکا)، هولمن^۳ با ۱۰۰ کیلوگرم در روز (سوئد)، نوآوری‌های آلبرتا^۴ با ۲۰ کیلوگرم در روز (کانادا)، آزمایشگاه محصولات جنگلی ایالات متحده^۵ با ۱۰ کیلوگرم در روز (ایالات متحده آمریکا) و شورای هند برای تحقیقات کشاورزی^۶ با ۱۰ کیلوگرم در روز (هند). بنابراین امروزه مصرف کنندگان می‌توانند مقادیر قابل توجهی CNC را برای آزمایشات میدانی و فرمولاسیون و ارزیابی محصول در مقیاس بزرگ خریداری کنند. با این وجود در قرن آینده شاهد انبوهی از نوآوری‌ها در نانومواد پایدار خواهیم بود زیرا جهان به سمت جایگزینی مواد تجدید ناپذیر با مواد پایدار و سبز حرکت می‌کند. CNC می‌تواند اسبابی باشد که این نوآوری را پیش می‌برد و راه‌حلی را ارائه دهد که تعادلی بین محیط و نیاز مصرف کنندگان فراهم شود.

و کریستالینیته CNC ها را می‌توان با روش‌های مختلف پیش‌تصفیه بهبود بخشید. CNC های تولید شده با استفاده از اسید سولفوریک به علت دسترس‌ترین و تجاری‌ترین مواد، در طیف گسترده‌ای از کاربردها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. بار سطحی، شیمی سطح، کریستالینیته و نسبت ابعاد CNC ها باید به دقت بررسی شود تا عملکرد آن‌ها بسته به کاربرد خاص بهینه شود. بنابراین هنگامی که از CNC ها برای هدف قرار دادن آلایندگی‌های مختلف استفاده می‌شود، این ویژگی‌ها نیاز به بررسی دقیق دارند. افزودن CNC ها به مواد پلیمری دیگر یک روش معمول برای ساخت کامپوزیت‌های CNC است. اخیراً CNC ها به طور گسترده برای حذف آلایندگی‌های آلی و معدنی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. مطالعات انجام شده نشان داد که ترکیب CNC ها با سایر اجزا برای تشکیل کامپوزیت‌ها نیز به ظرفیت و راندمان تصفیه آلایندگی‌ها کمک می‌کند. با این حال، با توجه به خواص مطلوب CNC ها و سمیت کم آن‌ها، فرصت‌هایی برای استفاده از CNC ها در مواد آرایشی بهداشتی و فرمولاسیون‌های غذایی مهندسی شده وجود دارد که هر دو می‌توانند سلامت و رفاه جامعه را بهبود بخشند. در قرن آینده شاهد انبوهی از نوآوری‌ها در نانومواد پایدار خواهیم بود زیرا جهان به سمت یکپارچه‌سازی این مواد با جایگزینی مواد تجدید ناپذیر با مواد پایدار و سبز حرکت می‌کند. بنابراین CNC می‌تواند گزینه‌ای باشد که این نوآوری را پیش می‌برد و راه‌حلی را ارائه می‌دهد که تعادل بین محیط‌زیست و نیازهای مصرف کنندگان فراهم شود.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۲/۰۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۲/۳۱

مراجع

- [1] Thakur M., Sharma A., Ahlawat V., Bhattacharya M., Goswami S., [Process Optimization for the Production of Cellulose Nanocrystals from Rice Straw Derived \$\alpha\$ -Cellulose](#), *Mater. Sci. Energy Technol.*, **3**: 328-334 (2020).
- [2] Du H., Liu W., Zhang M., Si C., Zhang X., Li B., [Cellulose Nanocrystals and Cellulose Nanofibrils Based Hydrogels for Biomedical Applications](#), *Carbohydr. Polym.*, **209**: 130-144 (2019).
- [3] Panaitescu D. M., Nicolae C. A., Gabor A. R., Trusca R., [Thermal and Mechanical Properties of Poly \(3-Hydroxybutyrate\) Reinforced with Cellulose Fibers from Wood Waste](#), *Ind. Crops Prod.*, **145**: 112071 (2020).
- [4] Lim W., Gunny A., Kasim F., [Overview of Cellulose Nanocrystals: Extraction, Physicochemical Properties and Applications](#), *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **670**: 012058 (2019).

