Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 29, No. 5, 453-465
December 2016-January 2017
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

Conversion of Lignocellulosic Bagasse Biomass into Hydrogel

Farzaneh Amiri[1], Alireza Sabzevari[1], Kourosh Kabiri[1*], Hossein Bouhendi[1], and Mohsen Siahkamari[2]

1. Department of Adhesive and Resin, Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran
2. College of Science, University of Tehran, P.O. Box: 14155-6455, Tehran, Iran

Received: 17 January 2016, accepted: 26 September 2016

ABSTRACT

In recent years, the main objective of developing new hydrogel systems has been to convert biomass into environmentally-friendly hydrogels. Hybrid hydrogels are usually prepared by graft copolymerization of acrylic monomers onto natural polymers or biomass. In this study, sugarcane bagasse was used to prepare semi-synthetic hybrid hydrogels without delignification, which is a costly and time-consuming process. Sugarcane bagasse as a source of polysaccharide was modified using polymer microgels based on acrylic monomers such as acrylic acid, acrylamide and 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid which were prepared through inverse emulsion polymerization. By this process, biomass as a low-value by-product was converted into a valuable semi-synthetic hydrogel. In the following, the effect of latex type, the aqueous-to-organic phase ratio in the polymer latex, time and temperature of modification reaction on the swelling capacity of the hybrid hydrogel were evaluated. The chemical reaction between sugarcane bagasse and acrylic latex was carried out during heating of the modified bagasse which led to obtain a semi-synthetic hydrogel with 60% natural components and 40% synthetic components. Among the latexes with different structures, poly(AA-NaAA-AM-AMPS) was the most suitable polymer latex for the conversion of biomass into hydrogel. The bagasse modified with this latex had a water absorption capacity up to 112 g/g, while the water absorption capacity of primary sugarcane bagasse was only equal to 3.6 g/g. The prepared polymer hydrogels were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA), thermal gravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM) and determination of the amount of swelling capacity.

Keywords:
hydrogel, inverse emulsion polymerization, biomass, absorbing polymer, bagasse

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: k.kabiri@ippi.ac.ir

Please cite this article using:
Amiri F., Sabzevari A.R., Kabiri K., Bouhendi H., and Siahkamari M., Conversion of Lignocellulosic Bagasse Biomass into Hydrogel, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 453-465, 2016.

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و نهم، شماره ۵،
صفحه ۴۶۵-۴۵۳، ۱۳۹۵
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

تبدیل زیست‌توده باگاس لیگنوسلولوزی به هیدروژل

فرزانه امیری[۱]، علیرضا سبزواری[۱]، کوروش کبیری[۱*]، حسین بوهندی[۱]، محسن سیاه‌کمری[۲]

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه چسب و رزین، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵
۲- تهران، دانشگاه تهران، دانشکده علوم پایه، صندوق پستی ۶۴۵۵-۱۴۱۵۵

دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۲۷، پذیرش: ۱۳۹۵/۷/۵

چکیده

در سال‌های اخیر هدف اصلی توسعه سامانه‌های هیدروژل‌های جدید، تلاش برای تبدیل زیست‌توده به هیدروژل هیبریدی دوست‌دار محیط‌زیست بوده است. هیدروژل‌های هیبریدی معمولاً از کوپلیمرشدن پیوندی مونومرهای آکریلی روی پلیمر طبیعی یا زیست‌توده به‌دست می‌آیند. در این پژوهش، از زیست‌توده باگاس بدون نیاز به مرحله لیگنین‌زدایی (به‌عنوان مرحله‌ای پرهزینه و زمان‌بر) برای تبدیل به هیدروژل جاذب استفاده شد. زیست‌توده باگاس به‌عنوان منبع پلی‌ساکارید، به‌وسیله میکروژل‌های پلیمری برپایه مونومرهای آکریلی مانند آکریلیک اسید (AA)، آکریل آمید (Am) و ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) اصلاح شد که از فرایند پلیمرشدن امولسیونی وارون تهیه شدند. این فرایند سبب تبدیل زیست‌تـوده کم‌ارزش به هیدروژل ارزشمند نیمه‌سنتزی می‌شود. اثر نوع لاتکس، نسبت فاز آبی به آلی در لاتکس پلیمری، زمان و دمای واکنش اصلاح روی ظرفیت تورم هیدروژل هیبریدی بررسی شد. واکنش شیمیایی بین باگاس و لاتکس آکریلی با گرمادهی انجام شد که موجب به‌دست آمدن هیدروژل نیمه‌سنتزی با ٪۶۰ جزء طبیعی و ٪۴۰ جزء سنتزی شد. از لاتکس‌های استفاده شده با ساختارهای مختلف، پلی(AA-NaAA-AM-AMPS) مناسب‌ترین لاتکس پلیمری برای تبدیل باگاس به هیدروژل است. باگاس اصلاح شده با این لاتکس مقدار جذب آب تا ۱۱۲ g/g داشت، درحالی که مقدار جذب آب باگاس اصلاح نشده اولیه، فقط ۳/۶ g/g بود. هیدروژل‌های هیبریدی تولید شده با استفاده از روش‌های شناسایی مانند طیف‌سنجی زیرقرمز، آزمون گرمایی دینامیکی-مکانیکی، آزمون گرماوزن‌سنجی، میکروسکوپی الکترونی پویشی و اندازه‌گیری مقدار تورم بررسی و شناسایی شدند.

واژه‌های کلیدی

هیدروژل،
پلیمرشدن امولسیونی وارون،
زیست‌توده،
پلیمر جاذب،
باگاس

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
k.kabiri@ippi.ac.ir

مقدمه

در حوزه محصولات پلیمری، پژوهشگران در پایان قرن بیستم دریافتند، اثر پلیمرهای سنتزی بر بازار جهانی رو به کاهش است، در حالی که جمعیت جهان همچنان رو به افزایش بوده و هست. بنابراین، آهنگ رشد کاهش‌یابنده مزبور و اثر پلیمرهای سنتزی بر بازار جهانی قابل درک است. ثابت شده است، زندگی بشر امروزی به‌طور کامل به مواد پلیمری وابسته است. به‌نظر می‌رسد، مواد پلیمری هیبریدی سنتزی-طبیعی و طبیعی اصلاح‌شده و زیست‌سازگار به‌تدریج جایگزین مواد پلیمری سنتزی می‌شوند و این روند رو به گسترش است [۱].

زیست‌توده منبع تجدیدپذیر مواد زیستی است که می‌توان آن را مجموعه مواد آلی زنده یا غیرزنده (به جز نفت، گاز و زغال سنگ) یا مجموعه مواد آلی تجدیدپذیر دانست. مواد زیستی به تمام موجودات زنده خشکی، دریا و بقایای آن‌ها اطلاق می‌شود. مقدار تولید زیست‌توده در زمین ۴۰۰ هزار میلیون تن در سال برآورد شده است و پلیمرهای طبیعی بخش اصلی و اعظم این مواد زیستی را تشکیل می‌دهند [۲]. از مهم‌ترین و اصلی‌ترین انواع زیست‌توده، نوع گیاهی است که اغلب متشکل از مواد لیگنوسلولوزی است. این نوع زیست‌توده فراوان‌ترین پلیمر طبیعی موجود در طبیعت به‌شمار می‌آید. تخمین زده شده است، تولید جهانی زیست‌توده لیگنوسلولوزی سیزده هزار میلیون تن در سال است [۳،۴]. منابع لیگنوسلولوزی شامل باقی‌مانده‌های کشاورزی (ساقه و برگ ذرت، کاه گندم، هسته خرما، پوسته نارگیل یا باکاس نیشکر)، باقی‌مانده‌های جنگل (چوب سخت و چوب نرم)، ضایعات غذایی، ضایعات صنعتی و شهرداری (کاغذ باطله) است [۷-۵]. به‌طور کلی، مواد لیگنوسلولوزی می‌تواند به سه جز اصلی سلولوز (٪۵۰-۳۰)، همی‌سلولوز (٪۳۵-۱۵) و لیگنین (٪۲۰-۱۰) تقسیم شود. سلولوز و همی‌سلولوزها تقریباً ٪۷۰ کل زیست‌توده را تشکیل می‌دهند و از راه پیوندهای کووالانسی و هیدروژنی به لیگنین متصل شده‌اند [۱۰-۸]. این مواد از دیرباز به علت داشتن مزایایی مانند قیمت کم، سمی‌نبودن، فراوانی زیاد، دسترس‌پذیری آسان و زیست‌تخریب‌پذیری، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. آن‌ها برای کاربردهای متنوعی مانند کامپوزیت‌ها [۱۵-۱۱]، رزین‌های تبادل یونی [۲۰-۱۶]، ابرجاذب‌ها و ابرجاذب‌های کامپوزیتی [۲۷-۲۱] استفاده می‌شوند. در اکثر این کاربردها، برای به‌دست آوردن هیدروژل‌های هیبریدی نیمه‌سنتزی، مونومرهای وینیلی و آکریلی روی این زیست‌توده پیوند داده می‌شوند. واکنش پلیمرشدن مونومرهای آکریلی در مجاورت لیگنوسلولوزهای لیفی دو محدودیت اصلی دارند. اول، هوموپلیمرشدن مونومرهای افزوده شده در شکل رقابتی با فرایند پیوندزنی روی پلی‌ساکاریدها انجام می‌شود که می‌تواند باعث کاهش کارایی پیوندزنی و افزایش تولید هوموپلیمرها (محصول جانبی) شود. دوم، وجود لیگنین در محیط پلیمرشدن می‌تواند رادیکال‌های آزاد را از راه جذب آن‌ها کاهش دهد یا شانس واکنش‌های اختتام را افزایش دهد که هر دو باعث کاهش سرعت و کارایی واکنش پلیمرشدن پیوندی می‌شود [۲۸،۲۹]. بنابراین، پیش از استفاده از زیست‌توده، آن‌ها باید در معرض فرایندهای مختلف آماده‌سازی و به‌ویژه واکنش لیگنین‌زدایی قرار گیرند که فرایند گران و زمان‌بری است.

