

Comparative study on rheological properties of nanogels of wood nanocellulose and bacterial nanocellulose and nanochitin

Hesamoddin Jannatamani¹, Ali Motamedzadegan^{2*}, Mohammad Farsi¹,
Hossein Yousefi³

¹Department of Food Science and Technology management, Sari Branch, Islamic Azad University, Sari, Iran.

² Department of Food Science and Technology, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran,

Email: amotgan@yahoo.com

³Laboratory of Sustainable Nanomaterials, Department of Wood Engineering and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran.

Article Info

Article type:

Research Full Paper

Article history:

Received: 2021/03/20

Revised: 2021/09/11

Accepted: 2021/10/1

Keywords:

Nanogel

Cellulose

Chitin

Rheology

ABSTRACT

Background and Objectives: Cellulose has long been used in the form of wood and plant fibers as a source of energy, building and clothing materials. Bacterial cellulose due to its high purity and much more suitable properties than plant cellulose, has been used as a suitable biomaterial for various purposes, such as paper, electronics, food, acoustics, biomedicine, tissue engineering and medicine industries. The properties of nanocells (such as mechanical properties, thin film properties, viscosity, etc.) make it an interesting material for many applications. After cellulose, chitin is the most abundant natural polysaccharide which is mainly found in the marine crustaceans and the cell wall of some plants. In this study, the rheological properties of the gels prepared from wood cellulose nanofiber (W-CNF), bacteria derived cellulose nanofiber (B-CNF) and chitin (ChNF) nanofiber were evaluated and compared.

Materials and methods: Each nanogel was prepared at two concentrations of 0.5 and 1 % (w/v). Rheological properties such as oscillatory strain sweep, oscillatory strain control and shear rate sweep were measured using a rotational rheometer. The flow behavior data were fitted with rheological models. Nano film was prepared and SEM, FTIR and AFM tests were performed for studying their morphological and chemical properties.

Results: SEM images showed that the average diameter of MCNF, BCNF and ChNF were 35, 48 and 26 nm, respectively. The AFM images showed W-CNF had higher height difference resulting from their cellulosic strands arrangement and non-uniformity. The B-CNF had lower height difference, because of its more uniform surface and network structure. Most of the FTIR peaks from the BCNF, WCNF, and ChNF were observed in the same positions. The bacterial cellulose had higher storage modulus than other nanogels at 1% (w/v). With increasing the concentration, their texture strength was increased and nanogels showed stronger structure. Nanogels maintain their elastic behavior at low frequencies due to their entangled and strong structure, but this high-frequency lattice structure loses its strength and becomes two-phase, and the behavior changes to viscous state. The viscosity of nanogels decreased uniformly with increasing shear rate. As the concentration in the nanogels increased, the viscosity increased. All nanogels behaved like plastic and non-Newtonian. With increasing concentration of nanogels, the amount of hysteresis increased. Bacterial cellulose nanogels have a higher area of hysteresis.

Conclusion: All nanogels showed plastic-like and non-Newtonian behavior. Bacterial synthesis cellulose had the strongest structure. The storage modulus (G') was highly dependent on the nanogel concentration, increasing the strain rate could cause the nanogel structure to collapse. The shear dilution behavior can be due to the rupture of weak bonds between the particles.

Cite this article: Jannatamani, H., Motamedzadegan, A., Farsi, M., Yousefi, H. 2022. Comparative study on rheological properties of nanogels of wood nanocellulose and bacterial nanocellulose and nanochitin. *Food Processing and Preservation Journal*, 14 (2), 147-168.



© The Author(s).

DOI: 10.22069/EJFPP.2021.19225.1669

Publisher: Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

مقایسه خواص رئولوژیکی نانوذلهای نانوسولز چوب، نانوسولز باکتری و نانوکیتین

حسامالدین جنت‌امانی^۱، علی معتمدزادگان^{۲*}، محمد فارسی^۱، حسین یوسفی^۳

^۱گروه علوم و صنایع غذایی، واحد ساری، دانشگاه آزاد اسلامی، ساری، ایران
^۲گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران، رایانامه: amotgan@yahoo.com
^۳گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله:	سابقه و هدف: سلولز سال‌هاست که در قالب چوب و لیاف گیاهی به‌عنوان یک منبع انرژی، مصالح ساختمانی و پوشاک به‌کاربرده می‌شود. سلولز باکتریایی به دلیل خلوص زیاد و ویژگی‌های بسیار مناسب‌تر از سلولز گیاهی، به‌عنوان ماده زیستی مناسب برای مصارف گوناگون به‌کاررفته است، مثل صنایع تولید کاغذ، الکترونیکی، غذایی، آکوستیکی، زیست پزشکی، مهندسی بافت و پزشکی. خواص نانوسولز (مانند خواص مکانیکی، خواص لایه‌نازک، گرانروی و غیره) آن را ماده‌ای جالب برای بسیاری از برنامه‌های کاربردی می‌سازد. کیتین فراوان‌ترین پلی ساکارید طبیعی بعد از سلولز است و مهم‌ترین منبع آن پوسته سخت‌پوستان دریایی و دیواره‌ی سلولی برخی گیاهان است. در این مطالعه خواص رئولوژیکی نانوذلهای سلولز چوب (W-CNF)، سلولز سنتز باکتریایی (B-CNF) و کیتین مورد بررسی قرار گرفت.
مقاله کامل علمی-پژوهشی	
تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۳/۲۰	
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۰/۰۶/۲۰	
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۷/۰۹	
واژه‌های کلیدی:	
نانوذله	
سلولز	
کیتین	
رئولوژی	
	مواد و روش‌ها: از هر نانوذله دو غلظت ۰/۵ و ۱ درصد تهیه شد. ویژگی‌های رئولوژیکی ژل نانوالیاف سلولزی و نانوالیاف کیتین شامل آزمون‌های کرنش نوسانی، کنترل کرنش نوسانی و آزمون برشی پایا با استفاده از رئومتر دورانی مورد ارزیابی قرار گرفت. داده‌های مربوط به رفتار جریان هیدرونانوذله‌ها توسط مدل‌های رئولوژیکی مورد برازش قرار گرفت. همچنین نانو فیلم تهیه شد و برای بررسی خواص مورفولوژیکی و شیمیایی، آزمون‌های SEM, FTIR و AFM انجام گرفت.
	یافته‌ها: عکس‌های میکروسکوپ الکترونی (SEM) نشان داد که متوسط قطری نانوکاغذهای WCNF، BCNF و ChNF به ترتیب برابر با ۴۸، ۳۵ و ۲۶ نانومتر بود. تصاویر AFM نشان داد که WCNF دارای اختلاف ارتفاع بیشتری بود که ناشی از آرایش رشته‌های سلولزی و عدم یکنواختی آن‌ها بود در حالی که در BCNF اختلاف ارتفاع کمتر به دلیل سطح و ساختار یکنواخت تر در ساختار نانوفیبرها بود. بیشتر پیک‌های آزمون FTIR در نانوکاغذهای WCNF، BCNF و ChNF تقریباً شبیه به هم بودند. غلظت ۱ درصد از نانوذله سلولز سنتز باکتریایی دارای مدول ذخیره بالاتری نسبت به سایر نانوذله‌ها داشت. با افزایش غلظت، استحکام بافتی افزایش یافته و نانوذله دارای ساختار قوی‌تری بود. نانوذله‌ها به دلیل ساختار درهم‌تنیده و محکمی که دارند در فرکانس‌های پایین، رفتار الاستیک خود را حفظ می‌کنند ولی این ساختار شبکه‌ای در فرکانس بالا، استحکام خود را از دست می‌دهد و حالت دو فاز پیدا می‌کند و رفتار آن به حالت ویسکوز تغییر می‌کند. گرانروی نانوذله‌های با افزایش سرعت برشی به‌طور یکنواخت

کاهش پیدا کرد. با افزایش غلظت در نانوذله‌ها، مقدار گرانیوی افزایش یافت. تمام نانوذله‌ها رفتار شبه پلاستیکی و غیر نیوتنی داشتند. با افزایش غلظت نانوذله‌ها میزان هیسترسیس افزایش پیدا کرد. نانوذله‌های سلولز باکتریایی دارای مساحت هیسترسیس بالاتری هستند.

نتیجه‌گیری: تمام نانوذله‌ها رفتار شبه پلاستیک و غیر نیوتنی را از خود نشان دادند. سلولز سنتز باکتریایی دارای قوی‌ترین ساختار بود. مدول ذخیره (G') وابستگی زیادی به غلظت نانوذله داشت، افزایش میزان کرنش می‌تواند باعث فروپاشی ساختار نانوذله گردد. رفتار رقیق شوندگی با برش می‌تواند به دلیل پارگی پیوندهای ضعیف بین ذرات باشد.

استناد: جنت‌امانی، ح.، معتمدزادگان، ع.، فارسی، م.، یوسفی، ح. (۱۴۰۱). مقایسه خواص رئولوژیکی نانوذله‌های نانوسلولز چوب، نانوسلولز باکتری و نانوکیتین. *فرآوری و نگهداری مواد غذایی*، ۱۴(۲)، ۱۶۸-۱۴۷.

DOI: 10.22069/EJFPP.2021.19225.1669



© نویسندگان.

ناشر: دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

مقدمه

سلولز یکی از مهم‌ترین پلیمرهای طبیعی است و به‌عنوان یک ماده خام فراوان و ماده‌ای زیست سازگار در مقیاس صنعتی به حساب می‌آید. این ماده سال‌هاست که در قالب چوب و الیاف گیاهی به‌عنوان یک منبع انرژی، مصالح ساختمانی و پوشاک به کار برده می‌شود (۱). سلولز یک هموپلیمر خطی (دارای مونومرهای مشابه) است و از واحدهای β -D-گلوکز تشکیل شده است که با پیوندهای گلیکوزیدی (۴→۱) و از طریق نیروهای واندروالسی و پیوندهای هیدروژنی درون و برون مولکولی به یکدیگر متصل شده‌اند. طول یک مولکول سلولز طبیعی حداقل ۵۰۰۰ نانومتر است و مربوط به زنجیره‌ای دارای حدود ۱۰۰۰۰ واحد گلیکوپیرانوزی می‌شود. در سلول‌های چوبی یک گیاه، زنجیره سلولز خطی به عنوان میکروفیبریل در حدود ۳۵ نانومتر به حالت متقاطع و دارای دو ناحیه بلوری و آمورف است (۲). نانوسلولز، متشکل از فیبرهای سلولز با ابعاد نانو است، که نوعاً دارای ابعاد عرضی برابر با ۲۰-۵ نانومتر و ابعاد طولی در محدوده گسترده‌ای از ده‌ها نانومتر تا چند میکرون است. نانوسلولز دارای ظاهری بسیار چسبناک بوده و نواری ژل مانند و شفاف است. خواص نانوسلولز (مانند خواص مکانیکی، خواص لایه نازک، گرانی و غیره) آن را ماده‌ای جالب برای بسیاری از برنامه‌های کاربردی می‌سازد (۳). نانوسلولز باکتریایی یک نانوماده نوظهور با خواص منحصر به فرد است که از طریق تخمیر چندین گونه باکتری که مهم‌ترین آن‌ها گلوکونوباکتر زیلینیوم^۱ که پیش از این با عنوان استوباکتر زیلینیوم^۲ شناخته می‌شد، تولید گردید (۴). سلولز باکتریایی به دلیل خلوص زیاد و ویژگی‌های بسیار مناسب‌تر از سلولز گیاهی، به‌عنوان

