



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## سنترز، شناسایی و اصلاح جاذب سلولز نانوکریستالی مودار به منظور استفاده در فرآیند جذب دی‌اکسید کربن

امید محمدی معین الضعفا، مریم طهماسب‌پور\*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

### چکیده

**زمینه و هدف:** افزایش مصرف انرژی در جهان، سبب افزایش تولید گاز دی‌اکسید کربن شده و صدمات جبران ناپذیر فراوانی از جمله گرمایش زمین را ایجاد کرده است. هدف از پژوهش حاضر بررسی ظرفیت جذب جاذب نوین سلولز نانوکریستالی مودار و بهبود عملکرد آن در جذب دی‌اکسید کربن توسط اصلاح با دو نوع آمین مونو اتانول آمین و دی اتانول آمین است.

**روش بررسی:** پس از سنتز سلولز نانوکریستالی مودار به روش اکسیداسیون و اصلاح با آمین، از آنالیزهای طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی به جهت بررسی تشکیل گروه‌های شیمیایی و مورفولوژی نمونه‌ها استفاده شد. همچنین برای بررسی میزان جذب نمونه‌ها از آنالیز توزین حرارتی در دو دمای ۲۵ °C و ۵۰ °C و دو غلظت ۱۰ و ۹۰ درصد دی‌اکسید کربن در نیتروژن استفاده گردید.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد که در دمای ۲۵ °C و غلظت ۹۰ درصد دی‌اکسید کربن، ظرفیت جذب سلولز نانوکریستالی مودار، سلولز نانوکریستالی مودار اصلاح شده با ۲۰ درصد وزنی مونواتانول آمین و سلولز نانوکریستالی مودار اصلاح شده با ۲۰ درصد وزنی دی اتانول آمین به ترتیب برابر ۱/۷۴، ۲/۵ و ۱/۹۶ mmol/g است. به عبارت بهتر، ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن جاذب اصلاح‌شده با مونو اتانول آمین حدود ۴۴ درصد و نمونه اصلاح‌شده با دی اتانول آمین حدود ۱۳ درصد بهبود یافته است.

**نتیجه‌گیری:** طبق نتایج بدست آمده، می‌توان دریافت سلولز نانوکریستالی مودار و به‌ویژه نوع اصلاح شده آن را می‌توان به عنوان یک جاذب نوین و دارای پتانسیل قوی در زمینه جذب دی‌اکسید کربن معرفی نمود.

### اطلاعات مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۷/۲۲  
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۳/۱۰/۰۸  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۱۱  
تاریخ انتشار: ۱۴۰۳/۱۲/۱۸

**واژگان کلیدی:** سلولز نانوکریستالی مودار، جاذب سلولزی، جذب دی‌اکسید کربن، اصلاح با آمین، آنالیز توزین حرارتی

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:  
tahmasebpour@tabrizu.ac.ir

Please cite this article as: Mohammadi Moinalzoafa O, Tahmasebpour M. Synthesis, characterization, and modification of hairy nanocrystalline cellulose adsorbent for using in carbon dioxide adsorption process. Iranian Journal of Health and Environment. 2025;17(4):809-26.

## مقدمه

افزایش غلظت گازهای گلخانه‌ای به طور جدایی ناپذیری با افزایش دمای جهانی مرتبط است (۱-۳). دی‌اکسید کربن ( $CO_2$ ) یکی از گازهای گلخانه‌ای اصلی است که حدود ۷۰ درصد از کل انتشار گازهای گلخانه‌ای را به خود اختصاص می‌دهد و نقش اساسی در گرمایش جهانی، تغییرات اقلیمی و افزایش سطح اقیانوس‌ها دارد و می‌تواند کل اکوسیستم اقیانوس‌ها را تحت تاثیر قرار دهد (۴). تلاش‌های عظیمی در زمینه‌های مختلف از جمله تحقیق و توسعه دانشگاهی، ارتقاء صنعتی و تغییر سبک زندگی عمومی در جهت کربن‌زدایی انجام شده است (۵-۷). جذب و ذخیره کربن ((Carbon Capture and Storage) (CCS)، به عنوان یکی از روش‌های مدیریت سطوح  $CO_2$  در زمان کوتاه مطرح شده است و به جذب دی‌اکسید کربن از منابع بزرگ تولید آن، سپس انتقال دی‌اکسید کربن و در نهایت حذف دائمی دی‌اکسید کربن از جو اشاره دارد. فناوری CCS در صنایع مختلف (فرآوری گاز طبیعی، تولید برق، تولید آهن و فولاد، تولید سیمان و غیره) قابل استفاده است (۸، ۹). جذب و ذخیره‌سازی کربن شامل سه فرآیند عمده است که عبارتند از فرآیند پس از احتراق، پیش از احتراق و احتراق با اکسیژن خالص. هزینه بالا و مسائل فنی فرآیند پیش از احتراق و احتراق با اکسیژن خالص سبب می‌شود که فرآیند پس از احتراق بهترین تکنیک برای به دام انداختن  $CO_2$  در حال حاضر باشد (۱۰). روش‌های گوناگونی برای جذب  $CO_2$  با استفاده از فرآیند پس از احتراق وجود دارد که عبارتند از جذب شیمیایی فاز مایع، جذب سطحی با جامد، فناوری چرخه کلسیم (Calcium Looping)، روش بیولوژیکی و غشا. در سال‌های اخیر، جاذب‌های جامد نسبت به جاذب‌های فاز مایع به دلیل مزایایی مانند گستره دمایی وسیع‌تر برای استفاده تا  $700^\circ C$ ، کاهش تولید ضایعات و همچنین دفع بی‌ضرر توجه‌های زیادی را به خود جلب کرده‌اند (۱۱). جاذب‌های جامد را از نظر محدوده دمایی می‌توان به سه دسته عمده درجه حرارت کم (کمتر از

$200^\circ C$ )، درجه حرارت متوسط ( $200^\circ C$  الی  $400^\circ C$ ) و درجه حرارت زیاد (بالای  $400^\circ C$ ) تقسیم‌بندی کرد. جاذب‌های مبتنی بر کربن (۱۲)، زئولیت‌ها (۱۳، ۱۴) و چارچوب‌های آلومینوسیلیکاتی (۱۵) در دسته حرارت کم، هیدروکربن‌ها در دسته حرارت متوسط و جاذب‌های مبتنی بر کلسیم در دسته حرارت بالا قرار دارند (۱۶، ۱۷).

سلولز به عنوان یک جاذب جامد در دسته حرارتی پایین قرار دارد. سلولز یکی از اجزای ساختاری دیواره‌های سلولی گیاهان سبز است که توسط جلبک‌ها و سایر موجودات زنده تولید می‌شود. سلولز یک پلیمر طبیعی با فرمول شیمیایی  $(C_6H_{10}O_5)_n$  است که از واحدهای مکرر مونومر بتا دی‌گلوکز تشکیل شده است (۱۸). واحدهای گلوکز بوسیله پیوندهای بتا-(۱-۴)-گلیکوزیدی (β-(1-4)-glycosidic) به هم متصل شده‌اند که به سلوبیوز (Cellobiose) معروف هستند و واحد اساسی سلولز را تشکیل می‌دهند (۱۹). سلولز به دلیل ارزانی، زیست تخریب‌پذیری و تجدیدپذیری خود در صنایع مختلف از جمله صنایع غذایی، کاغذسازی، صنایع پوشش دهی و غیره استفاده می‌شود (۲۰، ۲۱).

نانوسلولزها معمولاً از طریق تغییرات شیمیایی و یا فیزیکی فیبریل‌های سلولزی تهیه می‌شوند و به سه خانواده اصلی طبقه‌بندی می‌گردند: سلولز نانو کریستالی ((Cellulose Nanocrystals) (CNCs)، نانوفیبریل‌های سلولزی ((Cellulose Nanofibrils) (CNFs) و سلولز نانو کریستالی مودار ((Hairy Cellulose Nanocrystals) (HCNCs)). CNFها از طریق تجزیه مکانیکی خمیرهای الیاف چوبی و الیاف گیاهی با استفاده از همگن‌سازی توسط فشار بالا، آسیاب کردن (۲۲)، خردکن انجام‌دای (۲۳)، فراصوت با شدت بالا (۲۴) یا میکروسیال‌سازی (۲۵) تولید می‌شوند. CNCها نانوذراتی هستند که معمولاً از طریق هیدرولیز یک اسید قوی با الیاف چوبی، الیاف گیاهی و یا نانوفیبریل‌های سلولزی تولید می‌شوند (۲۶). سلولز نانو کریستالی مودار دسته جدیدی از نانوسلولزها

نشان داد که در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  اصلاح این جاذب، سبب افزایش ظرفیت جذب از مقدار  $0.25$  به  $2.61$  mmol/g شده و اصلاح جاذب سلولزی توسط آمین را به یک روش بالقوه در این زمینه تبدیل کرده است.

