



دانشگاه گیلان، دانشکده علوم و فناوری چوب و جنگل

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

جلد بیستم و یکم، شماره چهارم، ۱۳۹۳

<http://jwfst.gau.ac.ir>

تولید نانو ویسکر سلولز از گیاه بامبو و بررسی ویژگی‌های آن

*آلهه مهري^۱، علی قاسمیان^۲، الیاس افرا^۳ و سید رحمان جعفری پطرودی^۴

^۱دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، دانشجویار گروه علوم و صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، گرگان، ^۳استادیار گروه علوم و صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ^۴استادیار گروه فناوری تولید سلولز و کاغذ، دانشکده مهندسی انرژی و فناوری‌های نوین، پردیس علمی و تحقیقاتی زیرآب، دانشگاه شهید بهشتی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۰/۲۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۷/۲۳

چکیده

در سال‌های اخیر، تولید نانو ویسکر سلولز از منابع تجدیدپذیر، به علت ویژگی‌های مکانیکی استثنایی (مقاومت و مدول ویژه زیاد)، سطح ویژه زیاد، منافع زیست‌محیطی و قیمت کمتر و فراوانی مواد اولیه آن مورد توجه قرار گرفته است، لذا در پژوهش حاضر به تولید نانو ویسکر سلولز از گیاه بامبو پرداخته شد. هدف اصلی در این پژوهش، امکان‌سنجی تهیه نانو ویسکر سلولز از سلولز گونه بامبو و مطالعه ویژگی‌های آن از جنبه‌های مرفولوژیک و ساختاری و همچنین به دست آوردن شرایط بهینه هیدرولیز اسیدی برای تولید نانو ویسکر سلولز است. به این منظور از خمیر کاغذ سودا-آنتراکینون بامبو برای تهیه آلفا سلولز استفاده شد. بعد از یک مرحله رنگ‌بری با کلریت سدیم، هیدرولیز اسیدی آلفا سلولز حاصل با استفاده از اسیدسولفوریک ۶۴ درصد، با نسبت اسید به سلولز ۸ به ۱ و در سه زمان ۲۵، ۳۵ و ۴۵ دقیقه و سه دمای ۴۰، ۵۰ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. ویژگی‌های نانو ویسکر حاصل توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، پراش اشعه ایکس (XRD) و تفرق نور پویا (DLS) بررسی شد. نتایج نشان داد بازده آلفا-سلولز حاصل برابر ۷۳/۲۲ درصد بود. نتایج حاصل از هیدرولیز اسیدی نشان داد که تیمار ۴۵ درجه سانتی‌گراد و ۲۵ دقیقه

*مسئول مکاتبه: el.mehri@yahoo.com

بهترین شرایط تولید نانوویسکر سلولز از بامبو می‌باشد. نانو ویسکرهای تولید شده تحت شرایط بهینه دارای کریستالیت ۸۴ درصد، بازده ۱۲/۲۵ درصد و قطر بین ۷ تا ۱۲ نانومتر بودند.

واژه‌های کلیدی: بامبو، آلفا سلولز، نانو ویسکر سلولز، هیدرولیز با اسیدسولفوریک

مقدمه

به‌کارگیری نانوذرات در پلیمرها به‌طور ویژه باعث ایجاد گستره وسیعی از کاربردهای نوین برای پلیمرها شده است. نانوذرات می‌توانند باعث بهبود خواص مختلف حرارتی، الکتریکی، مقاومت در برابر عبور ماده در مقایسه با کامپوزیت‌های متداول شوند. این خواص به‌دلیل نسبت سطح به حجم زیاد، نسبت طول به قطر زیاد، درجه توزیع زیاد و قدرت تشکیل شبکه بیشتر (در اثر برهم‌کنش فیزیکی در جهت تشکیل شبکه)، در نانوذرات مشاهده می‌شود. برخی نانوذرات این توانایی را دارند که به ازای درصد بسیار کمتری نسبت به درصد پرکننده در کامپوزیت‌های متداول، خواص بهتری به‌وجود آورند. درصد پرکننده کمتر باعث می‌شود دانسیته ماده نهایی به مقدار زیادی کاهش یابد. در نتیجه وزن ماده نهایی به مقدار زیادی کاهش می‌یابد. همچنین مواد نانوکریستالی در دمای زیاد بسیار سخت بوده و مقاومت زیادی در برابر عبور آب، خوردگی و ساییدگی از خود نشان می‌دهند (حاتمی و همکاران، ۲۰۱۱).

سلولز فراوان‌ترین ماده آلی تجدیدپذیر در زیست کره با تولید سالانه بیش از $10^{10} \times 7/5$ تن است. سلولز طی واکنش با اسید، هیدرولیز شده و ذراتی با ابعاد نانو برجای می‌گذارد که بسیار کریستالی، میله‌ای شکل و آبدوست است. نانو کریستال سلولز دارای مواد اولیه فراوان و ارزان و سازگار با طبیعت بوده و همچنین چگالی آن کم است. نسبت طول به قطر در نانوکریستال سلولز زیاد بوده و بسته به ماده اولیه‌ای که از آن به‌دست آمده، این نسبت از ۳۰ تا ۱۵۰ تغییر می‌کند (حیبی و همکاران، ۲۰۱۰).

