

## Preparation and evaluation of flame-retarded nano cellulosic aerogel with sodium bicarbonate

Forouhel Sobhani Oskouie<sup>\*1</sup>, Davood Rasouli<sup>2</sup>, Hossein Yousefi<sup>3</sup>,  
Mozhdeh Mashkour<sup>4</sup>

1. Corresponding Author, Ph.D. Student of Wood Composite Products, Dept. of Wood Technology and Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: [sobhani.wopa@gmail.com](mailto:sobhani.wopa@gmail.com) & [f.sobhani@gau.ac.ir](mailto:f.sobhani@gau.ac.ir)
2. Assistant Prof., Dept. of Wood Technology and Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: [rasouli@gau.ac.ir](mailto:rasouli@gau.ac.ir)
3. Associate Prof., Dept. of Wood Technology and Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: [hyousefi@gau.ac.ir](mailto:hyousefi@gau.ac.ir)
4. Assistant Prof., Dept. of Paper Science and Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: [m.mashkour@gau.ac.ir](mailto:m.mashkour@gau.ac.ir)

### Article Info

**Article type:**  
Full Length Research Paper

**Article history:**  
Received: 11.14.2023  
Revised: 12.29.2023  
Accepted: 12.29.2023

**Keywords:**  
Aerogel,  
Flame retardant,  
Freeze dryer,  
Nanocellulose,  
Sodium bicarbonate

### ABSTRACT

**Background and Objectives:** Nanocellulose aerogels are ultralight, porous materials with high potential in diverse fields. The preparation of nanocellulosic aerogels consists of two main steps: preparation of hydrogel from a solution and removal of solvent through sublimation by freeze drying or supercritical method with solvent exchange. Due to desirable characteristics such as ultra-light density, porous structure, biodegradability, and being environmentally friendly, these materials have a wide range of applications in various industries, such as medicine, pharmaceutical, military, defense, etc. Despite the above advantages, they also have disadvantages such as flammability when exposed to heat or fire, which limits their use in many cases. This study explores the development of flame-retardant nanocellulose aerogels using sodium bicarbonate (SBC) modification.

**Materials and Methods:** This study focuses on the preparation of nanocellulose aerogels with flame-retardant properties using sodium bicarbonate. A 2% wt concentration nanocellulose gel was obtained from Nanonovin Polymer Company and used as the base material. Sodium bicarbonate was added to the nanocellulose gel at a concentration of 20% wt of the dry weight to achieve flame retardancy. The resulting suspension was stirred at 1200 rpm for 30 minutes to form a uniform hydrogel. Control nanocellulose (CNF) and sodium bicarbonate-treated (CNF+SBC) hydrogels were then poured into copper molds and refrigerated at 2 °C for 24 hours. Subsequently, the molds were transferred to a liquid nitrogen bath for rapid freezing. The frozen samples were then subjected to freeze-drying for 48 hours to obtain control and treated nanocellulose aerogels.

**Results:** The presence of sodium bicarbonate in the flame-retarded aerogels was confirmed through FTIR spectroscopy. SEM and BET analysis revealed that the addition of sodium bicarbonate reduced the porosity and specific surface area of the nanocellulosic aerogel. Thermal characterization demonstrated that the flame-retarded nanocellulose

---

aerogels exhibited higher thermal stability compared to the control aerogels, with approximately 30% more residue remaining after combustion. Flammability tests further supported this finding, indicating that the presence of carbon dioxide hindered further burning of the aerogel by limiting oxygen availability during ignition. The crystalline structure of cellulose in the sodium bicarbonate-treated aerogels remained unchanged compared to the control, while the compression strength and modulus of the treated aerogel decreased due to a decrease in the polymerization degree. The lightweight and flame-retarded nature of these nanocellulose aerogels makes them suitable for various applications in industries such as construction, oil and gas, textiles, and energy storage.

**Conclusion:** The treatment of nanocellulose aerogels with sodium bicarbonate resulted in the production of lightweight and environmentally friendly aerogels with flame-retardant properties. These findings offer the potential for their utilization in industries requiring thermal insulation and energy storage, emphasizing their green and sustainable characteristics.

---

Cite this article: Sobhani Oskouie, Forouhel, Rasouli, Davood, Yousefi, Hossein, Mashkour, Mozhdeh. 2024. Preparation and evaluation of flame-retarded nano cellulosic aerogel with sodium bicarbonate. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 31 (1), 143-157.



© The Author(s).

DOI: 10.22069/JWFST.2024.21923.2046

Publisher: Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

---

## تهیه و ارزیابی آبروژل نانوسلولزی کندسوز شده با سدیم بی‌کربنات

فروهل سبحانی اسکویی<sup>۱\*</sup>، داوود رسولی<sup>۲</sup>، حسین یوسفی<sup>۳</sup>، مژده مشکور<sup>۴</sup>

۱. نویسنده مسئول، دانشجوی دکتری فرآورده‌های چندسازه چوب، گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: [f.sobhani@gau.ac.ir](mailto:f.sobhani@gau.ac.ir), [sobhani.wopa@gmail.com](mailto:sobhani.wopa@gmail.com)
۲. استادیار گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: [rasouli@gau.ac.ir](mailto:rasouli@gau.ac.ir)
۳. دانشیار گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: [hyousefi@gau.ac.ir](mailto:hyousefi@gau.ac.ir)
۴. استادیار گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: [m.mashkour@gau.ac.ir](mailto:m.mashkour@gau.ac.ir)

اطلاعات مقاله	چکیده
<b>نوع مقاله:</b> مقاله کامل علمی- پژوهشی	<b>سابقه و هدف:</b> آبروژل‌های نانوسلولزی مواد جامد، متخلخل و با اندازه منافذ نانومتری هستند که از جایگزینی مایع (هیدروژل) با هوا تشکیل شده‌اند. تهیه آبروژل‌های نانوسلولزی شامل دو مرحله اصلی تهیه هیدروژل از یک محلول و حذف حلال از طریق تصعید به روش خشک کردن انجمادی یا فوق بحرانی با تبادل حلال انجام می‌شود. این مواد به واسطه ویژگی‌های مطلوب مانند دانسیته فوق سبک، ساختار متخلخل، زیست‌تخریب‌پذیر و دوستدار محیط‌زیست بودن، طیف کاربردی گسترده‌ای در صنایع مختلف از جمله پزشکی، دارویی، نظامی، دفاعی و ... دارند. به‌رغم مزایای فوق، دارای معایبی هم‌چون قابلیت اشتعال در معرض حرارت یا آتش نیز هستند که کاربرد آن‌ها را در بسیاری از موارد محدود می‌کند؛ بنابراین اصلاح نانوالیاف سلولزی با مواد کندسوزکننده امری ضروری به‌نظر می‌رسد.
<b>واژه‌های کلیدی:</b> آبروژل، خشک‌کن انجمادی، سدیم بی‌کربنات، کندسوزکننده، نانوسلولز	<b>مواد و روش‌ها:</b> برای تولید آبروژل‌های نانوسلولز، ژل نانوسلولز با غلظت ۲ درصد وزنی، از شرکت نانونوین پلیمر تهیه شد. به‌منظور کندسوز کردن آبروژل‌های نانوسلولزی، سدیم بی‌کربنات به میزان ۲۰ درصد وزن خشک ژل نانوسلولز، به آن افزوده شد. سوسپانسیون حاصل به مدت ۳۰ دقیقه، روی همزن مغناطیسی با سرعت ۱۲۰۰ دور در دقیقه قرار گرفت تا هیدروژل یکنواختی تشکیل شود. سپس هیدروژل‌های نانو سلولز شاهد (CNF) و تیمار شده با سدیم بی‌کربنات (CNF+SBC) در قالب‌های مسی ریخته شد و به مدت ۲۴ ساعت در یخچال با دمای ۲ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. پس‌از آن، قالب‌ها از یخچال خارج و جهت انجماد سریع، مستقیماً به حمام نیتروژن مایع منتقل شدند. بلافاصله قالب‌های موردنظر به مدت ۴۸ ساعت، در دستگاه خشک‌کن انجمادی قرار گرفته و آبروژل نانوسلولزی شاهد و تیمار شده با سدیم بی‌کربنات تهیه شدند.