هدف از این پژوهش تهیه و استفاده از سلولز نانوکریستالی مودار برای اولین بار در جذب دی‌اکسید کربن است تا میزان ظرفیت جذب این جاذب نوین بررسی گردد. لازم به ذکر است که حضور گروه‌های آلدهیدی بر روی سلولز نانوکریستالی مودار، امکان بارگذاری گروه‌های شیمیایی مختلف از قبیل آمین‌ها را نیز به راحتی امکان‌پذیر می‌کند. به همین جهت در پژوهش حاضر، جاذب نوین سلولز نانوکریستالی مودار به روش اکسیداسیون تهیه شده و سپس توسط مونو اتانول آمین ((Monoethanolamine (MEA)) و دی اتانول آمین ((Diethanolamine (DEA)) اصلاح شده است. برای بررسی مورفولوژی جاذب، پیوندهای شیمیایی ایجاد شده و ظرفیت جذب، به ترتیب از آنالیزهای طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه ((Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی ((Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)) و توزین حرارتی ((Thermogravimetric Analysis (TGA)) استفاده شده است.

### مواد و روش‌ها

– مواد شیمیایی مورد استفاده

در این پژوهش از آلفا سلولز با منبع لینتر پنبه بصورت لیاف خریداری شده از شرکت لینترپاک (مازندران، بهشهر) استفاده شد. همچنین از سدیم متا پیریدات ( $\text{NaIO}_4$ )، اتیلن گلیکول ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ )، مونو اتانول آمین ( $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ ) و دی اتانول آمین ( $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$ ) تهیه شده از شرکت Merck (آلمان) و از نمک ( $\text{NaCl}$ )، پروپانول ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) و اتانول ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) استفاده گردید.

است که بدون نیاز به عملیات مکانیکی یا برش سلولز به واسطه هیدرولیز، از طریق اکسیداسیون سلولز تهیه می‌شود. این سلولز نانوکریستالی دارای یک بدنه کریستالی مشابه CNC است که موها بین زنجیره‌های سلولزی قرار گرفته‌اند. هنگامی که نواحی آمورف حل می‌شوند و تعداد کافی زنجیره‌های سلولزی جدا می‌شوند، نانوسلولزهایی تولید می‌شوند که دارای یک جسم کریستالی بوده و بین دو لایه سلولز آمورف اصلاح شده شیمیایی قرار گرفته‌اند. اکسیداسیون پیریدات به طور اختصاصی پیوندهای کربن شماره ۳ و کربن شماره ۴ واحدهای مونومر بتا دی گلوکز سلولز را اکسید می‌کند. بدین ترتیب مونومر بتا دی گلوکز سلولز به واحدهای ۲،۳-دی آلدهید تبدیل می‌گردد. این فرآیند در دمای اتاق انجام شده و منجر به تولید یک واسطه مشتق سلولز به نام سلولز اصلاح شده دی آلدهیدی ((Dialdehyde Modified Cellulose)) می‌گردد. در ادامه با استفاده از گرمایش و/یا عملیات شیمیایی بر روی سلولز اصلاح شده دی آلدهیدی، نواحی آمورف حل می‌شود که در نتیجه آن می‌توان سلولز نانوکریستالی مودار را تهیه کرد.

در سال‌های اخیر از سلولز نانوکریستالی مودار در زمینه‌های مختلفی از جمله جذب داروهای شیمی درمانی (۲۷)، بسته‌بندی مواد غذایی (۲۸) و هیدروژل دستگاه‌های پرینت سه بعدی (۲۹) استفاده شده است. اما تا به امروز از سلولز نانوکریستالی مودار و نوع اصلاح شده آنها در زمینه جذب دی‌اکسید کربن استفاده نشده است. Zhu و همکاران (۳۰) از روش رسوب‌دهی بخارشیمیایی برای اصلاح سلولز نانوکریستالی توسط آمینو سیلانی به نام APS جهت جذب  $\text{CO}_2$  استفاده کردند. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب سلولز نانوکریستالی پس از اصلاح توسط APS، از مقدار  $0.1929$  به مقدار  $1.5034$  mmol/g افزایش یافته است. Doan و همکاران (۳۱) کامپوزیت سلولز نانوکریستالی/ آئروژل هیبریدی سیلیس را از هیبریداسیون سلولز نانوکریستالی و سدیم سیلیکات با استفاده از روش سل-ژل تک مرحله‌ای سنتز کرده و بوسیله PEI (Polyethylenimine) اصلاح کردند. بررسی آنها

– روش‌های آماده‌سازی جاذب‌های پایه و اصلاح شده

در مرحله اول مقدار ۴ g آلفاسلولز با دست به لیاف کوچک‌تر تبدیل گردید. به ازای هر گرم سلولز مقدار ۱/۵ g سدیم متاپریدات و مقدار ۴ g نمک به ۲۶۰ mL آب مقطر اضافه شده و سپس آلفا سلولز به محلول تحت اختلاط بوسیله همزن مغناطیسی اضافه شد. بلافاصله ظرف محتوی مواد توسط فویل آلومینیومی بطور کامل پوشانده شد تا از نفوذ نور به داخل ظرف جلوگیری به عمل آید. مواد داخل ظرف به مدت چند ساعت تحت اختلاط بوسیله همزن مغناطیسی قرار گرفتند تا واکنش کامل شود. سپس برای توقف واکنش مقدار ۳ mL اتیلن گلیکول به ظرف اضافه شد. در ادامه سوسپانسیون تشکیل شده بوسیله پمپ خلا، شست و شو داده شده و به داخل ۱۰۰ mL آب مقطر ریخته شد. سپس محتوی ظرف به مدت ۶ h و در دمای ۸۰ °C تحت اختلاط قرار گرفت. محلول بدست آمده با سرعت ۳۰۰۰ rpm سانتریفیوژ گردید. سپس، محلول رویی برداشته و به میزان ۱/۷ برابر وزن محلول رویی، پروپانول به آرامی به آن اضافه شد. محلول بدست آمده مجدداً با همان شرایط قبلی سانتریفیوژ شده و در نهایت در حدود ۴ g ماده ته‌نشین شده (سلولز نانوکریستالی مودار) بدست آمد (۳۲). این نمونه به اختصار HCNC نامگذاری شد. برای تهیه نمونه‌های اصلاح شده با آمین، به ازای هر گرم سلولز نانوکریستالی مودار، ۵ mL اتانول به آن افزوده شد. در ادامه به میزان ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی مجموع سلولز نانوکریستالی مودار و اتانول، آمین به محلول اضافه گردید. لازم به ذکر است که شرایط سنتز برای هر دو آمین MEA و DEA یکسان بود. در نهایت محتوی ظرف در دمای ۷۵ °C، به مدت ۳ h تحت رفلکس و اختلاط قرار داده شد. سپس محلول سانتریفیوژ شده و شست و شو داده شد. در نهایت نمونه‌های اصلاح شده ژل مانند برای استفاده در فرآیند جذب و انجام آنالیزهای مختلف، بوسیله آون یا فرآیند خشک‌کن انجمادی، خشک گردیده و در حدود ۴ g ماده نهایی بدست آمد (۳۳). نمونه اصلاح شده با MEA به اختصار HCNC-MEA و نمونه اصلاح شده با

آمین DEA به اختصار HCNC-DEA نامگذاری گردید.

– آنالیز خصوصیات جاذب‌ها

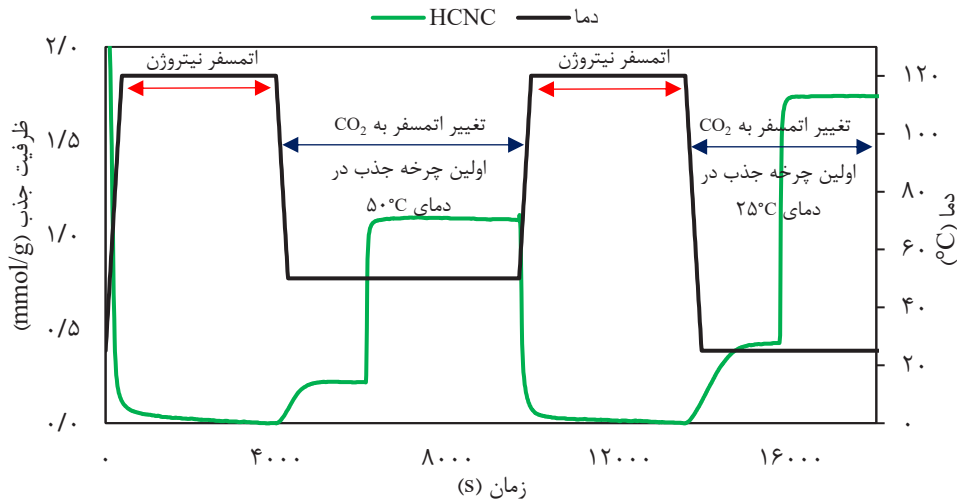
از دستگاه MIRA3 FEG-SEM Tescan جهت انجام آنالیز FESEM برای بررسی ویژگی‌های سطحی، تغییرات ایجاد شده در سطح پس از اصلاح و ویژگی‌های ساختاری جاذب اولیه و اصلاح شده توسط آمین استفاده شد. بدین منظور ابتدا نمونه‌ها با یک لایه نازک طلا توسط دستگاه Sputter-coating Emitech K550 Telstar در ۳۰ mA و به مدت ۳۰ s پوشش داده شدند. همچنین از دستگاه Bruker, Tensor27 به منظور انجام آنالیز FTIR جهت بررسی گروه‌های عاملی و پیوندهای شیمیایی ایجاد شده در نمونه‌ها در اثر اکسیداسیون و اصلاح جاذب‌ها توسط آمین استفاده گردید.