باگاس زیست‌توده گیاهی است که با وجود سرعت تولید زیاد توجه کمتری به آن شده است. باگاس تفاله‌ای است که پس از استخراج شکر از نیشکر حاصل می‌شود. این محصول، باقی‌مانده لیفی به‌جا مانده، پس از عصاره‌گیری از نیشکر است که به شکل قطعه‌های ریزتراشه چوب‌مانند و به رنگ زرد کاهی است[۳۲-۳۰].

به‌طور کلی از هر تن نیشکر kg ۲۸۰ باگاس تولید می‌شود. سالانه حدود ۵۴ میلیون تن باگاس خشک در سراسر جهان تولید می‌شود. باگاس دارای لیف زیاد و نیتروژن و قابلیت هضم کم است که مقدار عناصر تشکیل‌دهنده آن با توجه به گونه‌های مختلف نیشکر، نحوه برداشت آن و بالاخره مقدار بازیابی و بازده عصاره‌گیری در آسیاب‌ها به مقدار کمی متفاوت است.

این ماده می‌تواند به‌عنوان سوخت استفاده شود یا با فعل و انفعالاتی به خمیر کاغذ، خوراک دام، اتانول و فورفورال و چند فراورده دیگر تبدیل شود [۳۳،۳۴]. باگاس نیشکر حدود ٪۵۰-۴۰ سلولوز و ٪۳۵-۲۵ همی‌سلولوز دارد و بقیه آن را لیگنین و مقدار کمی مواد معدنی، موم و سایر اجز تشکیل می‌دهد [۳۵،۳۶]. پژوهشگران با استفاده از ضایعات نیشکر موفق به ساخت فیلم نانوکامپوزیتی شدند که با توجه به ویژگی‌های منحصر به‌فرد فیزیکی و مکانیکی کاربردهای زیادی در صنایع مختلف از جمله بسته‌بندی، چسب‌سازی، پزشکی و صنایع الکترونیک دارند [۱۵-۱۲].

در این پژوهش، هیدروژل‌های جاذب از راه اصلاح خواص لیگنوسلولوز حاصل از زیست‌توده باگاس با روش جدیدی، بدون نیاز به مراحل آماده‌سازی، مانند فرایند لیگنین‌زدایی تهیه می‌شوند. در این روش، برخلاف روش‌های پیشین، واکنش پلیمرشدن به روش امولسیونی وارون در نبود زیست‌توده برای به‌دست آوردن میکروژل‌ها انجام می‌شود. شبکه‌ای‌شدن میکروژل‌ها با استفاده از شبکه‌سازهای جدید دی‌گلیسیدیل اتری به‌جای شبکه‌سازهای آکریلی چندعاملی متداول انجام شده و پس از سنتز، خواص تورم، گرمایی، مکانیکی و شکل‌شناسی هیدروژل‌های هیبریدی حاصل بررسی شد.

تجربی

مواد

از مونومرهای آکریلیک اسید (AA)، آکریل آمید (AM) و ۲-آکریل آمید-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) خریداری شده از شرکت Merck استفاده شد. ۲،۲-آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) خریداری شده از Fluka پس از تبلور مجدد در اتانول به‌عنوان آغازگر استفاده شد. باگاس از شرکت کشت و صنعت امام خمینی (خوزستان) تهیه و در این مطالعه به‌عنوان زیست‌توده در تهیه میکروژل به‌کار برده شد. پلی‌اتیلن گلیکول دی‌گلیسیدیل اتر (PEGDGE) به‌عنوان عامل شبکه‌ساز از شرکت Sigma-Aldrich و نیز مخلوط سوربیتان مونواولئات (Span 80) و پلی‌اتیلن گلیکول-سوربیتان (Tween 80) به‌عنوان امولسیون‌ساز از شرکت Merck تهیه شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه لاتکس میکروژلی به روش پلیمرشدن امولسیونی وارون

تهیه لاتکس در راکتور شیشه‌ای چهاردهانه ۲۵۰ mL مجهز به همزن مکانیکی، چگالنده، ورودی گاز نیتروژن و قیف چکاننده برای ورود فاز آبی به سامانه انجام شد. فاز ثابت که متشکل از پارافین مایع همراه با دو امولسیون‌ساز Span 80 و Tween 80 (با نسبت ۲۵:۷۵) است، به راکتور شیشه‌ای انتقال یافت. برای حذف اکسیژن، به‌مدت ۳۰ min گاز نیتروژن به آرامی به درون راکتور همراه با همزدن محتوای واکنش با همزن مغناطیسی دمیده شد. سپس، با روشن‌کردن همزن مکانیکی با سرعت ۳۵۰ rpm، فاز آبی که شامل مونومرها، آب مقطر و PEGDGE بوده و عمل اکسیژن‌زدایی روی آن انجام شده است، طی ۴۵ min قطره‌قطره با قیف چکاننده به سامانه اضافه شد. سپس، سامانه تا دمای ۷۵°C گرما داده شد. پس از رسیدن به این دما، آغازگر AIBN برای انجام واکنش پلیمرشدن به سامانه اضافه شد. برای کامل‌شدن واکنش، سامانه به‌مدت ۹۰ min در این حالت ثابت نگه داشته شد. پس از اتمام واکنش، لاتکس مدنظر حاصل در مراحل بعدی واکنش استفاده شد. جدول ۱ مقادیر مولی مونومرها را در هر سنتز نشان می‌دهد.

تبدیل زیست‌توده باگاس به هیدروژل

ابتدا زیست‌توده باگاس با آب و اتانول شست‌وشو داده شد، به‌طوری که باگاس عاری از هر گونه ناخالصی و کاملاً تمیز باشد. سپس، این زیست‌توده در دمای محیط قرار داده شد تا خشک شود. در مرحله بعد، برای خشک‌شدن نهایی و رسیدن به وزن ثابت داخل گرم‌خانه با دمای ۵۰°C قرار داده شد. سپس، باگاس خشک شده با آسیاب سایشی به پودر تبدیل و برای دستیابی به پودر یکنواخت، از غربال با مش ۱۰۰ عبور داده شد. پودر حاصل به لاتکس میکروژل اضافه شد. پس از به‌دست آمدن خمیر یکنواخت به‌مدت ۱ h درون گرم‌خانه با دمای ۸۰°C قرار داده شد تا واکنش شیمیایی مدنظر بین پلیمر طبیعی و پلیمر سنتزی انجام شود. پس از انجام واکنش، محصول به‌دست آمده برای حذف ناخالصی‌هایی مانند مونومرهای واکنش نداده، روغن، آب و امولسیون‌کننده چند مرتبه با استون شست‌وشو داده شد. در نهایت، باگاس اصلاح شده برای خشک‌شدن نهایی به‌مدت ۳ h داخل گرم‌خانه با دمای ۵۰°C قرار داده شد.

اندازه‌گیری مقدار تورم هیدروژل‌های سنتز شده

روش مرکزگریزی برای اندازه‌گیری مقدار تورم نمونه‌های هیدروژل به‌کار برده شد. بدین‌ترتیب که ۰/۲۵ g از هیدروژل به ۴۰ mL آب مقطر اضافه و به‌مدت ۳۰ min درون دستگاه مرکزگریز با سرعت ۷۰۰۰ rpm قرار داده شد. آنگاه حلال از ژل متورم جدا شده و مقدار تورم تعادلی براساس معادله (۱) محاسبه شد:

$$\text{مقدار تورم} = \frac{w_s - w_d}{w_d} \qquad (۱)$$

w_s و w_d به ترتیب وزن ژل متورم و وزن ژل خشک است [۳۷،۳۸].

جدول ۱- مقادیر مولی مونومرهای آکریلی به‌کار رفته در سنتز لاتکس به روش پلیمرشدن امولسیونی وارون.

نمونه	درصد مولی مونومرها	مقدار AA (mol)	مقدار AM (mol)	مقدار AMPS (mol)
۱	NaAA-AA (۹۰-۱۰)	۰/۱۳۸	–	–
۲	NaAA-AA-AMPS (۷۹/۲-۸/۸-۱۲)	۰/۱۲۱	–	۰/۰۱۷
۳	NaAA-AA-AM (۵۴-۶-۴۰)	۰/۰۸۳	۰/۰۵۵	–
۴	NaAA-AA-AM-AMPS (۵۴-۶-۳۲-۸)	۰/۰۸۳	۰/۰۴۵	۰/۰۱۱

طیف‌سنجی FTIR

طیف‌نورسنج مدل EQUINOX55 ساخت آلمان برای تهیه طیف FTIR قرص‌های حاوی نمونه با ماتریس KBr به کار گرفته شد.