روش‌های مختلفی برای تولید نانوکریستال سلولز وجود دارد که رایج‌ترین روش آن هیدرولیز اسیدی با استفاده از اسیدهای معدنی قوی نظیر اسیدسولفوریک، اسیدهیدروکلریک و اسید هیدروبرمیک است. قطر نانوکریستال‌های تولید شده توسط هیدرولیز اسیدی حدود ۵۰-۲ نانومتر و

طول آن‌ها چند صد نانومتر بوده که بسته به ماده خام مورد استفاده، متفاوت است (من و همکاران، ۲۰۱۱). نانوکریستال حاصل از روش هیدرولیز اسیدی به‌عنوان یک تقویت کننده مناسب در فرآورده‌های مختلف سلولزی مثل انواع نانوکامپوزیت سلولزی و حتی ورقه کاغذ مطرح می‌باشد. مکانیسم در واکنش هیدرولیز اسیدی، به‌این صورت است که مولکول‌های اسید می‌توانند به راحتی به قسمت‌های آمورف نفوذ کرده و این قسمت‌ها را با شکستن پیوندهای گلوکوزیدی، هیدرولیز کنند. واکنش تا زمانی که قسمت‌های آمورف هیدرولیز می‌شوند ادامه پیدا می‌کند، با کمتر شدن تدریجی قسمت‌های آمورف سرعت هیدرولیز به مقدار زیادی کاهش می‌یابد، چراکه توانایی اسید برای نفوذ به قسمت‌های کریستالی کم‌تر است و به‌علاوه میزان دسترسی و قدرت اسید به بخش‌های هیدرولیز نشده هم کاهش می‌یابد. پس شرایط واکنش باید به نحوی طراحی شود که واکنش در مرحله مربوط به هیدرولیز قسمت‌های کریستالی متوقف شود. در هیدرولیز با اسید سولفوریک، به‌طور تقریبی به ازای هر ده هیدروکسیل روی سطح نانوکریستال سلولز یکی از هیدروکسیل‌ها با گروه سولفات (SO_4^-) جایگزین می‌شود. به‌دلیل القای بار منفی گروه سولفات به سطح نانوکریستال پراکنش در محیط‌های مختلف بسیار راحت‌تر انجام می‌شود (حاتمی و همکاران، ۲۰۱۱).

از سال‌های گذشته تا کنون بر روی استخراج نانویسکر سلولز با روش هیدرولیز با اسیدسولفوریک از گیاهان غیرچوبی نظیر لیتتر پنبه (موریسا و همکاران (۲۰۱۳))، پوست نارگیل (رزا و همکاران (۲۰۱۰))، پسماند سیب‌زمینی شیرین (لو و همکاران (۲۰۱۳))، بامبو (یو و همکاران (۲۰۱۲)) و فان و لی (۲۰۱۲))، سیزال (سی‌کویرا و همکاران (۲۰۰۹))، پوست کنف (شی و همکاران (۲۰۱۱))، تفاله نیشکر (مندل و چاکرابارتی (۲۰۱۱)) به‌دلیل ویژگی‌های مکانیکی استثنایی (مقاومت و مدول ویژه زیاد)، سطح ویژه زیاد، منافع زیست‌محیطی و هزینه کمتر تلاش‌های بسیار زیادی انجام شده است. در این پژوهش‌ها از اسیدسولفوریک با غلظت‌های متفاوت، نسبت‌های مختلف اسید به سلولز، زمان و درجه حرارت متنوع برای هیدرولیز اسیدی استفاده شد که نانویسکرهای سلولز تولیدی دارای قطر کمتر از ۲۰ نانومتر و طول چند صد نانومتر بودند.

هدف اصلی در این پژوهش، امکان‌سنجی تهیه نانویسکر سلولز از بامبو و مطالعه ویژگی‌های آن از جنبه‌های مرفولوژیک و ساختاری و همچنین به‌دست آوردن شرایط بهینه هیدرولیز اسیدی برای تولید نانو ویسکر سلولز است.

مواد و روش‌ها

ساقه‌های بامبو مورد استفاده (بامبو سبز *Phyllostachy spubescens*) از منطقه گرگان تهیه شد. از میان‌گره ساقه‌های بامبو برای تهیه خمیر کاغذ سودا-آنتراکینون و تهیه آلفا-سلولز استفاده شد. تهیه آلفا سلولز با استفاده از خمیر کاغذ سودا-آنتراکینون: ابتدا میان‌گره‌ها به قطعاتی با ابعاد یکسان تبدیل شدند. سپس خمیرسازی با فرآیند سودا-آنتراکینون در غلظت ۲۰ درصد هیدروکسید سدیم و با درجه حرارت ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد و با نسبت مایع پخت به خرده چوب ۸ به ۱ و در سه زمان ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه و با مقدار ۰/۱ درصد آنتراکینون بر اساس وزن خشک نمونه‌ها انجام شد. بازده و عدد کاپای خمیر کاغذ حاصل اندازه‌گیری شد. رنگ‌بری خمیر کاغذ حاصل با استفاده از کلریت سدیم و بر اساس روش وایس و همکاران (۱۹۴۶) صورت گرفت. عدد کاپا برای نمونه رنگ‌بری شده نیز تعیین شد. آلفا سلولز با استفاده از هیدروکسید پتاسیم و بر اساس روش گونگ و همکاران (۲۰۱۱) تهیه شد و مقدار آن بر اساس دستور کار شماره T203 cm-99 آئین‌نامه تاپی محاسبه گردید.