(۱) Celluforce

(۳) Holmen

(۵) US Forest Products Lab

(۲) American Process

(۴) Alberta Innovates

(۶) India Council for Agriculture Research

- [5] Kamelnia E., Divsalar A., Darroudi M., Yaghmaei P., Sadri K., [Production of New Cellulose Nanocrystals from Ferula Gummosa and Their Use in Medical Applications Via Investigation of Their Biodistribution](#), *Ind. Crops Prod.*, **139**: 111538 (2019).
- [6] Rosli N., Ahmad I., [Application of Cellulose Nanocrystals \(CNC \(as Reinforcing Materials in Bio-Nanocomposites](#), *J. Polym. Sci. Technol*, **4**: 22-32 (2019).
- [7] Grishkewich N., Mohammed N., Tang J., Tam K. C., [Recent Advances in the Application of Cellulose Nanocrystals](#), *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **29**: 32-45 (2017).
- [8] Noremylia M., Hassan M. Z., Ismail Z., [Recent Advancement in Isolation, Processing, Characterization and Applications of Emerging Nanocellulose: A Review](#), *Int. J. Biol. Macromol.*, **206**: 954-976 (2022).
- [9] Xu Q., Ji Y., Sun Q., Fu Y., Xu Y., Jin L., [Fabrication of Cellulose Nanocrystal/Chitosan Hydrogel for Controlled Drug Release](#), *Nanomater.*, **9**: 253 (2019).
- [10] Magalhães M. I., Almeida A. P., [Nature-Inspired Cellulose-Based Active Materials: From 2D to 3D](#), *Appl. Biosci.*, **2**: 94-114 (2023).
- [11] Urzedo A. L., Bernardes J. S., Pedron T., Batista B. L., Akiba N., Gaubeur I., Seabra A. B., [Synthesis And Characterization Of Calcium Alginate And Cellulose Nanocrystal Films For Lead Removal](#), *J. Phys. Conf. Ser.*, **1323**: 012011 (2019).
- [12] Babaei-Ghazvini A., Acharya B., [The Effects of Aspect Ratio of Cellulose Nanocrystals on the Properties of all CNC Films: TUNICATE and Wood CNCs](#), *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.*, **5**: 100311 (2023).
- [13] Kheyrodin H., Jami R., Rehman F. U., [Cellular Structure and Molecular Functions of Plants, Animals, Bacteria, and Viruses](#), *Cell. Mol. Biomed. Rep.*, **2**: 33-41 (2022).
- [14] An B., Wang Y., Huang Y., Xinyu W., Liu Y., Xun D., Church G. M., Dai Zh., Yi X., Tang T. Ch., Zhong Ch., [Engineered Living Materials for Sustainability](#), *Chem. Rev.*, **123**: 2349–2419 (2022)
- [15] Bonetti L., Demitri C., Riva L., [Editorial on the Special Issue “Advances in Cellulose-Based Hydrogels](#), *Gels*, **8**: 790 (2022).
- [16] Heise K., Kontturi E., Allahverdiyeva Y., Tammelin T., Linder M. B., Nonappa, Ikkala O., [Nanocellulose: Recent Fundamental Advances and Emerging Biological and Biomimicking Applications](#), *Adv. Mater.*, **33**: 2004349 (2021).
- [17] Gan S., Zakaria S., Chia C. H., Chen R. S., Ellis A. V., Kaco H., [Highly Porous Regenerated Cellulose Hydrogel and Aerogel Prepared from Hydrothermal Synthesized Cellulose Carbamate](#), *PLoS One*, **12**: e0173743 (2017).
- [18] Tohamy H.A. S., Taha G., Sultan M., [Dialdehyde Cellulose/Gelatin Hydrogel as a Packaging Material for Manganese Oxides Adsorbents for Wastewater Remediation: Characterization and Performance Evaluation](#), *Int. J. Biol. Macromol.*, **248**: 125931 (2023).