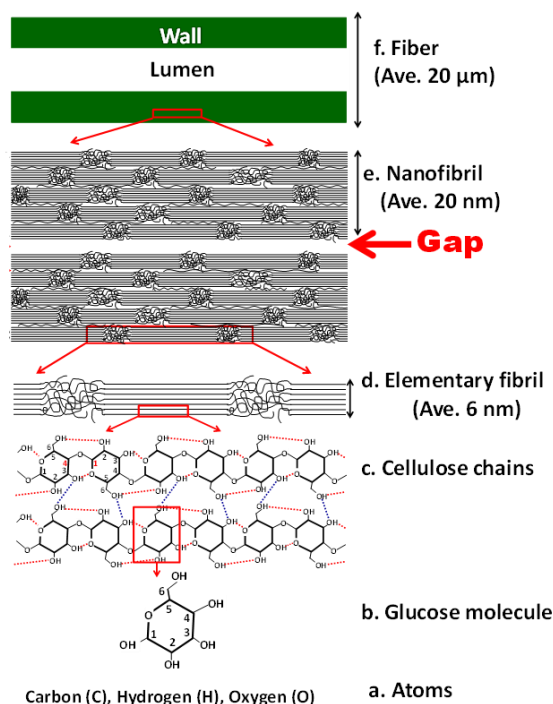
ماده زیستی مناسب برای مصارف گوناگون به کار رفته است، مثل صنایع تولید کاغذ، الکترونیک، غذایی، آکوستیکی، زیست پزشکی، مهندسی بافت و پزشکی (۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰). سلولز میکروبی در واقع هیدروژل طبیعی است که ویژگی‌های آن بهتر از هیدروژل‌های مصنوعی است. روش تولید آسان، قابلیت جذب زیاد مایعات، استحکام بالا در حالت مرطوب، خلوص شیمیایی بالا، مقاومت بالا در برابر خوردندهای شیمیایی و قابلیت تولید در مقیاس تجاری، سلولز میکروبی را به‌عنوان یک ماده ممتاز در بین پلیمرهای زیستی مطرح نموده است (۱۱، ۹). کیتین فراوان‌ترین پلی ساکارید طبیعی بعد از سلولز است و مهم‌ترین منبع آن پوسته سخت پوستان دریایی و دیواره سلولی برخی گیاهان است. سالیانه مقدار زیادی از این آبزیان صید می‌شود که این صید، انبوهی از ضایعات را به همراه دارد و کیتین بخش عمده‌ی ضایعات پوسته‌ی سخت پوستان دریایی را تشکیل می‌دهد. کیتین پلیمری از N-استیل گلوکز آمین است. در ترکیب کیتین آمینواسیدها نیز شرکت دارند کیتین طی دو مرحله اصلی تهیه می‌گردد: ۱: معدنی زدایی: زدودن مواد معدنی با اسید معدنی رقیق، ۲: پروتئین زدایی: جداسازی و حذف مواد آلی. ژل، پلیمری با شبکه‌های سه بعدی و اتصالات عرضی است که قادر است مقداری از حلال را، بدون حل شدن، به درون شبکه‌های سه بعدی خود بکشد و حالتی بین جامد و مایع را تشکیل دهد. اگر ژل دارای گروه‌های عاملی آب دوست باشد و آب به درون شبکه‌های سه بعدی وارد شود، به آن هیدروژل گفته می‌شود. هیدروژل‌ها با شبکه‌های سه بعدی قابلیت جذب و نگه‌داری آب و حتی محلول‌های آبی تحت فشار را دارند. نانوذرات هیدروژل، دارای دو بخش هیدروژل که خصلت آب دوستی و جذب آب بالای آن و نانوذره است، در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. نانوذلهای

1. *Gluconacetobacter xylinus*
2. *Acetobacter xylinum*

نگهداری آب در داخل شبکه را فراهم می‌آورد. با توجه به خواص امیدوارکننده نانوذلهای سلولز و کیتین و طیف وسیعی از کاربردهای آنها، هدف از این مطالعه بررسی گرانیروی و خواص رئولوژیکی نانوذلهای سلولز چوب، باکتری و کیتین است.

به‌طور هم‌زمان ویژگی‌های نانوذرات و هیدروژل‌ها را دارا هستند.

نانوذرات سلولز و کیتین می‌تواند نانوذلی بسازد که در کنار هیدروفیل بودن دارای سطح مخصوص بالایی نیز باشد. این ترکیبات دارای ساختار سه بعدی می‌باشند که نیروهای مویرگی بالایی را برای جذب و



شکل ۱- ساختار سلولز از منبع تا مولکول‌ها

Figure 1. Structure of cellulose from source to molecules

تهیه شده از شرکت نوین پلیمر دارای غلظت یک درصد بود.

تهیه فیلم: برای تولید فیلم‌ها از روش وکیوم فیلتراسیون استفاده شد. قیف بوختر با قطر ۱۵ سانتی‌متر در تولید فیلم به کار رفت. ابتدا نانوذلی با غلظت سلولز ۱درصد از نانوذل ۳ درصد سلولز تهیه شده سپس با توجه به میزان گراماژ (نسبت وزن به سطح) برابر با ۶۰ گرم بر متر مربع بنابراین برای قطر ۱۲ سانتی‌متر میزان نانوذل لازم ۰/۷ گرم محاسبه شد.

مواد و روش‌ها

تهیه نانوذلهای سلولز چوب (MCNF): نانوذلهای سلولز سنتز باکتریایی (BCNF) و نانوذل کیتین (ChNF) از شرکت نانو نوین پلیمر تهیه شدند. نانوذل سلولز از چوب سوزنی‌برگان شامل کاج نوئل نراد و... که وارداتی است به روش سنتز مکانیکی (سوپر آسیاب دیسکی) تهیه شده بود. نانوذل MCNF تهیه‌شده از شرکت نوین پلیمر دارای غلظت ۲/۷ درصد بود. نانوذل ChNF تهیه شده از شرکت نوین پلیمر دارای غلظت ۱/۴ درصد بود. نانوذل BCNF

طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز FTIR: طیف FTIR پودر سلولز، نانو ذرات سلولز و فیلم‌های بیونانوکامپوزیتی از طول موج $4000-400\text{ cm}^{-1}$ توسط طیف سنج Bruker Equinox 55 انجام گرفت. برای سلولز و نانوذرات سلولز نمونه‌ها با استفاده KBr به صورت یک قرص درآمدند. برای هر طیف ۱۶ اسکن در رزولیشن 4 cm^{-1} به دست آمد (۱۳).

میکروسکوپ اتمی (AFM): توپوگرافی سطحی فیلم‌ها با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (Ara research, Full-Model, Iran) مورد بررسی قرار گرفت. اندازه‌گیری تصویری با حالت ضربه زدن (tapping) با وضوح افقی و عمودی به ترتیب ۰/۲۶ نانومتر و ۰/۱ نانومتر انجام شد. میزان زبری مطلق (Ra) و ریشه میانگین مجذور زبری (RMS) به طور متوسط از ۵ نقطه از فیلم با اندازه‌های 1×1 میکرومتر اندازه‌گیری شد (۱۴).

ویژگی‌های رفتار جریان: معمولاً ویژگی‌های رئولوژیکی ژل نانوالیاف سلولزی و نانوالیاف کیتین شامل آزمون‌های روبش کرنش^۳، کنترل کرنش نوسانی^۴ و آزمون برشی پایا^۵ مورد ارزیابی قرار می‌گیرد (۲۵). برای انجام این آزمون‌ها، دو غلظت ۰/۵ و ۱ درصد از هر نانوذله تهیه شد. از رئومتر دورانی آنتون پار (Anton Paar, MCR301, Austria) برای اندازه‌گیری این پارامترها استفاده شد. همچنین از اسپیندل باب و کاپ با مشخصات (bob با شعاع ۱۳/۳۱۹ میلی‌متر، cup با شعاع ۱۴/۶۶۵ میلی‌متر- طول gap: ۴۰/۰۰۹ - زاویه مخروط: ۱۲۰ درجه و gap اندازه‌گیری ۱۴۶/۱ میلی‌متر) برای انجام آزمون‌ها استفاده شد. همه آزمون‌ها در دمای استاندارد ۲۵

-تهیه ژل ۰/۷ درصد نانوذله سلولز چوب: برای تولید ۱۰۰ گرم ژل ۰/۷ درصد از ژل ۲/۷ درصد نانوسلولز، به ۲۶ گرم ژل ۲/۷ درصد میران ۷۴ گرم آب مقطر اضافه شد.

-تهیه ژل ۰/۷ درصد نانوذله کتین: برای تهیه ۱۰۰ گرم نانوذله ۰/۷ درصد از نانوذله ۱/۴ درصد کیتین، به ۵۰ گرم ژل ۱/۴ درصد و ۵۰ گرم آب مقطر اضافه شد.

-تهیه ژل ۰/۷ درصد نانوذله سنتز باکتریایی: برای تهیه نانوذله ۰/۷ درصد سلولز سنتز باکتریایی از نانوذله ۱ درصد، به ۷۰ گرم نانوذله ۱ درصد میزان ۳۰ گرم آب مقطر اضافه شد.

سپس توری پلی استر با مش ۳۵۰ برش خورد و در داخل قیف بوختر متصل به پمپ خلأ قرار گرفت. سپس سوسپانسیون ژل ۱ درصد را روی توری پلی استر ریخته شد و پمپ خلأ روشن شده تا شرایط خلأ در داخل ارلن فراهم گردد. سپس سوسپانسیون تا زمانی که آب خود را از دست داده و به شکل فیلمی درآمد روی وکیوم فیلتراسیون قرار گرفت. سپس توری به همراه فیلم جدا شده و بین دو قطعه شیشه قرار گرفته و به وسیله گیره کاغذ محکم شد و داخل آون با دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت خشک شد. سپس نمونه فیلم با شیشه‌ها خارج گردیده و پس از خنک شدن دو قطعه شیشه باز شده و فیلم خارج شد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM): ارزیابی مورفولوژیکی فیلم‌های بیونانوکامپوزیتی توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM) (SEM; VEGA, XMU, TESCAN- جمهوری چک) انجام گرفت نمونه‌ها برای مطالعه فاز مورفولوژیکی فیلم ابتدا در نیتروژن مایع منجمد شدند و سپس در اسپوترکوتر، یک لایه پوشش نازک از طلا روی آن برای مشاهده قرار داده شد (۱۲).

1. Fourier transform infrared
2. Atomic force microscopy
3. Oscillatory strain sweep
4. Oscillatory strain control
5. Shear rate sweep

تجزیه و تحلیل آماری

در این پژوهش از طرح آماری کاملاً تصادفی استفاده شد. برای رسم منحنی‌ها از نرم‌افزار اکسل ۲۰۱۳ استفاده شد. مقایسه میانگین توسط آزمون دانکن در سطح آماری ۹۵ درصد با نرم‌افزار SPSS انجام گرفت. برای آنالیز داده‌های رئولوژیکی از نرم‌افزار رئوپلاس (RHEOPLUS/32 V3.40) استفاده گردید. برای محاسبه مقادیر RMSE مدل‌ها از نرم‌افزار Matlab 2016a استفاده شد.

