

تولید بهینه نانوکریستال سلولز از ساقه پنبه با استفاده از شرایط هیدرولیز اسیدی

مهديه مازندرانی^{۱*}، علی قاسمیان^۲، احمدرضا سرائیان^۲، مهدی مشکور^۳ و سیدرحمان جعفری پطودی^۴

* نویسنده مسئول، کارشناس ارشد، صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

پست الکترونیکی: Mahdiye.mazandarani@yahoo.com

۲- دانشیار، علوم و تکنولوژی خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۳- استادیار، تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۵- استادیار، گروه فناوری تولید سلولز و کاغذ، دانشکده مهندسی انرژی و فناوری‌های نوین، دانشگاه شهید بهشتی، استان مازندران

تاریخ پذیرش: اسفند ۱۳۹۳

تاریخ دریافت: خرداد ۱۳۹۳

چکیده

در پژوهش حاضر، آماده‌سازی ساقه پنبه (رقم ساحل) به‌عنوان یکی از ضایعات کشاورزی متداول با هدف تهیه نانوکریستال سلولز در سه مرحله تهیه خمیر سودا-آنتراکینون، لیگنین‌زدایی و تیمار قلیایی انجام شد. به‌منظور دستیابی به شرایط بهینه تولید نانوکریستال سلولز، هیدرولیز اسیدی آلفاسلولز تهیه‌شده با استفاده از اسیدسولفوریک ۶۴ درصد با دو پارامتر متغیر زمان ۲۵، ۳۵ و ۴۵ دقیقه و دمای ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. برای شناسایی ویژگی‌های کمی و کیفی نانو کریستال‌های سلولز از میکروسکوپ نیروی اتمی، آنالیز پراش پرتو ایکس و آنالیز پراکندگی نور دینامیکی استفاده شد. نتایج حاصل بر اساس تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی نشان داد که شرایط شدیدتر تیمار موجب کاهش ضخامت نانو کریستال‌های سلولز شد. همچنین نتایج پراش پرتو ایکس حکایت از آن داشت که مراحل آماده‌سازی آلفاسلولز و همچنین تیمارهای هیدرولیز اسیدی در افزایش درجه کریستالیت تأثیر به‌سزایی داشته است. بر اساس نتایج پراکندگی نور دینامیکی، ۹۸/۷ درصد کریستال‌های تولیدشده در تیمار با دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۴۵ دقیقه در محدوده قطری ۹۵-۱۸ نانومتر بودند که بیشترین فراوانی آنها ۳۹-۱۸ نانومتر بوده است. از این رو شرایط تیمار مذکور به‌عنوان بهترین شرایط تولید نانوکریستال سلولز از ساقه پنبه تعیین شد.

واژه‌های کلیدی: فناوری نانو، هیدرولیز اسیدی، نانوکریستال سلولز، ساقه پنبه.

مقدمه

ساختار دیواره سلول گیاهی عمدتاً از سلولز، همی‌سلولز و لیگنین تشکیل شده است. سلولز همانند اسکلتی است که مواد دیگری مانند همی‌سلولز و لیگنین به ترتیب به‌عنوان ماده زمینه-ای و پوسته غلاف مانند آن را دربر می‌گیرند. طول یک مولکول سلولز طبیعی حداقل ۵۰۰۰ نانومتر است. این مولکول

زنجیری در حدود ۱۰۰۰ واحد گلوکزی دارد (2002 Shostrom). درجه پلیمریزاسیون سلولز طبیعی زیاد است. برای مثال درجه پلیمریزاسیون فیبر پنبه بین ۱۳۰۰۰-۱۴۰۰۰ است. درجه پلیمریزاسیون میکروکریستال سلولزهای معمول بین ۱۳۰-۱۸۰، سلولز میکروفیبریله شده بیشتر از ۷۰۰ و درجه پلیمریزاسیون نانوکریستال سلولز ۱۷/۵ تخمین زده شد

(۲۰۰۹) به وسیله الیاف پنبه، Teixeira و همکاران (۲۰۱۰) با استفاده از باگاس و Henrique و همکاران (۲۰۱۲) به وسیله دانه‌های مانگو با استفاده از اسیدسولفوریک در غلظت‌های متفاوت و در زمان‌ها و دماهای متفاوتی انجام شد. نانو کریستال‌های تولیدشده در قطری کمتر از ۲۰ نانومتر و طول بیشتر از ۱۰۰ نانومتر بودند. محققان طی پژوهش‌های انجام‌شده، یافتند که افزایش دما و زمان هیدرولیز اسیدی منجر به تخریب ساختار کریستالینه و کاهش بازده نانو کریستال‌های سلولز می‌شود. در پژوهش حاضر از ساقه پنبه که از جمله ضایعات کشاورزی است و دارای ۴۷/۵ درصد سلولز بوده است (Mazandrani and Ghasemian, 2013) به‌عنوان ماده اولیه برای تولید این نانو ماده مورد استفاده قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده

هیدروکسید سدیم از شرکت Merck با درصد خلوص ۹۹ درصد، آنتراکینون از شرکت Merck با درصد خلوص ۹۹ درصد، کلریت سدیم از شرکت Fluka با درصد خلوص ۹۹ درصد، هیدروکسید پتاسیم از شرکت Chem-Lab با درصد خلوص ۸۵ درصد و اسیدسولفوریک از شرکت Merck با درصد خلوص ۹۵-۹۷ درصد استفاده شد. مواد شیمیایی ذکر شده به محض تهیه مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

تهیه آلفاسلولز با استفاده از خمیر کاغذ

محل نمونه برداری

ساقه پنبه (رقم ساحل) به صورت کاملاً تصادفی از زمین کشاورزی استان گلستان جمع‌آوری گردید و از بین ساقه‌های جمع‌آوری شده تعدادی ساقه با قطرهای مختلف انتخاب شدند. بعد از پوست‌کنی، ساقه پنبه خرد شده و هوا خشک گردید. سپس شرایطی از پخت خمیر سودا-آنتراکینون با قلیائیت فعال ۲۰ درصد، دمای ۱۷۰ درجه

(Li et al., 2011). کوچک‌ترین عنصر ساختمانی اسکلت سلولزی، یک لیفچه ابتدایی است. این لیفچه متشکل از ۳۶ مولکول سلولز موازی است که به وسیله پیوندهای هیدروژنی در کنار یکدیگر قرار گرفتند؛ که مناطق کریستالی بسیار منظمی را به نواحی نامنظم آمورف متصل می‌کند. در سلولز طبیعی، طول یک ناحیه کریستالی در حدود ۱۰۰ تا ۲۵۰ نانومتر و سطح مقطع آن که احتمالاً به شکل مستطیل است به‌طور متوسط ۳×۱۰ نانومتر است. با وجود این می‌توان گفت که زنجیر مولکول سلولز در طول خود چندین ناحیه کریستالی دارد (Shostrom, 2002). در منابعی دیگر، طول مناطق کریستالی را در حدود ۵۰-۱۵۰ نانومتر و مناطق آمورف را ۲۵-۵۰ نانومتر مطرح کردند (Ioelovich, et al., 2012).