- [19] Keppeler N., Pires P. A. R., Freitas J. L. S., Seoud O. A. El, [Cellulose Dissolution in Mixtures of Ionic Liquids and Molecular Solvents: The Fruitful Synergism of Experiment and Theory](#), *J. Mol. Liq.*, **386**: 122490 (2023).
- [20] Xi Y., Zhang L., Tian Y., Song J., Ma J., Wang Z., [Rapid Dissolution of Cellulose in an AlCl₃/ZnCl₂Aqueous System at Room Temperature and Its Versatile Adaptability in Functional Materials](#), *Green Chem.*, **24**: 885-897 (2022).
- [21] Norizan M. N., Halim N. A., Abdullah N., Yaacob W. M. H. W., Yunus W. M. Z. W., Sohaimi R., Jasmani L., [Comparative Study on Extraction of Cellulose Fiber from Rice Straw Waste from Chemo-Mechanical and Pulping Method](#), *Polymers*, **14**: 387 (2022).
- [22] Martins M. A., Sosa F. H., Kilpeläinen I., Coutinho J. A., [Physico-Chemical Characterization of Aqueous Solutions of Superbase Ionic Liquids with Cellulose Dissolution Capability](#), *Fluid Ph. Equilib.*, **556**: 113414 (2022).
- [23] Huang Y.B., Xin P.P., Li J.X., Shao Y.Y., Huang C.B., Pan H., [Room-Temperature Dissolution And Mechanistic Investigation Of Cellulose In A Tetra-Butylammonium Acetate/Dimethyl Sulfoxide System](#), *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **4**: 2286-2294 (2016).
- [24] Lin L. Tsuchii K., [Dissolution Behavior of Cellulose in a Novel Cellulose Solvent](#), *Carbohydr. Res.*, **511**: 108490 (2022).
- [25] Saito H., Sakurai A., Sakakibara M., Saga H., [Preparation and Properties of Transparent Cellulose Hydrogels](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**: 3020-3025 (2003).
- [26] Yao T., Song J., Hong Y., Gan Y., Ren X., Du K., [Application of Cellulose to Chromatographic Media: Cellulose Dissolution, and Media Fabrication and Derivatization](#), *J. Chromatogr. A*, **1705**: 464202 (2023).
- [27] Zaman A., Huang F., Jiang M., Wei W., Zhou Z., [Preparation, Properties, and Applications of Natural Cellulosic Aerogels: A Review](#), *Energy Built Environ.*, **1**: 60-76 (2020).
- [28] El-Wakil N., Taha M., Abouzeid R., Dufresne A., [Dissolution and Regeneration of Cellulose from N-Methylmorpholine N-Oxide and Fabrication of Nanofibrillated Cellulose](#), *Biomass Conv. Bioref.*, **14**: 5399-5410 (2024).
- [29] Chen Sh.P., Zhu J.L., Chen X.R., Wang Zh.H., Dan Y.J., Wang J., Zhou Sh.Y., Zhong G.J., Huang H.D., Li Zh.M., [Guanidine-Based Protic Ionic Liquids as High-Efficient Intermolecular Scissors for Dissolving Natural Cellulose](#), *Green Chem.*, **25**: 9322-9334 (2023).
- [30] Mahmud M.M., Perveen A., Jahan R.A., Matin M.A., Wong S.Y., Li X., Arafat M.T., [Preparation of Different Polymorphs of Cellulose from Different Acid Hydrolysis Medium](#), *Int. J. Biol. Macromol.*, **130**: 969-976 (2019).
- [31] Poulouse A., Parameswaranpillai J., George J.J., Gopi J.A., Krishnasamy S., Dominic M., Hameed N., Salim N.V., Radoor S., Sienkiewicz N., [Nanocellulose: A Fundamental Material for Science and Technology Applications](#), *Molecules*, **27**: 8032 (2022).