آزمون گرمایی دینامیکی-مکانیکی

آزمون گرمایی دینامیکی-مکانیکی (DMTA) با دستگاه مدل Polymer Laboratories روی نمونه‌های پودری در محدوده دمای ۵۰°C- تا ۳۵۰°C با سرعت گرمادهی ۵ min/C و بسامد ۱ Hz انجام شد.

آزمون گرماوزن‌سنجی

تجزیه گرماوزن‌سنجی (TGA) با دستگاه TGA-PL (PL 1500) ساخت انگلستان در جو گاز نیتروژن با سرعت ۱۰ mL و با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min روی نمونه‌های پودری تهیه شده انجام شد.

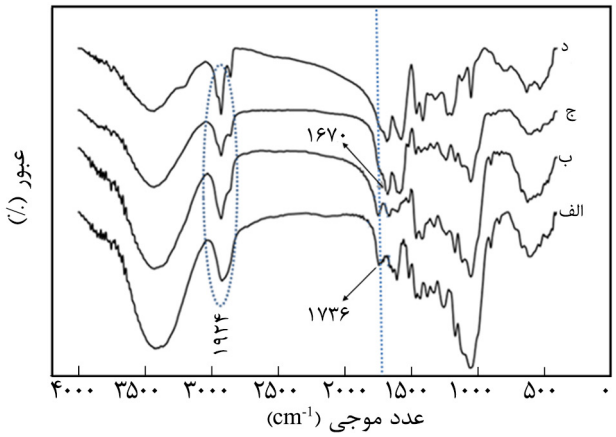
بررسی شکل‌شناسی و انجام شناسایی عنصری

میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) مدل S360 ساخت شرکت Cambridge مجهز به آشکارساز EDX مدل INCA ساخت شرکت Ofordinst انگلستان برای بررسی شکل‌شناسی نمونه‌ها و نیز تأیید وجود عناصر Na و S و نحوه پراکندگی این عناصر در هیدروژل‌های سنتز شده به‌کار گرفته شد. نمونه‌ها پیش از انجام آزمون با لایه نازکی از آلیاژ طلا-پالادیم پوشیده شدند تا رسانا شوند. نمونه‌های استفاده شده در آزمون‌های FTIR، TGA و SEM-EDX همگی به‌مدت h ۴۸ داخل آب مقطر قرار داده شد تا جزء سل آن‌ها به‌طور کامل خارج شود.

نتایج و بحث

شناسایی FTIR

در شکل ۱ طیف FTIR مربوط به نمونه‌های باگاس خالص، پلیمر برپایه پلی(NaAA-AA-AM-AMPS)، ترکیب فیزیکی یکنواخت از پودر باگاس و پودر پلیمر پلی(NaAA-AA-AM-AMPS) (با نسبت ۶۰:۴۰) و نیز هیدروژل‌های سنتز شده از اصلاح باگاس با لاتکس پلیمری برپایه پلی(NaAA-AA-AM-AMPS) نشان داده شده است. در طیف مربوط به پلیمر پلی(NaAA-AA-AM-AMPS)، پیک موجود در ناحیه $1569/84\ cm^{-1}$ نشان‌دهنده کشش نامتقارن گروه CO یون کربوکسیلات است. همچنین، پیک با شدت متوسط $1455/64\ cm^{-1}$ مربوط به کشش متقارن (CO) است. پیک‌های جذبی



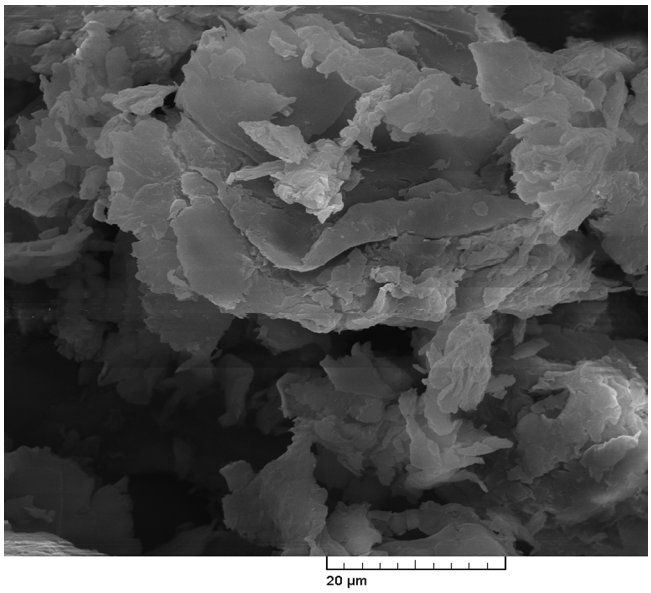
شکل ۱- طیف FTIR مربوط به نمونه‌های: (الف) پودر باگاس اصلاح نشده، (ب) مخلوط فیزیکی یکنواخت شده از پودر باگاس و پودر پلیمر پلی(AA-NaAA-AM-AMPS) به ترتیب با مقدار وزنی ٪۶۰ و ٪۴۰، (ج) باگاس اصلاح شده با لاتکس پلیمری پلی(AA-NaAA-AM-AMPS) و (د) پلیمر خالص پلی(AA-NaAA-AM-AMPS).

مربوط به AMPS نیز در طول موج $1045/60\ cm^{-1}$ ظاهر شده است که نشان‌دهنده گروه‌های SO است. با توجه به طیف مربوط به باگاس خالص می‌توان گفت، این زیست‌توده مخلوطی از بسیاری از مواد مانند لیگنین و همی‌سلولوز است که دارای گروه‌های عاملی بسیار متفاوتی هستند. تعدادی از پیک‌های شاخص این طیف عبارت از پیک در ناحیه $3413/79\ cm^{-1}$ که مربوط به بسامد کششی گروه OH و نیز پیوندهای هیدروژنی درون‌مولکولی و بین‌مولکولی است. پیک $2918/95\ cm^{-1}$ نشان‌دهنده ارتعاش کششی C-H و پیک $1054/23\ cm^{-1}$ نشان‌دهنده کشش پیوندهای CH_2–O–CH_2 است. با دقت در پیک مربوط به نمونه باگاس خالص پیش از واکنش و پس از تبدیل‌شدن به هیدروژل می‌توان دریافت که پیک موجود در ناحیه $1736/76\ cm^{-1}$ پس از واکنش حذف شده است. این در حالی است که همین پیک در مخلوط فیزیکی پلیمر پلی(NaAA-AA-AM-AMPS) با پودر باگاس موجود است. این تغییرات نشان‌دهنده وقوع واکنش شیمیایی بین لاتکس آکریلی و زیست‌توده است. افزون بر این، پیک $1678/63\ cm^{-1}$ مربوط به گروه کربوکسیل آمید، که در طیف پلی(NaAA-AA-AM-AMPS) ظاهر شده است، پس از انجام واکنش اصلاح با زیست‌توده باگاس حذف شده است که نشان می‌دهد، واکنش شیمیایی بین گروه‌های کربوکسامید پلیمر سنتزی و گروه‌های عاملی روی زیست‌توده اتفاق افتاده است.

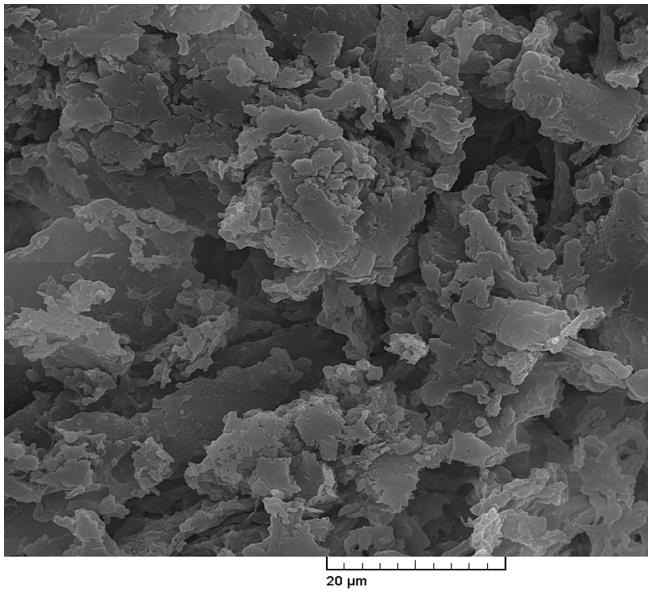
شکل‌شناسی

شکل ۲ تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های زیست‌توده باگاس پیش و پس

از اصلاح با لاتکس پلیمری برپایه پلی(NaAA-AA-AM-AMPS) را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ذرات زیست‌توده باگاس در حالت اصلاح‌نشده دارای شکل‌شناسی لایه‌لایه هستند و در ساختار آن‌ها حفره‌ها و فضاهای خالی بسیاری وجود دارد. وجود این شکل‌شناسی باعث ایجاد سطح تماس گسترده بین باگاس و لاتکس پلیمری هنگام انجام واکنش اصلاح‌شده که به انتشار بهتر لاتکس



(الف)



(ب)

شکل ۲- تصاویر SEM نمونه‌های زیست‌توده باگاس: (الف) پیش از اصلاح و (ب) پس از اصلاح با لاتکس پلیمری پلی(NaAA-AA-AM-AMPS).