نتایج و بحث

میکروسکوپ الکترونی (SEM): شکل ۲ تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی (SEM) نانوفیلیم‌های BCNF، MCNF و ChNF را با بزرگ نمایی $15000\times$ نشان می‌دهد. BCNF و ChNF دارای ساختار یکنواخت تر و همگن تر نسبت به MCNF بود. BCNF دارای ساختاری رشته‌ای، منظم و یکنواخت است، همگنی این نانوفیلیم به مراتب بیشتر از نانوفیلیم ChNF بود. زیمانسکا و چارگوت و همکاران (۲۰۱۹) گزارش دادند که نانوفیلیم‌های سلولزی از ساختار بسیار یکنواخت و همگنی برخوردار هستند (۱۷). ولووا و همکاران (۲۰۱۸) مشاهده کردند که نانوفیلیم‌های سلولزی باکتری دارای لایه‌های میوفیبریلی با ساختار تصادفی و چگالی مختلف برخوردار هستند (۱۸). طول رشته BCNF طولانی‌تر از MCNF است (۱۹). با توجه به طول تقریبی تخمین زده شده از نانو فیبرها، نسبت ابعاد (نسبت طول به قطر) بیش از ۲۰۰ محاسبه شد. نسبت ابعاد یکی از مهم‌ترین پارامترهای تعیین کننده خواص مکانیکی نانو الیاف است (۲۰). نانوفیلیم MCNF دارای ساختاری با عدم یکنواختی و عدم وجود

درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. نمونه‌ها در ظروف شیشه‌ای استوانه‌ای شکل ریخته شده و با سلفون، سر آن‌ها کاملاً بسته و در یخچال برای حدود ۴ روز نگهداری گردید. سپس نمونه‌ها ۱۲ ساعت قبل از اندازه‌گیری در محیط آزمایشگاهی (دمای حدود ۲۳ درجه سانتی‌گراد) قرار داده شد. آزمون روبش کرنش نوسانی در دامنه کرنش ۰/۰۱ تا ۱۰۰ درصد و بسامد یک هرتز انجام گرفت. کنترل کرنش نوسانی نیز با کرنش نوسانی ۰/۰۱ درصد، در دامنه بسامد ۰/۰۱ تا ۱۰۰ هرتز و در دمای محیط انجام گرفت. آزمون برشی پایا در دامنه سرعت برشی ۰/۰۱ تا 1000S^{-1} و مجدداً از ۱۰۰۰ تا ۰/۰۱، انجام گرفت (۲۶). نتایج حاصل از آزمون برشی پایا با استفاده از مدل‌های نیوتن (معادله ۱)، قانون توان (معادله ۲)، هرشل بالکلی (معادله ۳)، بینگهام (معادله ۴) کراس (معادله ۵) و کاریو (معادله ۶) برای انتخاب بهترین مدل برای تبیین رابطه بین تنش برشی (τ) و سرعت برشی ($\dot{\gamma}$) مورد استفاده قرار گرفت.

$$\text{رابطه (۱)} \quad \tau = \mu \cdot \dot{\gamma}$$

$$\text{رابطه (۲)} \quad \tau = k\dot{\gamma}^n$$

$$\text{رابطه (۳)} \quad \tau = k\dot{\gamma}^n + \tau_0$$

$$\text{رابطه (۴)} \quad \tau = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma}$$

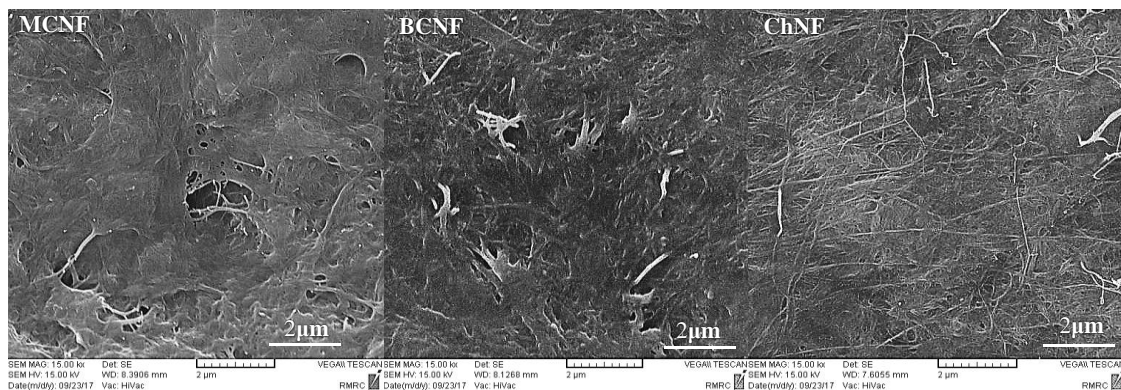
$$\text{رابطه (۵)} \quad \eta_a = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (\alpha_c \dot{\gamma})^m}$$

$$\text{رابطه (۶)} \quad \eta_a = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{(1 + (\lambda_c \dot{\gamma})^2)^N}$$

که در این معادلات τ : تنش برشی (Pa)، $\dot{\gamma}$: سرعت برشی (s^{-1})، μ : گرانیوی نیوتنی (Pa.s)، K : ضریب قوام (Pa.s^n)، τ_0 : تنش تسلیم (Pa)، n : رفتار جریان، η_p : گرانیوی پلاستیک بینگهام، η_0 : گرانیوی در حالت نیروی برشی صفر (Pa.s)، η_∞ : گرانیوی برشی انتهایی (Pa.s). α_c و λ_c : ثابت‌های زمان مربوط به زمان آرام شدن پلیمر در محلول، m و N : ثابت‌های مدل‌ها (بدون بُعد) (۱۶).

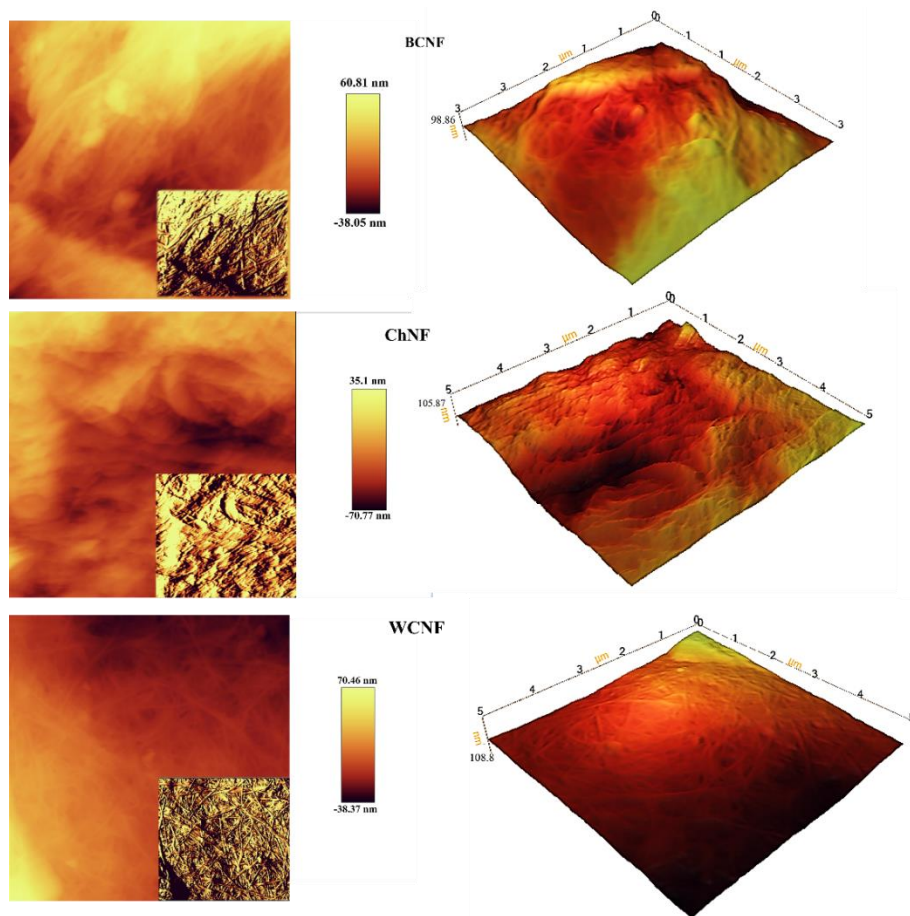
تخلخل تأثیر زیادی روی میزان ممانعت آن در برابر بخار آب دارد.

همگنی بیشتری نسبت به سایر نانوفیلیم‌ها است. به‌طور کلی نانوفیلیم‌های ChNF دارای ساختار متخلخلی می‌باشد که در نتایج مربوط به نفوذ بخار آب، وجود



شکل ۲- عکس‌های میکروسکوپ الکترونی (SEM) نانوذله سلولز چوب (MCNF) سلولز سنتز باکتری (BCNF) و نانوکیتین (ChNF)

Figure 2. SEM images of wood cellulose nanogels (WCNF), bacterial cellulose synthesis (BCNF) and nanochitin (ChNF).



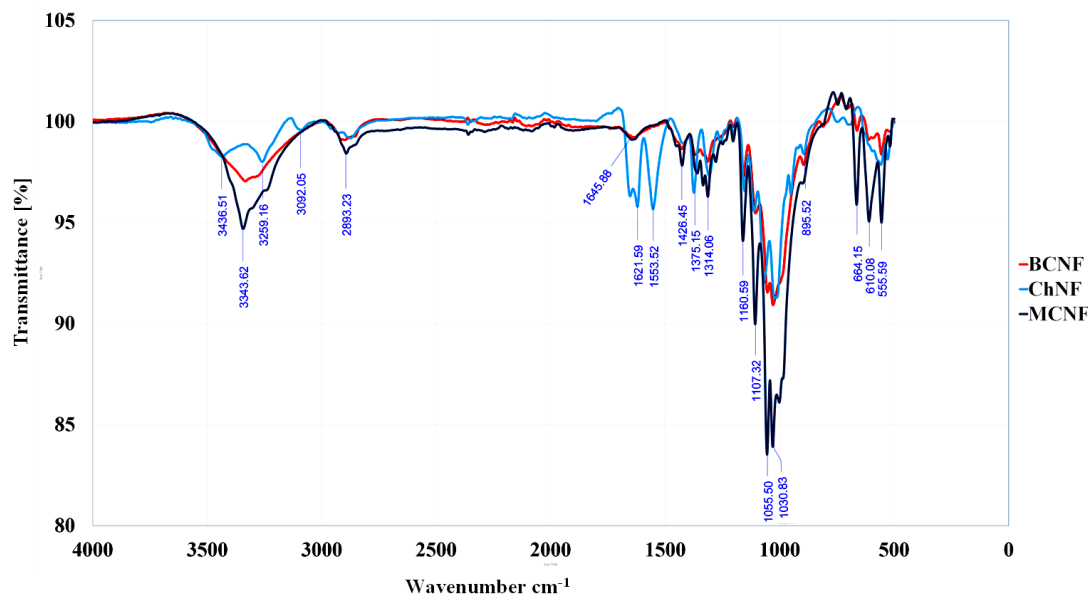
شکل ۳- تصاویر AFM مربوط به نانوفیلیم BCNF و ChNF و WCNF

Figure 3. AFM topographic images of BCNF, ChNF and WCNF

در طیف طول موجی 2900 cm^{-1} (BCNF,MCNF) و 2874 cm^{-1} (ChNF) مربوط به وجود باندهای CH (Alkanes (RCH_2CH_3)) است (۲۶). پیک‌های مختلف بین 2850 و 2910 cm^{-1} نشان دهنده وجود گروه‌های CH_3 - است (۲۴). ناحیه بین 3000 cm^{-1} - 2800 مربوط به حالت ارتعاشی باندهای C-H گروه متیل است (۱۶). پیک‌های دیده شده در طیف موجی 3092 cm^{-1} ($\text{RCH}=\text{CH}_2$ (=C-H)) و 664 cm^{-1} (Alkynes ($\text{RC}=\text{CH}$)) (MCNF, BCNF), و 610 cm^{-1} (Alkynes ($\text{RC}=\text{CH}$)) (BCNF) مربوط به باندهای کشش ارتعاشی C-H است (۲۷). پیک‌های 1631 cm^{-1} (MCNF) و 1621 cm^{-1} (ChNF) مربوط به گروه‌های آمید (RCONH_2) است. پیک‌های بین 1750 - 1600 cm^{-1} نشان‌دهنده آمید I و گروه N-H است (۱۶). قله موجود در طیف (BCNF) 1426 cm^{-1} نشان از وجود باندهای ارتعاشی CH_2 - دارد (۲۷). پیک نوک تیز موجود در طیف 1375 cm^{-1} نشان از وجود باندهای متقارن در حال توسعه CH_3 دارد (۱۳). پیک‌های بین 1240 - 1200 cm^{-1} ، نشان از حضور گروه‌های سولفیدی روی سطح فیلم‌های سلولزی دارد (۳۱). پیک‌های مشاهده شده در 1160 ، 1107 cm^{-1} و 1314 و 1030 نشان دهنده وجود گروه‌های آلکیل‌هالید (R-F) است. پیک‌ها در 1055 cm^{-1} نشان از حضور باندهای حلقوی پیرانوز اتر در فیلم‌های سلولزی در BCNF دارد. پیک طیف موجی حدود 895 cm^{-1} با پیوندهای β -glycosidic سلولزی همراه است (۱). پیک‌ها در طیف موجی 665 cm^{-1} با باندهای ارتعاشی C-OH مطابقت دارد (۲۶). پیک‌ها در طیف 610 cm^{-1} مربوط به آلکین‌ها و پیک‌های مربوط به طیف موجی 555 cm^{-1} مربوط به آلکیل‌هالید (R-Br) است.