– روش انجام آنالیز جذب در چرخه‌های مختلف

جهت اندازه‌گیری ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> توسط سلولز نانوکریستالی مودار و اصلاح شده از دستگاه TGA/DSC1 در فشار اتمسفریک در انستیتو کربن کشور اسپانیا استفاده شد. پیش از انجام آنالیز، همه نمونه‌ها در دمای ۱۲۰ °C تحت جریان گاز N<sub>2</sub> با دبی ۵۰ mL/min به مدت ۶۰ min قرار گرفتند تا تمام رطوبت و ناخالصی‌های جذب شده از بین بروند. در اولین مرحله جذب، دی‌اکسید کربن در دمای ۵۰ °C به مدت ۹۰ min از مخلوطی شامل ۹۰ درصد CO<sub>2</sub> و ۱۰ درصد N<sub>2</sub> توسط جاذب جذب شد. در مرحله بعد، جاذب که CO<sub>2</sub> را جذب کرده است، مجدداً تحت جریان گاز N<sub>2</sub> با همان شرایط اولیه به مدت ۶۰ min قرار می‌گیرد تا فرآیند احیا انجام شود. پس از پایان یافتن اولین چرخه جذب/واجذب در دمای ۵۰ °C، دمای دستگاه TGA به ۲۵ °C کاهش یافت تا اولین چرخه جذب/واجذب طبق همان شرایط برای دمای ۲۵ °C نیز آغاز شود. این آزمایش برای سه چرخه جذب/واجذب در هر دو دما برای تمام نمونه‌ها و تحت جریان گاز CO<sub>2</sub> با غلظت‌های متفاوت ۹۰ و ۱۰ درصد حجمی متعادل با گاز N<sub>2</sub> تکرار شد. در نمودار ۱ شرح کاملی از مراحل جذب، دفع و تغییر اتمسفر

ارائه شده است. در نهایت با استفاده از تغییرات وزنی جاذب‌ها در طول فرآیند جذب/واجذب، ظرفیت جذب  $CO_2$  (میلی مول  $CO_2$  بر گرم جاذب) توسط جاذب‌ها از طریق معادله ۱ بدست آمد (۳۴).

ارائه شده است. در نهایت با استفاده از تغییرات وزنی جاذب‌ها در طول فرآیند جذب/واجذب، ظرفیت جذب  $CO_2$  (میلی مول  $CO_2$  بر گرم جاذب) توسط جاذب‌ها از طریق معادله ۱ بدست آمد (۳۴).



نمودار ۱- شرح مراحل جذب، دفع و تغییر اتمسفر بر روی نمودار TGA

ارائه شده است. با مشاهده تصاویر بدست آمده می توان دریافت که سطح صاف سلولز نانوکریستالی مودار (شکل ۱-الف) بدلیل واکنش شیمیایی با آمین دستخوش تغییرات شده و سطح آن ترک خورده و ناهموار گردیده است. همچنین نواحی کریستالی میله‌ای بطور یکنواخت در این ناهمواری‌ها توزیع شده‌اند. طبق تصاویر تفاوت بین سلولز نانوکریستالی مودار اصلاح شده با آمین MEA (شکل ۱-ب) در مقابل DEA (شکل ۱-ج) در میزان ناهمواری‌های سطح است. به عبارت دیگر نمونه HCNC-MEA (شکل ۱-ب) دارای ناهمواری‌های بیشتری نسبت به نمونه HCNC-DEA (شکل ۱-ج) است. همچنین در سطح نمونه HCNC-DEA نواحی کریستالی میله‌ای برخلاف نمونه HCNC-MEA توزیع یکنواخت‌تری داشته و کمتر دچار ترک‌خوردگی شده‌اند.

$$CO_2 \text{ uptake capacity} = \frac{m_n - m_0}{m_0} \times \frac{1000}{M_{CO_2}} \quad (1)$$

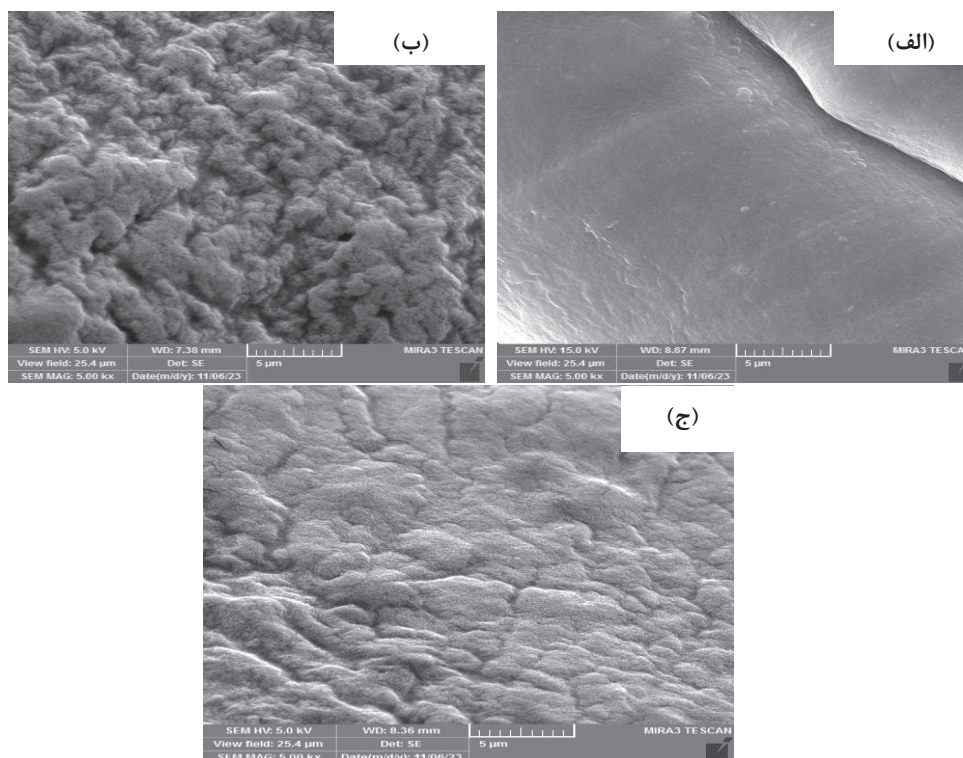
که در این معادله،  $m_n$  اشاره به وزن جاذب پس از جذب  $CO_2$  در چرخه n ام،  $m_0$  اشاره به وزن اولیه جاذب به هنگام شروع اولین چرخه و  $M_{CO_2}$  اشاره به وزن مولکولی  $CO_2$  دارد.

## یافته‌ها

\_ خصوصیات جاذب‌ها

### آنالیز FESEM

نتایج آنالیز FESEM مربوط به سلولز نانوکریستالی مودار، سلولز نانوکریستالی مودار اصلاح شده با ۲۰ درصد وزنی مونو اتانول آمین و سلولز نانوکریستالی مودار اصلاح شده با ۲۰ درصد وزنی دی اتانول آمین در شکل ۱ (به ترتیب از الف تا ج)