تولید نانو ویسکر سلولز: برای تولید نانویسکر سلولز، هیدرولیز اسیدی آلفا سلولز بر اساس شرایط مندرج در جدول ۱ انجام شد.

جدول ۱- شرایط هیدرولیز اسیدی آلفا-سلولز.

غلظت اسیدسولفوریک	۶۴ درصد
نسبت اسید به آلفا سلولز	۸ به ۱
دما	۴۰، ۴۵، ۵۰ درجه سانتی‌گراد
زمان	۲۵، ۳۵، ۴۵ دقیقه

نمونه‌های هیدرولیز شده به صورت زیر کدگذاری شدند:

جدول ۲- کد نمونه‌های هیدرولیز شده.

کد نمونه	A	D	G	B	E	H	C	F	I
دما	۴۰	۴۰	۴۰	۴۵	۴۵	۴۵	۵۰	۵۰	۵۰
زمان	۲۵	۳۵	۴۵	۲۵	۳۵	۴۵	۲۵	۳۵	۴۵

پس از هیدرولیز اسیدی به منظور جدا کردن اسید از سوسپانسیون، نمونه‌ها با استفاده از دستگاه سانتریفوژ مدل 3K30 ساخت سیگما آلمان و شرایط ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه، ۱۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت ۱۰ دقیقه و برای ۴ مرحله با آب مقطر شستشو و سانتریفوژ شدند. طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD): برای تعیین میزان درجه بلورینگی نمونه‌ها، الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های اولیه و نمونه‌های هیدرولیز شده در دامنه زاویه پراش ۲ تا ۵۰ درجه و به ترتیب با استفاده از دستگاه Bruker D8 Advance و دستگاه Siemens D5000 به دست آمد. درجه بلورینگی بر اساس معادله زیر تعیین شد. (سگال و همکاران، ۱۹۵۹).

$$C = 100 \cdot \frac{I_{200} - I_{non-cr}}{I_{200}} [\%] \quad \text{معادله (۱)}$$

C = درجه بلورینگی تعریف شده توسط سگال و همکاران در سال ۱۹۵۹.

I_{200} = ارتفاع بلندترین پیک که در زاویه 2θ بین ۲۴-۲۲ درجه است.

I_{non-cr} = ارتفاع پراش مواد غیر کریستالی که در زاویه 2θ ۱۸ درجه قرار دارد.

طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR): به منظور بررسی تغییرات گروه‌های عاملی سلولز و لیگنین، آزمون FT-IR با استفاده از طیف‌سنج Perkin Elmer RXI در محدوده طول موج ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} برای کلیه نمونه‌ها انجام شد. به منظور آماده‌سازی نمونه‌ها، ابتدا در آون در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند سپس قرص‌ها کوچکی از ترکیب نمونه و پتاسیم برمید (KBr) به منظور بررسی توسط طیف‌سنج تهیه شد.

میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM): تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی با استفاده از دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی مارک JPK آلمان برای نمونه‌های هیدرولیز شده تهیه شد. به منظور آماده‌سازی، نمونه‌ها با ده برابر اتانول رقیق شدند. سپس چند قطره از نمونه بر روی لام ریخته شد و پس از خشک شدن در زیر میکروسکوپ مورد بررسی قرار گرفت.

تعیین توزیع اندازه ذرات بر اساس روش تفرق نور پویا (DLS): به منظور تعیین توزیع اندازه ذرات از تفرق نور پویا که با اندازه‌گیری حرکت براونی ذرات و یا به عبارت دیگر میزان جابه‌جایی ذرات درون ماده پراکنده‌ساز پی به اندازه آن‌ها می‌برد، استفاده شد. این آزمون با استفاده از دستگاه DLS ساخت Malvern انگلستان، مدل Nano ZS ZEN 3600 (redbadge) انجام شد.

نتایج و بحث

نتایج حاصل از تهیه آلفا سلولز: نتایج بازده و عدد کاپای خمیر کاغذ سودا- آنتراکینون بامبو در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳- نتایج حاصل از خمیر کاغذ سودا- آنتراکینون بامبو.

کد نمونه	زمان پخت (دقیقه)	بازده (درصد)	کاپا
A	۶۰	۳۸/۸	۳۱/۲۵
B	۹۰	۳۶/۲	۲۷/۰۵
C	۱۲۰	۳۵/۸	۲۵/۸۴

با توجه به نتایج حاصل، از خمیر کاغذ حاصل از پخت ۱۲۰ دقیقه‌ای برای انجام مراحل بعدی آزمایش استفاده شد. عدد کاپای خمیر کاغذ بعد از رنگ‌بری با کلریت سدیم برابر ۲/۵۷ و مقدار لیگنین باقی‌مانده در خمیر کاغذ برابر ۰/۴۱ درصد تعیین شد. مقدار آلفا سلولز خمیر کاغذ بعد از تیمار با هیدروکسید پتاسیم برابر ۷۳/۲۲ درصد بود.