AFM: میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) وسیله‌ای مناسب برای تجزیه و تحلیل سطح مواد سخت و سخت، تهیه تصاویر توپوگرافی با وضوح بالا و اندازه گیری ناهمواری سطح علاوه بر تعیین اندازه و توزیع دقیق ذرات است (۲۱). AFM روشی مناسب برای توصیف نانوالیاف است زیرا اطلاعات دقیق در مورد قطر، طول و شکل نانوالیاف را ارائه می‌دهد (۲۲). همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، W-CNF اختلاف ارتفاع بالاتری دارد ($108/8$ نانومتر) که ناشی از ترتیب رشته‌های سلولزی و عدم یکنواختی آنها است. B-CNF به دلیل سطح و ساختار یکنواخت تر، اختلاف ارتفاع کمتری (در حدود $98/8$ نانومتر) دارد. قطر نانوفیلم‌ها تقریباً 100 نانومتر بود. نوشیروانی و همکاران (۲۰۱۷) نتایج مشابهی را در مورد خصوصیات مورفولوژیکی نانوفیلم‌ها به وسیله AFM گزارش کردند (۲۳).

FTIR: آزمون طیف سنجی FTIR برای نانوفیلم‌های BCNF, MCNF و ChNF جهت ارزیابی ساختار شیمیایی آنها انجام گرفت. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، اکثر قله‌های FTIR برای BCNF و MCNF یکسان هستند. پیک‌ها در 3334 cm^{-1} (BCNF), 3334 cm^{-1} (MCNF), و 3343 cm^{-1} (ChNF) مربوط به گروه‌های اسیدکربوکسیلیک (RCO-OH) بود. پیک در طیف طول موجی 3360 و 3320 cm^{-1} توسعه گروه‌های باندهای هیدروژن (OH^-) نسبت داده شد (۲۴). پیک‌های پهن در 3340 cm^{-1} به ارتعاشات کششی گروه O-H نسبت داده شد (۲۵). پیک طیفی در طیف طول موجی 3435 cm^{-1} (ChNF) به دلیل وجود باندهای OH - (Alcohols (RCH_2OH)) است و وجود پیک



شکل ۴ - طیف‌های FTIR مربوط به نانوفیلم BCNF و ChNF و WCNF

Figure 4. FTIR spectra of nano films of BCNF, ChNF and WCNF

باکتریایی وجود دارد و کمترین میانگین‌ها نیز در نانوذله سلولز چوب سنتز مکانیکی وجود دارد. با توجه به نتایج حاصل از آنالیز واریانس انجام شده برای آزمون روبش کرنش مربوط به نانوذلهای با غلظت ۱ درصد، میانگین مدول ذخیره (G') و مدول اتلاف (G'') هر دو در رابطه با تأثیر نوع نانوذله‌ها و همچنین میزان کرنش‌های مختلف، اختلاف معنی‌داری در سطح ۹۹ درصد وجود دارد. بالاترین میانگین مقدار مدول ذخیره (G') در نانوذله سلولز سنتز باکتریایی (1765Pa) و در کرنش ۰/۳ درصد بوده و همچنین این نانوذله دارای بالاترین میزان میانگین مدول اتلاف (G'') (1490Pa) بود و پایین‌ترین میانگین‌ها در کرنش ۱۰۰ درصد وجود دارد. از لحاظ میانگین مدول‌ها در نوع نانوذله‌ها، نانوذله سلولز سنتز باکتریایی بیشترین میانگین مدول ذخیره (G') (966Pa) و مدول اتلاف (G'') (228Pa) را دارا بوده و نانوذله سلولز چوب سنتز مکانیکی کمترین میانگین مدول ذخیره (G') (91Pa) و نانوذله کیتین کمترین میانگین مدول اتلاف (G'') (15Pa) را دارا بود. از لحاظ تأثیر غلظت نانوذله‌ها و همچنین مقدار کرنش -

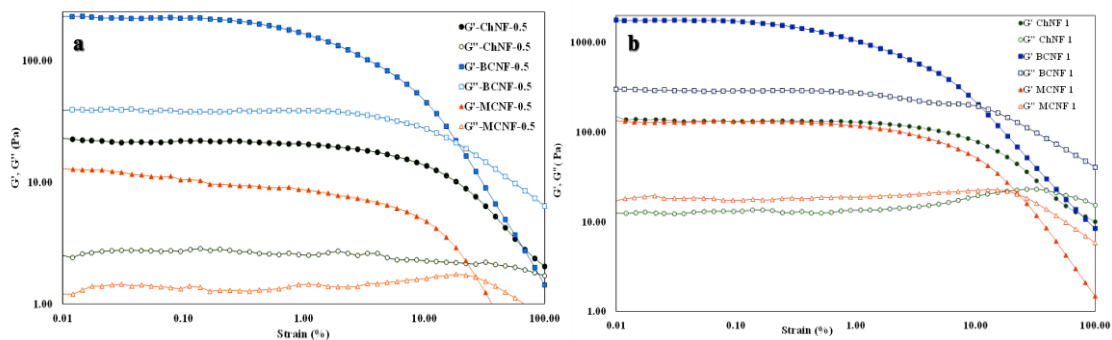
آزمون کرنش نوسانی: در شکل ۵ به ترتیب نسبت مدول ذخیره (G') و مدول اتلاف (G'') به کرنش در غلظت ۰/۵ و ۱ درصد از نانوذله‌های سلولز چوب سنتز مکانیکی، سلولز سنتز باکتریایی و کیتین نشان داده شده است. با توجه به آنالیز واریانس انجام شده برای نتایج آزمون روبش کرنش مربوط به نانوذله‌ها با غلظت ۰/۵ درصد، مدول ذخیره (G') و اتلاف (G'') هر دو در رابطه با تأثیر نوع نانوذله و کرنش‌های مختلف دارای اختلاف معنی‌داری در سطح ۹۹ درصد وجود دارد. بالاترین میانگین مدول ذخیره (G') (200Pa) در کرنش ۰/۰۶ درصد وجود دارد و در این میزان کرنش بیشترین میزان مدول اتلاف (G'') (38Pa) نیز وجود دارد. همچنین بالاترین میانگین مدول ذخیره (G') در بین نانوذله‌ها مربوط به نانوذله سلولز سنتز باکتری است که دارای میانگینی حدود 230Pa است. در مقابل نانوذله سلولز چوب سنتز مکانیکی میانگین مدول ذخیره (G') پایین‌تری دارد. و این روند در مدول اتلاف (G'') نیز وجود دارد. بیشترین میانگین مدول ذخیره (G') و مدول اتلاف (G'') در نانوذله سلولز سنتز

حالت الاستیک کامل ($G' > G''$) داشته و تغییر رفتار جریان بسیار کم و ناچیز است و پس از آن غلظت ۰/۵ درصد سلولز سنتز باکتری قرار دارد که مقدار آن در حدود ۲۰۰ Pa است که این نتایج نشان از این موضوع دارد که با کاهش غلظت از ۱ درصد به حدود ۰/۵ درصد به طور قابل توجهی از میزان استحکام کاسته شده و ژل ساختار ضعیف تری دارد و میزان کرنش بحرانی مربوط به آن حدود ۲ درصد است که نشان دهنده این است که با کاهش غلظت ساختار نسبت به تغییر شکل مقاومت بیشتری از خود نشان داده است و نیروی بیشتری مورد نیاز است. افزایش کرنش می تواند ساختار نانوذله را دچار فروپاشی سریع تری نماید (۳۰). این مقادیر برای غلظت یک درصد و ۰/۵ درصد نانوذله های دیگر کمی متفاوت است که در نانوذله کیتین در مقدار مدول ذخیره حدود ۱۴۰ Pa برای غلظت ۱ درصد و ۲۰ Pa برای غلظت ۰/۵ درصد بوده که همانند نانوذله سلولز باکتری با کاهش غلظت از استحکام بافتی کاسته شده است، میزان کرنش بحرانی حدود ۹ درصد برای غلظت ۰/۵ درصد و حدود درصد ۶ برای غلظت ۱ درصد بوده که این پارامتر هم مانند نانوذله سلولز باکتری، با کاهش غلظت، نانوذله مقاومت بیشتری در مقابل تغییر شکل از خود نشان می دهد و این در صورتی است که برای نانوذله سلولز چوب سنتز مکانیکی مدول ذخیره حدود ۱۴۰ Pa برای غلظت یک درصد و حدود ۱۲ Pa برای غلظت ۰/۵ درصد می باشد که در این نانوذله هم مانند نانوذله های قبل با کاهش غلظت، کاهش در میزان استحکام و قدرت ژل را شاهد هستیم و مقدار کرنش بحرانی مربوط به غلظت ۱ درصد حدود ۹ درصد بوده و برای غلظت ۰/۵ درصد حدود ۸ درصد است که برخلاف نانوذله های قبل با کاهش غلظت از مقاومت ژل کاسته شده است (۳۱). با افزایش میزان کرنش بیشتر از مقدار کرنش بحرانی ساختار شبکه مختل می شود و نمودار

های مختلف می توان با توجه به نتایج آنالیز واریانس گفت که اختلاف معنی داری در سطح ۹۹ درصد وجود دارد، به طوری که نانوذله های با غلظت ۱ درصد دارای میانگین مدول ذخیره (G') و اتلاف (G'') بالاتری نسبت به نانوذله های دارای غلظت ۰/۵ درصد دارد. میانگین مدول ذخیره (G') و اتلاف (G'') برای نانوذله های با غلظت ۱ درصد به ترتیب برابر است با ۳۵۴/۳۶۸ و ۸۴/۶۴۷ Pa در حالی که این مقادیر برای نانوذله های با غلظت ۰/۵ درصد به ترتیب ۴۹/۹۹۷ و ۱۱/۸۲۲ Pa بودند. پس نانوذله ها با غلظت بالاتر دارای قدرت و توان بالاتری هستند و ساختار محکم تری دارند. با توجه به نمودار می توان دریافت که مقدار جدول ذخیره (G') چندین برابر مقدار مدول اتلاف (G'') در ژله ها با غلظت مشابه بوده که نشان از رفتار مشابه ژله ایده آل برای همه ژله های مورد آزمون را دارد. مقدار مدول ذخیره (G') نشان دهنده استحکام نمونه های نانوذله می باشد (۲). در آزمون کرنش نوسانی، دامنه های اعمال شده در فرکانس ثابت (1Hz) از کم (۰/۰۱) به زیاد (۱۰۰) درصد افزایش می یابد. در نمودار و در این محدوده از کرنش، دو ناحیه خطی و غیرخطی ایجاد می شود، که این حالت نشان از رفتار ویسکوالاستیک در نانوذله ها است. معمولاً خواص رئولوژیکی مواد ویسکوالاستیک مستقل از میزان کرنش بوده این حالت تا زمان رسیدن به کرنش بحرانی ادامه می یابد. در قسمت خطی نمودار، دامنه کرنش به اندازه کافی کوچک است که هر دو مدول ویسکوالاستیک مستقل از دامنه کرنش می باشند و در این ناحیه نیز پاسخ تنش نوسانی نیز حالت سینوسی دارد (۲۹). فراتر از سطح کرنش بحرانی، رفتار جریان ژله ها غیرخطی بوده و مدول ذخیره کاهش می یابد. بیشترین میزان مدول ذخیره مربوط به غلظت ۱ درصد نانوذله سلولز سنتز باکتری است که مقدار مدول ذخیره آن در حدود ۱۹۰۰ Pa بوده و میزان کرنش بحرانی (۷۰) آن هم ۱/۹ درصد می باشد کمتر از این مقدار نمونه ژله