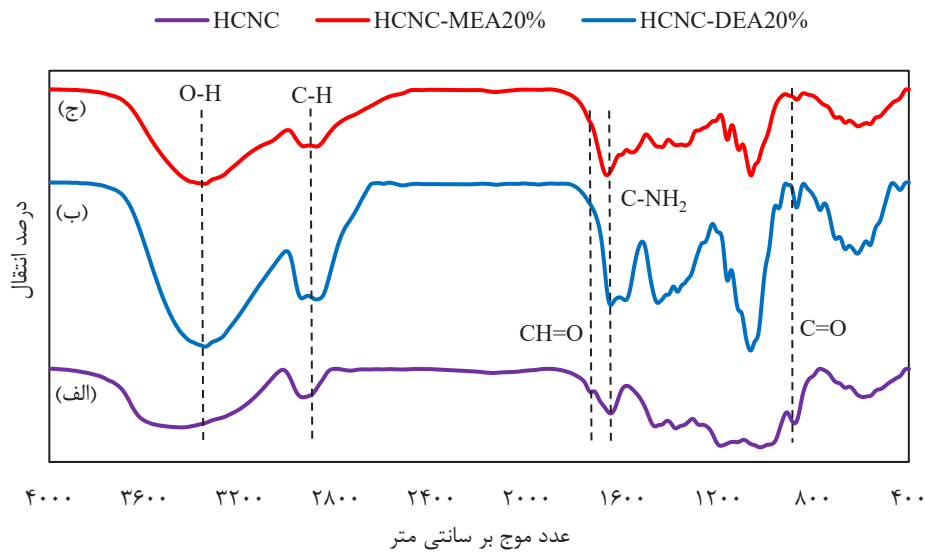


شکل ۱- تصاویر آنالیز FESEM نمونه‌های الف) سلولز نانوکریستالی مودار، ب) سلولز نانوکریستالی مودار اصلاح شده با ۲۰ درصد وزنی MEA و ج) سلولز نانوکریستالی مودار اصلاح شده با ۲۰ درصد وزنی DEA

از خود نشان می‌دهد که بیانگر ارتعاشات خمشی  $C-NH_2$  است. علاوه بر آن دو قله مشخصه سلولز نانوکریستالی مودار در نواحی  $890$  و  $1715\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب نشانگر نیروی کششی گروه‌های کربونیل و پیوندهای همی‌استال تشکیل شده از گروه‌های آلدهیدی هستند. پیک ایجاده شده در این دو ناحیه تاییدی بر انجام واکنش اکسیداسیون به روی آلفاسولز است که در اثر آن گروه‌های آلدهیدی تشکیل شده‌اند. در اثر اصلاح سلولز نانوکریستالی مودار توسط آمین، این دو پیک بطور کامل ناپدید شده‌اند. این امر بیانگر انجام واکنش شیمیایی بین گروه‌های آلدهیدی سلولز نانوکریستالی مودار با آمین و تبدیل آنها به گروه‌های آمینی است. به‌علاوه پیک‌های موجود در ناحیه  $1400$  الی  $1450\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه  $C=C$  است.

#### \_ آنالیز FTIR

از آنالیز FTIR به منظور شناسایی گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب‌ها استفاده شده است که نتایج آن در شکل ۲ قابل مشاهده است. با توجه به شکل می‌توان گفت پیک‌های مشاهده شده در ناحیه  $3415$  الی  $3450\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی O-H بوده و همچنین پیک مشاهده شده در ناحیه  $2900\text{ cm}^{-1}$  بیانگر ارتعاشات کششی C-H است. با در نظر گرفتن این مسئله که بیشترین میزان جذب گروه‌های آمین اولیه، که معمولاً در حدود  $3250$  تا  $3400\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شوند، با ارتعاشات کششی O-H همپوشانی دارند، به همین دلیل نمی‌توان به وضوح گروه‌های آمینی را تشخیص داد. اما در عوض سلولز نانوکریستالی مودار اصلاح شده با آمین، یک پیک تیز گسترده را در ناحیه  $1650$  الی  $1660\text{ cm}^{-1}$

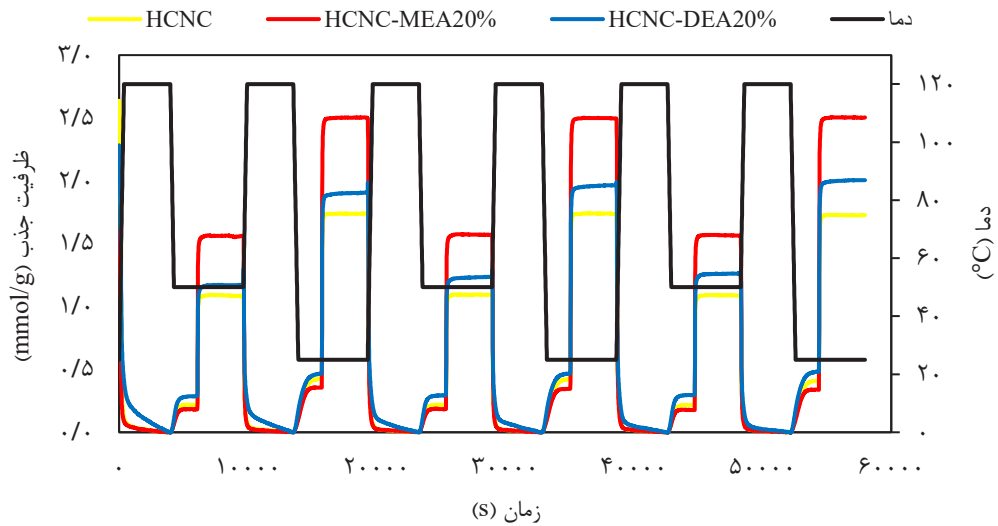


شکل ۲- طیف FTIR از نمونه‌های الف) سلولز نانوکریستالی مودار، ب) سلولز نانوکریستالی مودار اصلاح شده با ۲۰ درصد وزنی MEA و ج) سلولز نانوکریستالی مودار اصلاح شده با ۲۰ درصد وزنی DEA

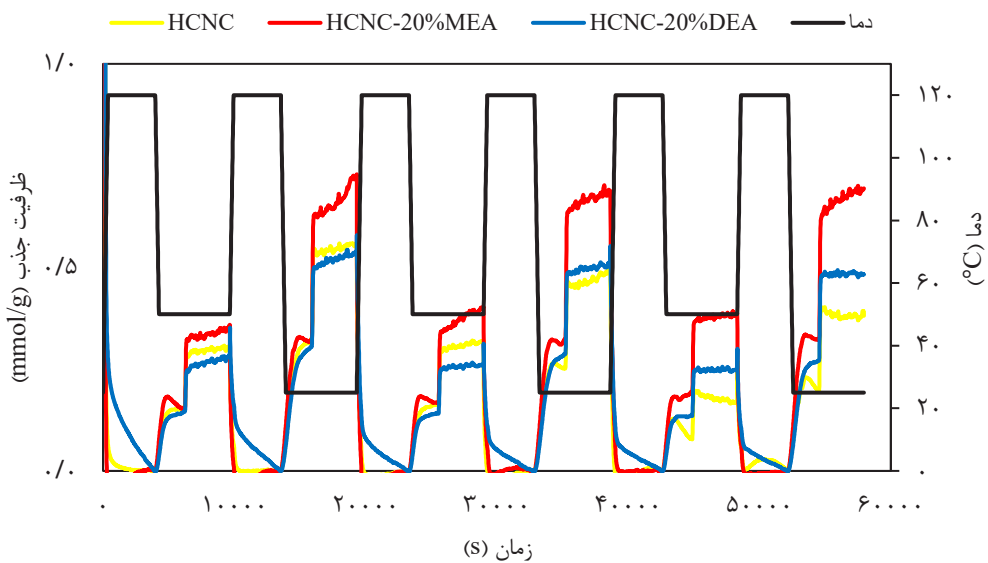
درصد  $\text{CO}_2$  و مقدار  $0.31, 0.36$  و  $0.28 \text{ mmol/g}$  برای غلظت ۱۰ درصد  $\text{CO}_2$  بدست آمد. در ادامه جهت انجام فرآیند دفع مجدداً دما به  $120^\circ\text{C}$  افزایش یافته و اتمسفر دستگاه به نیتروژن تبدیل می‌شود. پس از تکمیل فرآیند دفع، این بار برای شروع چرخه اول فرآیند جذب در دمای  $25^\circ\text{C}$ ، دما به  $25^\circ\text{C}$  کاهش داده شده و مجدداً اتمسفر دستگاه به گاز  $\text{CO}_2$  تغییر داده می‌شود. ظرفیت جذب در دمای  $25^\circ\text{C}$  و برای اولین چرخه جذب در این دما برای نمونه‌های HCNC، HCNC-MEA و HCNC-DEA به ترتیب مقادیر  $1.74, 2.50$  و  $1.90 \text{ mmol/g}$  برای غلظت ۹۰ درصد  $\text{CO}_2$  و مقدار  $0.56, 0.73$  و  $0.54 \text{ mmol/g}$  برای غلظت ۱۰ درصد  $\text{CO}_2$  بدست آمد. تمام این مراحل جذب و دفع عیناً برای هر دو غلظت گاز  $\text{CO}_2$  بصورت ۳ چرخه متوالی تکرار گردید.