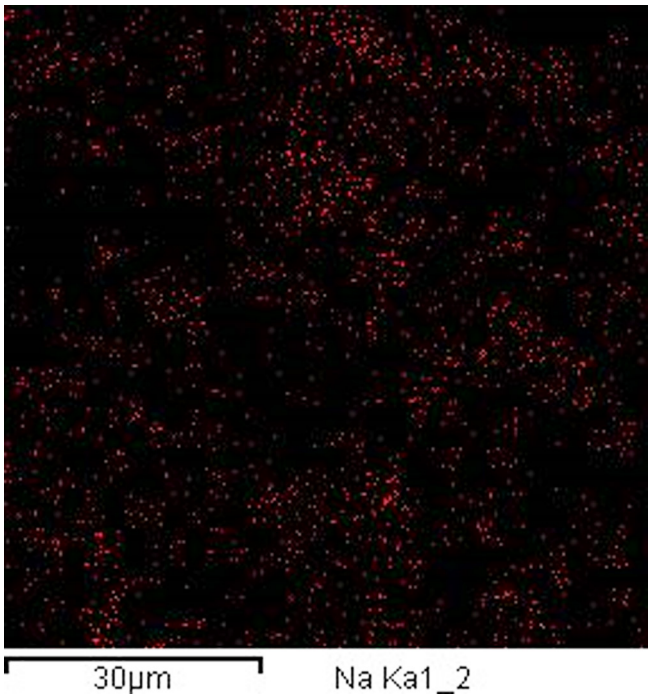
داخل زیست‌توده باگاس منجر می‌شود. در این حالت می‌توان گفت، واکنش اصلاح باگاس به هیدروژل هم در سطح و هم در توده باگاس انجام می‌شود.

در شکل ۳ نقشه عنصری به‌دست آمده از آزمون SEM-EDX مربوط به عناصر سدیم (Na)، گوگرد (S) و نیتروژن (N) از سطح هیدروژل‌های هیبریدی باگاس نشان داده شده است. این تصویر ضمن تأیید وجود عناصر گوگرد و سدیم که جزء عناصر ویژه موجود در پلیمر سنتزی پلی(NaAA-AA-AM-AMPS) هستند و در زیست‌توده اصلاح‌نشده وجود ندارند، به پراکندگی یکنواخت این عناصر و در نتیجه بر واکنش یکنواخت پلیمر سنتزی با تمام بخش‌های سطح زیست توده تأکید می‌کند.

جدول ۲ توزیع اتم‌های مختلف در ساختار دو نمونه پلیمر پلی(NaAA-AA-AM-AMPS) و باگاس اصلاح‌شده با لاتکس پلیمری برپایه پلی(NaAA-AA-AM-AMPS) را نشان می‌دهد. با جاگذاری داده‌های این جدول در معادله (۲) می‌توان درصد جزء طبیعی و درصد جزء سنتزی در هیدروژل‌های هیبریدی پایه باگاس را به‌دست آورد:

$$\text{درصد وزنی جزء سنتزی} = \frac{W_2}{W_1} \times 100 \qquad (۲)$$

در این معادله، W_2 درصد اتمی عناصر سدیم یا گوگرد در



شکل ۳- نقشه عنصری مربوط به عناصر سدیم، نیتروژن و گوگرد از سطح هیدروژل‌های هیبریدی باگاس.

جدول ۲- درصد پراکندگی اتم‌های مختلف در ساختار دو نمونه.

عناصر	پلی (AA-NaAA-AM)	باگاس اصلاح‌شده
C	۳۹/۶۷	۴۰/۰۷
N	۲۸/۹۹	۲۳/۶۵
O	۲۷/۷۲	۳۴/۷۵
Na	۳/۰۶	۱/۲۵
S	۰/۵۷	۰/۲۷

هیدروژل‌های پایه باگاس است و W_1 درصد اتمی عناصر یاد شده در پودر پلیمر پلی(NaAA-AA-AM-AMPS) است با توجه به داده‌های عنصر سدیم:

درصد وزنی جزء سنتزی = (۱/۲۵ / ۳/۰۶) ×۱۰۰ = ۴۰٪

پس از انجام محاسبات مشخص شد، مقدار جزء طبیعی در هیدروژل حدود ٪۶۰ و مقدار جزء سنتزی در این محصول حدود ٪۴۰ است.

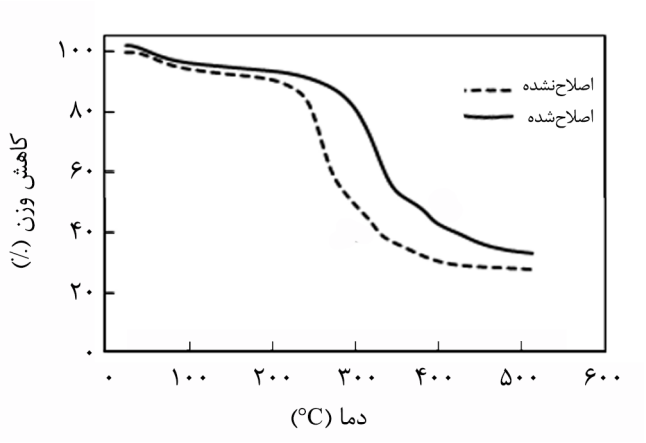
آزمون TGA

شکل ۴ نمودارهای مربوط به شناسایی گرماوزن‌سنجی برای نمونه زیست‌توده باگاس اصلاح‌نشده و نمونه هیدروژل هیبریدی تهیه شده از اصلاح سطحی باگاس با لاتکس پلیمری برپایه پلی(NaAA-AA-AM-AMPS) را نشان می‌دهد. برای زیست‌توده اصلاح نشده دو مرحله تخریب اصلی مشاهده می‌شود. مرحله اول بین ۲۵°C تا ۱۰۰°C که مربوط به خروج آب باقی‌مانده در نمونه است و مرحله دوم بین ۲۱۰°C تا حدود ۴۲۰°C است که در آن بیشترین مقدار نمونه یعنی ٪۶۴/۷۷ وزنی از آن تخریب می‌شود. از این رو، مرحله مزبور احتمالاً مربوط به تخریب زنجیرهای اصلی پلی‌ساکارید است. الگوی تخریب باگاس اصلاح‌شده کاملاً متفاوت از باگاس خالص است.

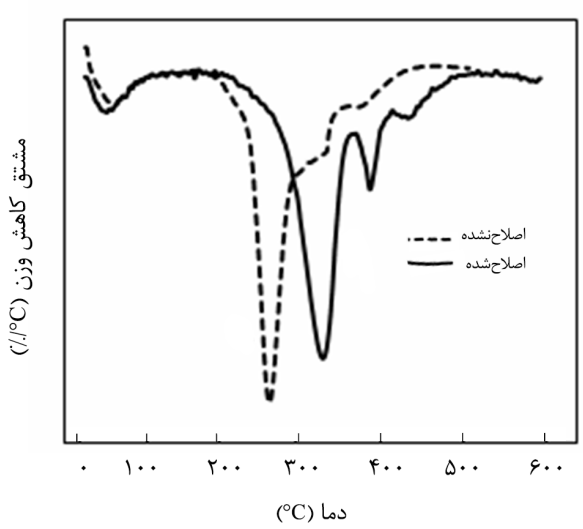
بازده خاکستر در نمونه زیست‌توده خالص ٪۲۷/۷۵ و در نمونه زیست‌توده اصلاح‌شده ٪۳۲/۶۳ است. بازده خاکستر کم باگاس خالص در مقایسه با باگاس اصلاح‌شده می‌تواند به پایداری گرمایی کمتر پلی‌ساکاریدها در مقایسه با پلیمرهای آکریلی نسبت داده شود. هیدروژل باگاس اصلاح‌شده دارای ٪۴۰ وزنی پلیمر آکریلی است که باعث افزایش بازده خاکستر در مقایسه با باگاس خالص می‌شود [۴۲-۳۹].

آزمون گرمایی دینامیکی-مکانیکی

برای بررسی خواص مکانیکی هیدروژل‌های هیبریدی تولید شده برپایه زیست‌توده باگاس در حالت پودری و خشک شده و نیز مشاهده تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای پلیمرهای طبیعی و سنتزی پس از واکنش



(الف)

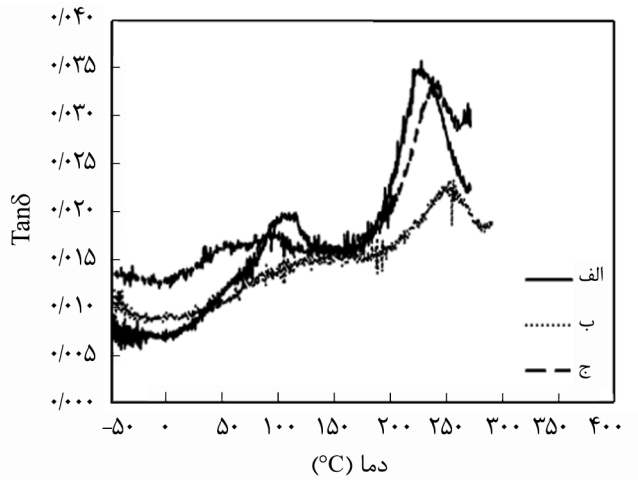


(ب)

شکل ۴- دمانگاشت‌های: (الف) TGA و (ب) DTG نمونه‌های پودر باگاس اصلاح‌نشده و پودر باگاس اصلاح‌شده با لاتکس پلی(AA-NaAA-AM-AMPS).