- [۳۲] گرمارودی ا.، محمدی رودپشتی ا.، جلالی ترشیزی ح.، رزاقی ع.، بهبود واکنش پذیری الیاف خمیر آلفاسلولز با روش سونوشیمیایی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۱) ۳۴: ۵۹ تا ۶۸ (۱۳۹۴).
- [33] Choudhury R. R., Sahoo S. K., Gohil J. M., [Potential of Bioinspired Cellulose Nanomaterials and Nanocomposite Membranes Thereof for Water Treatment and Fuel Cell Applications](#), *Cellulose*, **27**: 6719-6746 (2020).
- [34] Tang Y., Yang H., Vignolini S., [Recent Progress in Production Methods for Cellulose Nanocrystals: Leading to More Sustainable Processes](#), *Adv. Sustain. Syst.*, **6**: 2100100 (2022).
- [35] Blanco A., Monte M. C., Campano C., Balea A., Merayo N., Negro C., [Nanocellulose for Industrial use: Cellulose Nanofibers \(CNF\), Cellulose Nanocrystals \(CNC\), and Bacterial Cellulose \(BC\)](#), *Handbook of nanomaterials for industrial applications*: Elsevier, 74-126 (2018).
- [36] Theivasanthi T., Christma F. A., Toyin A. J., Gopinath S. C., Ravichandran R., [Synthesis and Characterization of Cotton Fiber-Based Nanocellulose](#), *Int. J. Biol. Macromol.*, **109**: 832-836 (2018).
- [37] Bacakova L., Pajorova J., Bacakova M., Skogberg A., Kallio P., Kolarova K., Svorcik V., [Versatile Application of Nanocellulose: From Industry to Skin Tissue Engineering and Wound Healing](#), *Nanomater.*, **9**: 164 (2019).
- [38] R. Dungani, Khalil H.P.S A., Sri Aprilia N. A., Sumardi I., Aditiawati P., Darwis A., Karliati T., Sulaeman A., Rosamah E., Riza M., [Bionanomaterial from Agricultural Waste and its Application](#), *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites*, 45-88 (2017).
- [39] Yu S., Sun J., Shi Y., Wang Q., Wu J., Liu J., [Nanocellulose from Various Biomass Wastes: Its Preparation and Potential Usages Towards the High Value-Added Products](#), *Environ. Sci. Ecotechnology*, **5**: 100077 (2021).
- [40] Klemm D., Cranston E. D., Fischer D., Gama M., Kedzior S. A., Kralisch D., Kramer F., Kondo T., Lindström T., Nietzsche S., Petzold-Welcke K., Rauchfuß F., [Nanocellulose as a Natural Source for Groundbreaking Applications in Materials Science: Today's State](#), *Mater. Today.*, **21**: 720-748 (2018).
- [41] Shchipunov Y., Postnova I., [Cellulose Mineralization as a Route for Novel Functional Materials](#), *Adv. Funct. Mater.*, **28**: 1705042 (2018).
- [42] Parvathy S U, Hema S, Sajith M., Sulthan R., Sreelekshmi C, Sambhudevan S., Shankar B., [A Review on Barrier Properties of Nanocellulose and Polylactic acid Composites](#), *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **1258**: 012017 (2022).
- [43] Thomas B., Raj M. C., J. Joy, Moores A., Drisko G. L., Sanchez C., [Nanocellulose, a Versatile Green Platform: From Biosources to Materials and Their Applications](#), *Chem. Rev.*, **118**: 11575-11625 (2018).
- [44] Cao S., Rathi P., Wu X., Ghim D., Jun Y. S., Singamaneni S., [Cellulose Nanomaterials in Interfacial Evaporators for Desalination: A "Natural" Choice](#), *Adv. Mater.*, **33**: 2000922 (2021).

- [45] Shak K. P. Y., Pang Y. L., Mah S. K., [Nanocellulose: Recent Advances and Its Prospects in Environmental Remediation](#), *Beilstein J. Nanotechnol.*, **9**: 2479-2498 (2018).
- [46] Kim H.J., Roy S., Rhim J.W., [Effects of Various Types of Cellulose Nanofibers on the Physical Properties of the CNF-Based Films](#), *J. Environ. Chem. Eng.*, **9**: 106043 (2021).
- [47] Goncalves J., El-Bakkari M., Boluk Y., Bindiganavile V., [Cellulose Nanofibres \(CNF\) for Sulphate Resistance in Cement Based Systems](#), *Cem. Concr. Compos.*, **99**: 100-111 (2019).
- [48] Yang GH, Ma G, He M, Ji X, Youn HJ, Lee HL, Chen J., [Application of Cellulose Nanofibril as a Wet-End Additive in Papermaking: A Brief Review](#), *Pap. Biomater.*, **5**: 76-84 (2020).
- [49] Abol-Fotouh D., Hassan M. A., Shokry H., Roig A., Azab M. S., Kashyout A. E.H. B., [Bacterial Nanocellulose from Agro-Industrial Wastes: Low-Cost and Enhanced Production by Komagataeibacter Saccharivorans MD¹](#), *Sci. Rep.*, **10**: 3491 (2020).
- [50] Fucina G., Cesca K., Berti F.V., Biavatti M.W., Porto L.M., [Melanoma Growth in Non-Chemically Modified Translucid Bacterial Nanocellulose Hollow and Compartmentalized Spheres](#), *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, **1866**: 130183 (2022).
- [51] Soleimani S., Heydari A., Fattahi M., [Isolation and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Waste Cotton Fibers Using Sulfuric Acid Hydrolysis](#), *Starch/Staerke*, **74**: 2200159 (2022).
- [52] Mohammadpour-Haratbar A., Zare Y., Gharib N., Rhee K. Y., [Effect of Interphase Region on the Young's Modulus of Polymer Nanocomposites Reinforced with Cellulose Nanocrystals](#), *Surf. Interfaces*, **39**: 102922 (2023).
- [53] Rashid A. B., Hoque M. E., Kabir N., Rifat F. F., Ishrak H., Alqahtani A., Chowdhury M. E. H., [Synthesis, Properties, Applications, and Future Prospective of Cellulose Nanocrystals](#), *Polymers*, **15**: 4070 (2023).
- [54] Mirzaee N., Nikzad M., Battisti R., Araghi A., [Isolation of Cellulose Nanofibers from Rapeseed Straw via Chlorine-Free Purification Method and Its Application as Reinforcing Agent in Carboxymethyl Cellulose-Based Films](#), *Int. J. Biol. Macromol.*, **251**: 126405 (2023).
- [55] Zhang Y., Zhang Y., Xu W., Wu H., Shao Y., Han X., Zhou M., Gu P., Li Zh., [Preparation Methods of Cellulose Nanocrystal and Its Application in Treatment of Environmental Pollution: A Mini-Review](#), *Colloids Interface Sci. Commun.*, **53**: 100707 (2023).
- [56] Kadimi A., Benhamou K., Habibi Y., Ounaies Z., Kaddami H., [Nanocellulose Alignment and Electrical Properties Improvement](#), *Multifunctional Polymeric Nanocomposites Based on Cellulosic Reinforcements*, 343-376 (2016).
- [57] Janeni J. Adassooriya N. M., [Nanocellulose Biopolymer-Based Biofilms: Applications and Challenges](#), *Biopolymer-Based Nano Films*, 43-62 (2021).
- [58] Lunardi V. B., Edi-Soetaredjo F., Putro J. N., Santoso Sh. P., Yuliana M., Sunarso J., Ju Y.H., Ismadji S., [Nanocelluloses: Sources, Pretreatment, Isolations, Modification, and Its Application as the Drug Carriers](#), *Polymers*, **13**: 2052 (2021).