معروفترین روش تولید نانوکریستال سلولز هیدرولیز اسیدی است که از فرایندهای «بالا به پایین» در تولید نانو ذرات به‌شمار می‌رود. در روش بالا به پایین، ماده حجیم اولیه با روش‌های مکانیکی، شیمیایی و یا هر نوع دیگری از انرژی به نانو ذرات تبدیل می‌شود. در معمول‌ترین روش ممکن در حضور اسیدهای قوی و نیروهای مکانیکی، سلولز طبیعی به کریستال‌های سلولز در ابعاد میکرو یا نانو می‌شکند. در هنگام هیدرولیز یون هیدرونیوم به درون مناطق آمورف به‌عنوان معایب ساختاری نفوذ کرده و منجر به شکست این مناطق می‌شود در پایان این فرایند، مناطق کریستال باقی می‌مانند. مشخصات کلی نانوکریستال سلولز به شرایط هیدرولیز اسیدی نظیر دما، زمان، اسید مورد استفاده، غلظت اسید و منبع سلولز بستگی دارد (Krishnamachari et al., 2011). سلولز به‌طور معمول از گیاهان سنتز می‌شود. هرچند که برخی از باکتری‌ها و موجودات دریایی تولیدکننده سلولز می‌باشند (Kargarzadeh et al., 2012). اما اخیراً تولید نانوکریستال سلولز از الیاف سلولز طبیعی متفاوت مانند بقایای موز، کاه گندم، سیزال و ... انجام شده است (Plackett and Siro, 2010) که در ذیل به مواردی از این قبیل اشاره می‌شود.

تولید نانوکریستال سلولز با استفاده از روش هیدرولیز اسیدی توسط پژوهشگرانی مانند Martins و همکاران

هیدرولیز اسیدی

هیدرولیز اسیدی با استفاده از اسیدسولفوریک ۶۴ درصد (نسبت اسید به سلولز: ۱۳ سی سی به ازای گرم ۱) با شرایط دمایی و زمانی متفاوت در ۳ سطح انجام شد. متغیرهای فرایندی در جدول ۱ ارائه شده است. بر اساس این متغیرها، تعداد ۹ تیمار آزمایشی (کد A تا I) به دست آمد. تیمارهای مذکور شامل: B: H=25، C: H=25 min-T=35 °C، D: H=25 min-T=45 °C، E: H=35 min-T=35 °C، F: H=35 min-T=55 °C، G: H=45 min-T=35 °C، H: H=45 min-T=45 °C، I: H=45 min-T=55 °C.

سانتی گراد، نسبت مایع پخت به خرده ساقه پنبه ۶ به ۱ و ۰/۱ درصد وزن خشک خرده ساقه پنبه آنتراکینون انتخاب شد. در مرحله بعد با انجام لیگنین زدایی بر اساس روش Wise و همکاران (۱۹۸۹) با استفاده از کلریت سدیم با استفاده از یک مرحله (یک ساعت) لیگنین زدایی انجام شد. سپس تیمار قلیایی به منظور تهیه آلفاسلولز از هولوسلولز مرحله قبل، طبق روش Gong و همکاران (۲۰۱۱) با استفاده از محلول هیدروکسید پتاسیم ۶ درصد با نسبت قلیا به هولوسلولز: ۱۰ سی سی به ازای ۱ گرم در دمای محیط انجام گردید.

جدول ۱- متغیرهای هیدرولیز اسیدی

نوع پارامتر	واحد	سطح مورد استفاده		
		کم	متوسط	زیاد
دما	درجه سانتی گراد	۳۵	۴۵	۵۵
زمان	دقیقه	۲۵	۳۵	۴۵

سرعت ۱۲۰۰۰ دور در دقیقه انجام گردید.

تعیین بازده

تعیین بازده بر طبق روش Fan و Li (۲۰۱۲) انجام شد. ابتدا مقدار مشخصی از آلفاسلولز (به عنوان مثال: ۲ گرم بر مبنای وزن خشک) طبق تیمار مشخص، هیدرولیز شد. سپس سوسپانسیون حاصل بعد از مراحل تهیه نانوکریستال در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد تا زمانی که به وزن ثابت برسد در آن خشک گردید. بدین طریق وزن خشک آلفاسلولز هیدرولیز شده به دست آمد. سپس با استفاده از اطلاعات روش پراکندگی نور در تعیین اندازه قطر ذرات، فراوانی ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر به دست آمد و بازده طبق رابطه (۱) محاسبه شد (Fan and Li, 2012).

