

بررسی کمی و کیفی تولید نانو بلور سلولز از پسماندهای نخل خرما (Phoenix Dactylifera L.) به روش هیدرولیز

علی خضیری^۱

حسن ذکی دیزجی^{۲*}

hzakid@scu.ac.ir

محمد رضا فتحی عمادآبادی^۳

تاریخ پذیرش: ۹۸/۱۱/۸

تاریخ دریافت: ۹۸/۲/۱۸

چکیده

زمینه و هدف: سلولز موجود در ضایعات و زائدات بخش کشاورزی، می‌تواند منبع مناسبی برای تولید مواد باارزش بر پایه سلولز در صنعت باشد. سلولز و نانو کریستال سلولز توسط فرآیندهای مختلف از منابع گیاهی مختلفی استخراج و تولید می‌شود. هدف این پژوهش بررسی شرایط هیدرولیز اسیدی بر ساختار نانو بلورهای سلولزی تولید شده از زائدات هرس نخل خرما می‌باشد.

روش بررسی: در این تحقیق ابتدا سلولز از مواد زائد حاصل از هرس برگ نخل خرما استخراج و سپس توسط روش هیدرولیز اسیدی، سلولز استخراجی به نانوبلور سلولز تبدیل شد. سپس تأثیر دو پارامتر دما (در سه سطح ۳۰، ۴۵ و ۶۰ درجه سلسیوس) و زمان (در سه سطح ۴۵، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه) بر کیفیت و کمیت نانو بلورهای حاصل از برگ درخت خرما گونه استعمران مورد مطالعه قرار گرفت. برای تحلیل ویژگی‌های کیفی و کمی نمونه‌ها از روشهای طیف سنجی فروسرخ (FTIR)، آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و دستگاه اندازه‌گیری ذرات (PSA) استفاده شد.

یافته‌ها: نتایج استخراج سلولز از برگ درخت نخل نشان داد، افزایش دما در مرحله لیگنین زدایی و رنگ بری باعث افزایش خلوص سلولز استخراجی می‌شود. همچنین تیمارهای شدیدتر باعث ایجاد نانو بلورهایی با ابعاد کوچکتر (۵ تا ۱۰۰ نانومتر بوده و عمدتاً ۳۰ نانومتر) می‌شود. در این پژوهش زمان ۶۰ دقیقه و دمای ۶۰ درجه سلسیوس به‌عنوان بهترین فاکتورها از میان فاکتورهای مشابه معرفی گردید که در این تیمار ۵۰٪ ذرات دارای میانگین قطری ۱/۳۷ نانومتر می‌باشند.

بحث و نتیجه گیری: نتیجه بررسی نشان داد اگر نانو بلورهای سلولزی استخراجی به صورت شبکه‌ای تبدیل شوند پتانسیل کاربرد در نانو فیلترها و نانو داربست‌ها را دارا می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: زائدات نخل، شادگان، سلولز، نانو بلور، مدیریت ضایعات.

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.

۲- دانشیار گروه مهندسی بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران. * (مسئول مکاتبات)

۳- دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، بلوار گلستان، اهواز، ایران.

Quantity and quality evaluation of the Cellulose Nanocrystalline Production from Date Palms (*Phoenix Dactylifera L.*) by Hydrolysis Method

Ali Khaziri ¹

Hassan Zaki Dizaji ^{2*}

hzakid@scu.ac.ir

Mohammad Reza Fathi Emadabadi ³

Admission Date: January 28, 2020

Date Received: May 8, 2019

Abstract

Background and Objective: Cellulose in the wastes and losses of the agricultural branch can be a good source to produce cellulose-based valuable materials in the industry. Cellulose and nanocrystalline cellulose are extracted and produced by various processes from different natural sources. The subject of this study was to investigate the conditions of acid hydrolysis on the structure of cellulose nanocrystals produced from palm waste.

Material and Methodology: In this research, cellulose was first extracted from Date palm leaves, and it was then converted to the cellulose nanocrystal by acid hydrolysis of the nanocrystal cellulose. In this research, the effect of 3 temperature parameters (at 30, 45 and 60 ° C) and 3 time (at 45, 60 and 120 minutes on three levels) on the quality and quantity of nanocrystals from palm tree leaves were investigated. Several experiments with infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and particle size measurement (PSA) techniques were used to analyze qualitative and quantitative qualities such as factor groups, morphology, diameter distribution and shape. Nanocrystals have been studied.