با یکدیگر از آزمون دینامیکی-مکانیکی گرمایی (DMTA) استفاده شد.

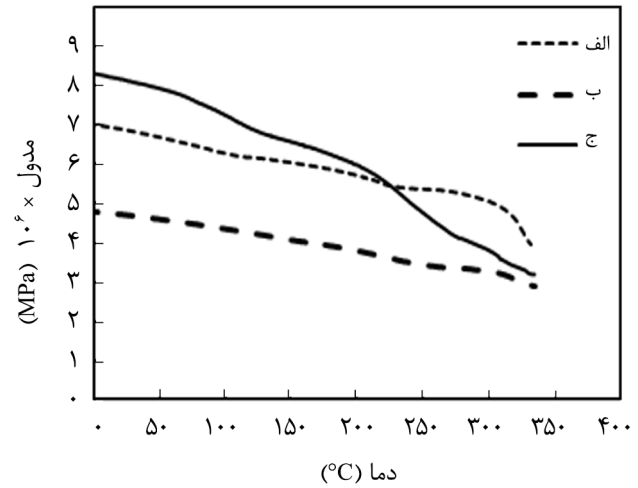
در شکل ۵ نمودار tanδ برحسب دما حاصل از آزمون DMTA برای سه نمونه پودری زیست‌توده باگاس خالص، پلی(NaAA-AA-AM-AMPS) و هیدروژل‌های هیبریدی برپایه باگاس اصلاح شده با لاتکس پلیمری پلی(NaAA-AA-AM-AMPS) نشان داده شده است. پودر باگاس خالص دو دمای انتقال شیشه‌ای در دماهای ۱۰۰ و ۲۲۰°C نشان داده و پیک مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای پلی(NaAA-AA-AM-AMPS) در ۲۵۰°C ظاهر شده است. اما، در نمودار مربوط به هیدروژل‌های حاصل از اصلاح سطح باگاس با لاتکس پلیمری پلی(NaAA-AA-AM-AMPS) دمای انتقال شیشه‌ای در ۲۳۰°C



شکل ۵- نمودار Tanδ برحسب دما مربوط به نمونه‌های: (الف) باگاس اصلاح‌نشده، (ب) پودر پلیمر خالص پلی(AA-NaAA-AM-AMPS) و (ج) پودر باگاس اصلاح‌شده با پلی(AA-NaAA-AM- AMPS).

ظاهر شده است که با دماهای انتقال شیشه‌ای زیست‌توده باگاس خالص و پلیمر پلی(NaAA-AA-AM-AMPS) متفاوت است.

شکل ۶ تغییرات مدول ذخیره برحسب دما را برای نمونه‌های باگاس اصلاح‌نشده، لاتکس پلیمری پلی(AA-NaAA-AM-AMPS) و باگاس اصلاح‌شده با این لاتکس نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه هیدروژل هیبریدی سنتز شده، مدول ذخیره بیشتری را نسبت به لاتکس پلیمری خالص و باگاس خالص نشان می‌دهد که این افزایش می‌تواند در نتیجه برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی دو بخش طبیعی و سنتزی باشد. در واقع در هیدروژل هیبریدی، زنجیرهای



شکل ۶- نمودار تغییرت مدول برحسب دما برای نمونه‌های: (الف) باگاس خالص، (ب) پلی(AA-NaAA-AM-AMPS) و (ج) باگاس اصلاح‌شده با لاتکس پلیمری پلی(AA-NaAA-AM-AMPS).

جدول ۳- اثر لاتکس‌های پلیمری مختلف بر بهبود خواص تورمی هیدروژل بر پایه باگاس.

نوع لاتکس استفاده شده	مقدار تورم در آب مقطر (g/g)
پلی(NaAA-AA)	۱۴/۹
پلی(NaAA -AA-AMPS)	۱۸/۷
پلی(NaAA -AA-AM)	۳۸/۱
باگاس خالص	۳/۶

پلیمری دو بخش طبیعی و سنتزی با هم نیرو را تحمل می‌کنند. به اشتراک‌گذاشتن نیرو بین دو شبکه پلیمری می‌تواند به دلیل گره‌خوردگی‌های زنجیرهای پلیمری یا اتصالات کوالانسی تشکیل شده بین گروه آمیدی زنجیر آکریل آمید و گروه‌های عاملی روی زنجیر پلیمر طبیعی باشد.

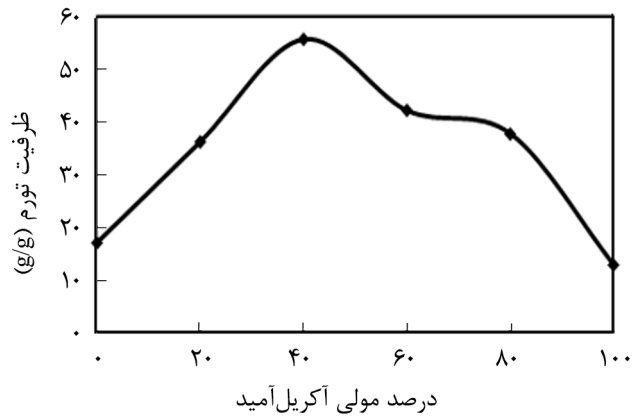
اثر نوع لاتکس بر ظرفیت تورم باگاس اصلاح‌شده

جدول ۳ قابلیت تورم زیست‌توده باگاس اصلاح‌شده با لاتکس‌های مختلف را نشان می‌دهد. قابلیت تورم زیست‌توده باگاس خالص حدود ۳/۶ g/g است، که این ظرفیت تورم به‌طور قابل ملاحظه‌ای پس از اصلاح با لاتکس آکریلی افزایش یافت. قابلیت تورم باگاس پس از اصلاح با پلی(AA-NaAA) و پلی(AA-NaAA-AMPS) به ترتیب به ۱۴/۹ و ۱۸/۷ g/g افزایش یافت. بیشینه مقدار تورم (۳۸/۱ g/g) با زیست‌توده باگاس اصلاح‌شده با لاتکس پلی(NaAA-AA-AM) حاصل شد. این نتایج نشان می‌دهد، اصلاح سطح باگاس با لاتکس پلی(NaAA-AA-AM) بیشتر از سایر لاتکس‌ها باعث افزایش مقدار تورم می‌شود.

قابلیت تورم باگاس اصلاح‌شده با لاتکس حاوی آکریل آمید بیشتر از باگاس اصلاح‌شده با لاتکس فاقد مونومر آکریل آمید است. این موضوع نشانگر نقش مؤثر وجود مونومر آکریل آمید در ساختار پلیمر اصلاح‌کننده بر افزایش خواص تورم زیست‌توده باگاس است. به عبارت دیگر، لاتکسی که در ساختار آن مونومر آکریل آمید وجود دارد، تمایل بیشتری به واکنش شیمیایی با زیست‌توده باگاس نشان می‌دهد. در ادامه اثر مقدار آکریل آمید در ترکیب ساختار لاتکس پلیمری روی قابلیت تورم باگاس اصلاح‌شده بررسی شد.

اثر مقدار آکریل آمید بر خواص تورمی زیست‌توده باگاس اصلاح‌شده با پلی(AA-NaAA-AM)

با فرض ثابت‌ماندن ترکیب درصد مونومرها در کوپلیمر حاصل در

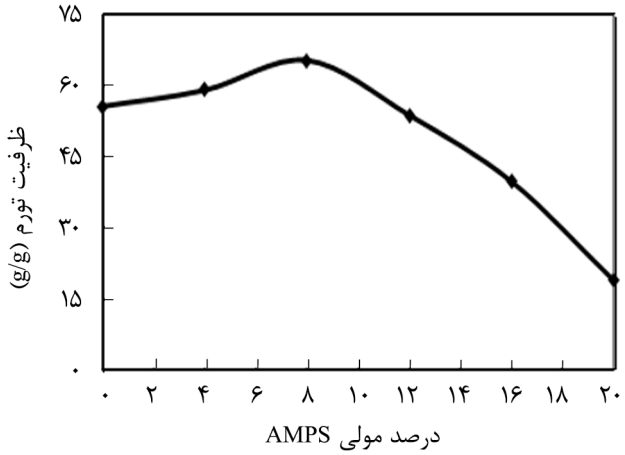


شکل ۷- اثر ترکیب درصد مونومر AM موجود در لاتکس پلیمری بر خواص تورمی هیدروژل سنتزی.