---

**یافته‌ها:** نتایج حاصل از طیف FTIR، حضور سدیم بی‌کربنات در ساختار آبروژل‌های کندسوز شده را تأیید کرد. همچنین، بر اساس مشاهدات SEM و BET، مشخص شد که این ماده در آبروژل نانوسلولزی موجب کاهش تخلخل و مساحت سطح ویژه گردید. در بررسی ویژگی‌های حرارتی آبروژل‌ها گزارش شد که آبروژل‌های نانوسلولزی شاهد پایداری حرارتی کم‌تری نسبت به آبروژل‌های نانو سلولزی کندسوز داشتند و باقی‌مانده نمونه‌های تیمار شده حدود ۳۰ درصد بیش‌تر از آبروژل‌های نانوسلولزی شاهد بود. آزمون اشتعال‌پذیری نیز صحت این ادعا را تأیید کرد و حضور دی‌اکسیدکربن با محدود کردن اکسیژن مورد نیاز در حین فرآیند اشتعال محدود، از سوختن بیش‌تر آبروژل جلوگیری کرد. ساختار بلوری سلولز در آبروژل‌های نانوسلولزی حاوی سدیم بی‌کربنات نسبت به شاهد، بدون تغییر باقی ماند و مقاومت و مدول فشاری آبروژل تیمار شده به دلیل کاهش درجه بسپارش، نسبت به آبروژل نانوسلولز شاهد کاهش یافت. برای این محصول می‌توان کاربردهایی اعم از صنعت ساختمان‌سازی یا عایق حرارتی در صنایع نفت و گاز و نساجی و ابزارهای ذخیره و تولید انرژی متصور شد.

**نتیجه‌گیری:** به‌طورکلی تیمار سدیم بی‌کربنات منجر به تولید آبروژل‌های نانو سلولزی سبک و کندسوز شد که کاملاً سبز و دوستدار محیط‌زیست می‌باشد.

---

استناد: سبحانی اسکویی، فروهل، رسولی، داوود، یوسفی، حسین، مشکور، مژده (۱۴۰۳). تهیه و ارزیابی آبروژل نانوسلولزی کندسوز شده با سدیم بی‌کربنات. نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل، ۳۱ (۱)، ۱۵۷-۱۴۳.

DOI: 10.22069/JWFST.2024.21923.2046



© نویسندگان.

ناشر: دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

### مقدمه

نانوسلولز از طیف وسیعی از مواد اولیه لیگنوسلولزی مانند چوب، ضایعات چوبی، ضایعات کشاورزی و سایر منابع تولید می‌شود (۱). استخراج نانوسلولز از دیواره سلولی گیاهان از طریق تیمارهای شیمیایی، فیزیکی، مکانیکی و زیستی خاصی انجام می‌شود که به طور جداگانه یا ترکیبی استفاده می‌شوند (۲، ۳، ۴). در میان نانوساختارهای موجود در طبیعت، نانوساختارهای سلولزی به دلیل ارائه خواص مکانیکی و فیزیکی ویژه، خواص ممانعتی، درجه بلورینگی زیاد و غیره، پتانسیل‌های کاربردی فراوانی در صنعت و پژوهش‌ها ایجاد کرده‌اند (۵، ۶). آبروژل‌های نانوسلولزی مواد جامد، زیست‌تخریب‌پذیر، متخلخل و با اندازه منافذ نانومتری هستند که تولید آن‌ها شامل دو مرحله اصلی تهیه هیدروژل از یک محلول و حذف حلال از طریق تصعید به روش خشک‌کردن انجمادی<sup>۱</sup> یا فوق بحرانی<sup>۲</sup> با تبادل حلال انجام می‌شود. این مواد دارای ویژگی‌های مطلوبی مانند دانسیته فوق سبک و خصوصیات مکانیکی برجسته هستند که طیف کاربرد گسترده‌ای را در صنایع پزشکی و دارویی، عایق حرارتی در صنایع نفت و گاز یا صنعت ساختمان‌سازی و ابزارهای ذخیره و تولید انرژی و ... دارند (۷، ۸). به دلیل عدم وجود فاز مایع- بخار، آبروژل‌ها همکشیدگی کمی را طی خروج آب از ساختار در هنگام خشک کردن به روش‌های انجمادی و فوق‌بحرانی نشان می‌دهند (۹). آتش یکی از عوامل مهم و شایع تخریب الیاف طبیعی مورد استفاده در طراحی داخلی و خارجی ساختمان‌ها می‌باشد که سالانه خسارات زیادی به مصرف‌کنندگان این محصولات وارد می‌کند (۱۰). یکی از راهکارهای مناسب در این زمینه، تیمار و

اصلاح الیاف سلولزی با مواد کندسوزکننده می‌باشد. حضور کندسوزکننده‌ها در فیبریل‌های سلولزی، این مواد را برای کاربردهای صنعتی منعطف‌تر و ایمن‌تر می‌نماید (۱۱). کندسوزکردن پدیده‌ای است که در آن مواد کم‌تر مشتعل شده و در صورت اشتعال، با نرخ کم‌تری می‌سوزند و این کار با روش‌های مختلفی از جمله اصلاح شیمیایی، اعمال تیمار سطحی، استفاده از پلیمرهای ذاتاً مقاوم به آتش و با کارایی زیاد و درنهایت به‌کارگیری میکرو یا نانو ذرات کندسوزکننده، انجام می‌شود. عوامل کندسوزکننده شامل انواع مختلف ترکیبات فسفری، ترکیبات هالوژن‌دار، مواد معدنی و ذرات با ابعاد نانو می‌باشند (۴، ۱۱). قنادپور و همکاران (۲۰۱۸) در پژوهشی روی تهیه فوم‌های نانوساختاری مقاوم به آتش با به‌کارگیری ترکیبی از نانوالیاف سلولزی فسفریله‌شده با دی‌آمونیم هیدروژن فسفات و نانوذرات سپیولیت<sup>۳</sup> گزارش کردند که رفتار خودخاموش‌شدگی<sup>۴</sup> و نرخ انتشار حرارتی بسیار کم کامپوزیت‌های تیمار شده به توانایی بالقوه فیبریل‌های فسفریله و سپیولیت به تشکیل ذغال و ایجاد مانع مقاوم به حرارت روی سطح کامپوزیت مربوط می‌باشد (۱۲). در پژوهشی دیگر، ویکلین و همکاران (۲۰۱۴) در مقایسه آبروژل‌های سوپرعايق و کندسوزشده با نانوالیاف سلولزی، گرافن‌اکسید و نانوميله‌های سپیولیت، با فوم پلی‌استایرن بیان نمودند که این آبروژل‌ها مقاومت به شعله فوق‌العاده و رسانایی حرارتی کم‌تر از فوم پلی‌استایرن داشتند و بیش از نیمی از مقاومت اولیه خود را حفظ نمودند (۱۳).