نتایج حاصل از هیدرولیز اسیدی

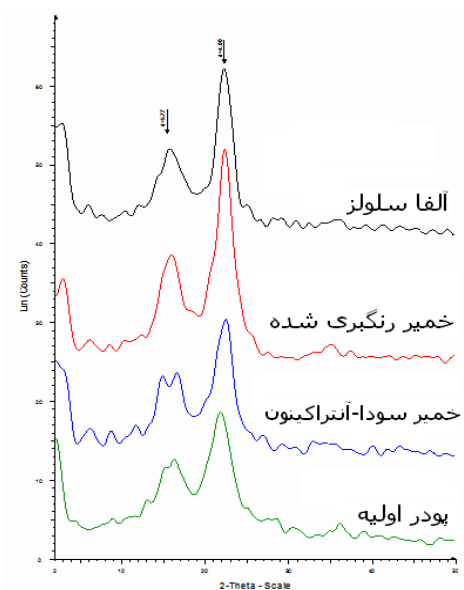
بازده نمونه‌های هیدرولیز شده: بازده نمونه‌های هیدرولیز شده با تقسیم وزن خشک ماده باقی‌مانده پس از هیدرولیز بر مقدار اولیه آلفا سلولز محاسبه شد و نتایج آن در جدول ۴ ارائه شده است.

جدول ۴- بازده نمونه‌های هیدرولیز شده.

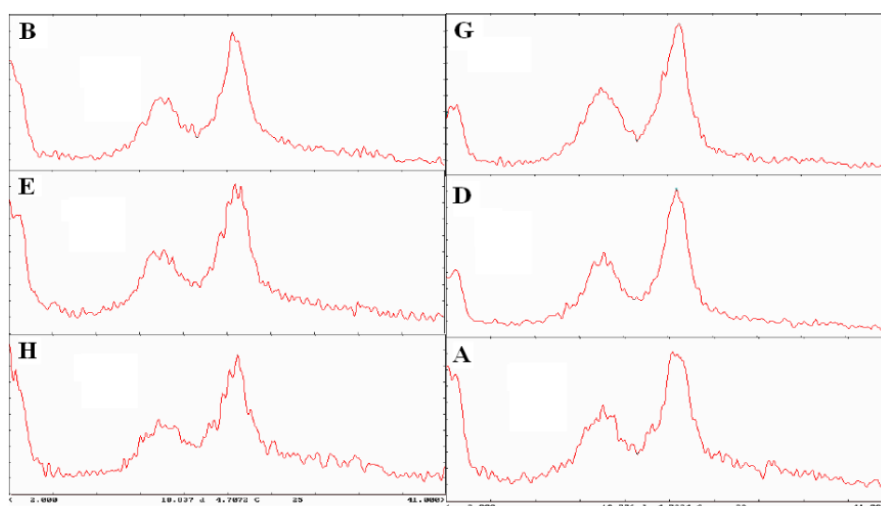
کد نمونه	A	D	G	B	E	H	C	F	I
بازده هیدرولیز درصد	۳۲/۵	۲۵	۱۳/۵	۲۴/۵	۱۷	۱۰	۲۰	۱۴	۸/۵

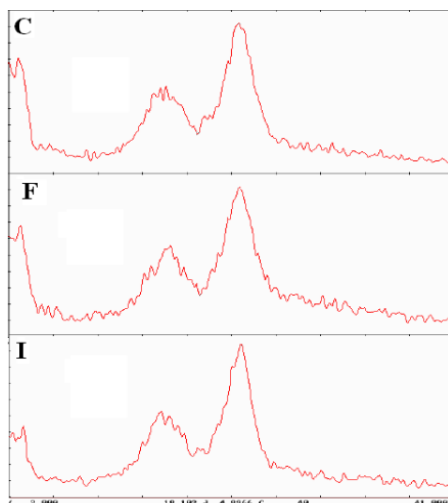
بررسی نتایج حاصل از بازده نشان می‌دهد با افزایش زمان هیدرولیز، بازده کاهش می‌یابد که به دلیل حذف لیگنین و همی سلولز باقی‌مانده و حذف مناطق آمورف و حتی در شرایط هیدرولیز شدید، به دلیل حذف مناطق کریستالی می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد بیشترین بازده مربوط به دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲۵ دقیقه (۳۲/۵ درصد) است و کم‌ترین بازده در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان

۴۵ دقیقه (۸/۵ درصد) است که به دلیل هیدرولیز شدید بازده مقدار زیادی کاهش یافته است. همچنین به طور کلی نیز با افزایش دما در یک زمان ثابت نیز بازده کاهش می‌یابد. نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس (XRD): نمودارهای حاصل از پراش اشعه ایکس در شکل‌های ۱ و ۲ ارائه شده است.



شکل ۱- نمودار XRD برای نمونه‌های اولیه قبل از هیدرولیز.





شکل ۲- نمودارهای XRD برای نمونه‌های هیدرولیز شده.

درجه بلورینگی نمونه‌ها بر اساس معادله تعریف شده توسط سگال و همکاران محاسبه شد و نتایج آن در جدول‌های ۵ و ۶ آورده شده است.

جدول ۵- درجه بلورینگی نمونه‌های اولیه.