مقایسه با ترکیب درصد مونومرها در خوراک اولیه واکنش پلیمرشدن، اثر مقدار مونومرها روی خواص تورمی هیدروژل حاصل بررسی شد. در شکل ۷ اثر مقدار آکریل آمید روی قابلیت تورم باگاس اصلاح شده با لاتکس پلی(AA-NaAA-AM) نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، تورم هیدروژل‌های هیبریدی با افزایش درصد مولی مونومر آکریل آمید در لاتکس پلیمری تولید شده، ابتدا به‌شدت افزایش پیدا می‌کند. این افزایش سریع خواص تورمی در ابتدای نمودار، تا ٪۶۰ مولی آکریل آمید مشاهده می‌شود. احتمال انجام واکنش شیمیایی بین زیست‌توده و لاتکس پلیمری با افزایش مقدار مونومر آکریل آمید بیشتر می‌شود که تثبیت مقدار بیشتری پلیمر روی زیست‌توده را به دنبال دارد. خواص تورمی با افزایش بیشتر مقدار آکریل آمید با کاهش مواجه می‌شود. مقدار تورم با افزایش درصد آکریل آمید در لاتکس، به علت کاهش تعداد گروه‌های قابل تفکیک کربوکسیلاتی در هیدروژل‌های هیبریدی کاهش می‌یابد.

اثر مقدار AMPS بر قابلیت تورم باگاس اصلاح‌شده با لاتکس پلی(NaAA-AA-AM-AMPS)

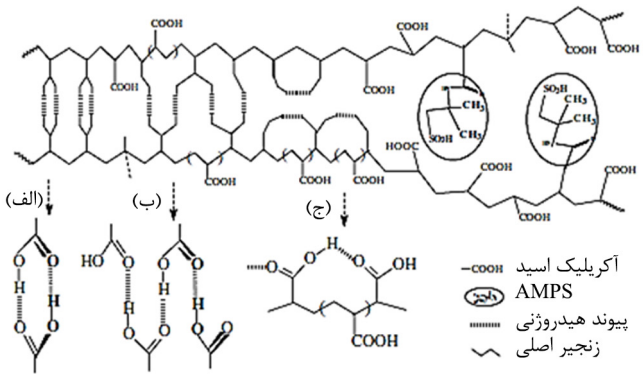
مونومر AMPS اسید قوی است که می‌تواند به‌آسانی در محیط آب‌دوست حتی بدون خنثی‌سازی (برخلاف آکریلیک اسید) تفکیک شود و باعث تولید یون‌های متحرک در محیط آبی شود. یون‌های متحرک در خواص تورمی هیدروژل نقش مؤثری دارند. نتایج بخش پیشین نشان می‌دهد، لاتکس پلی(NaAA-AA-AM) برای تبدیل زیست‌توده باگاس به هیدروژل لاتکس مناسب است. بنابراین در این بخش، ابتدا لاتکس‌های پلیمری دیگری، حاوی مقادیر مختلف از AMPS در ساختار سنتز شد. در مرحله بعد، این لاتکس‌ها برای اصلاح باگاس و بررسی اثر مقدار AMPS بر قابلیت تورم باگاس



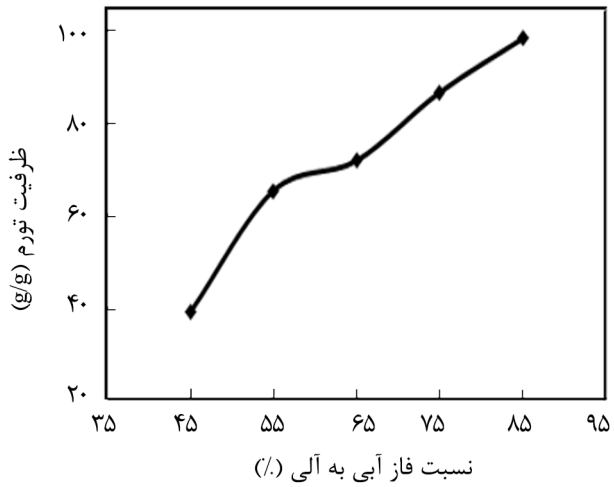
شکل ۸- اثر ترکیب درصد مونومر AMPS موجود در لاتکس پلیمری بر خواص تورمی هیدروژل سنتزی.

اصلاح‌شده استفاده شد. شکل ۸ اثر مقدار مونومر AMPS در لاتکس پلیمری روی خواص تورمی زیست‌توده باگاس اصلاح‌شده را نشان می‌دهد. قابلیت تورم باگاس اصلاح‌شده با لاتکس پلیمری فاقد AMPS برابر g/g ۳۸/۱ است. اما همان‌طور که در شکل ۸ مشخص است، خواص تورمی زیست‌توده اصلاح‌شده با افزایش مقدار AMPS در پلیمر سنتزی اولیه تا ٪۸ مولی افزایش می‌یابد.

علت این پدیده آن است که با افزایش درصد مولی AMPS در لاتکس، تعداد گروه‌های سولفونات قابل تفکیک زیاد می‌شود. با ایجاد یون‌های متحرک (SO_3) بیشتر در محیط داخل ژل، اختلاف فشار اسمزی بین فازهای ژل و محصول افزایش می‌یابد که در اثر این پدیده نیروی محرک مضاعفی برای ورود حلال به فاز ژلی ایجاد می‌شود [۴۵-۴۳]. بنابراین، با افزایش مقدار AMPS در ساختار



شکل۹- تشکیل پیوند هیدروژنی بین‌مولکولی و درون‌مولکولی بین گروه‌های COOH در آکریلیک اسید: (الف) تشکیل دیمر حلقوی، (ب) برهم‌کنش به روش Face-on و (ج) برهم کنش به روش عرضی و نقش AMPS در مختل‌کردن این برهم‌کنش‌ها در درصدهای زیاد [۴۶].

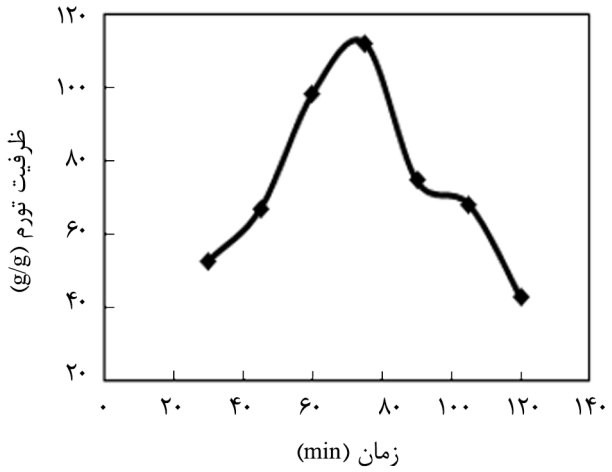


شکل ۱۰- اثر نسبت فاز آبی به فاز آلی در امولسیون وارون اولیه بر خواص تورمی هیدروژل نیمه‌سنتزی.

لاتکس تا ٪۸ مولی، قابلیت تورم هیدروژل‌های حاصل از باگاس اصلاح شده با پلی(NaAA-AA-AM-AMPS) افزایش می‌یابد. اما با افزایش بیشتر درصد AMPS در پلی(NaAA-AA-AM-AMPS)، قابلیت تورم این هیدروژل‌ها، کاهش می‌یابد. کاهش مشاهده شده در مقدار تورم در درصدهای زیاد AMPS می‌تواند به این علت باشد که در مقادیر زیاد AMPS، این مونومر همانند گروه‌های حجیم عمل کرده و مانع از تشکیل پیوندهای هیدروژنی در ساختار کوپلیمر می‌شود (شکل ۹). همچنین در درصد زیاد AMPS احتمال گره‌خوردگی زنجیر در ساختار کوپلیمر و تشکیل خوشه‌های یونی بیشتر وجود دارد که هر دو این عوامل باعث کاهش مقدار جذب آب و تورم به‌وسیله هیدروژل می‌شود [۴۶]. از طرف دیگر در حالت کلی افزایش AMPS در درصدهای زیاد، باعث کاهش پایداری سامانه پلیمرشدن امولسیون وارون و درصد تبدیل مونومر می‌شود و افزایش تشکیل ژل کلوخه‌ای (محصول جانبی) در کف راکتور را به دنبال دارد.

اثر نسبت فاز آبی به فاز آلی در تهیه امولسیون وارون اولیه بر خواص تورمی زیست‌توده باگاس اصلاح‌شده با لاتکس پلیمری

شکل ۱۰ اثر نسبت فاز آبی به فاز آلی در تهیه لاتکس پلی(NaAA-AA-AM-AMPS) را بر خواص تورمی هیدروژل هیبریدی باگاس نشان می‌دهد. قابلیت تورم هیدروژل هیبریدی در نسبت فاز آبی به آلی ۰/۴۵ برابر ۳۹/۱ g/g است. قابلیت تورم باگاس اصلاح شده به‌طور پیوسته با افزایش فاز آبی در پلیمرشدن امولسیونی وارون افزایش می‌یابد. خواص تورمی هیدروژل در نسبت فاز آبی به فاز آلی ۰/۸۵ به بیشترین مقدار می‌رسد و برابر ۹۸/۴ g/g است. افزایش

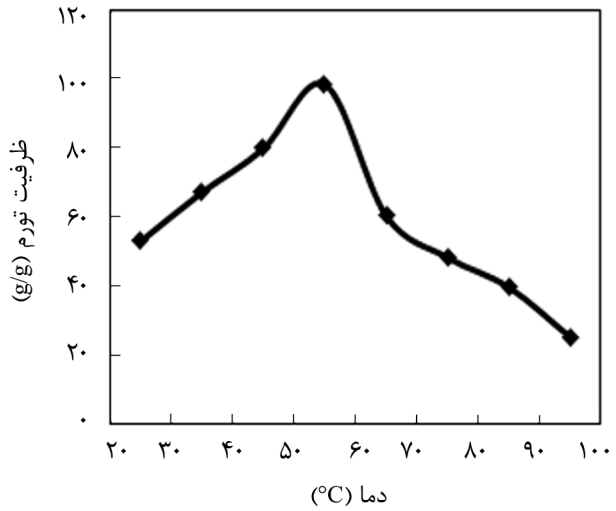


شکل ۱۱- اثر زمان واکنش اصلاح سطح زیست‌توده بر مقدار پیشرفت واکنش و تورم هیدروژل.