سدیم بی‌کربنات یکی از مؤثرترین کندسوزکننده‌ها است که در معرض آتش، دی‌اکسیدکربن و آب تولید می‌کند. تجزیه حرارتی سدیم بی‌کربنات را می‌توان با

3- Sepiolite  
4- Self-extinguishing

1- Freeze-drying  
2- Supercritical- drying

نیترژن مایع منتقل شدند تا هیدروژل‌های مزبور به‌طور کامل منجمد شوند. سپس، قالب‌ها به‌مدت ۴۸ ساعت، در دستگاه خشک‌کن انجمادی مستقر در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان قرار گرفتند و آبروژل‌های نانوسلولزی شاهد و تیمارشده با سدیم بی‌کربنات، پس از خروج از قالب‌ها، تهیه شدند.

**اندازه‌گیری سطح ویژه (BET) آبروژل‌ها:** سطح ویژه آبروژل‌ها با استفاده از روش تعیین تخلخل (BET)، در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، برآورد شد. بدین‌منظور، در ابتدا نمونه‌های آبروژل به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد در محیط خلأ، گرمادهی شدند و پس از خروج رطوبت، بالون حاوی نمونه در مخزن نیترژن مایع قرار گرفت و با افزایش تدریجی فشار گاز نیترژن در هر مرحله میزان حجم گاز جذب‌شده توسط ماده محاسبه شد. با کاهش تدریجی فشار گاز، میزان واجذب ماده اندازه‌گیری و درنهایت نمودار جذب و واجذب حجم گاز نیترژن توسط آبروژل‌ها، براساس فشار نسبی در دمای ثابت رسم گردید (۱۶).

**ساختار شیمیایی آبروژل‌ها:** به‌منظور مطالعه ساختار شیمیایی آبروژل‌ها طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) نمونه‌های آزمونی در محدوده عدد موج  $600\text{cm}^{-1}$  تا  $4000\text{cm}^{-1}$ ، توسط دستگاه FTIR مدل Cary 630۲۱۷ ساخت شرکت Agilent آمریکا، در دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری انجام شد.

**ریخت‌شناسی آبروژل‌ها:** بررسی ساختار آبروژل‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (Field Emission-Scanning Electron Microscope: FE-SEM) ساخت شرکت Zeiss کشور آلمان مدل Sigma 300-HV، با نشاندن لایه نازکی از طلا بر

مکانیسم چندمرحله‌ای بیان کرد؛ در مرحله اول سدیم بی‌کربنات به اکسیدسدیم و دی‌اکسیدکربن تجزیه می‌شود. در مرحله بعد اکسیدسدیم با بخار آب واکنش می‌دهد و هیدروکسید سدیم قلیایی تشکیل می‌شود که این ماده در برابر آتش مقاوم می‌باشد (۱۴). تان (۲۰۲۲) در تهیه آبروژل سلولزی با به‌کارگیری سدیم بی‌کربنات و پلی‌اورتان بیان نمود که وجود سدیم بی‌کربنات باعث افزایش مقاومت به آتش و پلی‌اورتان باعث بهبود مقاومت فشاری آبروژل سلولزی مزبور می‌شود (۱۵).

تولید محصول زیست‌سازگار با کاربرد قابل قیاس با سایر محصولات مشابه امری مهم و ضروری است که می‌تواند موجب کاهش هزینه‌ها و افزایش کاربردهای مهندسی این محصولات شود. پژوهش حاضر به بررسی اثر تیمار کندسوزکنندگی نانوالیاف سلولزی با سدیم بی‌کربنات بر خواص مورفولوژی، حرارتی و پایداری در برابر آتش نمونه‌های حاصل خواهیم پرداخت.

### مواد و روش‌ها

**تهیه آبروژل نانوسلولزی شاهد و تیمار شده:** ژل نانوسلولزی با غلظت ۲ درصد، از شرکت نانونون پلیمر گرگان تهیه شد و به‌میزان ۲۰ درصد وزن خشک آن، بی‌کربنات سدیم افزوده شد. سوسپانسیون حاصل به‌مدت ۳۰ دقیقه، روی همزن مغناطیسی آزمایشگاه نانو بیومواد دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، با سرعت چرخش ۱۲۰۰ دور در دقیقه قرار گرفت تا هیدروژل یکنواختی حاصل شود. سپس هیدروژل‌های نانوسلولز شاهد (CNF) و نانوسلولز حاوی سدیم بی‌کربنات (CNF+SBC) در قالب‌های مسی ریخته شدند و به‌مدت ۲۴ ساعت در یخچال با دمای ۲ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. متعاقباً، قالب‌ها از یخچال خارج و مستقیماً به حمام

تکرار شد که طی آن رفتار سوختن و میزان مواد باقی مانده در نمونه‌ها پس از سوختن بررسی گردید. تمامی نمونه‌ها قبل از آزمون شعله و مقاومت فشاری، به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۵۰ درصد متعادل‌سازی شدند.

### نتایج و بحث

**سطح ویژه (BET) آبروژل‌ها:** بر اساس دسته‌بندی آیوپاک<sup>۱</sup>، با توجه به میانگین ابعاد منافذ، آبروژل‌های نانوسلولزی این پژوهش با ایزوترم‌های هیستریسیس (منحنی هم‌دمای جذب و واجذب) نوع پنجم مطابقت دارد. این نوع ایزوترم (منحنی هم‌دمای) به برهمکنش میان جاذب و جذب شونده، با حفراتی از نوع مزوحفره (حفره متوسط) اشاره دارد (۱۶، ۱۹). با ارزیابی ایزوترم‌های جذبی، سطح ویژه، حجم کلی تخلخل در فشار نسبی ۰/۹۹ و میانگین قطر منافذ برای آبروژل‌های نانوسلولزی شاهد به ترتیب  $3.8/3 \text{ m}^2/\text{g}$ ،  $0.228 \text{ cm}^3/\text{g}$  و  $4/89 \text{ nm}$  و برای آبروژل‌های نانوسلولزی تیمار شده با بی‌کربنات سدیم به ترتیب  $2.6/4 \text{ m}^2/\text{g}$ ،  $0.148 \text{ cm}^3/\text{g}$  و  $4/18 \text{ nm}$  محاسبه شد (جدول ۱). براساس نتایج، در آبروژل‌های نانوسلولزی تیمار شده، میانگین قطر منافذ، حجم منافذ و سطح ویژه کم‌تر، در نتیجه تخلخل آن از آبروژل نانوسلولزی شاهد کم‌تر است که می‌تواند به دلیل حضور بی‌کربنات سدیم در ساختار آبروژل باشد (۲۰). تصاویر FE-SEM نیز کاهش تخلخل آبروژل تیمار شده را تأیید می‌کند (شکل ۲).