نوع نمونه	پودر اولیه	خمیر سودا-آنتراکینون	خمیر رنگ‌بری شده	آلفا سلولز
درجه بلورینگی (درصد)	۶۲/۰۶	۷۱/۶۶	۷۸/۲۶	۷۶/۳۸

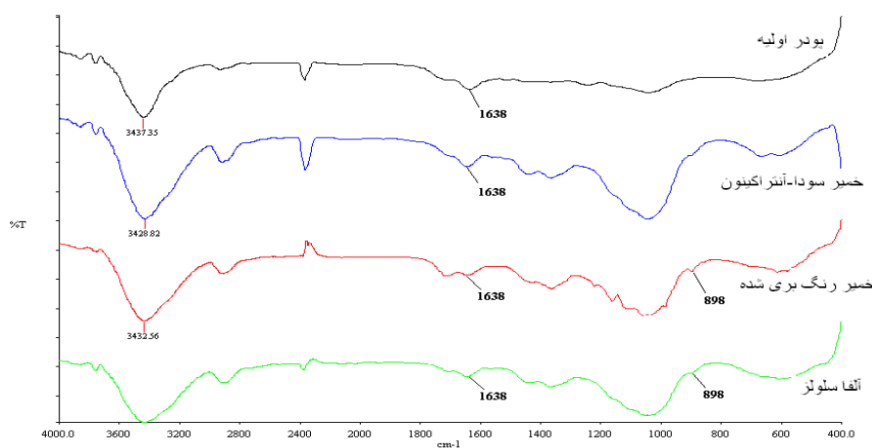
جدول ۶- درجه بلورینگی نمونه‌های هیدرولیز شده.

کدام نمونه	A	D	G	B	E	H	C	F	I
درجه بلورینگی (درصد)	۷۶	۸۱/۸۱	۸۱/۴۸	۸۴	۷۸/۴۳	۷۵	۸۰/۷۶	۸۰/۳۹	۷۴/۰۷

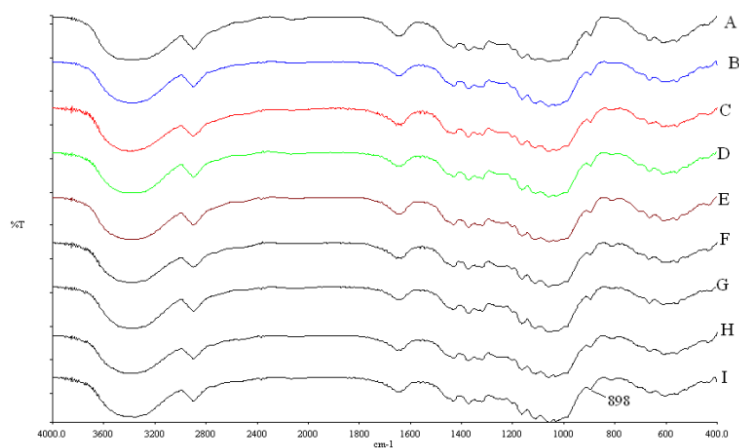
نتایج نشان می‌دهد درجه بلورینگی پس از پخت و لیگنین‌زدایی افزایش می‌یابد که به دلیل حذف لیگنین و همی‌سلولزها می‌باشد. ولی پس از تیمار با هیدروکسید پتاسیم درجه بلورینگی مقداری کاهش یافته که احتمالاً به دلیل اثر تیمار قلیایی DP کاهش یافته و بخشی از کریستال‌ها تخریب شدند که در نتیجه آن درجه بلورینگی کاهش یافته است.

درجه بلورینگی نمونه‌های هیدرولیز شده در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد با افزایش زمان، افزایش می‌یابد که به دلیل حذف مناطق آمورف می‌باشد. ولی این شیب افزایشی از زمان ۲۵ دقیقه به ۳۵ دقیقه شدیدتر از زمان ۳۵ دقیقه به ۴۵ دقیقه است، به این دلیل که در دمای ۴۵ درجه احتمالاً همراه با حذف مناطق آمورف مقداری مناطق کریستالی نیز تخریب شده است.

درجه بلورینگی نمونه‌های هیدرولیز شده در دمای ۴۵ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد با افزایش زمان به‌طور کلی کاهش می‌یابد. زیرا همراه با حذف مناطق آمورف، مناطق کریستالی نیز تخریب شده است. نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR): نمونه‌های پودر اولیه، خمیر سودا-آنتراکینون، خمیر لیگنین‌زدایی شده، آلفا سلولز و نمونه‌های هیدرولیز شده توسط طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه بررسی شدند. پیک دیده شده در ناحیه 3300cm^{-1} تا 3400cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه عاملی هیدروکسیل و پیک جذب شده در ناحیه 2800cm^{-1} تا 2900cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-H است (محکمی و طلایی‌پور، ۲۰۱۱). پیک مربوط به ناحیه 1638cm^{-1} در نمونه‌ها مربوط به پیوند کششی حلقه آروماتیک لیگنین می‌باشد (شیائو و همکاران، ۲۰۰۱). همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود شدت این پیک در الیاف لیگنین‌زدایی شده کاهش یافته که بیانگر خروج لیگنین می‌باشد و این پیک در نمونه‌های هیدرولیز شده (شکل ۴) حذف شده است. پیک دیده شده در ناحیه 898cm^{-1} اختصاص به ساختار سلولز دارد که بیانگر حضور پیوندهای گلیکوزیدی بین منوساکاریدها می‌باشد (کیو و همکاران، ۲۰۱۲). شدت این پیک پس از تیمار لیگنین‌زدایی و تولید آلفا سلولز و در نمونه‌های هیدرولیز شده بیشتر شده است که بیانگر حضور پیوندهای گلیکوزیدی است.