- [59] Chaka K.T., [Extraction of Cellulose Nanocrystals from Agricultural by-Products: A Review](#), *Green Chemistry Letters and Reviews*, **15**: 582-597 (2022).
- [60] Jiang H., Wu S., Zhou J., [Preparation and Modification of Nanocellulose and Its Application to Heavy Metal Adsorption: A Review](#), *Int. J. Biol. Macromol.*, **236**: 123916 (2023).
- [61] Saritha M., Arora A., Lata, [Biological Pretreatment of Lignocellulosic Substrates for Enhanced Delignification and Enzymatic Digestibility](#), *Indian J. Microbiol.*, **52**: 122-130 (2012).
- [62] Abbas M., Ejaz U., Shafique M., Naz S. A., Sohail M., [Biological Pretreatment of Sugarcane Bagasse for the Production of Fungal Laccase and Bacterial Cellulase](#), *J. Basic Microbiol.*, **63**(7): 722-733 (2023).
- [63] Tsang D C. Sun Y., [Biochar Applications for Wastewater Treatment](#), John Wiley & Sons, (2023).
- [۶۴] میرمشهوری ب.، دادخواه ع.، شاملویی ح.، تهیه و بررسی ویژگی‌های فوتوکاتالیستی نانوذره‌های سبز سلولزی دارای کمپلکس پالادیوم، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۸**(۴): ۶۵ تا ۷۶، (۱۳۹۸).
- [65] Gutmann T., Groszewicz P.B., Buntkowsky G., [Solid-state NMR of Nanocrystals](#), *Annu Rep NMR Spectrosc.*, **97**: 1-82 (1019).
- [66] Sirviö J.A., [Fabrication of Regenerated Cellulose Nanoparticles by Mechanical Disintegration of Cellulose after Dissolution and Regeneration from a Deep Eutectic Solvent](#), *J. Mater. Chem. A*, **7**: 755-763 (2019).
- [67] Wahib S.A., Da'na D.A., Al-Ghouti M.A., [Insight Into the Extraction and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Date Pits](#), *Arab. J. Chem.*, **15**: 103650 (2022).
- [68] Septevani A.A., Burhani D., Sampora Y., Devy Y.A., Ariani G.N., Sudirman, Sondari D., Amin Kh.N.M., [The Effect of Acid Hydrolysis Treatment on the Production of Nanocellulose Based on Oil Palm Empty Fruit Bunches](#), *Indones. J. Appl. Sci.*, **21**: 31-37 (2019).
- [69] Gao A., Chen H., Tang J., Xie K., Hou A., [Efficient Extraction of Cellulose Nanocrystals from waste Calotropis Gigantea Fiber by SO₄₂-/TiO₂ Nano-Solid Superacid Catalyst Combined with Ball Milling Exfoliation](#), *Ind. Crops Prod.*, **152**: 112524 (2020).
- [70] Lu Sh., Ma T., Hu X., Zhao J., Liao X., Song Y., Hu X., [Facile Extraction and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Agricultural Waste Sugarcane Straw](#), *J. Sci. Food Agric.*, **102**: 312-321 (2022).
- [71] Zheng D., Zhang Y., Guo Y., Yue J., [Isolation and Characterization of Nanocellulose with a Novel Shape from Walnut \(*Juglans Regia* L.\) Shell Agricultural Waste](#), *Polymers*, **11**: 1130 (2019).
- [72] Yu X., Jiang Y., Wu Q., Wei Z., Lin X., Chen Y., [Preparation and Characterization of Cellulose Nanocrystal Extraction from Pennisetum Hybridum Fertilized by Municipal Sewage Sludge Via Sulfuric Acid Hydrolysis](#), *Front. Energy Res.*, **9**: 774783 (2021).
- [73] Benhamou A. A., Kassa Z., Boussetta A., Salim M. H., Ablouh El-H., Nadifiyine M., QAISS A. El K., MOUBARIK A., ACHABY M. El., [Beneficiation Of Cactus Fruit Waste Seeds For The Production Of Cellulose Nanostructures: Extraction And Properties](#), *Int. J. Biol. Macromol.*, **203**: 302-311 (2022).