سطوح نمونه‌های غیرهادی، هدایت الکتریکی در دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شد و با دفع الکترون‌های سطحی، وضوح تصاویر بهبود یافت. آزمون پراش پرتو ایکس (XRD): آنالیز پراش پرتو ایکس از طریق دستگاه D8-Advance Bruker  $\text{Cu K}\alpha 1$  ( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ) در آزمایشگاه دانشکده فیزیک دانشگاه دامغان انجام گرفت و اسکن‌های پراش، محدوده ۲θ را پوشش دادند.

**آزمون مقاومت فشاری:** منحنی تنش/کرنش فشاری و مدول یانگ آبروژل‌های تهیه شده از سوسپانسیون‌های CNF و CNF + SBC، مطابق با استاندارد ASTM-1621-10 (۱۷) با استفاده از دستگاه SANTAM-STM-20 در دانشکده منابع طبیعی ساری، به منظور مقایسه مقاومت فشاری آبروژل‌ها ارزیابی گردید. برای این منظور، نمونه‌های استوانه‌ای با سطح مقطع ۲۰ میلی‌متر و ارتفاع ۱۴ میلی‌متر از آبروژل‌ها تهیه شدند. نمونه‌ها در جهت محوری تا کرنش ۸۰ درصد با اعمال سرعت بارگذاری ۳ میلی‌متر در دقیقه فشرده شدند.

**ویژگی‌های حرارتی:** خواص حرارتی آبروژل‌های CNF شاهد و اصلاح شده، با استفاده از دستگاه آنالیز گرماسنجی وزنی حرارتی دماپژوه آروین/ایران مدل TF5/25-1500، موجود در آزمایشگاه سرامیک‌های پیشرفته دانشگاه صنعتی شاهرود، در محدوده دمایی ۲۷ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، با نرخ افزایش دمای ۱۰ درجه سانتی‌گراد و تحت شرایط محیط (در حضور اکسیژن و نیتروژن)، تعیین شد.

**آزمون اشتعال‌پذیری:** در این آزمون، مطابق با استاندارد UL-94، نمونه‌ها از آبروژل‌های موردنظر با ابعاد  $10 \times 5 \times 5$  سانتی‌متر مکعب، تهیه و به مدت ۳ ثانیه، به صورت افقی در معرض شعله متان قرار گرفتند (۱۸). این آزمون برای هر تیمار سه مرتبه

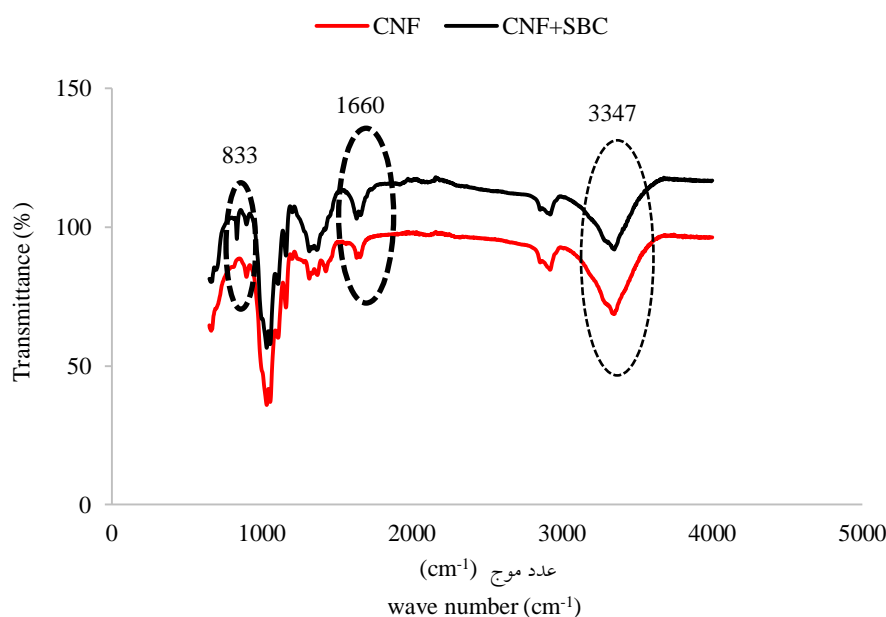
جدول ۱- میانگین قطر منافذ، حجم کلی منافذ و مساحت سطح ویژه آبروژل‌های نانوسلولزی شاهد و تیمار شده.

**Table 1. Average pore diameter, total pore volume, and specific surface area of control and treated nanocellulose aerogels.**

مساحت سطح ویژه BET (m <sup>2</sup> /g) BET Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	حجم کلی منافذ (p/p0=0.990) (cm <sup>3</sup> /g) Total pore volume (p/p0=0.990) (cm <sup>3</sup> /g)	میانگین قطر منافذ (nm) Ave. of pore diameter (nm)	نوع تیمار Treatment
38.3	0.0228	4.89	CNF
26.4	0.0148	4.18	CNF + SBC

طیف آبروژل‌های نانوسلولزی شاهد و تیمار شده، ویژگی‌های مشابهی را نشان دادند. در عدد موجی کم‌تر، در طیف آبروژل نانوسلولزی حاوی سدیم بی‌کربنات (CNF+SBC) یک پیک جدید در  $833\text{ cm}^{-1}$  پدیدار شد. این پیک مربوط به ارتعاشات خمشی CO<sub>2</sub> موجود در سدیم بی‌کربنات می‌باشد. هم‌چنین یک عدد موج  $1660\text{ cm}^{-1}$  در این طیف به کشش CO<sub>2</sub> خارج از فاز سدیم بی‌کربنات مرتبط است. ظاهر شدن این پیک‌ها در آبروژل‌های کندسوز شده با سدیم بی‌کربنات، حضور این ماده را تأیید کرد (۲۱).

ساختار شیمیایی آبروژل‌ها: شکل ۱، طیف FTIR نمونه‌های آبروژل نانوسلولزی شاهد و تیمار شده را نشان می‌دهد. واکنش گروه‌های هیدروکسیل آزاد نانوسلولز با گروه‌های عاملی بی‌کربنات، به کاهش شدت پیک  $3347\text{ cm}^{-1}$  مرتبط با گروه هیدروکسیل در نمونه‌های تیمار شده انجامید (۲۱، ۲۲). در این طیف طول‌موج‌های معمول در مواد سلولزی اعم از؛  $3347\text{ cm}^{-1}$  (O-H)،  $2920\text{ cm}^{-1}$  (C-H)،  $1660\text{ cm}^{-1}$  (C-O-C)،  $1160\text{ cm}^{-1}$  (C-C)،  $1054\text{ cm}^{-1}$  (H-O-H) و  $896\text{ cm}^{-1}$  (پیوندهای  $\beta$ -گلیکوزیدی) مشاهده شد (۲۱، ۲۳ و ۲۴). در ناحیه  $2000\text{ cm}^{-1}$  تا  $4000\text{ cm}^{-1}$ .