آنالیز ظرفیت جذب جاذب‌ها (TGA) نمودار ۲ نتایج آنالیز TGA جذب  $\text{CO}_2$  توسط جاذب‌های اصلاح شده با ۲۰ درصد وزنی از دو آمین MEA و DEA را نسبت به زمان در دو دمای  $25^\circ\text{C}$  و  $50^\circ\text{C}$  و غلظت‌های ۱۰ و ۹۰ درصد  $\text{CO}_2$  و دمای احیای  $120^\circ\text{C}$  در چرخه‌های مختلف نشان می‌دهد. همانطور که می‌توان مشاهده کرد، در این نمونه‌ها نیز افزایش حرارت تا دمای  $120^\circ\text{C}$  در اتمسفر نیتروژن سبب دفع گازهای اضافی جذب شده توسط جاذب‌ها گردیده و در اثر این عمل جاذب‌ها افت وزنی از خود نشان می‌دهند. با کاهش دما به  $50^\circ\text{C}$  و تغییر محیط دستگاه به گاز  $\text{CO}_2$  برای شروع اولین چرخه جذب در این دما، ظرفیت جذب نمونه‌های HCNC، HCNC-MEA و HCNC-DEA در چرخه اول به ترتیب  $1.08, 1.56$  و  $1.17 \text{ mmol/g}$  برای غلظت ۹۰

(الف)



(ب)

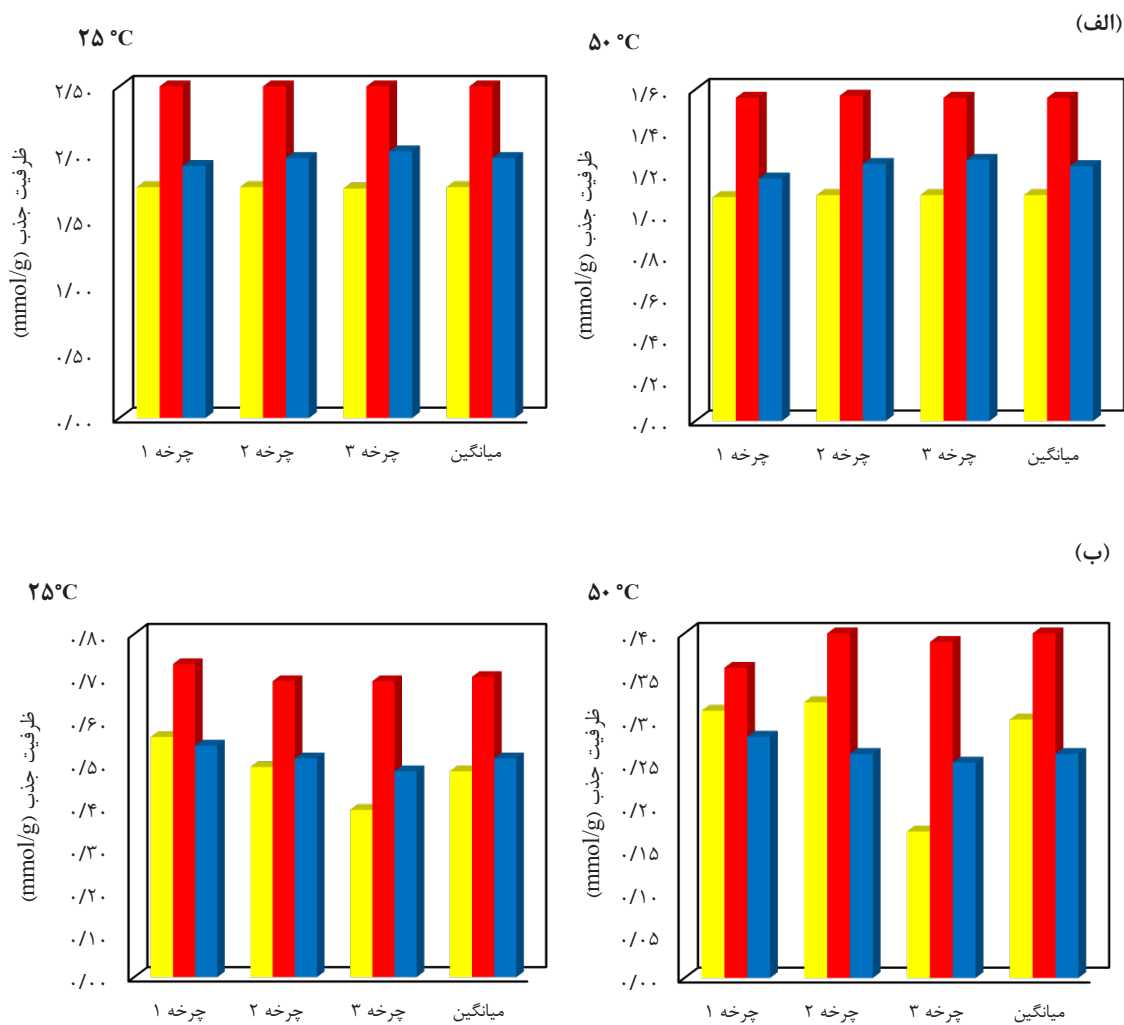


نمودار ۲- نتایج آنالیز TGA ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> توسط جاذب سلولز نانوکریستالی مودار و جاذب‌های اصلاح شده با دو آمین MEA و DEA به میزان ۲۰ درصد وزنی آمین در دو دمای ۲۵ °C و ۱۲۰ °C در دو غلظت الف) ۹۰ درصد CO<sub>2</sub>، ب) ۱۰ درصد CO<sub>2</sub>



نمونه‌های HCNC-DEA و HCNC-MEA، HCNC به ترتیب مقادیر ۰/۷۴، ۲/۵۰ و ۱/۹۶ mmol/g برای غلظت ۹۰ درصد CO<sub>2</sub> و مقدار ۰/۷۰، ۰/۴۸ و ۰/۵۱ mmol/g برای غلظت ۱۰ درصد CO<sub>2</sub> بدست آمد.

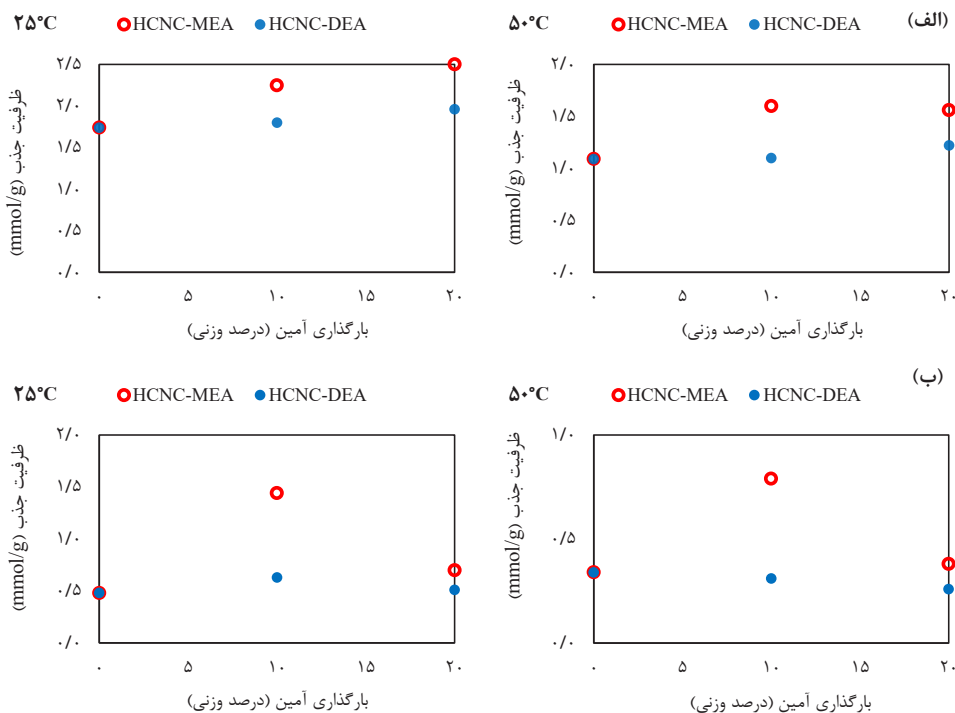
نمودار ۳ داده‌های عددی بدست آمده از میانگین ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> توسط سلولز نانوکریستالی مودار و جاذب‌های اصلاح شده با ۲۰ درصد وزنی آمین را بر حسب نمودار ۲ نشان می‌دهد. میانگین ظرفیت جذب در دمای ۲۵ °C برای



نمودار ۳- میانگین ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> توسط سلولز نانوکریستالی مودار و جاذب‌های اصلاح شده با دو آمین MEA و DEA به میزان ۲۰ درصد وزنی آمین در دو دمای ۲۵ و ۵۰ °C در دو غلظت (الف) ۹۰ درصد CO<sub>2</sub>، (ب) ۱۰ درصد CO<sub>2</sub>

MEA به ترتیب برابر ۲/۲۵ و ۲/۵ mmol/g بدست آمد. همچنین در دمای ۲۵ °C و غلظت ۹۰ درصد CO<sub>2</sub>، ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> برای سلولز نانوکریستالی مودار اصلاح شده با ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی آمین DEA به ترتیب برابر ۱/۸۰ و ۱/۹۶ mmol/g بدست آمد.