- [74] Guo Y., Zhang Y., Zheng D., Li M., Yue J., [Isolation and Characterization of Nanocellulose Crystals Via Acid Hydrolysis from Agricultural Waste-Tea Stalk](#), *Int. J. Biol. Macromol.*, **163**: 927-933 (2020).
- [75] Asrofi M., Abral H., Kasim A., Pratoto A., Mahardika M., Park Ji-W., Kim H. J., [Isolation Of Nanocellulose From Water Hyacinth Fiber \(WHF\) Produced Via Digester-Sonication And Its Characterization](#), *Fibers Polym.*, **19**: 1618-1625 (2018).
- [76] Hastuti N., Kanomata K., Kitaoka T., [Hydrochloric Acid Hydrolysis of Pulps from Oil Palm Empty Fruit Bunches to Produce Cellulose Nanocrystals](#), *J. Polym. Environ.*, **26**: 3698-3709 (2018).
- [77] Kasiri N., Fathi M., [Production of Cellulose Nanocrystals from Pistachio Shells and Their Application for Stabilizing Pickering Emulsions](#), *Int. J. Biol. Macromol.*, **106**: 1023-1031 (2018).
- [78] Du H., Liu Ch., Mu X., Gong W., Lv D., Hong Y., Si Ch., Li B., [Preparation And Characterization Of Thermally Stable Cellulose Nanocrystals Via A Sustainable Approach Of FeCl₃-Catalyzed Formic Acid Hydrolysis](#), *Cellulose*, **23**: 2389-2407 (2016).
- [79] Kusmono., Affan M., [Isolation and Characterization of Nanocrystalline Cellulose from Ramie Fibers Via Phosphoric Acid Hydrolysis](#), *J. Nat. Fibers*, **19**: 2744-2755 (2022).
- [80] Yang J., Han C., [Mechanically Viscoelastic Properties of Cellulose Nanocrystals Skeleton Reinforced Hierarchical Composite Hydrogels](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**: 25621-25630 (2016).
- [81] Su T., Zhang X., Wang Z., Guo Y., Wei X., Xu B., Xia H., Yang W., Xu H., [Cellulose Nanocrystal-Based Polymer Hydrogel Embedded with Iron Oxide Nanorods for Efficient Arsenic Removal](#), *Carbohydr. Polym.*, **331**: 121855 (2024).
- [82] Yue L., Zhang X., Wang Y., Li W., Tang Y., Bai Y., [Cellulose Nanocomposite Modified Conductive Self-Healing Hydrogel with Enhanced Mechanical Property](#), *Eur. Polym. J.*, **146**: 110258 (2021).
- [83] Hamidon T. S., Hussin M. H., [Improved P-Chlorophenol Adsorption onto Copper-Modified Cellulose Nanocrystal-Based Hydrogel Spheres](#), *Int. J. Biol. Macromol.*, **233**: 123535 (2023).
- [84] Bhaladhare S., Das D., [Cellulose: a Fascinating Biopolymer for Hydrogel Synthesis](#), *J. Mater. Chem. B*, **10**: 1923-1945 (2022).
- [85] Salama A., Abouzeid R., Leong W. S., Jeevanandam J., Samyn P., Dufresne A., Bechelany M., Barhoum A., [Nanocellulose-Based Materials for Water Treatment: Adsorption, Photocatalytic Degradation, Disinfection, Antifouling, and Nanofiltration](#), *Nanomaterials*, **11**: 3008 (2021).
- [86] Chaudhary P., Ahamad L., Chaudhary A., Kumar G., Chen W.J., Chen S., [Nanoparticle-Mediated Bioremediation as a Powerful Weapon in the Removal of Environmental Pollutants](#), *J. Environ. Chem. Eng.*, **11**: 109591 (2023).