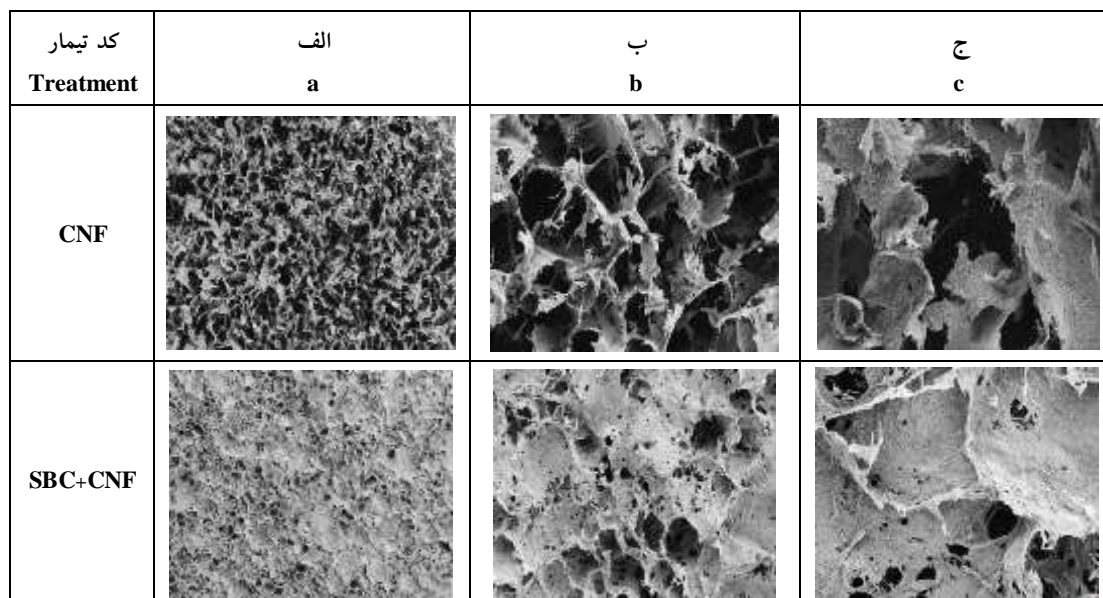
شکل ۱- طیف FTIR آبروژل‌های نانوسلولزی شاهد و تیمار شده.

**Figure 1. FTIR spectrum of control and treated nano cellulose aerogels.**



همچنان حفظ شده و حضور SBC نقش تعیین کننده‌ای در مورفولوژی آبروژل‌های تیمار شده داشت؛ زیرا در طی فرآیند خشک کردن انجمادی، نانوفیبریل‌های سلولز به دلیل نیروهای انتشار بین فیبریلی یا پیوند هیدروژنی، به صورت جانی هم‌تراز می‌شوند و ساختار لایه‌ای را تشکیل می‌دهند. تجزیه جزئی سدیم بی‌کربنات، منجر به تشکیل دی‌اکسیدکربن و حضور کریستال‌های کربنات سدیم یا بی‌کربنات در نزدیکی نانوفیبریل‌های سلولز می‌شود، ممکن است مانع از جذب بین فیبریل شده و از این رو باعث اختلال در ساختار لایه‌ای فیبریل شود (۲۱).

ریخت‌شناسی آبروژل‌ها: تصاویر میکروسکوپ الکترونی ساختار مورفولوژیکی آبروژل‌های نانوسلولزی شاهد و تیمار شده، با بزرگنمایی‌های مختلف، در شکل ۲ نشان داده شده است. در تصویر ۲-ب، آبروژل نانوسلولزی شاهد (CNF) ساختار فیبریلی کاملاً سازمان‌یافته و متخلخل را نشان می‌دهد (۲۵) و در سطح آبروژل نانوسلولزی حاوی بی‌کربنات سدیم (CNF + SBC)، کاهش این تخلخل مشهود است (۲۱، ۲۲). در این سطح، با وجود کاهش اندازه منافذ نسبت به سطح شاهد به دلیل پر شدن تخلخل نانوسلولز با بی‌کربنات سدیم، اتصال ساختار فیبریلی

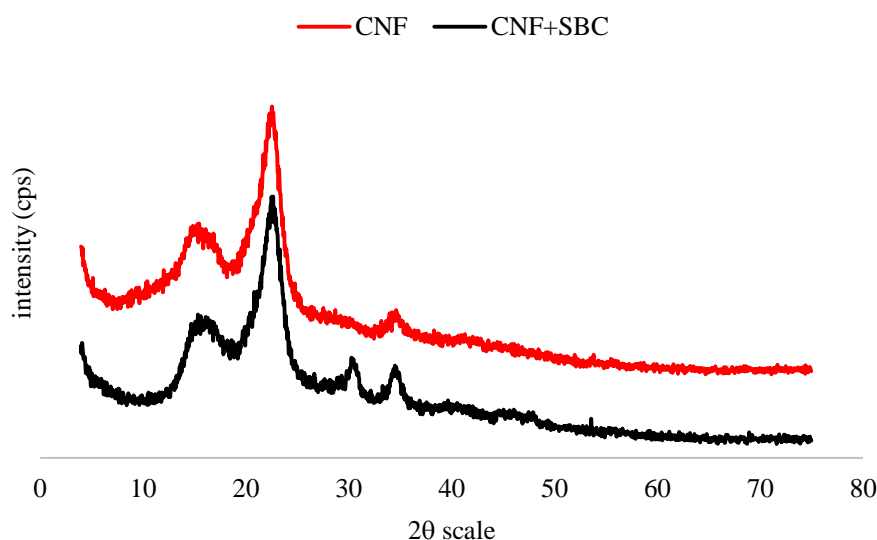


شکل ۲- تصاویر FE-SEM آبروژل‌های نانوسلولزی شاهد و تیمار شده در بزرگنمایی (الف) ۲۰۰ برابر، (ب) ۱۰۰۰ برابر و (ج) ۵۰۰۰ برابر.

Figure 2. FE-SEM images of control and treated nanocellulose aerogels at magnifications (a) 200, (b) 1000 and (c) 5000.

نانوسلولزی تیمار شده با سدیم بی‌کربنات، پیک‌های مشابه نمونه‌های شاهد و علاوه بر آن پیک جدیدی در حدود  $31^\circ$ ، مشاهده شد که نشان می‌دهد نه تنها در ساختار سلولز I تغییری ایجاد نشده، بلکه این تیمار به واسطه افزایش شاخص کریستالی، سبب بهبود ساختار سلولزی شده است (۲۷، ۲۸).