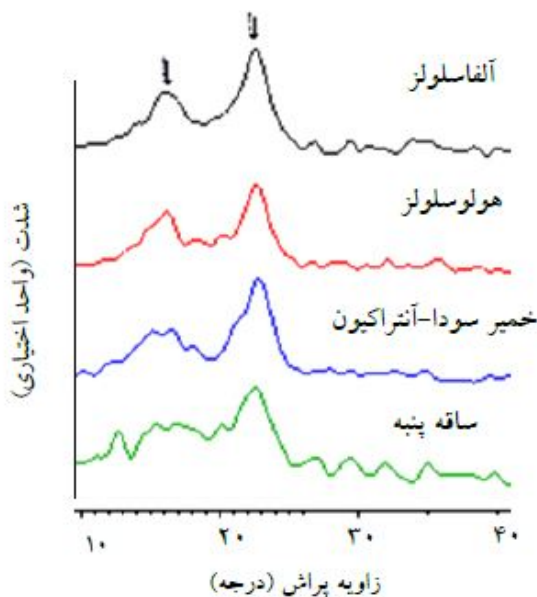
سپس مراحل تولید نانوکریستال سلولز طبق روش Bondeson و همکاران (۲۰۰۶) به وسیله افزودن قطره قطره اسید در غلظت مورد نظر بر روی سوسپانسیون آلفاسلولز در شرایط چرخش مکانیکی درحالی که ظرف نمونه درون حمامی از یخ قرار دارد، انجام شد؛ تا بدین طریق بتوان از سیاه شدن نمونه جلوگیری کرد. سپس نمونه در شرایطی از دما و زمان مورد مطالعه قرار گرفت. بعد از گذر زمان هیدرولیز در دمای مورد نظر، نمونه از سیستم جدا شده و درون حمام آب یخ قرار داده شد. سپس به منظور متوقف سازی واکنش حدود ۱۰ برابر حجم اولیه به آن آب اضافه گردید. در مرحله بعدی به منظور جداسازی اسید از نمونه، از دستگاه سانتریفوژ (مدل ۳k۳۰ ساخت سیگما آلمان) استفاده شد. در این مرحله ۶ دور سانتریفوژ در دمای ۱۰ درجه به مدت زمان ۱۰ دقیقه در

نتایج

مقایسه درجه کریستالیت نانوکریستال سلولز با پراش

پرتوایکس XRD

بر اساس محاسبات انجام شده طبق رابطه (۲) مقدار درجه کریستالیت در مراحل آماده‌سازی و همچنین در کلیه تیمارهای هیدرولیز اسیدی روند صعودی داشته است (جدول ۲). در بررسی حاضر تمامی تیمارهای شیمیایی با هدف خالص‌سازی به منظور تهیه آلفاسلولز منجر به افزایش درجه کریستالیت شده است (شکل ۱). همچنین درجه کریستالیت طی تیمارهای هیدرولیز اسیدی با افزایش زمان و دما بیشتر شده است که تیمارهای C، F و I به مراتب از درجه کریستالیت بیشتری برخوردار بوده‌اند (شکل ۲).



شکل ۱- الگوی پراش پرتوایکس تیمارهای شیمیایی

$$\text{رابطه (۱):} \quad \text{مقدار آلفاسلولز اولیه (گرم)} = \frac{mn}{M} \times 100 = \text{بازده (درصد)}$$

M = مقدار آلفاسلولز اولیه (گرم)

m = مقدار آلفاسلولز هیدرولیز شده خشک شده (گرم)

n = فراوانی ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر (درصد)

ارزیابی ویژگی‌های نانوکریستال سلولز

میکروسکوپ نیروی اتمی از نوع دستگاه JPK آلمان برای تصویربرداری از نمونه‌ها استفاده شد. الگوی پراش پرتوایکس از دستگاه Philips Expert در دامنه 2θ با زوایای ۱۰ تا ۴۰ درجه به دست آمد. تعیین درجه کریستالیت با روش ارتفاع پیک و بر اساس معادله سگال (رابطه ۲) تعیین شد (Segal et al., 1995).

$$\text{رابطه (۲):} \quad \text{CrI} = \frac{I - I_0}{I} \times 100$$

که در آن:

CrI = درجه کریستالیت (%), I = ارتفاع پیک در زاویه

پراش دوتای ۲۲/۷ درجه, I_0 = ارتفاع پیک در زاویه پراش

۱۸ درجه می‌باشند.

دستگاه پراکندگی نور دینامیکی

مدل ZEN ۳۶۰۰ در طول موج لیزر ۶۳۳ نانومتر،

به منظور تعیین قطر و پتانسیل زتای کریستال‌های سلولز

استفاده شد. در حقیقت تعیین میانگین اندازه ذرات در

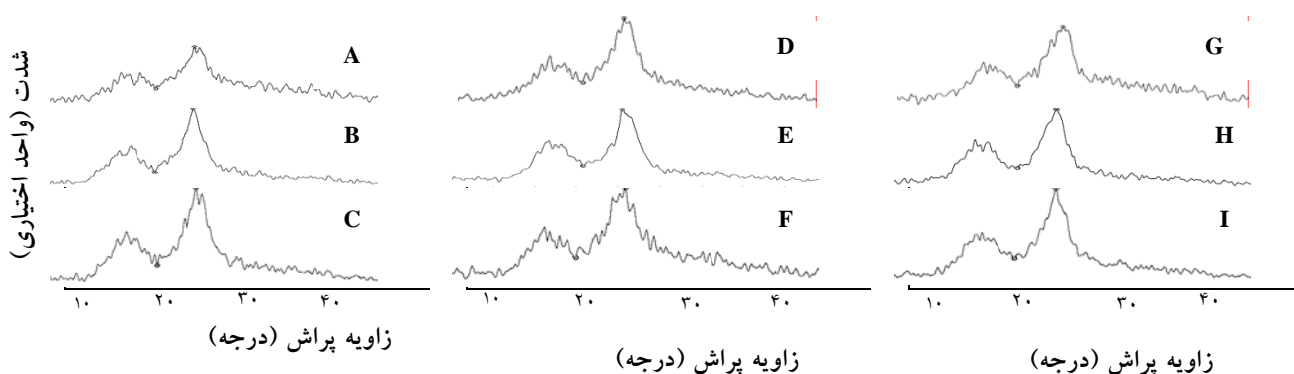
ابعاد نانو با استفاده از روش تفرق نور پویا انجام شد.

تفرق نور پویا، از طریق اندازه‌گیری حرکت براونی ذرات

درون محلول رقیق‌شونده است. همچنین محاسبه پتانسیل

زتای نانو ذرات به وسیله حرکات الکتروفورز ذرات توسط

دستگاه انجام گردید.