Findings: The results showed that more severe treatments produce smaller Nano-crystals. The results of the Particle Measurement (PSA) showed that most extractive particles have dimensions ranging from 5 to 100 nanometers and are mostly 30 nm. Also, the results (XRD) showed that extractive nanocellulose had a purity of between 70 and 80 percent. In this study, the time of 60 minutes and 60 Celsius temperatures were identified as the best factors among similar factors. In this treatment, 50% of particles have a mean diameter of 1.37 nm. The maximum and minimum diameter of the observed particles was 6.34 and 0.41 nm, respectively. Also, the results of cellulose extraction from palm leaf showed that increasing the temperature in the lignification and coloring step increases the purity of the extracellular cellulose. In addition, the increase in temperature resulted in a decrease in the amount of cellulose produced, possibly due to the increased effect of chemical treatments and cellulose degradation.

1- M.Sc. graduated, Biosystems Engineering Dept., Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

2- Associate Professor, Biosystems Engineering Dept., Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran. **(Corresponding Author)*

3- Associate Professor, Chemistry Dept., Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

Discussion and conclusion: The results showed that if the extracted cellulose nanocrystals were transformed into a network, they had the potential to be used in nano filters and nano-scaffolds.

Keywords: Date leaves, Shadeghan, Cellulose, Nanocrystal, waste management.

مقدمه

یکی از منابع عمده تولید سلولز، مواد زائد حاصل از هرس کردن نخیلات خرما (شامل برگ، دمبرگ، لیف، غلاف و شاخه‌ی میوه) می‌باشد. در حال حاضر مقدار شاخ و برگ تولیدی هر درخت نخل با عددی ما بین ۱۸ تا ۵۰ کیلوگرم در سال، رقم قابل توجهی میباشد(۶). سلولز به خاطر ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی جالب توجه، به طور وسیعی هم به طور طبیعی و هم به عنوان ماده اولیه در صنایع کاغذسازی، داروسازی، ساخت مواد منفجره، صنایع غذایی و دیگر صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد(۷). همچنین این بیوپلیمر به دلیل ویژگی‌هایی همچون در دسترس بودن، تجزیه پذیری بیولوژیکی، سازگاری با محیط و پایداری آن به عنوان یکی از مهمترین پلیمرهای طبیعی شناخته شده است(۸). سلولز با فرمول عمومی $(C_6H_{10}O_5)_n$ ، فراوان‌ترین پلیمر موجود در سطح زمین و قابل استخراج از اغلب مواد زائد کشاورزی است. این پلیمر خواص منحصر به فردی همچون چگالی کم، سطح ویژه بالا و قابلیت عاملدار شدن به واسطه‌ی گروه‌های OH موجود در سطح این پلیمر می‌باشد(۹). برخی منابع تولید نانو سلولز در جدول ۱ نمایش داده شده است.

ورود نانو تکنولوژی به بخش کشاورزی نویدبخش تحولی بزرگ در سیستم تأمین مواد غذایی و کشاورزی در سطح جهانی است (۳-۱). بکارگیری مواد زائد بخش کشاورزی در قسمت‌های مختلف می تواند علاوه بر کاهش آثار زیان‌بار و غیر اقتصادی، آنها را در زمره مواد دارای ارزش اقتصادی قرار دهد. فناوری مربوط به استخراج سلولز و استفاده از این ماده در صنایع دیگر مانند فیلترسازی و کاغذسازی از کاربردهای این ماده ارزشمند به حساب می‌آید، همچنین نانو بلور سلولز می‌تواند در مواردی چون ساخت کامپوزیتها، تجهیزات الکترونیکی، بازیافت نفت (شکست زنجیره‌های هیدروکربنی)، صنایع پزشکی، داروسازی، صنایع غذایی و صنایع آرایشی و بهداشتی کاربرد داشته باشد(۴). سلولز یک بیوپلیمر طبیعی، زیست تخریب پذیر، زیست تجدید پذیر و غیر سمی است که به دلیل ویژگی‌های مطلوبی مانند چگالی کم، سطح ویژه زیاد، قابلیت عامل دار شدن به واسطه داشتن گروه‌های عاملی فعال در سطح خود، توانایی بالا در جذب انواع آلودگی‌ها (سموم، کودها، فلزات سنگین، رنگ های سمی و...)، پایداری شیمیایی مطلوب، پایداری حرارتی بالا و کایرال بودن به شدت مورد توجه پژوهشگران و صنعتگران واقع شده است(۵).