- [87] Soleimani S., Heydari A., Fattahi M., Motamedisade A., [Calcium Alginate Hydrogels Reinforced with Cellulose Nanocrystals for Methylene Blue Adsorption: Synthesis, Characterization, and Modelling](#), *Ind. Crops Prod.*, **192**: 115999 (2023).
- [88] Soleimani S., Heydari A., Fattahi M., [Swelling Prediction of Calcium Alginate/Cellulose Nanocrystal Hydrogels using Response Surface Methodology and Artificial Neural Network](#), *Ind. Crops Prod.*, **192**: 116094 (2023).
- [89] Mohammed N., Baidya A., Murugesan V., Avula A. K., Ganayee M.A., Mohanty J. S., Tam K. Ch., Thalappil P., [Diffusion-Controlled Simultaneous Sensing and Scavenging of Heavy Metal Ions in Water using Atomically Precise Cluster–Cellulose Nanocrystal Composites](#), *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **4**: 6167-6176 (2016).
- [90] Liu P., Borrell P. F., Božič 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.*, **294**: 177-185 (2015).
- [91] Blockx J., Verfaillie A., Deschaume O., Bartic C., Muylaert K., Thielemans W., [Glycine Betaine Grafted Nanocellulose as an Effective and Bio-Based Cationic Nanocellulose Flocculant for Wastewater Treatment and Microalgal Harvesting](#), *Nanoscale Adv.*, **3**: 4133-4144 (2021).
- [92] Mohammed N., Lian H., Islam M. Sh., Strong M., Shi Z., Berry R. M., Yu H.Y., Tam K. Ch., [Selective Adsorption and Separation of Organic Dyes using Functionalized Cellulose Nanocrystals](#), *J. Chem. Eng.*, **417**: 129237 (2021).
- [93] Park S.H., Shin S. S., Park Ch. H., Jeon S., Gwon J., Lee S.Y., Kim S.J., Kim H.J., Lee J.H., [Poly \(Acryloyl Hydrazide\)-Grafted Cellulose Nanocrystal Adsorbents with an Excellent Cr \(VI\) Adsorption Capacity](#), *J. Hazard. Mater.*, **394**: 122512 (2020).
- [94] Yao A., Yan Y., Tan L., Shi Y., Zhou M., Zhang Y., Zhu P., Huang Sh., [Improvement of Filtration and Antifouling Performance of Cellulose Acetate Membrane Reinforced by Dopamine Modified Cellulose Nanocrystals](#), *J. Membr. Sci.*, **637**: 119621 (2021).
- [95] Nair S.S., Mathew A.P., [Porous Composite Membranes Based On Cellulose Acetate And Cellulose Nanocrystals Via Electrospinning And Electrospraying](#), *Carbohydr. Polym.*, **175**: 149-157 (2017).
- [96] Oyewo O.A., Adeniyi A., B. Sithole B., Onyango M.S., [Sawdust-Based Cellulose Nanocrystals Incorporated With Zno Nanoparticles As Efficient Adsorption Media In The Removal Of Methylene Blue Dye](#), *ACS omega*, **5**: 18798-18807 (2020).
- [97] Qiao H., Zhou Y., Yu F., Wang E., Min Y., Huang Q., Pang L., Ma T., [Effective Removal of Cationic Dyes Using Carboxylate-Functionalized Cellulose Nanocrystals](#), *Chemosphere*, **141**: 297-303 (2015).
- [98] Eyley S., Thielemans W., [Imidazolium Grafted Cellulose Nanocrystals For Ion Exchange Applications](#), *Chem. Commun.*, **47**: 4177-4179 (2011).