در حالی که منحنی‌های مربوط به نانوذله کیتین با غلظت‌های ۰/۵ و یک درصد یکنواخت و مونوتونیک بود که به ساختار سه بعدی ژل آن مربوط است چون این نمونه‌های نانوذله دارای ساختار قوی‌تری هستند که باعث می‌شود در مقادیر کم کرنش حالت ساختاری و سه بعدی ژل خود را حفظ نماید و محدوده خطی گسترده‌تری را دارا باشد، با افزایش کرنش نسبت به تغییر حالت و تغییر در شبکه سه‌بعدی ژل خود تا رسیدن به مقادیر کرنش بالا حتی نزدیک کرنش ۱۰۰ درصد از خود مقاومت نشان می‌دهد و به عبارتی حالت مستقل از تغییرات کرنش خواهد داشت و در مقادیر بالای کرنش تغییر در ساختار آن رخ می‌دهد و ژل ضعیف‌تر (شل‌تر) می‌شود، به بیانی دیگر پیوندهای هیدروژنی بین اجزا شکسته می‌شود که این امر موجب سرخوردن راحت‌تر نانو فیبرها روی همدیگر می‌شود (۳۱). نانوذلهای با غلظت ۱ درصد نیز تا حدی حالت مونوتونیک دارند که با توجه به غلظت بالاتر به مقادیر بالاتر کرنش جهت تغییر در ساختار نیاز دارند.

وارد محدوده غیرخطی خود می‌شود و مدول ذخیره و مدول اتلاف وابسته به دامنه کرنش عمل کرده و شکل موجی تنش نیز از حالت سینوسی خارج می‌شود (۲۹). نانوذله به حالت مایع نزدیک‌تر می‌شود و با کاهش مدول، در نهایت G'' از G' عبور می‌کند. در مقایسه غلظت ۰/۵ درصد در نانوذله‌ها می‌توان مشاهده کرد که نانوذله سلولوز سنتز باکتری دارای بافتی با استحکام بالاتر و دارای قدرت تشکیل ژل قوی‌تری نسبت به سایر نانوذله‌ها با غلظت مشابه است در حالی که نانوذله سلولوز سنتز مکانیکی و نانوذله کیتین دارای استحکام ساختمانی خیلی پایین‌تری هستند این بحث در مورد غلظت ۱ درصد نانوذله‌ها نیز وجود دارد که استحکام نانوذله سلولوز سنتز باکتریایی بسیار بالا بوده ولی در مورد نانوذله سلولوز چوب سنتز مکانیکی و نانوذله کیتین تقریباً به یک اندازه قوی هستند و در نهایت باید گفت که با افزایش غلظت ژل استحکام آن افزایش یافته و ژل قوی‌تری تشکیل می‌دهد. در نمودارهای ۳ و ۴ اکثر منحنی‌های مدول ویسکوز در ابتدا حالت خطی داشته و پس از رسیدن به کرنش بحرانی، شیب پیدا می‌کنند،



شکل ۵- رابطه بین مدول ذخیره و اتلاف و کرنش مربوط به غلظت ۰/۵ (a) و ۱ درصد (b) نانوذلهای سلولوز

چوب سنتز مکانیکی، سلولوز سنتز باکتریایی و کیتین

Figure 5. Correlation of Storage and loss modulus of 0.5 wt% (a) and 1 wt% (b) concentration of WCNF, BCNF and ChNF nanogels.

ذخیره شده در ماده بوده، که در هر دوره از تغییر شکل بازیابی می‌گردد. مدول ویسکوز (G'') میزان انرژی از دست رفته است که به‌عنوان افت ویسکوز

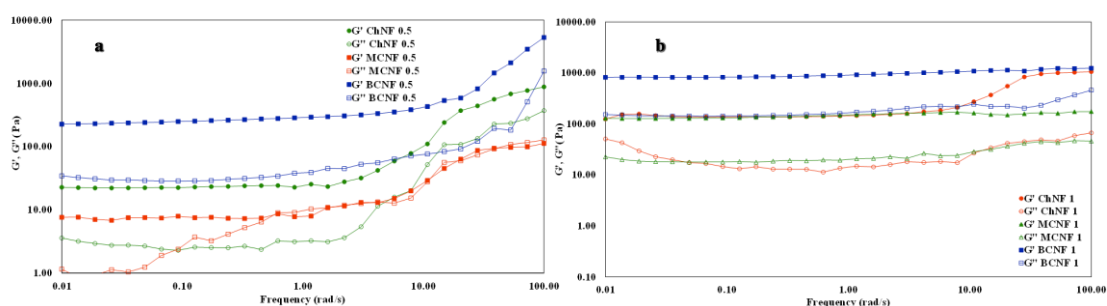
کنترل کرنش نوسانی: این آزمون، کاربردهای متعددی در اندازه‌گیری خواص ویسکوالاستیک مواد غذایی دارد. مدول الاستیک (G') بیانگر میزان انرژی

اتلاف (G'') را دارا است. به طور میانگین در فرکانس 100 Hz بیشترین مدول ذخیره (G') (825 Pa) و مدول اتلاف (G'') (190 Pa) وجود داشته و در رابطه با نانوژل‌ها به طور میانگین، نانوژل‌های سلولز سنتز باکتری بیشترین مدول ذخیره (G') (960 Pa) و مدول اتلاف (G'') (195 Pa) را دارا بوده درحالی‌که نانوژل سلولز چوب سنتز مکانیکی دارای کمترین مدول ذخیره (G') (148 Pa) و مدول اتلاف (G'') (25 Pa) بود. از لحاظ تأثیر غلظت نانوژل‌ها و همچنین مقدار فرکانس‌های مختلف می‌توان با توجه به نتایج آنالیز واریانس گفت که اختلاف معنی داری در سطح 99% درصد وجود دارد، به طوری که نانوژل نای با غلظت یک درصد دارای میانگین مدول ذخیره (G') و اتلاف (G'') بالاتری نسبت به نانوژل‌های دارای غلظت 0.5% درصد دارد. میانگین مدول ذخیره (G') و اتلاف (G'') برای نانوژل‌های با غلظت 1% درصد به ترتیب برابر است با $477/529$ و $82/768\text{ Pa}$ درحالی‌که این مقادیر برای نانوژل‌های با غلظت 0.5% درصد به ترتیب $298/874$ و $69/301\text{ Pa}$ بودند. با توجه به نمودارها می‌توان مشاهده کرد که G' و G'' با افزایش غلظت نانوژل‌ها از 0.5% به یک درصد بهبود یافته است که نتایجی مشابه با رابطه بین کرنش و مدول‌های ذخیره و اتلاف را نشان می‌دهد. در نانوژل‌ها با افزایش غلظت‌ها از 0.5% درصد به یک درصد مدول‌ها افزایش قابل توجهی داشته‌اند. در غلظت 0.5% درصد نانوژل‌ها نمودارها دارای دو ناحیه خطی و غیرخطی هستند در قسمت خطی تغییرات در مدول‌های ذخیره و اتلاف بسیار کم است که نشان‌دهنده این است که مقدار G' و G'' به تغییرات فرکانس وابسته نیست، اغلب تقریباً مستقل از تغییرات فرکانس است، همان‌طور که از یک ژل ایده‌آل ($G' > G''$) انتظار می‌رود و پس از آن وارد ناحیه غیرخطی می‌شود که با افزایش فرکانس، هر دو مدول ذخیره (G') و مدول اتلاف (G'') افزایش

در هر دوره تغییر شکل اندازه‌گیری می‌گردد. در نمودارهای ۶ مدول ذخیره (G') و مدول اتلاف (G'') ویسکوالاستیک به‌عنوان تابعی از فرکانس (f) مربوط به نانوژل‌های سلولز چوب سنتز مکانیکی، سلولز سنتز باکتریایی و کیتین نشان داده شده است. نتایج آنالیز واریانس آزمون روبش فرکانس و تأثیر نوع نانوژل و فرکانس را روی متغیرهای مدول ذخیره (G') و اتلاف (G'') مربوط به نانوژل‌ها با غلظت 0.5% درصد نشان می‌دهد که میانگین‌ها دارای اختلاف معنی‌داری در سطح 99% درصد هستند. بیشترین میانگین مدول ذخیره (G') در فرکانس 100 Hz در نانوژل‌ها مشاهده شد که در نانوژل سلولز سنتز باکتری برابر با 5300 Pa بود که بیشترین مقدار را دارا است و این نانوژل دارای همچنین دارای بیشترین میانگین مدول اتلاف (G'') (1560 Pa) در این فرکانس نیز است. در مقابل سلولز چوب سنتز مکانیکی در فرکانس‌های پایین، مدول ذخیره (G') و اتلاف (G'') پایینی دارد. به‌طور میانگین در فرکانس 100 Hz بیشترین میانگین مدول ذخیره (G') (2097 Pa) وجود دارد و در این فرکانس بیشترین میانگین مدول اتلاف (G'') (685 Pa) دیده می‌شود درحالی‌که نانوژل‌های سلولز باکتریایی به‌طور میانگین دارای بیشترین میانگین مدول ذخیره (G') و اتلاف (G'') هستند و در مقابل نانوژل‌های سلولز چوب سنتز مکانیکی کمترین میانگین مدول ذخیره (G') و اتلاف (G'') را دارا است. با توجه به نتایج آنالیز واریانس آزمون روبش فرکانس مربوط به نانوژل‌های با غلظت 1% درصد، میانگین مدول‌های ذخیره (G') و اتلاف (G'') دارای اختلاف معنی‌داری در سطح 99% درصد دارند. نانوژل‌های سلولز سنتز باکتری در فرکانس 100 Hz دارای بیشترین میزان مدول ذخیره (G') (1240 Pa) و مدول اتلاف (G'') (460) بود در حالی که نانوژل‌های سلولز چوب سنتز مکانیکی دارای کمترین میزان مدول ذخیره (G') و

درصد سایر نانوذلهای پس از ناحیه خطی به یک فرکانس بحرانی رسیده و پس از آن با افزایش فرکانس، مدول ذخیره (G')، افزایش را نشان می‌دهد که بیانگر این است که پس از فرکانس بحرانی با افزایش فرکانس ساختار نانوذلهای در هم پیچیده شده و ساختار قوی‌تری پیدا می‌کند که خرمی و همکاران (۳۲) نتایج مشابهی را مشاهده کردند. نانوذلهای سلولز سنتز باکتری دارای مدول و استحکام بالاتری در ساختار خود و همچنین ژلی قوی‌تر است و در غلظت ۰/۵ درصد نانوذلهای سلولز دارای ساختار ضعیف‌تری است ولی در غلظت ۱ درصد استحکام ساختمانی دو نانوذلهای سلولز چوب و نانوذلهای کیتین تقریباً مشابه یکدیگر است. نانوذلهای به‌دلیل ساختار در هم تنیده و محکمی که دارند در فرکانس‌های پایین، رفتار الاستیک خود را حفظ می‌کند ولی این ساختار شبکه‌ای در فرکانس بالا، استحکام خود را از دست می‌دهد و حالت دو فاز پیدا می‌کند و رفتار آن به حالت ویسکوز تغییر می‌کند و در فرکانس بالا، مدول اتلاف (G'') افزایش می‌یابد. گرانیروی ظاهری نانوذلهای با افزایش سرعت برشی به طور یکنواخت کاهش پیدا می‌کنند به‌ویژه رقیق شونده با برش (۳۱).