فاز آبی در پلیمرشدن امولسیونی وارون، باعث افزایش مقدار درصد جامد (مقدار مونومر اولیه) می‌شود. بنابراین، احتمال انجام واکنش بین باگاس و لاتکس آکریلی با افزایش مقدار درصد جامد افزایش می‌یابد و در نتیجه باعث بهبود خواص تورمی می‌شود.

اثر زمان واکنش اصلاح سطح زیست‌توده باگاس با لاتکس پلیمری

در شکل ۱۱ اثر زمان واکنش اصلاح سطح زیست‌توده به‌کمک لاتکس پلیمری پلی(NaAA-AA-AM-AMPS) با نسبت‌های مولی ۸-۳۲-۶-۵۴ روی مقدار پیشرفت واکنش و تورم هیدروژل هیبریدی باگاس نشان داده شده است. با افزایش زمان واکنش تا



شکل ۱۲- اثر دمای واکنش اصلاح سطح زیست‌توده بر مقدار پیشرفت واکنش و تورم هیدروژل.

۷۵ min مقدار تورم هیدروژل‌های هیبریدی روند صعودی دارد و بیشترین مقدار پیوند بین دو بخش به‌وجود آمده است. بیشینه مقدار تورم در زمان واکنش ۷۵ min برابر با ۱۱۲ g/g است و تورم هیدروژل‌ها با افزایش بیشتر زمان واکنش کاهش می‌یابد.

اثر دمای واکنش اصلاح سطح زیست‌توده باگاس با لاتکس پلیمری

در شکل ۱۲ اثر دمای واکنش اصلاح سطح زیست‌توده به‌وسیله لاتکس پلیمری پلی(NaAA-AA-AM-AMPS) با نسبت‌های مولی ۸–۳۲–۶–۵۴ روی مقدار پیشرفت واکنش و تورم هیدروژل هیبریدی باگاس نشان داده شده است. با افزایش دمای واکنش تا ۵۵°C مقدار تورم هیدروژل‌های هیبریدی روند صعودی دارد و مقدار تورم در دمای واکنش ۵۵°C برابر با ۹۸/۴ g/g است. تورم هیدروژل‌ها با افزایش بیشتر دمای واکنش کاهش می‌یابد، به‌طوری که بیشترین مقدار تورم هیدروژل‌ها در دمای واکنش ۵۵°C و زمان ۷۵ min است.

علت این پدیده می‌تواند ناشی از این موضوع باشد که افزایش دما تا ۵۵°C باعث پیشرفت بهتر واکنش بین گروه‌های عاملی پلیمر طبیعی و پلیمر سنتزی می‌شود. افزایش واکنش شیمیایی بین گروه‌های عاملی باگاس و گروه‌های عاملی میکروژل آکریلی باعث بهبود خواص تورمی می‌شود.

گرمادهی هیدروژل آکریلی اثر نامطلوبی بر قابلیت تورم آن دارد. این پدیده برای هیدروژل‌های برپایه AMPS، آکریل آمید و آکریلیک اسید معتبر است [۳۸]. اثر معکوس دما بر خواص تورمی، به‌ویژه در هیدروژل‌های حاوی AMPS، مشاهده شده است. هیدروژل‌های برپایه AMPS می‌توانند متحمل دو واکنش تشکیل حلقه از یک واکنش درون‌مولکولی و واکنش بین گروه‌های عاملی روی زنجیرهای پلیمری مجاور [۳۸] شوند. این واکنش‌ها باعث افزایش درجه شبکه‌ای‌شدن می‌شوند که می‌تواند اثر معکوسی روی خواص تورمی داشته باشد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، روشی ساده و آسان برای تهیه هیدروژل‌های جاذب برپایه زیست‌توده باگاس به‌کار گرفته شد. هیدروژل‌های برپایه باگاس در دو مرحله تهیه شدند. در مرحله اول، پلیمرشدن امولسیونی وارون مونومرهای آکریلی و تهیه لاتکس پلیمری اصلاح‌کننده انجام شد. در مرحله دوم، اصلاح زیست‌توده باگاس از راه غوطه‌وری آن در لاتکس تهیه شده و سپس دما افزایش یافت. هیدروژل‌های به‌دست آمده از باگاس اصلاح شده با لاتکس پلیمری، دارای ٪۶۰ جزء طبیعی و ٪۴۰ جزء سنتزی هستند. اثر چند پارامتر مربوط به فرایند اصلاح مانند نوع لاتکس، ترکیب درصدهای مونومرهای مختلف در لاتکس، نسبت فاز آبی به فاز آلی لاتکس و دمای واکنش اصلاح سطح، روی خواص تورمی هیدروژل‌های هیبریدی حاصل بررسی شد. در نتیجه بررسی‌های انجام شده، مقدار جذب آب زیست‌توده باگاس از مقدار اولیه بدون اصلاح ۳/۶ g/g در حالت بهینه پس از اصلاح سطح تا ۱۱۲ g/g افزایش یافت. واکنش شیمیایی بین پلیمر طبیعی و پلیمر سنتزی به‌طور واضح با طیف FTIR و سایر مشاهدات تجربی به اثبات رسید. تصاویر SEM-EDX توزیع یکنواخت پلیمر سنتزی روی سطح پلیمر طبیعی و نیز تغییرات شکل‌شناسی باگاس اصلاح‌شده را نشان داد. هیدروژل‌های تولید شده از روش ارائه شده در این پژوهش نسبت به تولید هیدروژل هیبریدی قدیمی از راه پلیمرشدن پیوندی مونومرهای آکریلی روی پلیمرهای طبیعی مزیت‌های بیشتری دارد:

– در این پژوهش، واکنش پلیمرشدن و تولید رادیکال در مجاورت پلیمر طبیعی انجام نشد. بنابراین، در اینجا مراحل آماده‌سازی مانند لیگنین‌زدایی زیست‌توده ضروری نیست. در حالی که لیگنین‌زدایی فرایند پرهزینه و ضروری (برای جلوگیری از غیرفعال‌شدن رادیکال‌های آزاد) در سایر روش‌های تهیه هیدورژل هیبریدی از زیست‌توده است.

– اگر پلیمرهای طبیعی خالص برای سنتز هیدروژل هیبریدی به‌کار گرفته شوند، قیمت آن بسیار بیشتر از هیدروژل‌های برپایه زیست‌توده است که در سنتز آن ضایعات کشاورزی به‌طور مستقیم استفاده شد. هیدروژل‌های به‌دست آمده از این پژوهش مونومر آکریل آمید در ساختار خود دارند. پلیمرهای جاذب برپایه آکریل آمید به دلیل داشتن حساسیت کمتر نسبت به وجود کاتیون‌های موجود در محیط تورم قابلیت زیادی برای استفاده در کاربردهای کشاورزی دارند. بنابراین، هیدروژل‌های باگاس اصلاح‌شده با پلی(AA-NaAA-AMPS-AM) کاربرد بالقوه در بخش کشاورزی دارند. به‌طور کلی پژوهش جاضر در راستای اثبات کارایی زیاد روش جدید ارائه شده در تبدیل انواع زیست‌توده به هیدروژل انجام شد و نتایج به‌دست آمده از آن تأییدی بر نتایج مطالعات پیشین این گروه، به‌ویژه در زمینه تبدیل زیست‌توده هسته خرما به هیدروژل است.