آزمون پراش پرتو ایکس (XRD): پراش پرتو ایکس برای بررسی بلورینگی آبروژل‌های نانوسلولزی شاهد و تیمار شده استفاده شد (شکل ۳). آبروژل نانوسلولزی شاهد پیک‌هایی را در محدوده  $16/60^\circ$ ،  $22/8^\circ$  و  $34/6^\circ$  نشان داد که نمایانگر ساختار بلوری سلولز I می‌باشد (۲۶، ۲۷). در آبروژل



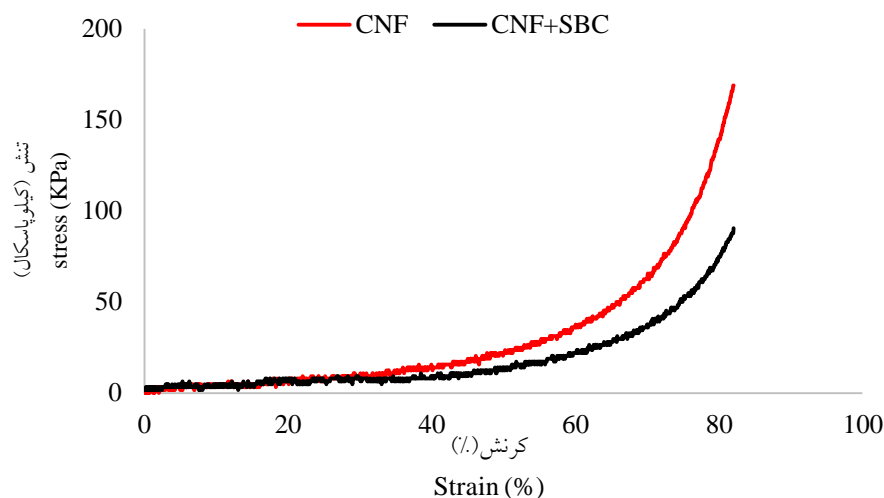
شکل ۳- نمودار پراش پرتو ایکس برای نمونه آبروژل‌های نانوسلولزی شاهد و تیمار شده با سدیم بی‌کربنات.

Figure 3. X-ray diffraction diagram for samples of control and treated nano cellulose aerogels with sodium bicarbonate.

درصد بیش‌تر از آبروژل نانوسلولزی کندسوز شده با سدیم بی‌کربنات بود. میزان مقاومت فشاری آبروژل‌های نانوسلولزی شاهد ۱۸۰/۲۵ کیلوپاسکال و آبروژل‌های کندسوز ۶۵/۶۰ کیلوپاسکال بود. براساس مطالعات انجام‌شده، آبروژل‌های کندسوز دارای مقاومت‌های مکانیکی ضعیفی هستند (۲۱). ژو و همکاران (۲۰۱۶) بیان نمودند که درجه بسپارش نقش مهمی در مقاومت مکانیکی آبروژل‌ها دارد. از این رو می‌توان گفت حضور سدیم بی‌کربنات به‌واسطه پیوند با الیاف نانوسلولزی، باعث کاهش درجه بسپارش و درنهایت افت مقاومت فشاری آبروژل‌های کندسوز گردید (۲۶).

آزمون مقاومت فشاری: شکل ۴ منحنی تنش- کرنش آبروژل‌های نانوسلولزی شاهد و کندسوز را نشان می‌دهد. براساس نتایج به‌دست‌آمده، هر دو منحنی آبروژل‌های نانوسلولزی شاهد و کندسوز یک شیب خطی را در مرحله اولیه نشان می‌دهند که نشان‌دهنده رفتار الاستیک نمونه‌های آبروژل در کرنش‌های کوچک است. در کرنش‌های بیش‌تر، تنش فشاری متناسب با کرنش افزایش یافت (۲۶، ۲۹).

مدول یانگ از شیب ناحیه خطی اولیه منحنی تنش- کرنش در اندازه‌گیری‌های محوری تعیین شد (۱۲). حداکثر مدول یانگ در آبروژل‌های نانوسلولزی شاهد ۲۹۵/۴۳ پاسکال مشاهده شد که حدود ۴۰

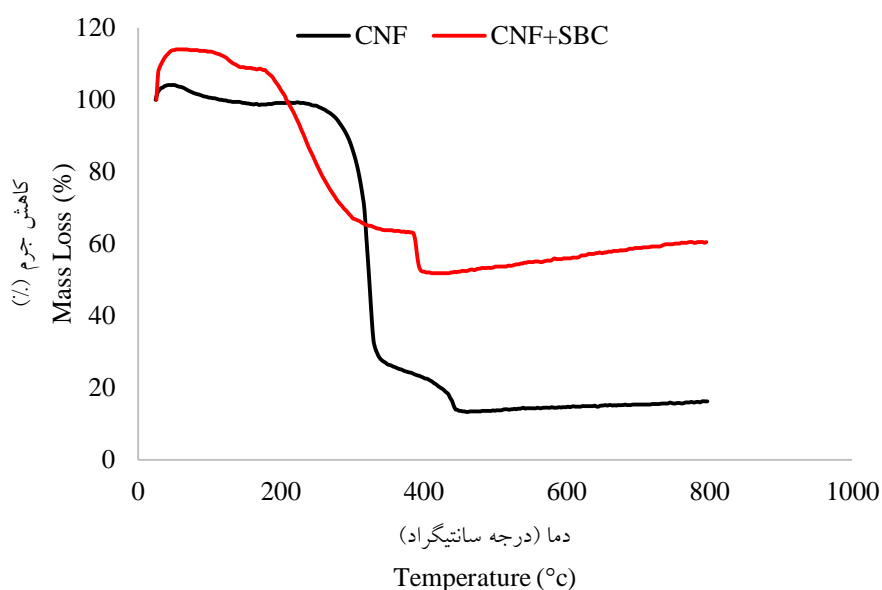


شکل ۴- منحنی تنش- کرنش آبروژل‌های نانوسلولزی شاهد و کندسوز.

Figure 4. Stress-strain curve of control and flame retarded nano cellulosic aerogels.

حضور SBC در آبروژل‌های کندسوز باعث تغییر ویژگی‌های حرارتی آن‌ها در مقایسه با آبروژل‌های CNF شاهد شد. پیک اصلی تجزیه آبروژل‌های کندسوز به سمت دماهای کم‌تر جابه‌جا شد که این امر نشان می‌دهد سدیم بی‌کربنات اثر کندسوزکنندگی در آبروژل نانوسلولزی ایجاد کرده است (۲۱). دمای شروع و حداکثر تخریب آبروژل نانوسلولز شاهد، به ترتیب حدود ۲۱۸ درجه سانتی‌گراد و ۳۲۵ درجه سانتی‌گراد و در آبروژل نانوسلولزی حاوی سدیم بی‌کربنات به ترتیب حدود ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۳۹۰ درجه سانتی‌گراد بود. مقدار باقی‌مانده به‌جای مانده از آبروژل CNF+SBC حدود ۳۰ درصد بیشتر از آبروژل CNF خام بود. سدیم بی‌کربنات به‌عنوان یک کندسوزکننده سبز (دوستدار محیط‌زیست) عمل می‌کند. این ماده ابتدا با جذب گرما تجزیه شده و پس از تجزیه، دی‌اکسیدکربن و آب آزاد کرد. حضور دی‌اکسیدکربن، فاکتور اکسیژن مورد نیاز در حین فرآیند اشتعال را محدود و از سوختن بیش‌تر آبروژل جلوگیری کرد (۱۴، ۲۱). نتایج حاصل از طیف‌سنجی FTIR در همین مطالعه نیز حضور دی‌اکسیدکربن را در آبروژل نانوسلولزی حاوی سدیم بی‌کربنات ثابت کرد.