می‌یابد. این در حالی است که مدول ذخیره (G') در غلظت ۱ درصد تقریباً خطی است که در نانوذلهای سلولز چوب سنتز مکانیکی و سلولز باکتری وجود دارد که نشان از مستقل بودن مدول ذخیره (G') نسبت به فرکانس است، ولی غلظت ۱ درصد نانوذلهای کیتین مانند غلظت ۰/۵ درصد نانوذلهای دارای دو ناحیه خطی و غیرخطی است در حالی که ناحیه خطی طولانی‌تری را دارا است. در رابطه با تغییرات نسبت مدول‌ها به فرکانس در کرنش ثابت غلظت یک درصد نانوذلهای سلولز باکتری از خود مقاومت بیشتری نشان داده و تقریباً مستقل از فرکانس است در حالی که در غلظت ۰/۵ درصد این نانوذلهای پس از ناحیه خطی در نمودار به یک فرکانس بحرانی رسیده و پس از آن تغییر حالت در آن مشاهده شده است و همچنین میزان مدول با کاهش غلظت از ۱ به ۰/۵ درصد به‌طور قابل توجهی کاهش یافته است. باید گفت با افزایش غلظت استحکام بافتی افزایش می‌یابد و نانوذلهای ساختار قوی‌تری است (۳۱). نانوذلهای سلولز چوب سنتز مکانیکی با غلظت ۱ درصد حالتی مشابه با نانوذلهای سلولز سنتز باکتریایی از خود نشان داده است. اما در غلظت ۱ درصد نانوذلهای کیتین و غلظت ۰/۵



شکل ۶- رابطه مدول ذخیره و مدول اتلاف به فرکانس مربوط به غلظت ۰/۵ (a) و ۱ درصد (b) نانوذلهای

سلولز چوب سنتز مکانیکی، سلولز سنتز باکتریایی و کیتین

Figure 6. Correlation of Storage and loss modulus of 0.5 wt% and 1 wt% concentration WCNF, BCNF and ChNF hydrogels.

دارد (۳۳). در شکل ۷ به ترتیب پلات‌های نسبت گرانیروی (η) به سرعت برشی ($\dot{\gamma}$) برای غلظت‌های

آزمون برشی پایا: تنش برشی به‌عنوان تابعی از نرخ برشی در محاسبات مربوط به منحنی جریان کاربرد

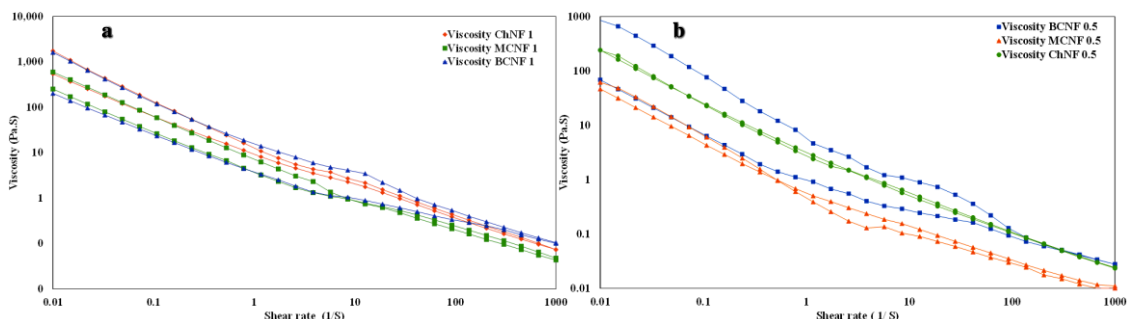
درصد دارد که میانگین گرانروی نانوذلهای دارای غلظت یک درصد برابر با $80/154 \text{ Pa.S}$ بود در حالی که نانوذلهای با غلظت $0/5$ درصد دارای میانگین گرانروی $33/538 \text{ Pa.S}$ بودند. با افزایش غلظت نانوذله می‌توان دید گرانروی به میزان قابل توجهی افزایش خواهد یافت. با توجه به نمودارها می‌توان دریافت که گرانروی تمام نانوذله در محدوده تنش برشی بین $0/01$ تا 1000 s^{-1} غیر نیوتنی هستند (۳۱).

گرانروی نانوذله با افزایش تنش برشی کاهش پیدا می‌کند یعنی رقیق شونده با برش هستند (۱۵) و این در حالی است که وقتی تنش برشی کاهش پیدا می‌کند گرانروی افزایش می‌یابد ولی دو نمودار روی هم قرار نمی‌گیرد که می‌تواند حاصل از تأثیر واکنش حاصل از سرعت برشی روی بافت است که به خاطر جداسازی فازها و تغییر در ساختار رخ می‌دهد. گرانروی نانوذله در نرخ‌های برشی بالا خیلی سریع‌تر کاهش یافته تا به حالت گرانروی پایدار برسد در صورتی که گرانروی کمتر از گرانروی حالت پایدار در نرخ‌های برشی کم دیده می‌شود. این واقعیت نشان می‌دهد که شکستن و تخریب ساختار نانوذله تحت یک میدان برشی قوی در نرخ‌های برشی بالا رخ می‌دهد (۳۳). تغییر در غلظت نانوذله‌ها هم می‌تواند روی گرانروی مؤثر باشد که با افزایش غلظت در نانوذله‌ها، مقدار گرانروی نیز افزایش می‌یابد. با توجه به نمودارها می‌توان دریافت که بیشترین تأثیر سرعت برشی روی نانوذله سلولز سنتز باکتریایی بوده چون نمودار مربوط به گرانروی با افزایش تنش برشی تفاوت زیادی با نمودار مربوط به گرانروی با کاهش تنش برشی دارد که این حالت در هر دو غلظت $0/5$ و یک درصد وجود دارد و کمترین انحراف در غلظت $0/5$ درصد نانوذله کیتین مشاهده می‌شود. تمام نانوذله‌ها رفتار شبه پلاستیکی غیر نیوتونی دارند.

$0/5$ درصد و یک درصد نانوذلهای سلولز چوب سنتز مکانیکی، سلولز سنتز باکتریایی و کیتین نشان داده شده است. با توجه به نتایج آنالیز واریانس آزمون آزمون برشی پایا مربوط به نانوذلهای با غلظت $0/5$ درصد، تأثیر نوع نانوذله و سرعت برشی بر روی گرانروی نانوذله‌ها دارای اختلاف معنی‌داری در سطح 99 درصد دارد. بیشترین گرانروی در سرعت برشی $0/01 \text{ s}^{-1}$ و مقدار آن 545 Pa.S است و کمترین میزان گرانروی هم در سرعت برشی 1000 s^{-1} بوده و مقدار آن $0/21 \text{ Pa.S}$ است. بیشترین گرانروی مربوط به نانوذله سلولز سنتز باکتری و در سرعت برشی $0/01 \text{ s}^{-1}$ بوده و مقدار میانگین آن نیز 845 Pa.S است و به طور میانگین نیز این نانوذله دارای بیشترین گرانروی است در حالی که نانوذله سلولز چوب کمترین میانگین گرانروی را دارا است. در آنالیز واریانس آزمون آزمون برشی پایا مربوط به نانوذلهای با غلظت یک درصد، نوع نانوذله اختلاف معنی‌داری روی ویسکوزیته نانوذله‌ها ندارد در حالی که تغییرات سرعت برشی اختلاف معنی‌داری در سطح 99 درصد را در گرانروی نانوذله‌ها به وجود می‌آورد بیشترین میزان گرانروی همانند نتایج مربوط به نانوذلهای دارای غلظت $0/5$ درصد در سرعت برشی $0/01 \text{ s}^{-1}$ بوده و مقدار آن 1140 Pa.S است و این مقدار مربوط به نانوذله کیتین است در حالی که کمترین مقدار گرانروی هم مربوط به نانوذله سلولز چوب سنتز مکانیکی و در سرعت برشی 672 s^{-1} بوده و مقدار گرانروی آن هم $0/045 \text{ Pa.S}$ است. با توجه به نتایج آنالیز واریانس آزمون آزمون برشی پایا مربوط به نانوذلهای با غلظت نانوذله‌ها بر گرانروی در سرعت‌های برشی مختلف می‌توان گفت اختلاف معنی‌داری در سطح 99 درصد بین میانگین‌های متغیر گرانروی وجود دارد. نانوذلهای با غلظت یک درصد دارای میانگین گرانروی بالاتری از نانوذلهای با غلظت $0/5$

به سایر مدل‌ها، جهت تبیین رفتار جریان نانوذلهای ChNF، WCNF و BCNF هرکدام در دو غلظت ۰/۵ و یک درصد است.

نتایج بررسی مدل‌های مختلف (جدول ۱) نشان داد که مدل هرشل بالکلی بهترین مدل به لحاظ داشتن ضریب تبیین بالا ($R^2 > 0.9$) و RMSE پایین‌تر نسبت



شکل ۷- رابطه گرانروی (η) در مقابل تنش برشی ($\dot{\gamma}$) مربوط به غلظت ۰/۵ (a) و ۱ درصد (b)

نانوذلهای سلولز چوب سنتز مکانیکی، سلولز سنتز باکتریایی و کیتین.

Figure 7. Correlation of viscosity and shear rate of 0.5 wt% and 1 wt% concentration of WCNF, BCNF and ChNF hydrogels.

هم اختلاف معنی‌داری دارد. نتایج در جدول نشان می‌دهد که با افزایش غلظت نانوذلهای ۰/۵ به یک درصد، تنش تسلیم (τ_0) افزایش می‌یابد. در هر دو غلظت ۰/۵ و یک درصد، ژل ChNF دارای بیشترین مقدار تنش تسلیم است. مقادیر n و k در ویژگی‌های رئولوژیکی مواد مایع مهم می‌باشند چرا که جریان این مواد بر حسب این کمیته‌ها مشخص می‌شود (۳۶). نتایج آنالیز داده‌های مربوط به شاخص جریان (n) در نانوذلهای مختلف با غلظت‌های مختلف با هم دارای اختلاف معنی‌داری نبودند. شاخص رفتار جریان (n) نانوذلهای ۰/۵ با افزایش غلظت کاهش می‌یابد و رفتار شبه پلاستیکی آن‌ها افزایش می‌یابد. MCNF با غلظت ۰/۵ دارای بیشترین میزان شاخص جریان است. نتایج موجود در جدول نشان داد که ضریب قوام مربوط به نانوذلهای مختلف و همچنین غلظت‌های مختلف باهم اختلاف معنی‌داری دارند. ChNF با هر دو غلظت دارای ضریب قوام (k) بالاتری نسبت به سایر نانوذلهای است و این شاخص با افزایش غلظت، افزایش می‌یابد.