نتایج بدست آمده از تاثیر بارگذاری آمین بر ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> در دو غلظت ۱۰ و ۹۰ درصد CO<sub>2</sub> در دو دمای ۲۵ °C و ۵۰ °C در نمودار ۴ ارائه شده است. در دمای ۲۵ °C و غلظت ۹۰ درصد CO<sub>2</sub>، ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> برای سلولز نانوکریستالی مودار اصلاح شده با ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی آمین



نمودار ۴- نمودار تاثیر بارگذاری آمین MEA و DEA بر ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> در دو دمای ۲۵ °C و ۵۰ °C در دو غلظت (الف) ۹۰ درصد CO<sub>2</sub>، (ب) ۱۰ درصد CO<sub>2</sub>

نتایج نشان داد که اصلاح سلولز نانوکریستالی مودار توسط هر دو آمین در غلظت ۹۰ درصد CO<sub>2</sub>، سبب بهبود ظرفیت جذب در هر دو دما شده است. به عنوان مثال میانگین ظرفیت جذب برای سلولز نانوکریستالی مودار تحت شرایط ذکر شده و دمای ۲۵ °C مقدار ۱/۷۴ mmol/g است که با افزودن آمین MEA به میزان ۲۰ درصد وزنی این مقدار به ۲/۵۰ mmol/g و با افزودن آمین DEA به میزان ۲۰ درصد وزنی به ۱/۹۶ mmol/g افزایش یافته است. بدیهی است که این بهبود در ظرفیت جذب که توسط اصلاح جاذبها با آمین

### بحث

طبق نتایج بدست آمده، کاملاً مشخص است که با افزایش میزان غلظت CO<sub>2</sub> از ۱۰ به ۹۰ درصد، میزان تماس بین جاذب و گاز CO<sub>2</sub> نیز افزایش یافته و این امر منجر به افزایش ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> در تمام جاذبها شده است. به عنوان مثال برای نمونه HCNC-MEA میانگین ظرفیت جذب در غلظت ۱۰ درصد CO<sub>2</sub> و دمای ۲۵ °C مقدار ۰/۷۰ mmol/g است که با افزایش غلظت CO<sub>2</sub> به ۹۰ درصد در همان شرایط، این مقدار به عدد ۲/۵۰ mmol/g افزایش یافته است. بررسی

در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  و غلظت  $10$  درصد  $\text{CO}_2$  ظرفیت جذب نسبت به نمونه خالص HCNC کاهش می‌یابد. بررسی‌های انجام شده نشان داد که در غلظت  $90$  درصد  $\text{CO}_2$  و در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  افزایش بارگذاری هر دو آمین، سبب بهبود در ظرفیت جذب گردیده است. با افزایش دما به  $50^{\circ}\text{C}$  میانگین ظرفیت جذب برای آمین DEA با افزایش بارگذاری آمین افزایش یافته است اما برای آمین MEA با افزایش بارگذاری آمین از  $10$  به  $20$  درصد وزنی، میزان ظرفیت جذب در حدود  $2$  درصد کاهش داشته است. برای غلظت  $10$  درصد  $\text{CO}_2$  با افزایش بارگذاری هر دو آمین تا  $10$  درصد وزنی در هر دو دمای  $25^{\circ}\text{C}$  و  $50^{\circ}\text{C}$  ظرفیت جذب افزایش یافته است اما با افزایش میزان بارگذاری هر دو آمین از  $10$  به  $20$  درصد وزنی، میزان ظرفیت جذب کاهش یافته است. با توجه به اینکه در غلظت  $90$  درصد  $\text{CO}_2$  میزان تماس گاز  $\text{CO}_2$  با جاذب زیاد است، با افزایش بارگذاری آمین، با وجود کاهش فضاهای خالی بین نواحی آمورف و همچنین کاهش گروه‌های آلدهیدی موجود در جاذب توسط آمین‌ها، باز هم میزان ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. زیرا میزان جذب شیمیایی با توجه به زیاد بودن مقدار تماس با گاز  $\text{CO}_2$  با افزایش بارگذاری آمین افزایش می‌یابد. اما در غلظت  $10$  درصد  $\text{CO}_2$  افزایش بارگذاری آمین تا  $10$  درصد وزنی میزان جذب شیمیایی را افزایش می‌دهد و اثری بر جذب فیزیکی ندارد. اما افزایش میزان بارگذاری آمین به  $20$  درصد وزنی، سبب کاهش شدید فضاهای خالی بین نواحی آمورف و همچنین کاهش شدید گروه‌های آلدهیدی موجود در جاذب توسط آمین‌ها شده و با توجه به کم بودن غلظت  $\text{CO}_2$  که منجر به کاهش مقدار تماس گاز با جاذب می‌شود و همچنین غالب بودن جذب فیزیکی نسبت به جذب شیمیایی، ظرفیت جذب  $\text{CO}_2$  با افزایش بارگذاری آمین از  $10$  به  $20$  درصد وزنی کاهش می‌یابد (۳۸). استفاده از آمین‌های گوناگون و سایر مواد جهت اصلاح جاذب‌های تهیه شده در این پژوهش و همچنین استفاده از سایر منابع سلولزی مانند منبع چوبی و گیاهی به عنوان موضوع مورد پژوهش جهت مطالعات آتی

حاصل شده است، در سایه افزایش میزان جذب شیمیایی به واسطه اصلاح با آمین رخ داده است. زیرا برهمکنش‌های ایجاد شده بین سایت‌های بازی گروه‌های آمینی و  $\text{CO}_2$  که یک اسید لوئیس است، نسبت به نیروهای واندروالسی که در جذب فیزیکی سبب جذب  $\text{CO}_2$  می‌شوند، قوی‌تر هستند. با مقایسه نتایج در شرایط مختلف مشخص شد، آمین MEA در مقایسه با آمین DEA ظرفیت جذب بالایی دارد. زیرا آمین MEA نسبت به DEA دارای ممانعت فضایی کمتری است که به ساختار مولکولی آمین مربوط است (۳۵). ممانعت فضایی زمانی رخ می‌دهد که اندازه بزرگ گروه‌های تشکیل‌دهنده یک مولکول، مانع انجام واکنش‌های شیمیایی شود که در مولکول‌های مشابه ولی با اندازه کوچک‌تر می‌تواند رخ دهد. همچنین آمین MEA زنجیره کوتاه‌تری نسبت به آمین DEA دارد که این امر سبب زیاد بودن جرم مولکولی DEA نسبت به MEA می‌شود که در نتیجه آن به ازای درصد جرمی مشخص از هر دو آمین، مقدار زیادی از آمین MEA نسبت به DEA سطح جاذب را پوشش می‌دهد و سبب افزایش بیشتر ظرفیت جذب نسبت به آمین DEA می‌شود. با افزایش دما از  $25^{\circ}\text{C}$  به  $50^{\circ}\text{C}$  میزان ظرفیت جذب تمام جاذب‌ها کاهش می‌یابد. بطور مثال میانگین ظرفیت جذب جاذب HCNC و HCNC-MEA در غلظت  $90$  درصد  $\text{CO}_2$  به ترتیب از  $1/74$  و  $2/50$  mmol/g به  $1/09$  و  $1/56$  mmol/g کاهش می‌یابد. زیرا با افزایش دما مولکول‌های  $\text{CO}_2$  به شکل فعال‌تری درآمده و انرژی جنبشی بیشتری پیدا می‌کنند و در نتیجه آن تمایل کمتری به جذب شدن توسط سایت‌های فعال جاذب از خود نشان می‌دهند. این امر بیانگر آن است که فرآیند جذب تلفیقی از هر دو فرآیند جذب شیمیایی و فیزیکی است اما فرآیند جذب فیزیکی دارای سهم بیشتری بوده و به همین دلیل با افزایش دما از  $25$  به  $50^{\circ}\text{C}$  میزان جذب  $\text{CO}_2$  افت پیدا می‌کند (۳۶، ۳۷). بطور کلی اصلاح سلولز نانوکریستالی مودار توسط هر دو آمین سبب افزایش ظرفیت جذب در هر دو دما و در هر دو غلظت می‌شود به جز نمونه HCNC-DEA که با اصلاح توسط آمین

پیشنهاد می‌گردد.