- [99] Liu X., Xu M., An B., Wu Zh., Yang R., Ma Ch., Huang Q., Li W., Li J., Liu Sh., [A Facile Hydrothermal Method–Fabricated Robust and Ultralight Weight Cellulose Nanocrystal-Based Hydro/Aerogels for Metal Ion Removal](#), *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **26**: 25583-25595 (2019).
- [100] Hamidon T.S., Adnan R., Haafiz M.M., Hussin M.H., [Cationic Surfactant-Modified Cellulose Nanocrystal/Alginate Hydrogel Beads for Enhanced Adsorptive Removal of 4-Chlorophenol from wastewater](#), *J. Polym. Environ.*, **30**: 5024-5048 (2022).
- [101] 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.*, **7**: 18067-18076 (2019)
- [102] Ma M., Liu Zh., Hui L., Shang Zh., Yuan Sh., Dai L., Liu P., Liu X., Ni Y., [Lignin-Containing Cellulose Nanocrystals/Sodium Alginate Beads as Highly Effective Adsorbents for Cationic Organic Dyes](#), *Int. J. Biol. Macromol.*, **139**: 640-646 (2019).
- [103] Wang H., Li J., Ding N., Zeng X., Tang X., Sun Y., Lei T., Lin L., [Eco-Friendly Polymer Nanocomposite Hydrogel Enhanced by Cellulose Nanocrystal and Graphitic-like Carbon Nitride Nanosheet](#), *J. Chem. Eng.*, **386**: 124021 (2020).
- [104] Jiang X., Lou C., Hua F., Deng H., Tian X., [Cellulose Nanocrystals-Based Flocculants for High-Speed and High-Efficiency Decolorization of Colored Effluents](#), *J. Clean. Prod.*, **251**: 119749 (2020).
- [105] Fan L., Lu Y., Yang L.Y., Huang F., Ouyang X.k., [Fabrication of Polyethylenimine-Functionalized Sodium Alginate/Cellulose Nanocrystal/Polyvinyl Alcohol Core–Shell Microspheres \(\(PVA/SA/CNC\)@ PEI\) for Diclofenac Sodium Adsorption](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **554**: 48-58 (2019).
- [106] Hu D. , huang H., Jiang R., Wang N., Xu H., Wang Y.G., Ouyang X.k., [Adsorption of Diclofenac Sodium on Bilayer Amino-Functionalized Cellulose Nanocrystals/Chitosan Composite](#), *J. Hazard. Mater.*, **369**: 483-493 (2019).
- [107] Samadder R., Akter N. ,Roy A. C., Uddin M. M., Hossen M. J., Azam M. S., [Magnetic Nanocomposite Based on Polyacrylic Acid and Carboxylated Cellulose Nanocrystal for the Removal of Cationic Dye](#), *RSC Adv.*, **10**: 11945-11956 (2020).
- [108] Borja Ojembarrena F. d., Sammarai H., Campano C., Blanco A., Merayo N., Negro C., [Hexavalent Chromium Removal from Industrial Wastewater by Adsorption and Reduction onto Cationic Cellulose Nanocrystals](#), *Nanomater.*, **12**: 4172 (2022).
- [109] Peng B., Zhou R., Chen Y., Tu S., Yin Y., Ye L., [Immobilization Of Nano-Zero-Valent Irons By Carboxylated Cellulose Nanocrystals For Wastewater Remediation](#), *Front. Chem. Sci. Eng.*, **14**: 1006-1017 (2020).
- [110] Lu J., Jin R.N., Liu C., Wang Y.F., Ouyang X.k., [Magnetic Carboxylated Cellulose Nanocrystals as Adsorbent for the Removal of Pb \(II\) from Aqueous Solution](#), *Int. J. Biol. Macromol.*, **93**: 547-556 (2016).

- [111] Dou J., Gan D., Huang Q., Liu M., Chen J., Deng F., Zhu X., Wen Y., [Functionalization of carbon nanotubes with chitosan based on MALI multicomponent reaction for Cu₂₊ removal](#), *Int. J. Biol. Macromol.*, **136**: 476-485 (2019).
- [112] Chai F., Zhang R., Min X., Yang Z., Chai L., Zhao F., [Highly Efficient Removal of Arsenic \(III/V\) from Groundwater using nZVI Functionalized Cellulose Nanocrystals Fabricated Via a Bioinspired Strategy](#), *Sci. Total Environ.*, **842**: 156937 (2022).
- [113] Carvalho K.C.C. De, Montoro S.R., Cioffi M.O.H., Voorwald H.J.C., [Polyhydroxyalkanoates and Their Nanobiocomposites with Cellulose Nanocrystals](#), in *Design and applications of nanostructured polymer blends and nanocomposite systems*, 261-285 (2016).
- [114] He X., Xiao Q., Lu C., Wang Y., Zhang X., Zhao J., Zhang W., Zhang X., Deng Y., [Uniaxially Aligned Electrospun All-Cellulose Nanocomposite Nanofibers Reinforced with Cellulose Nanocrystals: Scaffold for Tissue Engineering](#), *Biomacromolecules*, **15**: 618-627 (2014).
- [115] Maturavongsadit P., Paravyan G., Shrivastava R., Benhabbour S. R., [Thermo-/pH-Responsive Chitosan-Cellulose Nanocrystals Based Hydrogel with Tunable Mechanical Properties for Tissue Regeneration Applications](#), *Materialia*, **12**: 100681 (2020).
- [116] Zhao J., Li S., Zhao Y., Peng Z., [Effects of Cellulose Nanocrystal Polymorphs and Initial State of Hydrogels on Swelling and Drug Release Behavior of Alginate-Based Hydrogels](#), *Polym. Bull.*, **77**: 4401-4416 (2020).