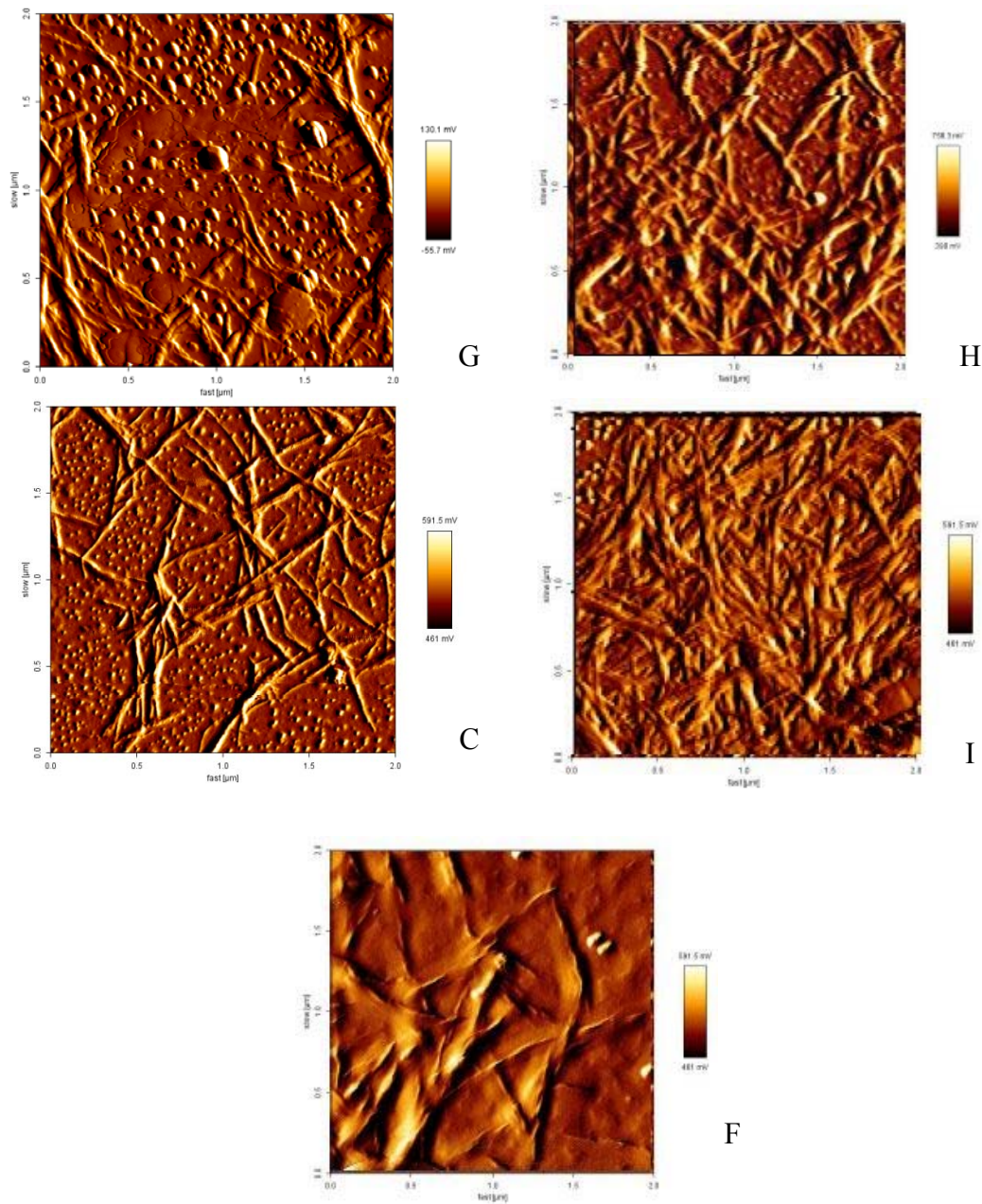
شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس تیمارهای هیدرولیز اسیدی

جدول ۲- درجه کریستالیته مراحل آماده‌سازی و تیمارهای هیدرولیز اسیدی

درجه کریستالیته		
٪۴۰	ساقه پنبه	مراحل آماده‌سازی
٪۴۸/۱۴	تهیه خمیر سودا-آنتراکینون	
٪۵۴/۵۴	هولوسلولز	
٪۶۰	آلفاسلولز	تیمارهای هیدرولیز
٪۶۴/۷۰	(تیمار A)	
٪۶۹/۷۰	(تیمار B)	
٪۷۰/۵۹	(تیمار C)	
٪۶۸/۷۵	(تیمار D)	
٪۷۱/۹۰	(تیمار E)	
٪۷۲/۴۲	(تیمار F)	
٪۶۸/۹۵	(تیمار G)	
٪۷۴/۳۳	(تیمار H)	
٪۷۵/۳۲	(تیمار I)	

کریستال‌ها در تیمارهای شدیدتر واضح است. همچنین در شکل (۳) تصاویر میکروسکوپی در تیمارهای شدیدتر نیز نشان داده شده است.

آنالیز تصویری میکروسکوپ نیروی اتمی AFM تصاویر میکروسکوپی با استفاده از دستگاه AFM در ابعاد ۲×۲ میکرومتر از تمامی تیمارهای هیدرولیز تهیه گردید. طبق تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی، حضور



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی نانو کریستال‌های سلولز در تیمارهای متفاوت

تیمارهای C, F, G, H و I از جمله تیمارهایی می‌باشند که نسبت به سایر تیمارها در شرایط مشخص، پاسخ بهتری داده‌اند.

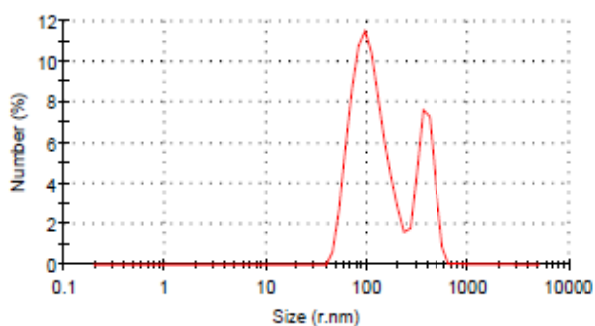
C, F و I تهیه شد و قطر کریستال‌ها توسط دستگاه پراکندگی نور دینامیکی اندازه‌گیری شد (بر طبق شکل ۴). بر اساس محاسبات دستگاه، در تیمار C (۲۵ دقیقه و ۵۵ درجه سانتی‌گراد) مقدار ۳۹/۶ درصد کریستال‌های تولیدشده در محدوده قطری ۹۵-۴۴ نانومتر و در تیمار F