ویژگی‌های حرارتی: پایداری حرارتی آبروژل‌های کندسوز از اهمیت زیادی برخوردار است. آنالیز حرارتی می‌تواند به درک مکانیسم‌های مقاومت در برابر آتش کمک کند. منحنی‌های TGA را می‌توان به سه ناحیه تقسیم کرد که رفتار مواد مختلف را با توجه به خواص ذاتی آن‌ها نشان می‌دهد (شکل ۵). در این نمودار، اولین مرحله تخریب حرارتی در محدوده دمایی ۲۰۰-۲۵۰ درجه سانتی‌گراد رخ داد که می‌تواند به خروج مقدار کمی آب و گاز جذب‌شده از سطح آبروژل‌ها نسبت داده شود. در مرحله دوم، تجزیه حرارتی از حدود ۲۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد آغاز شد و آبروژل‌ها تخریب حرارتی شدیدتر و کاهش وزن بیش‌تری را نشان دادند. این امر را می‌توان به دهیدراسیون و واکنش کربونیزه شدن نمونه‌ها در این مرحله نسبت داد که منجر به تولید مقدار بیش‌تری آب، گاز و سایر مواد از بخش عمقی‌تر آبروژل شد. تخریب حرارتی آبروژل‌ها در دماهای بیش‌تر از ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، اغلب به گازهای فرار حاصل از تجزیه باقی‌مانده‌ها مربوط می‌شوند (۳۰).

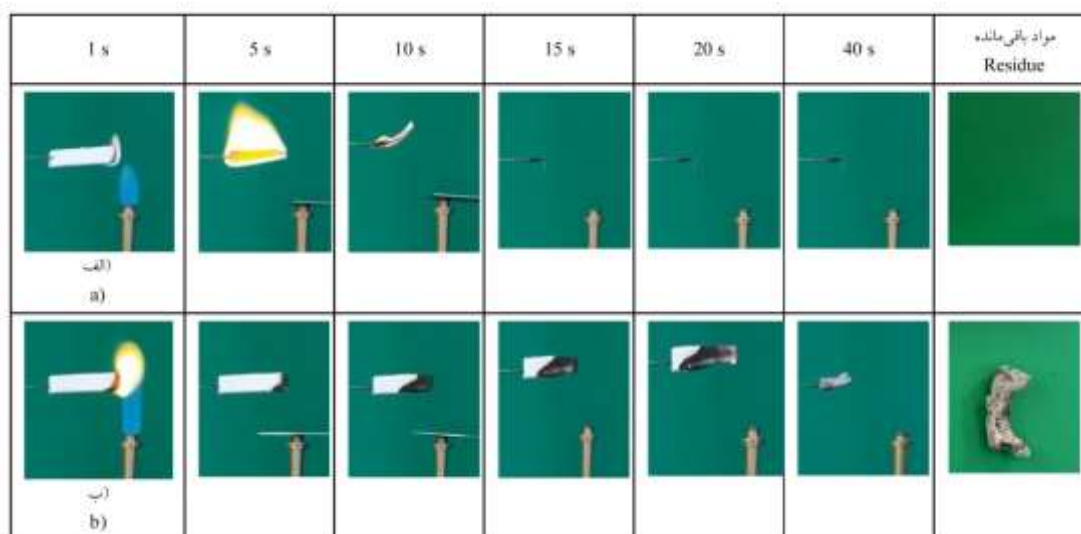


شکل ۵- نمودار TGA آبروزل‌های نانوسلولزی شاهد و تیمار شده.

Figure 5. TGA diagram of control and treated nano cellulosic aerogels.

حدود ۴۰ ثانیه به طول انجامید و باقی‌مانده سستی داشتند. این در حالی است که آبروزل نانوسلولزی شاهد (CNF) طی ۱۳ ثانیه اول به‌طور کامل سوخت و بدون هیچ باقی‌مانده‌ای، تماماً به خاکستر تبدیل شد. تأخیر در زمان اشتعال آبروزل نانوسلولزی حاوی سدیم بی‌کربنات (CNF+SBC)، همان‌طور که از نتایج TGA در شکل ۵ نیز مشهود است، به‌دلیل تجزیه زودهنگام سدیم بی‌کربنات به دی‌اکسیدکربن و آب، که در کندسوزکنندگی آبروزل نقش دارند، می‌باشد (۱۴، ۱۵، ۲۱).

آزمون اشتعال‌پذیری: در این آزمون نمونه‌های آبروزل‌ها با ابعاد ۵\*۱/۵\*۱ سانتی‌متر مکعب، تهیه و به‌صورت افقی در معرض شعله متان قرار گرفتند و طی آن رفتار سوختن و میزان مواد باقی‌مانده در نمونه‌ها پس از سوختن بررسی گردید (۱۲) و نتایج آن در شکل ۶ مشاهده می‌شود. براساس نتایج، رفتار سوختن آبروزل‌های نانوسلولزی شاهد و تیمار شده متفاوت است و آبروزل‌های نانوسلولزی حاوی سدیم بی‌کربنات (CNF+SBC) دارای خاصیت کندسوزی هستند، به‌طوری‌که سوختن کامل نمونه‌ها در این تیمار



شکل ۶- آزمون اشتعال پذیری در جهت افقی برای (الف) آبروژل‌های نانوسلولزی شاهد و (ب) تیمار شده با سدیم بی‌کربنات در زمان‌های اشتعال مختلف.

Figure 6. Flammability test in the horizontal direction for (a) control and (b) sodium bicarbonate-treated nano cellulosic aerogels at different ignition times.

آتش نیز صحت این ادعا را تأیید کرد. ساختار بلوری سلولز در آبروژل‌های نانوسلولزی تیمار شده با سدیم بی‌کربنات نسبت به شاهد، بدون تغییر باقی ماند و میزان مقاومت و مدول فشاری آبروژل تیمار شده به دلیل کاهش درجه بسپارش، نسبت به آبروژل نانوسلولز شاهد کاهش یافت. به‌طورکلی، تیمار نانوسلولز با سدیم بی‌کربنات باعث بهبود خواص کندسوزی و تهیه آبروژل‌های نانوسلولزی کندسوز شده کاملاً سبز و دوستدار محیط‌زیست گردید.