۳۱ درصد بیشتر بوده است. همچنین ظرفیت جذب سلولز نانوکریستالی مودار اصلاح شده با آمین MEA در مقایسه با نانو الیاف سلولزی اصلاح شده با (Ethanolamine (EA)) در دمای °C ۳۰ و ۱۵ درصد غلظت CO<sub>2</sub>، کمتر بوده است. به عبارت بهتر ظرفیت جذب سلولز نانوکریستالی مودار اصلاح شده با آمین MEA در حدود ۱۳ درصد کمتر از نانو الیاف سلولزی اصلاح شده با EA است. از مزایای سلولز نانوکریستالی مودار اصلاح شده با آمین MEA می‌توان به در دسترس بودن منبع سلولز و آمین مورد استفاده، ارزان قیمت بودن سلولز و آمین MEA و همچنین ساده بودن تجهیزات مورد استفاده جهت سنتز این نانوسلولز اشاره کرد. اما این جاذب در دماهای پایین کاربرد مناسبی داشته و در دماهای بالا از کاربرد آن کاسته می‌شود. همچنین با توجه به افزایش جذب با اصلاح با آمین، این اصلاح با وجود تاثیر در جذب می‌تواند مشکلاتی از قبیل خوردگی تجهیزات را بوجود آورد. با توجه به تمام موارد ذکر شده همچنان می‌توان گفت سلولز نانوکریستالی مودار می‌تواند به عنوان یک جاذب نوین و بالقوه در جذب CO<sub>2</sub> کاربردهای فراوانی داشته باشد.

بطور خلاصه مقایسه‌ای بین نتایج ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> این مطالعه با سایر پژوهش‌های انجام شده که منبع سلولزی دارند، در جدول ۱ ارائه شده است. طبق نتایج ارائه شده در جدول ۱ می‌توان گفت سلولز نانوکریستالی مودار در مقایسه با سایر منابع سلولزی از جایگاه خوب و بالاتری در دماهای پایین برخوردار است. سلولز نانوکریستالی مودار اصلاح شده با آمین MEA در این پژوهش، در مقایسه با سایر مواد سلولزی اصلاح شده مانند آئروژل سلولز نانوکریستالی اصلاح شده با آئروژل سلولز نانوکریستالی اصلاح شده با (methyldimethoxysilane (AEAPMDS)، N-(2-aminoethyl)-(3-amino-propyl) آئروژل سلولز نانوکریستالی/سیلیکا اصلاح شده با (Tetraethylenepentamine (TEPA)) و نانو الیاف سلولزی اصلاح شده با APS در شرایط مشابه دارای ظرفیت جذب بهتری بوده است. بطوری‌که نتایج ظرفیت جذب سلولز نانوکریستالی مودار اصلاح شده با آمین MEA از مواد ذکر شده به ترتیب در حدود ۸ درصد، ۵۷ درصد، ۱۱ درصد و

جدول ۱- مقایسه ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> توسط جاذب سلولز نانوکریستالی مودار اصلاح شده در پژوهش حاضر با سایر منابع

نام جاذب	نام آمین	غلظت CO <sub>2</sub> (درصد)	دمای جذب (°C)	میزان CO <sub>2</sub> جذب شده (mmol/g)	منبع
سلولز نانوکریستالی مودار	MEA	۹۰	۲۵	۲/۵۰	مطالعه حاضر
نانو الیاف سلولزی	EA	۱۵	۳۰	۲/۸۷	(۳۹)
آئروژل سلولز نانوکریستالی	PEI	۱۰۰	۲۵	۲/۳۱	(۴۰)
آئروژل سلولز نانوکریستالی / سیلیکا	PEI	۱۰۰	۵۰	۱/۷۶	(۳۱)
			۷۵	۲/۳۵	
سلولز نانوکریستالی	APTMS	۹۹/۹	۲۵	۰/۲۰	(۴۱)
آئروژل سلولز نانوکریستالی	AEAPMDS	۱۰۰	۲۵	۱/۵۹	(۴۲)
آئروژل سلولز نانوکریستالی / سیلیکا	TEPA	۱۰۰	۲۵	۲/۲۵	(۴۳)
نانو الیاف سلولزی	APS	۱۰۰	۲۵	۱/۹۱	(۳۷)

## نتیجه گیری

در این مطالعه، سلولز نانوکریستالی مودار از طریق اکسیداسیون آلفاسولز تهیه شده و سپس توسط مونو اتانول آمین و دی اتانول آمین با درصدهای وزنی ۱۰ و ۲۰ درصد اصلاح گردید و در ادامه، جهت جذب  $\text{CO}_2$  در دو دمای ۲۵ و ۵۰ °C و در دو غلظت ۹۰ و ۱۰ درصد  $\text{CO}_2$  استفاده شد. نتایج FESEM و FTIR اکسیداسیون آلفاسولز توسط سدیم پیریدات، ایجاد گروه‌های آلدهیدی که در اصطلاح موه‌ای سلولز نانوکریستالی مودار هستند و همچنین اصلاح سلولز نانوکریستالی مودار توسط آمین را تایید کردند. نتایج بررسی ظرفیت جذب سلولز نانوکریستالی مودار و اصلاح شده با آمین نشان داد که اصلاح سلولز نانوکریستالی مودار توسط هر دو آمین، افزایش غلظت  $\text{CO}_2$ ، کاهش دما و همچنین افزایش درصد وزنی آمین در دماهای پایین سبب بهبود ظرفیت جذب  $\text{CO}_2$  گردیده است. به عنوان مثال در دمای ۲۵ °C و غلظت ۹۰ درصد  $\text{CO}_2$  میانگین ظرفیت جذب سلولز نانوکریستالی مودار  $1/74 \text{ mmol/g}$  بود که با اصلاح توسط ۲۰ درصد وزنی آمین MEA و DEA این مقدار به ترتیب به  $2/5$  و  $1/96 \text{ mmol/g}$  افزایش یافت؛ یعنی ظرفیت جذب سلولز نانوکریستالی مودار بوسیله اصلاح با ۲۰ درصد وزنی آمین

MEA در حدود ۴۴ درصد افزایش یافته و همچنین با اصلاح توسط ۲۰ درصد وزنی آمین DEA، حدوداً ۱۳ درصد افزایش داشته است. به علاوه سلولز نانوکریستالی مودار اصلاح شده توسط آمین MEA در تمام شرایط، ظرفیت جذب بیشتری نسبت به سلولز نانوکریستالی مودار اصلاح شده توسط آمین DEA داشت. با توجه به نتایج بدست آمده در این مطالعه، می‌توان جاذب نوین سلولز نانوکریستالی مودار و اصلاح شده توسط آمین را جهت جذب  $\text{CO}_2$  به عنوان یک جاذب نوظهور و دارای پتانسیل در این زمینه پیشنهاد کرد.

## ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

## تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل (بخشی از) پایان نامه با عنوان "مقایسه عملکرد جاذب های سلولز نانوکریستالی و سلولز نانوکریستالی مودار در فرآیند جذب دی‌اکسید کربن: بررسی پارامتری" در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۱۴۰۳ است که با حمایت دانشگاه تبریز اجرا شده است.

## References

1. Kravchenko E, Sauerwein M, Besklubova S, Ng CWW. A comparative life cycle assessment of recycling waste concrete powder into CO<sub>2</sub>-Capture products. *Journal of Environmental Management*. 2024;352:119947.
2. Ramezan Behtash H, Tahmasebpoor M. Evaluation of the structure modification of mineral limestone sorbent on its performance in CO<sub>2</sub> capture during the calcium looping process. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2024;17(2):359-76 (in Persian).
3. Ansarinasab M, Bidmal N. The impact of environmental pollutants emission (carbon dioxide) on life expectancy of men and women in Iran. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2022;14(4):747-62 (in Persian).
4. Shayesteh K, Gharibi S, Attaiean B. Estimation of greenhouse gases emissions from urban traffic: a case study of Hamadan city. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2021;13(4):653-68 (in Persian).
5. Heidari M, Tahmasebpoor M, Mousavi SB, Pevida C. CO<sub>2</sub> capture activity of a novel CaO adsorbent stabilized with (ZrO<sub>2</sub>+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ CeO<sub>2</sub>)-based additive under mild and realistic calcium looping conditions. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. 2021;53:101747.
6. Nobarzad MJ, Tahmasebpoor M, Imani M, Pevida C, Heris SZ. Improved CO<sub>2</sub> adsorption capacity and fluidization behavior of silica-coated amine-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(4):105786.
7. Metz B, Davidson O, De Coninck H, Loos M, Meyer L. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Cambridge: Cambridge University Press; 2005. p. 75-105.
8. Gaurina Medimurec N, Novak Mavar K, Majić M. Carbon capture and storage (CCS): Technology, projects and monitoring review. *The Mining-Geology-Petroleum Engineering Bulletin*. 2018;33(2):1-15.
9. Lee D, Jin Y, Jung N, Lee J, Lee J, Jeong YS, et al. Gravimetric analysis of the adsorption and desorption of CO<sub>2</sub> on amine-functionalized mesoporous silica mounted on a microcantilever array. *Environmental Science & Technology*. 2011;45(13):5704-09.
10. Odunlami O, Vershima D, Oladimeji T, Nkongho S, Ogunlade S, Fakinle B. Advanced techniques for the capturing and separation of CO<sub>2</sub>—a review. *Results in Engineering*. 2022;15:100512.
11. Choi S, Drese JH, Jones CW. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*. 2009;2(9):796-854.
12. Jiménez V, Ramírez Lucas A, Díaz JA, Sánchez P, Romero A. CO<sub>2</sub> capture in different carbon materials. *Environmental Science & Technology*. 2012;46(13):7407-14.
13. Choi H, Hong S. Effect of framework Si/Al ratio on the mechanism of CO<sub>2</sub> adsorption on the small-pore zeolite gismondine. *Chemical*