پراکندگی نور دینامیکی (DLS Dynamic Light Scattering) تعیین قطر کریستال‌ها به منظور بررسی دقیق‌تر پراکندگی اندازه قطر نانو کریستال‌های تولیدشده، نمودارهای DLS برای تیمارهای

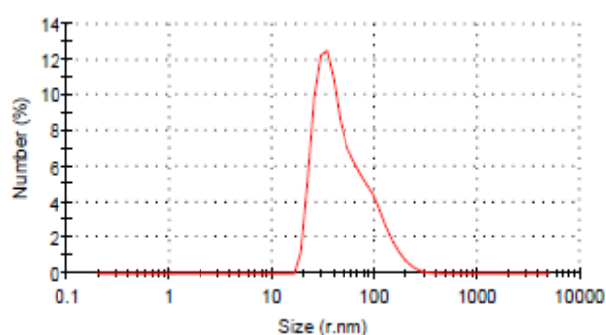
پتانسیل زتا

پتانسیل زتای تیمارهای C, F و I توسط دستگاه پراکندگی نور دینامیکی اندازه‌گیری شد. همان‌طور که در شکل (۵) نشان داده شد میانگین پتانسیل زتای تیمار (C) = $-15/8$ ، تیمار (F) = $-17/9$ و تیمار (I) = $-21/7$ به دست آمد.

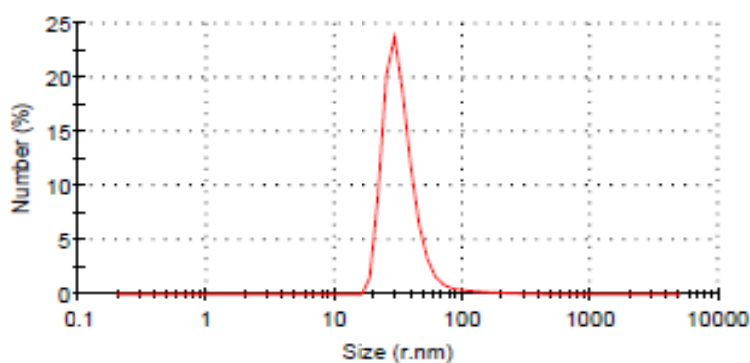
(۳۵ دقیقه و ۵۵ درجه سانتی‌گراد)، $89/2$ درصد کریستال‌های تولیدشده در محدوده قطری ۱۸-۹۵ نانومتر بودند. درحالی‌که تیمار I (۴۵ دقیقه و ۵۵ درجه سانتی-گراد)، $98/7$ درصد کریستال‌های تولیدشده در محدوده قطری ۱۸-۹۵ نانومتر بودند که $60/6$ درصد از این تیمار در محدوده قطری ۱۸-۳۰ نانومتر قرار داشت.



C

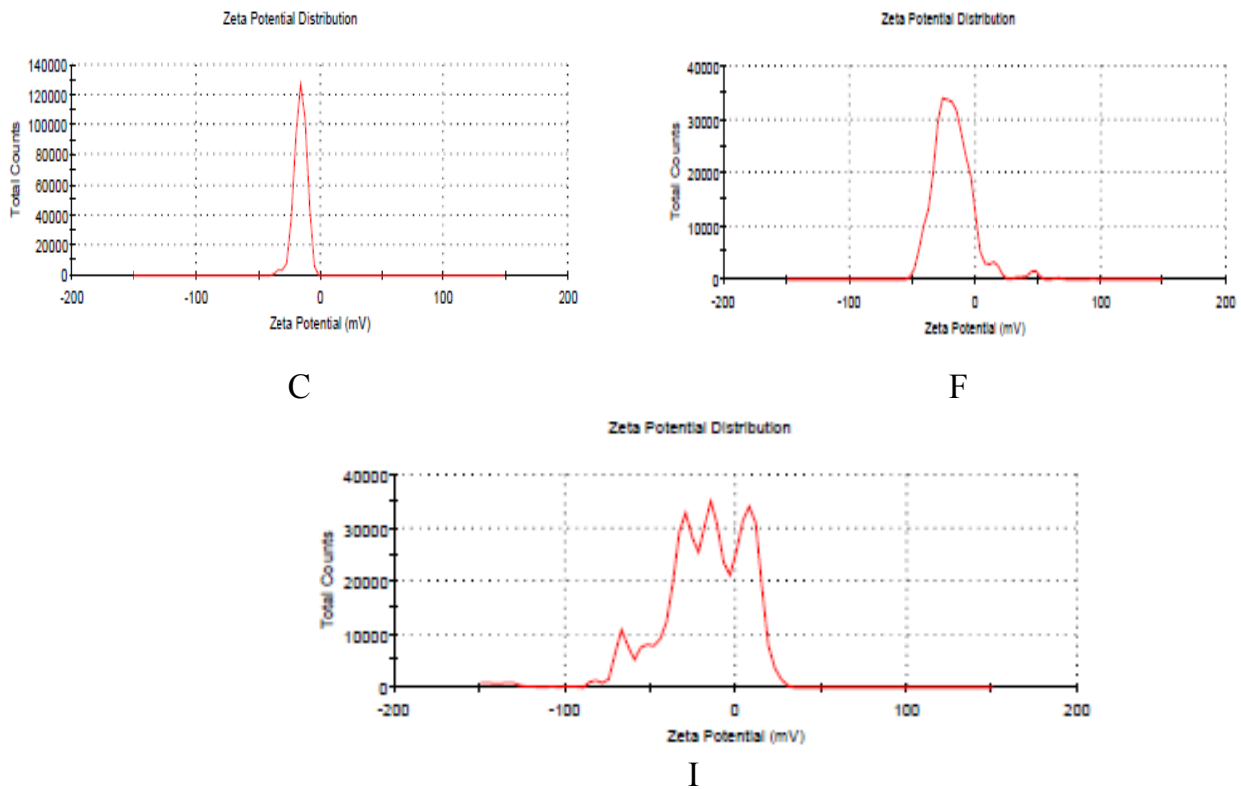


F



I

شکل ۴- قطر کریستال‌های سلولز در تیمارهای هیدرولیز اسیدی



شکل ۵- پتانسیل زتای نانو کریستال‌های سلولز در تیمارهای هیدرولیز اسیدی

تعیین بازده

طبق روش Li و Fan (۲۰۱۲) بازده در تیمارهای I و F، C بر اساس رابطه (۱) حساب شدند. مقدار بازده در تیمار C، ۱۶/۶۳ درصد و تیمار F، ۳۱/۶۰ درصد و تیمار I، ۳۱/۹۱ درصد به دست آمد.