بر اساس معیار ضریب تبیین (R^2) و جذر میانگین مربع خطاها (RMSE) می‌توان بیان کرد که چه مدلی دارای بهترین برازش با داده‌های آزمایشگاهی تنش- کرنش به دست آمده است. هر چه میانگین معیار ضریب تبیین مدلی بالاتر و جذر میانگین مربع خطاهای آن پایین‌تر باشد آن مدل بهتر می‌تواند داده‌ها را برازش کند. در مدل‌های کراس و کاریو برخی از پارامترها منفی شدند می‌توان گفت این مدل‌ها، مدل مناسب جهت برازش داده‌های رئولوژیکی نیستند. مدل هرشل بالکلی بهترین مدل برای تبیین بوده و بهتر از سایر مدل‌ها رفتار جریان را تبیین می‌نماید. این مدل به مدل توان و بینگهام ترجیح داده می‌شود چون زمانی که داده‌های تجربی کافی در دسترس باشد بهتر و دقیق‌تر رفتار رئولوژیکی را بیان و تفسیر می‌کند (۳۴). همچنین این مدل دارای مقدار جذر میانگین مربع خطاهای پایین تری نسبت به سایر مدل‌ها است. با توجه به نتایج جدول، میانگین تنش تسلیم (τ_0) در نانوذلهای با هم دارای اختلاف معنی‌داری نبودند. در حالی که نتایج نشان داد که میانگین تنش تسلیم (τ_0) در غلظت ۰/۵ و یک درصد نانوذلهای با

مساحت آن برای محاسبه میزان تیسکوتروپی کاربرد دارد (۳۳). گرانیروی سیال تیسکوتروپیک در طول زمان برش کاهش می‌یابد که این پدیده به دلیل شکست تصاعدی ساختار سیال بوده و نشان‌دهنده وجود رفتار وابسته به زمان در آن است.

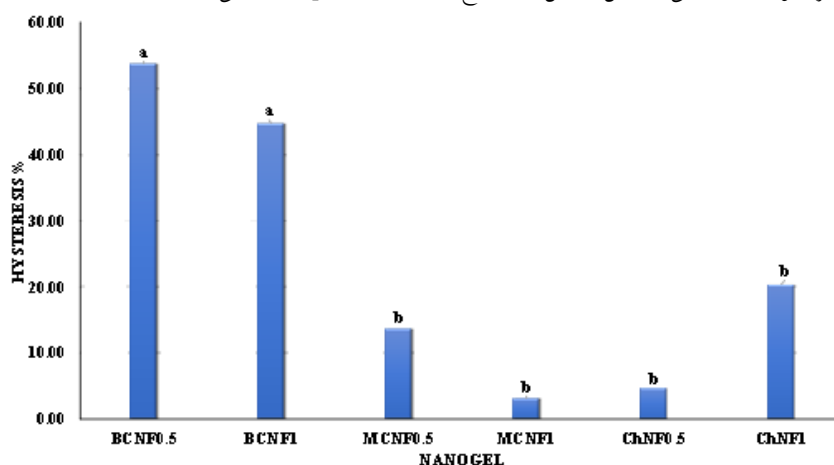
بررسی منحنی رفتار جریان نانو ژل‌ها در دو مرحله افزایش سرعت برشی از ۰/۰۱ تا 1000 s^{-1} و کاهش سرعت برشی از 1000 s^{-1} تا ۰/۰۱ نشان داد که گرانیروی نانوژل‌ها در سرعت برشی ثابت کاهش می‌یابد (پدیده تیسکوتروپی). وجود حلقه هیستریسیس نشان دهنده رفتار جریان وابسته به زمان بوده و

جدول ۱- تأثیر نوع هیدروژل‌ها و غلظت آن‌ها بر پارامترهای رئولوژیکی بر اساس مدل‌های هرشل-بالکلی، نیوتنی، استوالد، ینگهام و کراس

Table 1. Effect of hydrogels type and their concentration on the rheological parameters based on Herschel-Bulkley, Newtonian, Ostwald, Bingham and Cross models

Hydrogels	C (%)	Herschel-Bulkley				Ostwald			Newtonian		Bingham		Cross	
		$\tau_0(\text{Pa})$	$K(\text{Pa}\cdot\text{s}^n)$	N	RMS E	R^2	R^2	RMSE	R^2	RMSE	R^2	RMSE	R^2	RMSE
B-CNF	0.5	1.14 ± 0.1^d	0.77 ± 0.1^c	0.55 ± 0.04^{ab}	0.74	3.4	0.69	3.8	0.12	6.3	0.68	0.84	0.6	4.25
	1	2.06 ± 0.08^b	1.61 ± 0.15^a	0.55 ± 0.01^{ab}	0.9	8.3	0.89	8.7	0.47	19.7	0.77	13	0.84	5.36
W-CNF	0.5	0.96 ± 0.03^d	0.51 ± 0.04^c	0.64 ± 0.06^a	0.98	0.33	0.96	0.46	0.8	1	0.93	0.62	0.73	8.35
	1	1.62 ± 0.17^c	1.21 ± 0.08^b	0.45 ± 0.07^b	0.96	2.16	0.95	4.1	0.4	9.47	0.78	5.67	0.76	7.12
ChNF	0.5	1.32 ± 0.1^c	1.08 ± 0.11^b	0.43 ± 0.04^b	0.96	3.4	0.98	0.89	0.36	4.4	0.74	9.53	0.87	3.28
	1	2.76 ± 0.23^a	1.8 ± 0.14^a	0.44 ± 0.06^b	0.99	0.29	0.95	4.1	0.04	18.5	0.78	2.22	0.91	5.26

* حرف متفاوت در هر ستون اختلاف معنی‌داری بین میانگین‌ها در سطح ۵ درصد ($p < 0.05$) را نشان می‌دهد.



شکل ۸- میزان مساحت حلقه هیستریسیس برای نانوژل‌ها با غلظت‌های ۰/۵ و ۱ درصد

Figure 8. Hysteresis area of nanogels with 0.5 and 1% wt concentration

شبکه سه‌بعدی اولیه دوباره شکل نگرفته است و حالت بازیافت ساختار صورت نپذیرفته است. افزایش میزان ناحیه هیستریسیس نشان‌دهنده افزایش میزان وابستگی به زمان است (۳۶). رفتار تیسکوتروپی می‌تواند به ساختار نانوژل‌ها در هم تنیدگی فیبرها و رشته‌های سلولزی و... وابسته باشد. این در حالی است که نانوژل سلولزی مکانیکی با غلظت ۰/۵ درصد بازیافت ساختاری خوبی داشته و تفاوت بین نمودار

فضای میان منحنی بالارونده و منحنی پایین‌رونده را ناحیه هیستریسیس می‌نامند، مساحت حلقه هیستریسیس مقدار بازیافت ساختار را نشان می‌دهد (۳۶). بالاترین درصدهای هیستریسیس مربوط به نانوژل سلولزی سنتز باکتری است که با افزایش نرخ برشی ساختار آن دچار تغییراتی می‌شود و احتمالاً پیوندهای شکسته شده آن در مرحله افزایش نرخ برشی در مرحله کاهش نرخ برشی، تشکیل نشده و

برگشت است. که این حالت می‌تواند مربوط به ساختار قوی این نانوزل‌ها باشد که پس افزایش نرخ برشی و در طی حالت کاهش نرخ برشی نانوزل‌ها، ژلی قوی‌تر تشکیل می‌دهند و برای شکستن شبکه سه‌بعدی و پیوندهای هیدروژنی در این ژل‌ها نیاز به تنش بالاتری است. در مورد پارامتر بعدی یعنی شاخص جریان (n)، منحنی رفت نسبت به منحنی برگشت دارای شاخص جریان بالاتری است و در تمان نانوزل‌ها این حالت وجود دارد که با تخریب ساختار سه‌بعدی ژل در اثر افزایش نرخ برشی، با کاهش این نرخ این شاخص کاهش پیدا می‌کند. در صورتی که شاخص قوام (k) در منحنی‌های برگشت تمام تیمارها بیشتر از مقدار این شاخص در منحنی رفت است که مانند پارامتر تنش تسلیم، این پارامتر نیز افزایش پیدا می‌کند. با کاهش نرخ برشی و افزایش گرانیروی به دلیل وجود رشته‌های نانوفیبری، قوام نانوزل‌ها افزایش می‌یابد.

رفت و برگشت آن کم بوده است که احتمالاً به خاطر حفظ شبکه سه‌بعدی به علت وجود رشته‌های سلولزی و تشکیل دوباره پیوندهای هیدروژنی است. با توجه به نتایج جدول ۲، در پارامترهای تنش تسلیم (τ_0) و شاخص قوام (k) در منحنی‌های رفت و برگشت باهم اختلاف معنی‌داری نداشتند. در حالی که پارامتر شاخص جریان (n) در منحنی‌های رفت و برگشت دارای اختلاف معنی‌داری است. در غلظت‌های ۰/۵ درصد نانوزل‌ها پارامتر تنش تسلیم (τ_0) در منحنی رفت یعنی زمانی که نرخ برشی افزایش می‌یابد، بیشتر از منحنی برگشت است. احتمالاً به این خاطر است که نانوزل هنگامی که نرخ برشی رو به افزایش است، ساختار سه‌بعدی و استحکام خود را از دست می‌دهد و در هنگام کاهش نرخ برشی این پارامتر کاهش پیدا می‌کند. در حالی که، نانوزل‌های با غلظت یک درصد حالتی کاملاً برعکس دارند یعنی پارامتر تنش تسلیم در منحنی رفت کمتر از منحنی

جدول ۲- نتایج مربوط به ویژگی‌های رئولوژیکی منحنی‌های رفت مدل هرشل بالکلی در نانوزل‌ها

Table 2. Results of rheological properties of reciprocating curves of Herschel-Bulkley model in nanogels

هرشل بالکلی				مدل	
Herschel-Bulkley				Model	
RMSE	R ²	K(Pa.s ⁿ)	n	τ_0 (Pa)	نانوزل
2.145	0.81	0.339±0.106 ^a	*0.584±0.004 ^a	1.102±0.385 ^a	BCNF0.5
0.313	0.98	0.49±0.106 ^a	0.578±0.004 ^a	0.557±0.385 ^a	BCNF0.5
3.918	0.97	1.08±0.576 ^a	*0.579±0.061 ^a	2.66±0.513 ^a	BCNF1
1.432	0.997	1.896±0.576 ^a	0.491±0.061 ^a	1.93±0.513 ^a	BCNF1
0.277	0.98	0.163±0.127 ^a	*0.732±0.139 ^a	0.516±0.085 ^a	MCNF0.5
0.225	0.992	0.244±0.127 ^a	0.535±0.139 ^a	0.396±0.085 ^a	MCNF0.5
0.705	0.991	1.24±0.49 ^a	*0.504±0.01 ^a	3.85±1.204 ^a	MCNF1
1.43	0.95	1.934±0.49 ^a	0.489±0.01 ^a	2.147±1.204 ^a	MCNF1
2.633	0.994	0.929±0.267 ^b	*0.461±0.036 ^b	2.174±0.084 ^b	ChNF0.5
1.151	0.998	1.308±0.267 ^b	0.41±0.036 ^b	2.055±0.084 ^b	ChNF0.5
0.263	0.997	3.308±2.05 ^b	*0.447±0.063 ^b	4.033±0.192 ^b	ChNF1
0.185	0.991	6.212±2.05 ^b	0.357±0.063 ^b	3.76±0.192 ^b	ChNF1

*حروف متفاوت در هر ستون اختلاف معنی‌داری بین میانگین‌ها در سطح ۵ درصد ($P < 0.05$) را نشان می‌دهد.