- Engineering Journal. 2021;433:133800.
14. Krachumram S, Chanapaththarapol KC, Kamonsutthipaijit N. Synthesis and characterization of NaX-type zeolites prepared by different silica and alumina sources and their CO<sub>2</sub> adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021;310:110632.
  15. Ghanbari T, Abnisa F, Daud WMAW. A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO<sub>2</sub> adsorption. *Science of The Total Environment*. 2020;707:135090.
  16. Wang Q, Luo J, Zhong Z, Borgna A. CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. *Energy & Environmental Science*. 2011;4(1):42-55.
  17. Goel C, Mohan S, Dinesha P. CO<sub>2</sub> capture by adsorption on biomass-derived activated char: A review. *Science of the Total Environment*. 2021;798:149296.
  18. Moon RJ, Martini A, Nairn J, Simonsen J, Youngblood J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*. 2011;40(7):3941-94.
  19. Gupta V, Carrott P, Singh R, Chaudhary M, Kushwaha S. Cellulose: a review as natural, modified and activated carbon adsorbent. *Bioresource Technology*. 2016;216:1066-76.
  20. Aziz T, Farid A, Haq F, Kiran M, Ullah A, Zhang K, et al. A review on the modification of cellulose and its applications. *Polymers*. 2022;14(15):3206.
  21. Klemm D, Heublein B, Fink HP, Bohn A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*. 2005;44(22):3358-93.
  22. Iwamoto S, Nakagaito A, Yano H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Applied Physics A*. 2007;89:461-66.
  23. Alemdar A, Sain M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technology*. 2008;99(6):1664-71.
  24. Wang S, Cheng Q. A novel process to isolate fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication, Part 1: Process optimization. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009;113(2):1270-75.
  25. Abdul Khalil HPS, Davoudpour Y, Islam MN, Mustapha A, Sudesh K, Dungani R, et al. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*. 2014;99:649-65.
  26. Muthami J, Wamea P, Pitcher M, Sakib MN, Liu Z, Arora S, et al. Hairy Cellulose nanocrystals: from synthesis to advanced applications in the water–energy–health–food nexus. *The Royal Society of Chemistry* 2021. p. 1-37.
  27. Young SA, Muthami J, Pitcher M, Antovski P, Wamea P, Murphy RD, et al. Engineering hairy cellulose nanocrystals for chemotherapy drug capture. *Materials Today Chemistry*. 2022;23:100711.
  28. Koshani R, Zhang J, van de Ven TG, Lu X, Wang Y. Modified hairy nanocrystalline cellulose as photobactericidal nanofillers for food packaging application. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2021;9(31):10513-23.

29. Amin Ojagh SM, Amini M, Cranmer Smith S, Vahabzadeh F, Arjmand M, Tam KC, et al. Crystalline and hairy nanocelluloses for 3D printed hydrogels and strongly structured cryogels. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2023;11(14):5674-84.
30. Zhu W, Yao Y, Zhang Y, Jiang H, Wang Z, Chen W, et al. Preparation of an amine-modified cellulose nanocrystal aerogel by chemical vapor deposition and its application in CO<sub>2</sub> capture. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2020;59(38):16660-68.
31. Doan QKT, Chiang KY. Facile synthesis of polyethyleneimine-modified cellulose nanocrystal/silica hybrid aerogel for CO<sub>2</sub> adsorption. *Environmental Science and Pollution Research*. 2023;1-18.
32. Ding Q, Xu Z, Yang H. Recent research progress on hairy cellulose nanocrystals: Preparation and applications. *Cellulose*. 2024;7:1-27.
33. Kumar G, Dora D, Devarapu SR. Hydrophobicized cum amine-grafted robust cellulose-based aerogel for CO<sub>2</sub> capture. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2024;14(11):12127-41.
34. Athari MJ, Tahmasebpour M, Azimi B, Heidari M, Pevida C. Waste oleaster seed-derived activated carbon mixed with coarse particles of fluid catalytic cracking as a highly-efficient CO<sub>2</sub> adsorbent at low temperatures. *Process Safety and Environmental Protection*. 2023;178:580-94.
35. Ahmed S, Ramli A, Yusup S. CO<sub>2</sub> adsorption study on primary, secondary and tertiary amine functionalized Si-MCM-41. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2016;51:230-38.
36. Zhang T, Zhang Y, Jiang H, Wang X. Aminosilane-grafted spherical cellulose nanocrystal aerogel with high CO<sub>2</sub> adsorption capacity. *Environmental Science and Pollution Research*. 2019;26:16716-26.
37. Wu Y, Zhang Y, Chen N, Dai S, Jiang H, Wang S. Effects of amine loading on the properties of cellulose nanofibrils aerogel and its CO<sub>2</sub> capturing performance. *Carbohydrate Polymers*. 2018;194:252-59.
38. Sepahvand S, Jonoobi M, Ashori A, Gauvin F, Brouwers H, Oksman K, et al. A promising process to modify cellulose nanofibers for carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) adsorption. *Carbohydrate Polymers*. 2020;230:115571.
39. Abbasi A, Nasef MM, Babadi FE, Faridi Majidi R, Takeshi M, Abouzari Lotf E, et al. Carbon dioxide adsorption on grafted nanofibrous adsorbents functionalized using different amines. *Frontiers in Energy Research*. 2019;7:145.
40. Wang C, Okubayashi S. Polyethyleneimine-crosslinked cellulose aerogel for combustion CO<sub>2</sub> capture. *Carbohydrate Polymers*. 2019;225:115248.
41. Mohd NH, Kargazadeh H, Miyamoto M, Uemiya S, Sharer N, Baharum A, et al. Aminosilanes grafted nanocrystalline cellulose from oil palm empty fruit bunch aerogel for carbon dioxide capture. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021;13:2287-96.
42. Zhang T, Zhang W, Zhang Y, Shen M, Zhang J. Gas phase synthesis of aminated nanocellulose aerogel for carbon dioxide adsorption. *Cellulose*. 2020;27(6):2953-58.



43. Zhou G, Wang K, Liu R, Tian Y, Kong B, Qi G. Synthesis and CO<sub>2</sub> adsorption performance of TEPA-loaded cellulose whisker/silica composite aerogel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021;631:127675.



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Synthesis, characterization, and modification of hairy nanocrystalline cellulose adsorbent for using in carbon dioxide adsorption process

Omid Mohammadi Moinalzoafa, Maryam Tahmasebpour\*

Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 13 October 2024  
**Revised:** 28 December 2024  
**Accepted:** 31 December 2024  
**Published:** 08 March 2025

**Keywords:** Hairy nanocrystalline cellulose, Cellulose adsorbent, Carbon dioxide adsorption, Amine modification, Thermogravimetric analysis

**\*Corresponding Author:**  
tahmasebpour@tabrizu.ac.ir

### ABSTRACT

**Background and Objective:** The global increase in energy consumption has led to a rise in carbon dioxide emissions, causing significant and often irreparable damages such as global warming. This study investigates the adsorption capacity of hairy nanocrystalline cellulose as a novel adsorbent and seeks to enhance its performance in carbon dioxide capture by modifying it with two types of amines: monoethanolamine and diethanolamine.

**Materials and Methods:** Hairy nanocrystalline cellulose was synthesized through oxidation and amine modification. The formation of chemical groups and sample morphology was analyzed using Fourier transform infrared spectroscopy and field emission scanning electron microscopy. Additionally, thermogravimetric analysis was performed at two temperatures (25 and 50 °C) and two concentrations (10% and 90% carbon dioxide in nitrogen) to evaluate the adsorption capacity of the samples.

**Results:** The results showed that at 25 °C and a carbon dioxide concentration of 90%, the adsorption capacities of hairy nanocrystalline cellulose, cellulose modified with 20% by weight of monoethanolamine, and cellulose modified with 20% by weight of diethanolamine were 1.74, 2.5, and 1.96 mmol/g, respectively. These findings indicate that modifying the adsorbent with monoethanolamine increased its carbon dioxide adsorption capacity by approximately 44%, while modification with diethanolamine resulted in a 13% improvement.

**Conclusion:** The findings suggest that hairy nanocrystalline cellulose, particularly in its modified forms, holds significant promise as a novel and effective adsorbent for carbon dioxide capture.

Please cite this article as: Mohammadi Moinalzoafa O, Tahmasebpour M. Synthesis, characterization, and modification of hairy nanocrystalline cellulose adsorbent for using in carbon dioxide adsorption process. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2025;17(4):809-26.