بحث

مقایسه درجه کریستالیت نانوکریستال سلولز با پراش پرتو ایکس XRD

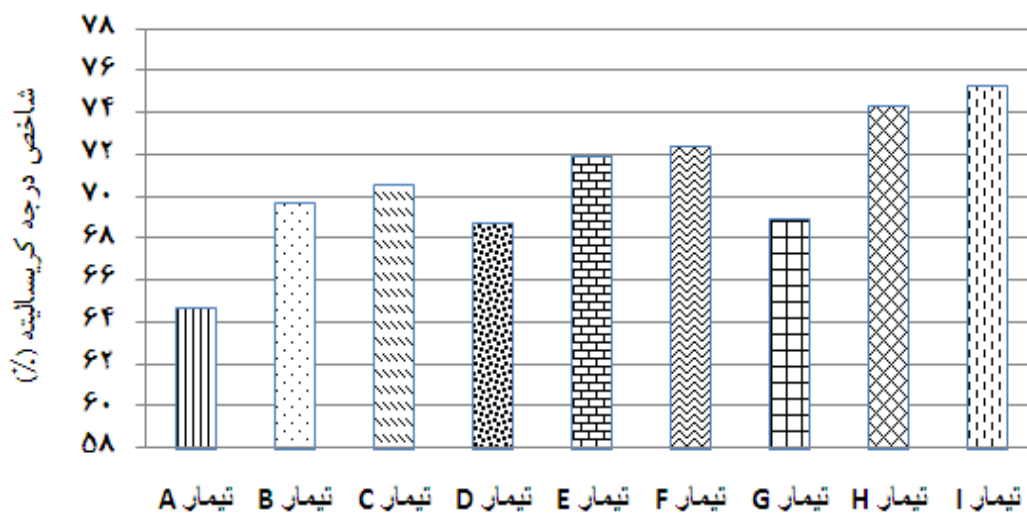
طبق پژوهش‌های Oksman و همکاران (۲۰۱۰) انجام

تیمارهای شیمیایی طی مراحل خالص‌سازی منجر به افزایش درجه کریستالیت می‌شود. در بررسی حاضر تمامی مراحل خالص‌سازی منجر به افزایش درجه کریستالیت شده است (شکل ۶). همچنین در مطالعات Johara و همکاران (۲۰۱۱) و Henrique و همکاران (۲۰۱۲) درجه کریستالیت طی تیمارهای هیدرولیز اسیدی با افزایش زمان و دما بیشتر شده است. در حقیقت، افزایش زمان و دما منجر به حذف بیشتر مناطق آمورف می‌شود و مناطق کریستالی بیشتری باقی می‌ماند. به این دلیل، روند تغییر درجه کریستالیت طی تیمارهای هیدرولیز اسیدی صعودی بوده است (شکل ۷).



نمونه های اولیه

شکل ۶- تأثیر مراحل آماده سازی آلفاسلولز بر درجه کریستالیته



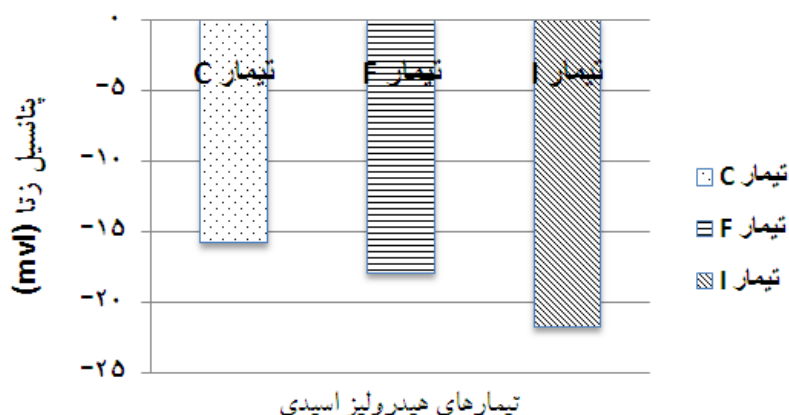
تیمارهای هیدرولیز اسیدی

شکل ۷- تأثیر تیمارهای هیدرولیز اسیدی بر درجه کریستالیته

دلیل سست شدن پیوندهای هیدروژنی بیشتر خواهد شد. تصاویر تیمارهای شدیدتر نظیر C, F, G, H و I بیانگر این روند تغییر می باشند.

آنالیز تصویری میکروسکوپ نیروی اتمی AFM طبق بررسی های Beck-Candanedo و همکاران (۲۰۰۵) و Benavides (۲۰۱۱) با افزایش دما و زمان، امکان جدا شدن دسته های کریستال از مناطق کریستالی به

استری شدن گروه‌های هیدروکسیل نانوکریستال‌ها، به موجب نیروی دافعه الکترواستاتیک بین نانوکریستال‌ها، سوسپانسیون‌های پایدارتری را در برابر سایر اسیدهای معدنی ایجاد می‌کنند (Kargarzadeh et al., 2012). محققانی مانند Kalia و همکاران (۲۰۱۱) و Bondeson و همکاران (۲۰۰۶) در پژوهش‌های خود تأثیر شدت تیمار و افزایش پتانسیل زتای نانوکریستال‌های سلولز تولیدشده را اثبات کردند. در پژوهش حاضر با شدیدتر شدن تیمار به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم متناسب با کاهش اندازه نانوکریستال‌ها و حضور بیشتر گروه‌های هیدروکسیل بر روی سطوح نانوکریستال‌ها، پتانسیل زتای بیشتری نشان داده می‌شود (شکل ۸).



شکل ۸- تأثیر شدت تیمار در پتانسیل زتا

کاهش بازده و کیفیت کریستال‌های تولیدشده می‌شود. در حقیقت، افزایش دما و زمان منجر به تخریب ساختار کریستال و در شرایط شدیدتر تبدیل آن به گلوکز می‌شود (Rangauskas and Li, 2010). در بررسی حاضر شدت تیمارها در حدی است که منجر به افزایش بازده شده است (شکل ۹)، که این امر در تولید نانوکریستال‌های سلولز بسیار با اهمیت است.