**حروف ستاره‌دار وجود اختلاف معنی‌داری بین اعداد متغیرهای مربوط به منحنی رفت و برگشت هر نانوزل را نشان می‌دهد.

نتیجه گیری

در این مطالعه خواص رئولوژیکی نانوزل‌های سلولز چوب سنتز مکانیکی، سلولز سنتز باکتریایی و کیتین بررسی و مقایسه گردید. مدول ذخیره (G') به عنوان تابعی از غلظت نانوزل‌ها، وابستگی زیادی غلظت نانوزل داشت. تمام نانوزل‌ها رفتار شبه پلاستیک و غیر نیوتنی را از خود نشان دادند. سلولز سنتز باکتریایی دارای قوی‌ترین ساختار بود. مدول ذخیره در کرنش‌های بالای نقطه بحرانی، کاهش یافت. نانوزل سلولز سنتز باکتریایی با غلظت ۱ درصد دارای بیشترین میزان مدول ذخیره (۱۹۰۰ Pa) بود. نانوزل سلولز سنتز باکتریایی دارای حالت الاستیک کامل ($G' > G''$) بود و رفتار جریان تغییرات کمی را نشان داد. افزایش میزان کرنش توانست باعث فروپاشی ساختار نانوزل گردد. هنگامی که غلظت نانوزل‌ها از ۰/۵ با ۱ درصد افزایش یافت، میزان مدول‌های ذخیره و اتلاف نیز به‌طور قابل توجهی افزایش یافت. نانوزل‌ها در ناحیه فرکانس پایین رفتار الاستیک و در ناحیه فرکانس بالا دارای رفتار غیرالاستیک بودند. نانوزل‌ها به دلیل ساختار در هم تنیده و محکمی که دارند در فرکانس‌های پایین، رفتار الاستیک خود را حفظ کرده ولی این ساختار شبکه‌ای

در فرکانس بالا، استحکام خود را از دست داده و حالت دو فاز پیدا می‌کند و رفتار آن به حالت ویسکوز تغییر کرده و در فرکانس بالا، مدول اتلاف (G'') افزایش یافت. گرانروی نانوزل‌ها با افزایش سرعت برشی به طور یکنواخت کاهش پیدا کرد. با مدل هرشل بالکلی بهتر و دقیق تر خواص رئولوژیکی نانوزل‌ها تبیین شد. بالاترین درصدهای هیستریسیس مربوط به نانوزل سلولز سنتز باکتری بود که با افزایش نرخ برشی ساختار آن دچار تغییراتی می‌شود و احتمالاً پیوندهای شکسته شده آن در مرحله افزایش نرخ برشی در مرحله کاهش نرخ برشی، تشکیل نشده و شبکه سه بعدی اولیه دوباره شکل نگرفته است و حالت بازیافت ساختار صورت پذیرفته است. در غلظت‌های ۰/۵ درصد نانوزل‌ها پارامتر تنش تسلیم (τ_0) در منحنی رفت یعنی زمانی که نرخ برشی افزایش می‌یابد، بیشتر از منحنی برگشت بود. در حالی که، نانوزل‌های با غلظت ۱ درصد حالتی کاملاً برعکس داشتند یعنی پارامتر تنش تسلیم در منحنی رفت کمتر از منحنی برگشت بود. منحنی رفت نسبت به منحنی برگشت دارای شاخص جریان بالاتری بود. شاخص قوام (k) در منحنی‌های برگشت تمام تیمارها بیشتر از مقدار این شاخص در منحنی رفت بود.

References

1. Klemm, D., Krame, F., Moritz, S., Lindstrom, T., Ankerfors, M., Gray, D., and Dorris, A. 2011. A new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*. 50: 5438-5466.
2. Samir, M.A.S.A., Alloin, F., and Dufresne, A. 2005. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*. 6: 612-626.
3. Khanari, K., Syverud, K., and Stenius, P. 2011. Emulsions stabilized by microfibrillated cellulose: the effect of hydrophobization, concentration. *Dispersion Science and Technology*. 32: 447-452.
4. Gama, M., Gatenholm, P., and Klemm, D. 2013. *Bacterial nanocellulose*. Publishers: Taylor and Francis. USA
5. Cai, Z., and Kim, J. 2010. Bacterial cellulose / Poly (ethylene glycol) composite: characterization and first evaluation of biocompatibility. *Cellulose*. 17: 83-91.
6. Eichhorn, S.J., Dufresne, A., Aranguren, M., and Marcovich, N.E. 2010. Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of Materials Science*. 45: 1-35.
7. Goelzer, F.D.E., Faria-Tischer P.C.S., Vitorino, J.C., Sierakowski, M., and

- Tischer, C.A. 2009. Production and characterization of nanospheres of bacterial cellulose from acetobacter xylinum from processed rice bark. *Materials Science and Engineering*. 29: 546-551.
8. Khajavi, R., Jahangirian Esfahani, E., and Sattari, M. 2011. Crystalline structure of microbial cellulose compared with native and regenerated cellulose. *International J. of Polymeric Materials*. 60: 1178-1192.
9. Meftahi, A., Khajavi, R., Rashidi, A., Sattari, M., Yazdanshenas, M.E., and Torabi, M. 2010. The effects of cotton gauze coating with microbial cellulose. *Cellulose*. 17: 199-204.
10. Yang, C., Tang, T., Zhang, S., Dai, K., Gao, C., and Wan, Y. 2010. Preparation and characterization of three- dimension nanostructured macroporous bacterial cellulose/agarose scaffold for tissue engineering. *Journal of Porous Materials*. 18: 545-552.
11. Kim, J., Cai, Z., Lee, H.S., Choi, G.S., Lee, D.H., and Jo, C. 2010. Preparation and characterization of a bacterial cellulose/chitosan composite for potential biomedical application. *J. of Polymer Research*. 18: 739-744.
12. Ma, P., Li, T., Wu, W., Shi, D., Duan, F., Bai, H., Dong, W., and Chen, M. 2014. Novel poly (xylitol sebacate) /hydroxyapatite bio-nanocomposites via one-step synthesis. *Polymer Degradation and Stability*. 110: 50-55.
13. Hosseini, S.F., Rezaei, M., Zandi, M., and arahmandghavi, F.F. 2015. Fabrication of bio nanocomposite films based on fish gelatin reinforced with chitosan nanoparticles. *Food Hydrocolloids*. 44: 172-182.
14. Navaneetha Pandiyaraj, K., Arun Kumar, A., RamKumar, M.C., Deshmukh, R.R., Bendavid, A., Pi-Guey, Su., Uday Kumar, S., and Gopinath, P. 2016. Effect of cold atmospheric pressure plasma gas composition on the surface and cyto-compatible properties of low density polyethylene (LDPE) films. *Current Applied Physics*. 16: 784-79.
15. Pa`a`kko`, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nyka`nen, A., Ahola, S., O`sterberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P.T., Ikkala, O., and Lindstro`m, T. 2007. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*. 8: 1934-1941.
16. Razi, S.M., Motamedzadegan, A., Shahidi, A., and Rashidinejad, A. 2018. The effect of basil seed gum (BSG) on the rheological and physicochemical properties of heat-induced egg albumin gels. *Food Hydrocolloids*. 82: 268-277.
17. Szyman`ska-Chargot, M., Chylin`ska, M., Pertile, G., Pieczywek, P.M., Cies`lak, K.J., Zdunek, A., and Frac, M. 2019. Influence of chitosan addition on the mechanical and antibacterial properties of carrot cellulose nanofiber film. *Cellulose*. 26: 9613-9629.
18. Volova, T.G., Anna, A., Shumilova, A.A., Shidlovskiy, I.P., Elena, D., Nikolaeva, E.D., Sukovaty, A.G., Alexander, D., Vasilieva, A.D., and Shishatskaya, E.I. 2018. Antibacterial properties of films of cellulose composites with silver nanoparticles and antibiotics. *Polymer Testing*. 65: 54-68.
19. Yousefi, H., Faezipour, M., Hedjazi, S., Mousavi, M.M., Azusa, Y., and Heidari, A.H. 2013. Comparative study of paper and nanopaper properties prepared from bacterial cellulose nanofibers and fibers/ground cellulose nanofibers of canola straw. *Industrial Crops and Products*. 43: 732-737.
20. Yousefi, H., Azad, S., Mashkour, M., and Khazaeian, A. 2018. Cellulose nanofiber board. *Carbohydrate Polymers*. 187: 133-139.
21. Derakhshandeh, B., Kerekes, R.J., Hatzikiriakos, S.G., and Bennington, C.P.J. 2011. Rheology of pulp fiber suspensions: a critical review. *Chemical Engineering Science*. 66: 3460-3470.
22. El Miria, N., Abdelouahdi, K., Barakat, A., Zahouily, M., Fihri, A., Solhye, A., and El Achabye, A. 2015. Bio-nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals: Rheology of film-forming solutions, transparency, water vapor barrier and tensile properties of films. *Nassima. Carbohydrate Polymers*. 129: 156-167.
23. Noshirvani, N., Hong, W., Ghanbarzadeh, B., Fasihi, H., and Montazami, R. 2017. Study of cellulose nanocrystal doped starch-polyvinyl alcohol bionanocomposite films.

- International J. of Biological Macromolecules. 107: 2065-2074.
24. Wang, Z., Qiao, X., and Sun, K. 2018. Rice straw cellulose nanofibrils reinforced poly (vinyl alcohol) composite films. *Carbohydrate Polymers*. 197: 442-450.
 25. Bai, L., Liang, H., Crittenden, J., Qu, F., Ding, A., Ma, J., Du, X., Guo, S., and Li, G. 2015. Surface modification of UF membranes with functionalized MWCNTs to control membrane fouling by NOM fractions. *Journal of membrane science and research*. 492: 400-411.
 26. Xu, Y., Atrons, A.D., and Stokes, J.R. 2017. Rheology and microstructure of aqueous suspensions of nanocrystalline cellulose rods. *J. of Colloid and Interface Science*. 496: 130-140.
 27. Kanmani, P., and Rhim, J. W. 2014. Physical, mechanical and antimicrobial properties of gelatin based active nanocomposite films containing AgNPs and nanoclay. *Food Hydrocolloids*. 35: 644-652.
 28. Danial, W.H., Abdul Majid, Z., Mohd Muhid, M.N., Triwahyono, S., Bakar, M.B., and Ramli, Z. 2015. The reuse of wastepaper for the extraction of cellulose nano-crystals. *Carbohydrate Polymers*. 118: 165-169.
 29. Hyun, K., Wilhelm, M.O., Klein, C., and Cho, K.S. 2011. A review of nonlinear oscillatory shear tests: analysis and application of large amplitude oscillatory shear (LAOS). *Progress in Polymer Science*. 36: 1697-1753.
 30. Behrouzian, F., Razavi, S., and Alghooneh A. 2017. Evaluation of interactions of biopolymers using dynamic rheological measurements: Effect of temperature and blend ratios. *Journal of Applied Polymer Science*. 134:1-13.
 32. Rezayati, P., Dehghani, M., Afra, E., and Shakeri, A. 2013. Rheological characterization of high concentrated MFC gel from kenaf unbleached pulp. *Cellulose*. 20: 727-740.
 33. Khorami, M., Hosseini-Parvar, S., and Motamed zadegan, A. 2021. The influence of Basil seed gum on the stability, particle size and rheological properties of oil-in-water emulsions stabilized by sodium caseinate. *Journal of Food Processing and Preservation*, 12(2), 139-156. doi: 10.22069/efpp.2021.9120.1261.
 33. Razavi, S.M.A., and Karazhiyan, H. 2009. Flow properties and thixotropy of selected hydrocolloids: Experimental and modeling studies. *Food Hydrocolloids*. 23: 908-912.
 34. Hemphill, T., Campos, W., and Pilehvari, A. 1993. Yield-power law model more accurately predicts mud rheology. *Oil & Gas J*. 91: 34. 45-50.
 35. Taherian, A., Sadeghimahounak, A., Mirzaie, H., Alami, M., and Sadeghi, A. 2021. Effect of Date Syrup as substitute with sugar on the physicochemical, rheological and sensory properties of vanilla Ice Cream on Based whey. *Journal of Food Processing and Preservation*, 12(2), 157-170. doi: 10.22069/ efpp.2021. 6604.1117.
 36. Motamedzadegan, A., Omidbakhsh Amiri, E., Jamshidi, M., and Khosravi rad, T. 2018. Effect of concentration on the rheological and physicochemical properties of lemon juice. *Iranian Food Science and Technology Research J*. 14: 1. 119-131.