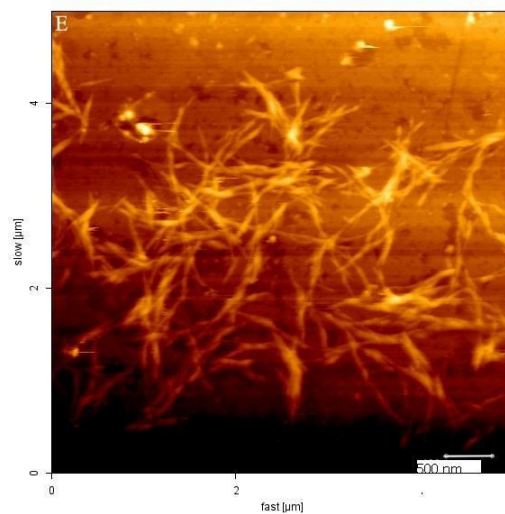


شکل ۳- طیف‌های FT-IR نمونه‌های پودر اولیه، خمیر سودا-آنتراکینون، خمیر لیگنین‌زدایی شده و آلفا سلولز.

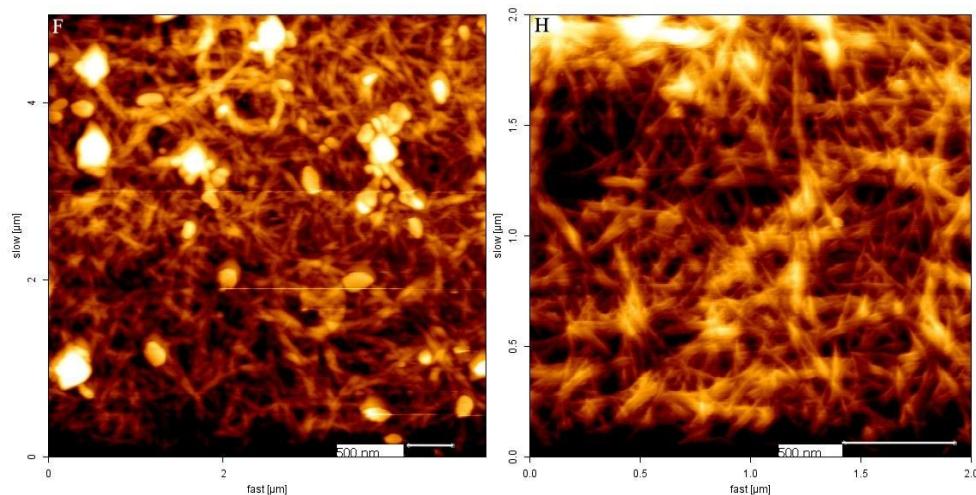


شکل ۴- طیف‌های FT-IR نمونه‌های هیدرولیز شده.

نتایج حاصل از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

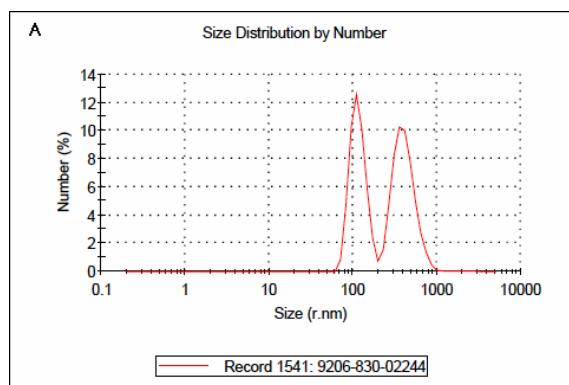


تصاویر به‌دست آمده از AFM برای نمونه‌های هیدرولیز شده در شکل ۵ نشان داده شده است.



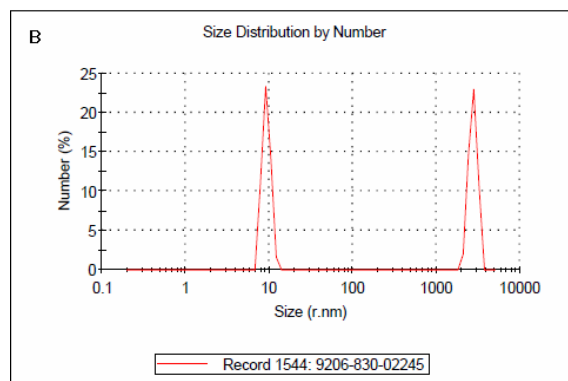
شکل ۵- تصاویر AFM نمونه‌های هیدرولیز شده.

تصاویر ذرات میله‌ای شکلی را نشان می‌دهد که مطابق با بررسی‌های یو و همکاران (۲۰۱۲) بر روی نانوکریستال بامبو بود. همچنین اندازه‌گیری ابعاد ذرات با استفاده از نرم‌افزار JPK Data Processing نشان می‌دهد ذرات به ابعاد نانویی رسیده‌اند. نتایج حاصل از تفرق نور پویا (DLS): به منظور بررسی دقیق‌تر پراکندگی ابعاد نانو کریستال‌های تولید شده، نمودارهای DLS برای ۳ نمونه (A, B, I) تهیه شد.



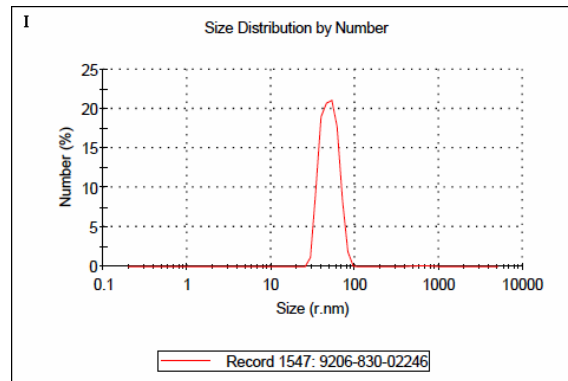
شکل ۶- نمودار DLS نمونه A (دما ۴۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲۵ دقیقه).

نتایج حاصل (شکل ۶) نشان می‌دهد در نمونه A که در کمترین دما و زمان (زمان ۲۵ دقیقه و دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد) هیدرولیز شده است تنها ۱۵/۹ درصد ذرات ابعادی زیر ۱۰۰ نانومتر دارند و در محدوده ۷۰ تا ۱۰۰ نانومتر هستند و باقی ذرات ابعادی بیش از ۱۰۰ نانومتر دارند که این احتمال نیز وجود دارد پیک دوم که ابعاد بیش از ۱۰۰ نانومتر دارند مربوط به طول نانویسکرها باشد. در واقع بازده نانو ویسکر تولید شده از آلفا سلولز اولیه برابر با ۵/۱۶ درصد می‌باشد. یعنی از هیدرولیز اولیه تنها ۵/۱۶ درصد ذرات در ابعاد نانویی هستند و متوسط قطری ۸۱/۸۲ نانومتر دارند.



شکل ۷- نمودار DLS نمونه B (دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲۵ دقیقه).

نمودار به دست آمده از نمونه B (شکل ۷) دو پیک مجزا تشکیل داده است که بیانگر این است که ۵۰ درصد ذرات در محدوده نانومتری هستند و ابعادی در دامنه ۷ تا ۱۲ نانومتر دارند و ۵۰ درصد ذرات ابعادی بزرگتر از ۱۰۰ نانومتر دارند که این احتمال نیز وجود دارد پیک دوم که ابعاد بیش از ۱۰۰ نانومتر دارند مربوط به طول نانویسکرها باشد. در واقع بازده نانو ویسکر تولید شده از آلفا سلولز اولیه برابر با ۱۲/۲۵ درصد می‌باشد. یعنی ۱۲/۲۵ درصد ذرات به نانو ویسکر تبدیل شده‌اند که متوسط قطری ۹/۳۱ نانومتر دارند.



شکل ۸- نمودار DLS نمونه I (دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۴۵ دقیقه).

نمودار نمونه I که شدیدترین متغیر (۵۰ درجه سانتی‌گراد و ۴۵ دقیقه) بوده، نشان می‌دهد ۱۰۰ درصد ذرات در محدوده نانومتری هستند و ابعادی در محدوده ۲۹ تا ۹۵ نانومتر دارند. که نشان دهنده این است که احتمالاً ذرات بسیار ریز که در نمودار نمونه B دیده می‌شود حل شده و ذرات بزرگ‌تر به زیر ۱۰۰ نانومتر رسیده است. همچنین می‌توان چنین احتمال داد که در اثر هیدرولیز شدید اندازه طول و ضخامت نانویسکرها به هم نزدیک شده است و در نتیجه یک پیک نسبتاً پهن‌تر (نسبت به شکل‌های قبلی) به وجود آمده است. بازده نانو ویسکر سلولز برای این تیمار ۸/۵ درصد بود زیرا تمامی ذرات به زیر ۱۰۰ نانومتر رسیدند و متوسط قطر آن‌ها ۴۹/۹۸ نانومتر است.

نتایج حاصل با بررسی‌های فان و لی (۲۰۱۲) بر روی الیاف پنبه مطابقت دارد. آن‌ها بیان کردند با افزایش دما تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد بازده نانو ویسکرها افزایش می‌یابد ولی در دمای بیش از ۵۰ درجه سانتی‌گراد بازده کاهش می‌یابد. همچنین در مدت زمان انجام واکنش به دلیل شکست پیوندهای گلوکوزیدی ابعاد الیاف کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

با توجه به بازده، درجه بلورینگی و ابعاد ذرات می‌توان نمونه B که در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲۵ دقیقه هیدرولیز شده است را به‌عنوان تیمار بهینه معرفی کرد. زیرا نمونه B نسبت به متغیرهای دیگر دارای بیشترین درجه بلورینگی است که نشان دهنده حذف بیشتر مناطق آمورف

همراه با حفظ مناطق کریستالی می‌باشد. همچنین بازده نانو ویسکر تولید شده از آن نسبت به متغیرهای دیگر بیشتر است. بازده نانو ویسکر تولید شده از نمونه B ۱۲/۲۵ درصد می‌باشد در حالی که بازده نمونه A ۵/۱۶ درصد و بازده نمونه I ۸/۵ درصد می‌باشد. بنابراین می‌توان این روش را به‌عنوان روش بهینه برای تولید اقتصادی نانویسکر سلولز بامبو پیشنهاد داد. همچنین نانویسکر تولید شده قابلیت استفاده در تولید نانوکامپوزیت‌های سلولزی را دارد ولی از نظر کاربرد در کاغذسازی به‌دلیل مشکلات در ماندگاری نیاز به بررسی‌های بیشتری دارد.