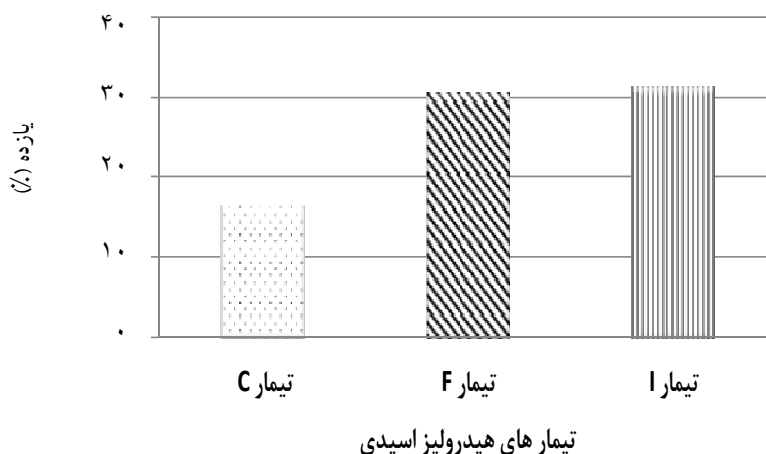
پراکندگی نور دینامیکی DLS تعیین قطر کریستال‌ها

Beck-Candanedo (۲۰۰۵) و Benavides (۲۰۱۱) در پژوهشی پیرامون تولید نانوکریستال‌های سلولز دریافتند که با شدیدتر شدن تیمار، فراوانی نانوکریستال‌های سلولز بیشتر می‌شود و کریستال‌هایی با قطر کمتر تولید می‌شوند. در حقیقت، امکان جداسازی کریستال‌ها از مناطق کریستالی با سست شدن پیوندهای هیدروژنی در تیمارهای شدیدتر فراهم می‌شود. پتانسیل زتا

طبق تعریف پتانسیل زتا، که معرف حضور گروه‌های هیدروکسیل بیشتر بر روی فیبریل‌ها است. در واقع در واکنش هیدرولیز اسیدی با استفاده از اسیدسولفوریک به دلیل

تعیین بازده

پژوهش‌های Bondeson و همکاران (۲۰۰۶)، Ragauskas و Li (۲۰۱۰)، Iovelovich (۲۰۱۲) و Fan و Li (۲۰۱۲) در پژوهش‌های خود تأثیر شدت تیمار بر بازده نانوکریستال‌های سلولز را بررسی کردند. در این بررسی یافتند که با شدیدتر شدن تیمار، تا اندازه‌ای منجر به افزایش بازده نانوکریستال‌های سلولز و کیفیت کریستال‌های تولیدشده می‌شود، بلکه بیشتر شدن شدت تیمار منجر به



شکل ۹- تأثیر شدت تیمار هیدرولیز اسیدی در بازده نانوکریستال‌ها

انجام تیمارهای شیمیایی به منظور خالص‌سازی ماده اولیه سلولزی و همچنین تیمارهای هیدرولیز اسیدی اثر مثبتی در افزایش درجه کریستالیت‌ها داشته است که افزایش کریستالیت‌ها معرف حذف بیشتر مناطق آمورف بوده و این مسئله حکایت از ضریب لاغری بیشتر نانو کریستال‌های تولید شده است. در واقع با شدیدتر شدن دما و زمان در هر تیمار، فراوانی تولید نانو کریستال‌هایی با قطر کمتر بیشتر شده است، طوری که در شدیدترین تیمار ۹۸/۷ درصد کریستال‌ها، قطری در محدوده ۹۵-۱۸ نانومتر داشته‌اند که بیشترین فراوانی آن (۶۰/۶ درصد) در محدوده قطری ۳۰-۱۸ نانومتر بوده است. همچنین با افزایش دما و زمان به دلیل استری شدن بیشتر گروه‌های عاملی سطحی نانوکریستال‌ها، پتانسیل زتای بیشتری داشته‌اند. این امر با توجه به کاربرد نانوکریستال‌ها در صنعت کاغذسازی امر مهمی به‌شمار می‌آید. در حقیقت، از مهمترین پارامترهایی که در تعیین بهترین شرایط تولید نانوکریستال سلولز مطرح می‌شود؛ بازده است. بازده در این بررسی با شدیدتر شدن تیمار، بیشتر شده است. البته این روند همیشه این‌چنین نیست بلکه در پژوهش حاضر شرایط تیمار به نحوی بوده است که با شدیدتر شدن تیمار بازده افزایش یافته است.

انتخاب روش بهینه تولید نانوکریستال سلولز طبق پژوهش‌های Ioelovich (۲۰۱۲) دمای ۴۵-۵۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۴۰-۶۰ دقیقه به‌عنوان بهترین دما و زمان در تولید نانوکریستال‌های سلولز با هدف دستیابی به ویژگی‌های مطلوب کمی و کیفی معرفی می‌شود. همچنین Dhar (۲۰۰۶) در پژوهش‌های خود دمای ۴۰-۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان حداکثر ۱۳۰ دقیقه را به‌عنوان شرایط بهینه اعلام کرده است. در بررسی حاضر با توجه به نتایج و مباحث مطرح شده، زمان ۴۵ دقیقه و دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد در مقایسه با سایر تیمارها به‌عنوان مطلوب‌ترین شرایط ممکن در هیدرولیز اسیدی با استفاده از اسیدسولفوریک ۶۴ درصد و نسبت اسید به سلولز: ۱۳ سی‌سی به ازای گرم ۱ است.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، تیمار هیدرولیز اسیدی با دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد در مدت زمان ۴۵ دقیقه به‌عنوان بهترین شرایط نسبت به سایر تیمارها برای ساقه پنبه بوده است؛ زیرا نانو کریستال‌های تولید شده در شرایط مذکور دارای کریستالیت‌ها زیاد، فراوانی بیشتر در محدوده نانومتری و بیشترین بازده بوده است.