مراجع

1. Meredith P.L., Life Sciences and Materials: A Successful Marriage is Possible, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 667-678, 2000.
2. Retrieved from http://en.wikipedia.org/wiki/Renewable resource, 2011.
3. Metzger J.O. and Huttermann A., Sustainable Global Energy Supply Based on Lignocellulosic Biomass from Afforestation of Degraded Areas, *Naturwissenschaften*, **96**, 279- 288, 2009.
4. Saratale G.D. and Oh S.E., Lignocellulosics to Ethanol: The Future of the Chemical and Energy Industry, *African J. Biotechnol.*, **11**, 1002-1013, 2012.
5. Mood S.H., Golfeshan A.H., Tabatabaei M., Salehi Jounabi G., Najafi G.H., Gholami M., and Arjmand M., Lignocellulosic Biomass to Bioethanol, A Comprehensive Review with a Focus on Pretreatment, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **27**, 77-93, 2013.
6. Limayem A. and Ricke S.C., Lignocellulosic Biomass for Bioethanol Production: Current Perspectives, Potential Issues and Future Prospects, *Prog. Energ Combust. Sci*., **38**, 449-467, 2012.
7. Lee H.V., Hamid S.B.A., and Zain S.K., Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process, *Sci. World J*., **2014**, Article ID 631013, 2014.
8. Knauf M. and Moniruzzaman M., Lignocellulosic Biomass Processing, *Persp. Int. Sugar. J.*, **106**, 147-150, 2004.
9. Mielenz J.R. Ethanol Production from Biomass: Technology and Commercialization Status, *Curr. Opin. Microbiol*., **4**, 324-325, 2001.
10. Edye L.A. and Doherty W.O.S., Fractionation of a Lignocellulosic Material, *PCT Int. Appl.*, 25, 2008.
11. Verma D., Gope P.C., Maheshwari M.K., and Sharma R.K., Bagasse Fiber Composites-A Review, *J. Mater. Environ. Sci*., **3**, 1079-1092, 2012.
12. Pothana L.A., Oommenb Z., and Thomas S., Dynamic Mechanical Analysis of Banana Fiber Reinforced Polyester Composites, *Compos. Sci. Technol*., **63**, 283-293, 2003.
13. Hemmasi A.H., Ghasemi I., Bazyar B., and Samariha A., Influence of Nanoclay on the Physical Properties of Recycled High-density Polyethylene/Bagasse Nanocomposite, Middle-East, *J. Sci. Res*., **8**, 648-651, 2011.
14. Punyapriya M., Statistical Analysis for the Abrasive Wear Behavior of Bagasse Fiber Reinforced Polymer Composite, *Int. J. Appl. Res. Mechanic. Eng*., **2**, 562-567, 2012.
15. Tewari M., Singh V.K., Gope P., and Chaudhary A., Evaluation of Mechanical Properties of Bagasse-Glass Fiber Reinforced Composite, *J. Mater. Environ. Sci*., **3**, 171-18, 2012.
16. Simkoic I., Preparation of Anion Exchanger from Beech Sawdust and Wheat Straw, *Ind. Crop. Prod.*, **10**, 167-173,1999.
17. Lehrfeld J., Conversion of Agricaltural Residuse into Cation Exchange Materials, *J. Appl. Polym. Sci*., **61**, 2099-2105,1996.
18. laso J.A., Preparing an Ion Exchange Resin from Sugar Canes Bagasse to Remove Reactive Dye Front Wastewater, *Text. Chem. Color*, **28**, 13-19, 1996.
19. Nada A.M.A. and Hassan M.L., Phosphorylated Cation Exchangers from Cotton Stalks and Its Constituents, *J. Appl. Polym. Sci*., **89**, 2950-2956, 2003.
20. Nada A.M.A., Hamed S.S., Soliman S.I, and Mongy S.A.E., Spectroscopic and Ion Exchange Studies on modified Cotton Linters, *J. Sci. Ind. Res*., **64**, 1003-1009, 2005.
21. Xie L.H., Liu M.Z., Ni B.L., Zhang X., and Wang Y.F., Slow-release Nitrogen and Boron Fertilizer from a Functional Superabsorbent Formulation Based on Wheat Straw and Attapulgite, *Chem. Eng. J.,* **167**, 342-348, 2011.
22. Li Q., Ma Z.H., and Yue Q.Y., Synthesis, Characterization and Swelling Behavior of Superabsorbent Wheat Straw Graft Copolymers, *Bioresour. Technol*., **118**, 204-209, 2012.
23. Liu J., Li, Q., Su, Y., Yue Q.Y., and Gao B.Y., Characterization and Swelling-Deswelling Properties of Wheat Straw Cellulose Based Semi IPNs Hydrogel, *Carbohydr. Polym*., **107**, 232-240, 2014.
24. Liu Z.X., Miao Y.G., Wang, Z.Y., and Yin G.G., Synthesis and Characterization of a Novel Super-Absorbent Based on Chemically Modified Pulverized Wheat Straw and Acrylic Acid, *Carbohydr. Polym*., **77**, 131-135, 2009.
25. Swantomo D., Rochmadi R., Basuki K.T., and Sudiyo R., Synthesis and Characterization of Graft Copolymer Rice Straw Cellulose-Acrylamide Hydrogels Using Gamma Irradiation, *At. Indones*., **39**, 57-64, 2013.
26. El-Saied H., Basta A.H., Waly A.I., El-Hady O.A., El-Dewiny C.Y., and Abo-Sedera S.A., Evaluating the Grafting Approaches for Utilizing the Rice Straw as Environmental Friendly and

Potential Low Cost Hydrogels, *Emir. J. Food Agric*., **25**, 211-224, 2013.

27. Wu F., Zhang Y., Liu L., and Yao J., Synthesis and Characterization of a Novel Cellulose-*g*-Poly(acrylic acid-*co*-acrylamide) Superabsorbent Composite Based on Flax Yarn Waste, *Carbohydr. Polym*., **87**, 2519-2525, 2012.
28. Marchetti V., Gerardin P., Tekely P., and Loubinoux B., Graft Copolymerization of Acrylic Acid onto Sawdust Using KM_nO_4 as Initiator, *Holzforschung,* **52**, 654-660, 1998.
29. Mansour O.Y., Nagaty A., Beshay A.D., and Nosseir M.H., Graft Polymerization of Monomers onto Cellulose and Lignocelluloses by Chemically Induced Initiator, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed*., **21**, 715-724, 1983.
30. Rodrigues R.C.L.B., Felipe M.G.A., Sil J.B.A., and Vitolo M., Response Surface Methodology for Xylitol Production from Sugarcane Bagasse Hemicellulosic Hydrolyzate Using Controlled Vacuum Evaporation Process Vaeiables, *Proc. Biochem*., **38**, 1231-1237, 2003.
31. Rowell R.M. and Keany F.M., Fiberboards Made from Acetylated Bagasse Fiber, *Wood Fiber Sci.,* **23**, 15-22, 1991.
32. Sanjuan R., Anzaldo J., Vargas J., Turrado J., and Patt R., Morphological and Chemical Composition of Pith and Fibres from Mexican Sugarcane Bagasse, *Holz als Roh-und Werkstoff*, **59**, 447-450, 2001.
33. Taherzadeh M.J. and Karimi K., Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review, *Int. J. Mol. Sci*., **9**,1621-1651, 2008.
34. Kumar P., Barrett D.M., Delwiche M.J., and Stroeve P., Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production, *Ind. Eng. Chem. Res*., **48**, 3713-3729, 2009.
35. Jacobsen S.E. and Wyman C.E., Xylose Monomer and Oligomer Yields for Uncatalyzed Hydrolysis of Sugarcane Bagasse Hemicellulose at Varying Solids Concentration, *Ind. Eng. Chem. Res*., **41**, 1454-1461, 2002.
36. Sun J.X., Sun X.F., Sun R.C., and Su Y.Q. Fractional Extraction and Structural Characterization of Sugarcane Bagasse Hemicelluloses, *Carbohydr. Polym*., **56**, 195-204, 2004.
37. Zohuriaan-Mehr M.J. and Kabiri K., Superabsorbent Polymer Materials: A Review, *Iran. Polym. J*., **17**, 451-477, 2008.
38. Kabiri K., Mirzadeh H. and Zohuriaan-Mehr M.J., Undesirable Effects of Heating on Hydrogels, *J. Appl. Polym. Sci*., **110**, 3420-3430, 2008.
39. Kabiri K., Azizi A., and Zohuriaan-mehr M.J., Super-alcogels Based on 2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulphonic Acid and Poly(ethylene glycol) Macromer, *Iran. Polym. J*., **20**, 175-183, 2011.
40. Bao Y., Ma J., and Li N., Synthesis and Swelling Behaviors of Sodium Carboxymethyl Cellulose-*g*-Poly(AA-*co*-AM-*co*-AMPS)/MMT Superabsorbent Hydrogel, *Carbohydr. Polym*., **84**, 76-82, 2011.
41. Jiang D.D., Yao Q., McKinney M.A., and Wilkie A., TGA/FTIR Studies on the Thermal Degradation of Some Polymeric Sulfonic and Phosphonic Acids and Their Sodium Salts, *Polym. Degrad. Stab*., **63**, 423-434, 1999.
42. Kabiri K., Azizi A., Marandi G.B., and Bouhendi H., Poly(acrylic acid – sodium styrene sulfonate) Organogels: Preparation, Characterization, and Alcohol Superabsorbency, *J. Appl. Polym. Sci*., **119**, 2759-2769, 2010.
43. Kim S.J., Lee C.K., and Kim S.I., Electrical/pH Responsive Properties of Poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid)/Hyaluronic Acid Hydrogels, *J. Appl. Polym. Sci*., **92**, 1731-1736, 2004.
44. Kabiri K., Azizi A., Zohuriaan-Mehr M.J., Bagheri Marandi G., Bouhendi H., and Jamshidi A., Super-alcogels Based on 2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulphonic Acid and Poly(ethylene glycol) Macromer, *Iran. Polym. J.,* **20**, 175-183, 2011.
45. Bagheri Marandi G., Azizi A., Kabiri K., Zohuriaan-Mehr M.J., and Boohendi H., An Alcogel Based on Poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulphonic acid) and the Effect of Neutralization Degree on Its Swelling, Thermal and Mechanical Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **23**, 145-153, 2010.
46. Kabiri K., Lashani S., Zohuriaan-Mehr M.J., and Kheirabadi M., Super Alcohol-Absorbent Gels of Sulfonic Acid-Contained Poly(acrylic acid), *J. Polym. Res*., **18**, 449-458, 2011.