منابع

1. Cui, L., Liu, Z., Si, C., Hui, L., Kang, N., and Zhao, T. 2012. Influence of stem explosion pretreatment on the composition and structure of wheat straw. *Bioresources*. 7(3): 4202-4213.
2. Fan, J.Sh., and Li, Y.h. 2012. Maximizing the yield of nanocrystalline cellulose from cotton pulp fiber. *Carbohydrate Polymers*, 88(4): 1184-1188.
3. Gong, G., Mathew, A.P., and Oksman, K. 2011. Strong aqueous gels of cellulose nanofibers and nanowhiskers isolated from softwood flour. *TAPPI journal*, 10(2): 7-14.
4. Habibi, Y., Lucia, L.A., and Roja, O.G. 2010. Cellulose nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chemical Reviews*., 110(6): 3479–3500.
5. Hatami, A., Barikani, M., Seyed mohaghegh, S.M. 2011. Cellulose nanocrystals; Structure, Properties and Applications. *Journal of Nanotechnology*, 9: 25-29. (In Persian)
6. Lu, H., Gui, Y., Zheng, L., and Liu, X. 2013. Morphological, crystalline, thermal and physicochemical properties of cellulose nanocrystals obtained from sweet potato residue. *Food Research International*, 50(1): 121-128.
7. Man, Z., Muhammad, N., Sarwono, A., Bustam, M.A., Vignesh Kumar, M., and Rafiq, S. 2011. Preparation of cellulose nanocrystals using an ionic liquid. *polymers an the environment*, 19(3): 726-731.
8. Mandal, A., and Chakrabarty, D. 2011. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. *Carbohydrate Polymers*, 86(3): 1291–1299.
9. Mohkami, M., and Talaeipour, M. 2011. Investigation of the chemical structure of carboxylated and carboxymethylated fibers from wasted paper via XRD and FTIR analysis. *Bioresources* 6(2): 1988-2003.
10. Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., and Youngblood, J. 2011. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev*, 40(7): 3941–3994.

11. Morais, J.P.S., Rosa, M.F., Filho, M.M.S., Nascimento, L.D., Nascimento, D.M., and Cassales, A.R. 2013. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. *Carbohydrate Polymers*, 91(1): 229–235.
12. Rosa, M.F., Medeiros, E.S., Malmong, J.A., Gregorski, K.S., Wood, D.F., Mattoso, L.H.C., Orts, W.J., and Imam, S.H. 2010. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*, 81(1): 83-92.
13. Shi, J., Shi, S.H.Q., Barnes, H.M., and Pittman, Ch.U., Jr. 2011. A chemical process for preparing cellulosic fibers hierarchically from kenaf bast fibers. *BioResources*, 6(1): 879-890.
14. Siqueira, G., Bras, J., and Dufresne, A. 2009. Cellulose whiskers versus microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. *Biomacromolecules*, 10(2): 425-432.
15. Terinte, N., Ibbett, R., and Schuster, K.C. 2011. Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose I structure studied by X-Ray diffraction (WAXD): comparison between measurement techniques. *Lenzinger Berichte*, 89: 118-131.
16. Wise, L.E., Murphy, M., and D'Addieco, A.A. 1946. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. *paper trade journal*, 122(2): 35-43.
17. Xiao, B., Sun, X.F., and Sun, R.C. 2001. Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw. *Polymer Degradation and Stability* 74(2): 307–319.
18. Yu, M., Yang, R., Huang, L., Cao, X., Yang, F., and Liu, D. 2012. Preparation and characterization of bamboo nanocrystalline cellulose. *BioResources*, 7(2): 1802-1812.
19. 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.* 29(10): 786–794.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 21 (4), 2015

<http://jwfst.gau.ac.ir>

Production of Cellulose Nanowhisker from bamboo and Evaluation of Its Properties

***E. Mehri¹, A. Ghasemian², E. Afra³ and S.R. Jafari Petroudi⁴**

¹M.Sc. Graduate, Dept. of Pulp and Paper Science and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, ²Associate Prof., Dept. of Pulp and Paper Science and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, ³Assistant Prof., Dept. of Pulp and Paper Science and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, ⁴Assistant Prof., Dept. of Cellulose and Paper Technology, Faculty of Energy and New Technologies Engineering, Zirab Scientific and Research Campus, Shahid Beheshti University

Received: 01/11/2014 ; Accepted: 10/15/2014

Abstract

The production of cellulose nanowhisker from renewable sources, due to its unique mechanical properties (high strength and specific modulus), high specific surface area, environmental benefits and low production costs, has been recently on great attention. Thus, the production of cellulose nanowhisker from bamboo has been evaluated in the present study. The main purpose of this research is to evaluate the possibility of the production of nanowhisker from cellulose of bamboo and, also to study its morphological and structural properties as well as to determine the optimum acid hydrolysis condition for the production of cellulose nanowhisker. The soda-AQ pulp of bamboo was used to produce alpha-cellulose. After one stage bleaching using sodium chlorite, acidic hydrolysis of alpha cellulose using 64% sulfuric acid has been done under the following condition: acid/cellulose ratio= 8/1, time: 25, 35 and 45 minutes, temp.= 40, 45 and 50°C. The properties of the obtained cellulose nanowhiskers were investigated using atomic force microscope (AFM), X-ray diffraction (XRD) and dynamic light scattering (DLS). Results showed that the yield of alpha cellulose was 73/22%. The results of acidic hydrolysis showed that the run done at 45°C and 45 min. was the optimum one, which could produce cellulose nanowhisker with 84% crystallinity, 12.25% yield and 7-12 nm diameter.

Keyword: Bamboo, Alpha cellulose, Cellulose nanowhisker, Acidic hydrolysis

*Corresponding authors: el.mehri@yahoo.com