- Nanoindentation And Thermogravimetric Studies. *Cellulose Chem. Technol* 46:13-18.
- Li, Y. and Ragauskas, A.J., 2010. Cellulose nano whiskers as a reinforcing filler in polyurethanes. Pp:17-36. In Reddy, I.B. (Eds.), *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites. Nanomaterials*. pp:300.
- Li, W., Wang, R. and Liu, Sh., 2011. Nanocrystalline cellulose prepared from softwood kraft pulp via ultrasonic-assisted acid hydrolysis. *Bioresource*. 6:4271-4281.
- Martins, M.A., Teixeira, E.M., Corre[^]a, A.C., Ferreira, M. and Mattoso, L.H.C., 2011. Extraction and characterization of cellulose whiskers from commercial cotton fibers. *J Mater Sci*. pp:7858–7864.
- Mazandaranim, M. and GHasemian, A., 2013. Investigation of fiber dimension and chemical composition of cotton stalk of sahel species. The second congress of national of agricultural costant development and healthy environment. Hamedan. September 12.
- Oksman, K., Mathew, A.P., Bondeson, D. and Kvien, I., 2006. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Compos Sci Technol*. 66:2776–2784.
- Segal, L., Creely, J., Martin, J.A. and Conrad, M., 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Text. Res. J* 29:786-794.
- Shostrom, A. 2002. *Wood chemistry*, translated mirshkraei, ahmad, Tehran, aeizh, pp:194.
- Siro, I., Plackett, D., 2010. *Microfibrillated Cellulose And New Nanocomposite Materials: A Review*, *Cellulose*, 17: 459–494.
- Teixeira, E.M., Bondancia, T.J., Ricardo Teodoro, K.B., Correa, A.C., Marconcini, J.M. and CaparelliMattoso, L.H., 2010. Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. *Industrial Crops and Products*. 33: 63–66.
- Thomas, S., Paul, S.A., Pothan, L.A., Deepa, B., 2011. *Natural Fibres: Structure, Properties and Applications*. Pp:4-37. In Kalia, S., Kaith, B.S. and Kaur, I., (Eds.). *Cellulose fibers: bio- and nano-polymer composites*. Springer. pp:213.
- Wise, L.E., Daddieco, M.M.A., 1946. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses, *Tappi Section* 11.
- منابع مورد استفاده**
- Bondeson, D., Mathew, A. and Oksman, K., 2006. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*. 13:171–180.
- Beck-Candanedo, S., Roman, M. and Gray, D.G., 2005. Effect of reaction conditions on the properties and behaviour of wood cellulose nanocrystals suspensions. *Biomacromolecules*. 6:1048-54.
- Benavides, E.E.U., 2011. *Cellulose nanocrystals properties and applications in renewable nanocomposites*. A Dissertation Presented to The Graduate School of Clemson University.
- Dhar, N., 2006. *Novel cellulose nanoparticles for potential cosmetic and pharmaceutical applications*. Presented to the university of waterloo in fulfilment of the thesis requirement for the degree of master of applied science in chemical engineering.
- Fan, J.S.H., Li, Y.H., 2012. Maximizing the yield of nanocrystalline cellulose from cotton pulp fiber. *Carbohydrate Polymers*. 88:1184–1188.
- Gong, G., Mathew, A.P. and Oksman, K., 2011. Strong aqueous gels of cellulose nanofibers and nanowhiskers isolated from softwood flour. *Tappi Journal*. pp. 7-14.
- Henrique, M.A., Silvério, H.A. and Pasquini D., 2012. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from mango seeds in view of their use as reinforcement in nanocomposites. *Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, Brazil*.
- Ioelovich, M., 2012. Optimal conditions for isolation of nanocrystalline cellulose particles. *Nanoscience and Nanotechnology*. 2:9-13.
- Johara, N., Ahmad, I. and Dufresne, A., 2011. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*. 37: 93–99.
- Kargarzadeh, H., Ahmad, I., Abdullah, I., Dufresne, A., Zainudin, S. Y. and Sheltami, R.M., 2012. Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. *Cellulose*. 19:855–866.
- Krishnamachari, P., Hashaikeh, R., Chiesa M., Gad EL Rab, k.R.M., 2011. *Effects Of Acid Hydrolysis Time On Cellulose Nanocrystals Properties*:

Optimum Production of Cellulose Nanocrystal from Cotton Stalk under Acidic Hydrolysis Condition

M. Mazandarani^{1*}, A. Ghasemian², A. Saraiyan²,
M. Mashkour³ and S.R. Jafari Petroudy⁴

1* - Corresponding author, M.Sc., in Pulp and Paper Industries, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran, E-mail: Mahdiye.mazandarani@yahoo.com

2- Associate Prof. in Pulp and Paper Industries, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, province: Golestan, Iran

3- Assistant Prof. in Wood Engineering and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, province: Golestan, Iran

4- Assistant Prof. in Cellulose and Paper Technology, Faculty of Engineering and New Technologies, Shahid Beheshti University, province: Mazandaran, Iran

Received: June, 2014 Accepted: Feb., 2015

Abstract

In the present study, preparation of cotton stalk (Sahel variety) as one of the common agricultural residues was studied through three stages as Soda-AQ chemical pulping, delignification and alkaline treatment, aiming for the production of cellulose nanocrystal. In order to identify the optimum condition for the preparation of cellulose nanocrystal, acidic hydrolysis of the produced alpha-cellulose was done using 64% sulfuric acid, 25, 35 and 45 minute as time and at 35, 45 and 55 °C as temperature. Atomic Force Microscopy (AFM), X-Ray Diffraction, and Dynamic Light Scattering (DLS) were used to identify the quantitative and qualitative properties of cellulose nanocrystals. AFM micrographs showed that more severe condition of the treatments decreased the thickness of the cellulose nanocrystals. XRD results also demonstrated that the preparation stages of alpha-cellulose as well as acidic hydrolysis treatments much effectively increased the degree of crystallinity. DLS results indicated that 98.7 percent of the produced nanocrystals under the condition of 55 °C and 45 minute were in the range of 18-95 μm., whose highest abundance was in the range of 18-39 μm. Thus, the mentioned condition were determined as the best and optimum condition for the production of cellulose nanocrystal from cotton stalk cellulose.

Keywords: Nanotechnology, acidic hydrolysis, Cellulose nanocrystal, Cotton stalk.