### نتیجه‌گیری کلی

در بررسی اثر سدیم بی‌کربنات در تولید نانوساختار کامپوزیتی کندسوز نتایج FTIR، حضور سدیم بی‌کربنات در ساختار آبروژل‌های کندسوز را تأیید کرد. براساس مشاهدات SEM و BET، تیمار آبروژل نانوسلولزی موجب کاهش تخلخل و سطح ویژه گردید. همچنین، آبروژل‌های نانوسلولزی شاهد مقاومت حرارتی کم‌تری نسبت به آبروژل‌های نانوسلولزی کندسوز داشتند و خاکستر به‌جای مانده از نمونه‌های تیمار شده حدود ۳۰ درصد بیش‌تر از آبروژل‌های نانوسلولزی شاهد بود؛ که نتایج آزمون

### منابع

- Izee, S., Yousefi, H., Mashkour, M., & Rasouli, D. (2018). Comparative study on the properties of nanopapers prepared from cellulose and chitin nanofibers. *J. of Wood & Forest Science and Technology*. 25 (3), 61-72. [In Persian]
- Basta, A. H., & El-Saied, H. (2015). Nanotechnologies for production of high performance. In Thakur, V. K. and Thakur, M. K. (ED.), *Eco-friendly polymer nanocomposites: processing and properties* (Pp: 137-172) *Advanced Structured Materials*. Springer, India.
- Jalali Torshizi, H., Chiani, E., & Mahdikhani, H. (2013). Emerging utilisations of nano cellulose: environmental protection. Pp: 1-8. In: The 3<sup>rd</sup> conference on new findings in the

- environment and agricultural ecosystems, Tehran, Iran.
4. Mngomezulu, M. E., & Jacob Johnes, M. (2017). Handbook of nanocellulose and cellulose nanocomposites (chapter 7), Kargarzadeh H., Ahmad I., Thomas S., and Dufresne A. (ED). *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Germany.
  5. Azad, S., Yousefi, H., Mashkour, M., & Khazaeen, A. (2015). Cellulose nanocomposites containing cellulosic nano structures: types, properties, and applications. Pp (1-12). In: 1st National Conference on Wood and Lignocellulosic Products, Gonbad Kavous, Iran.
  6. Akbarnezhad, M., Rasouli, D., Yousefi, H., & Mashkour, M. (2020). Weathering performance of beech wood coated with acrylic paint containing UV stabilizers of dihydroxy benzophenone and nano zinc oxide. *DRVNA INDUSTRIJA*. 71 (4), 403-409.
  7. Lavoine, N., & Bergström, L. (2017). Nanocellulose-based foams and aerogels: processing, properties, and applications. *J. of Materials Chemistry A*. 1 (3), 1-14.
  8. Gupta, P., Verma, Ch., & Maji, P.K. (2019). Flame retardant and thermally insulating clay-based aerogel facilitated by cellulose nanofibers. *J. of Supercritical Fluids*. 152, 1-12.
  9. Fattahi, H., Haj, M., & Mousaei, O. Y. (2015). Polymeric aerogels: preparation, properties, and applications. *Basparesh*. 5 (1), 89-102. [In Persian]
  10. Nine, M. J., Tran, D. N. H., Tung, T. T., Kabiri, S., & Losic, D. (2017). Graphene borate is an efficient fire retardant for cellulosic materials with multiple and synergetic modes of action. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 9, 10160-10168.
  11. Ghanadpour, M., Carosio, F., Larsson, P. T., & Wagberg, L. (2015). Phosphorylated cellulose nanofibrils: A renewable nanomaterial for the preparation of intrinsically flame-retardant materials. *Biomacromolecules*. 16, 3399-3410.
  12. Ghanadpour, M., Wicklein, B., Carosio, F., & Wagnern, L. (2018). All-natural and highly flame-resistant freeze-cast foams based on phosphorylated cellulose nanofibrils. *Nanoscale*. 8, 4085-4095.
  13. Wicklein, B., Kocjan, A., Alvarez, G.S., Carosio, F., Camino, G., Antonietti, M., & Bergstrom, L. (2014). Thermally insulating and fire-retardant lightweight anisotropic foams based on nanocellulose and graphene oxide. *Nature nanotechnology*. 10, 277-283.
  14. Bakirtzis, D., Delichatsios, M. A., Lioudakis, S., & Ahmed, W. (2009). Fire retardancy impact of sodium bicarbonate on lignocellulosic materials. *Thermochimica Acta*. 486, 11-19.
  15. Thanh, N. T. L. (2022). Investigation on the flame-retardant and physical properties of the modified cellulose and polyurethane aerogel. *Materials Today: Proceedings*. 66, 2726-2729.
  16. Dilamian, M., & Noroozi, B. (2019). Removal of oil and organic solvents from water using cellulosic aerogel prepared from rice straw. *J. of Wood & Forest Science and Technology*. 26 (2), 105-125. [In Persian]
  17. ASTM D4761-19. (2019). Standard test methods for mechanical properties of lumber and wood-based structural materials. ASTM International. West Conshohocken, PA.
  18. UL 94 HB. (2013). Standard for tests for flammability of plastic materials for parts in devices and appliances. UL Standard. Canada.
  19. Sing, K. S. W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*. 57 (4), 603-619.
  20. Liu, Y., Han, X., Kuerbanjiang, B., Lazarov, V. K., & Šiller, L. (2021). Effect of sodium bicarbonate solution on methyltrimethoxysilane-derived silica aerogels dried at ambient pressure. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 15 (4), 954-959.
  21. Farooq, M., Sipponen, M. H., Seppälä, A., & Österberg, M. (2018). Eco-friendly flame-retardant cellulose nanofibril aerogels by incorporating sodium bicarbonate. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 10, 27407-27415.

22. Fiore, V., Scalici, T., Nicoletti, F., Vitale, G., Prestipino, M., & Valenza, A. (2016). A new eco-friendly chemical treatment of natural fibers: Effect of sodium bicarbonate on properties of sisal fiber and its epoxy composites. *Composites Part B*, 85, 150-160.
23. Granja, P. L., Pouyesgu, L., Petraud, M., DE JE' SO, B., Baquey, C., & Barbosa, M. A. (2001). Cellulose phosphates as biomaterials. I. Synthesis and characterization of highly phosphorylated cellulose gels. *J. of Applied Polymer Science*. 82, 3341-3353.
24. Le, N. D., Trogen, M., Varley, R. J., Hummel, M., & Byrne, N. (2020). Effect of boric acid on the stabilization of cellulose-lignin filaments as precursors for carbon fibers. *Cellulose*. 28 (2), 729-739.
25. Kaya, M. (2017). Super absorbent, light, and highly flame-retardant cellulose-based aerogel cross-linked with citric acid. *J. of Applied Polymer Science*. 134, 45315-45324.
26. Xu, M., Bao, W., Xu, S., Wang, X., & Sun, R. (2016). Porous cellulose aerogels with high mechanical performance and their absorption behaviors. *BioResources*. 11 (1), 8-20.
27. Santos, J. C. D. O., Oliveira, L. Á. D., Gomes Vieira, L. M., Mano, V., Freire, R. T. S., & Panzera, T. H. (2019). Eco-friendly sodium bicarbonate treatment and its effect on epoxy and polyester coir fiber composites. *Construction and Building Materials*. 211, 427-436.
28. Bakri, B., Putra, A. E. E., Mochtar, A. A., Renreng, I., & Arsyad, H. (2018). Sodium bicarbonate treatment on mechanical and morphological properties of Coir fibers. *International J. of Automotive and Mechanical Engineering*. 5 (3), 5562-5572.
29. Carlo, A., Wu, T., Zimmermann, T., Kherbeche, A., Thoraval, M. J., Nyström, G., & Geiger, T. (2019). Ultra-porous nanocellulose foams: A facile and scalable fabrication approach. *Nanomaterials*. 9 (8), 1142.
30. Zhu, W., Zhang, Y., Wang, X., Wu, Y., Han, M., You, J., Jia, C., & Kim, J. (2022). Aerogel nanoarchitectonics based on cellulose nanocrystals and nanofibers from eucalyptus pulp: preparation and comparative study. *Cellulose*. 29 (2), 817-833.