جدول ۱- منابع مختلف برای تولید نانو فیبرهای سلولزی

Table 1. Various sources for the production of the cellulose nanofibers

منابع	منابع مختلف برای تولید نانو فیبر سلولزی
(۱۰ و ۱۱)	چوب
(۱۲)	کتان
(۱۳)	سلول‌های غده سیب‌زمینی
(۱۴)	ضایعات درخت گلابی
(۱۵)	لیمو و ذرت

سویا	(۱۶)
کاه گندم و پوسته سویا	(۱۷)
کنف	(۱۸)
پوسته نارگیل	(۱۹)
شاخ و برگ میوه شاتوت	(۲۰)
برگ‌های آناناس	(۲۱)
موز	(۲۲-۲۴)
سبزال	(۲۵)
پوسته نخود	(۲۶)
جلبک‌های دریایی	(۲۷)
کاه برنج	(۲۷)
جلبک قهوه‌ای	(۲۸)

معروف‌ترین روش‌های تولید نانو بلور سلولز روش هیدرولیز اسیدی است (۴۱).

ویژگی‌های کلی نانوبلور سلولز به شرایط اسیدی و منبع اولیه تولید، بستگی دارد. از جمله این شرایط می‌توان دما، زمان و غلظت اسید به کارگرفته‌شده را نام برد (۴۲). دما و زمان واکنش، پارامترهایی بسیار مهم در فرایند تولید نانوبلور سلولز به روش هیدرولیز اسیدی است (۳۰). لذا بررسی این دو پارامتر در تولید نانو بلور سلولز ضروری می‌باشد. سلولز و نانو بلور سلولز توسط فرآیندهای مختلف از منابع گیاهی مختلفی استخراج و تولید می‌شود. نانو ذرات به‌دست‌آمده از هیدرولیز اسیدی، با توجه به روش‌های مختلف تولید، ویژگی‌ها و مشخصه‌های متفاوتی دارند که سبب تنوع و گسترش دامنه کاربردی آن‌ها می‌شود. از آنجا که پارامترهایی نظیر زمان و دمای هیدرولیز از فاکتورهای تأثیرگذار بر ویژگی‌های نانوبلور سلولز می‌باشند، لذا هدف اصلی این تحقیق به‌کارگیری مواد زائد حاصل از هرس سالانه نخلستانها به منظور ساخت نانو سلولز و بررسی شرایط هیدرولیز اسیدی بر ساختار نانو بلورهاست.

الیاف سلولزی با داشتن نانو ساختار و محدوده عرض نانومتری از مهم‌ترین مواد قابل استحصال از بقایای گیاهی و سلولز استخراج‌شده از این بقایا است (۲۹). با استفاده از روش‌های مختلف می‌توان قسمتهای مختلف دیواره سلولی، میکروفیبریل‌ها و کریستال‌های سلولز را از یکدیگر تفکیک کرده و به ساختاری در ابعاد نانومتر دست‌یافت (۳۰). انواع مختلفی از ذرات نانوسلولز وجود دارد که در شکل و ابعاد با یکدیگر متفاوت هستند این تفاوت اغلب ناشی از اختلاف در روش‌های استخراج و تنوع و گوناگونی مواد و الیاف اولیه است (۳۱). ویژگی‌های منحصربه‌فرد نانو سلولز باعث می‌شود این ماده زیست تخریب پذیر کاربردهای متفاوت و متعددی داشته باشد (۳۲). در پژوهشهای جداگانه نانوبلور سلولز به روش هیدرولیز از منابع مختلف کشاورزی مانند پوست سویا (۳۳)، الیاف دانه‌های مانگو (۳۴)، خمیر کرافت سوزنی برگان (۳۵) الیاف پنبه (۳۶ و ۳۷)، کاج سیاه و اکالیپتوس (۳۸)، مامبو (۳۹) نارگیل (۴۰) و غیره استفاده شده است که در ایران تولید آن از مواد زائد نخل خرما جدید می‌باشد. پژوهشگران دیگری نیز با استفاده از روش فراصوت (۵) و کریوکراشینگ (۱۷) به ترتیب برای تولید نانوبلور سلولز از درخت صنوبر و نانوفیبر سلولز از کاه گندم و بقایای سویا استفاده کردند. یکی از

مواد و روشها

۱- مواد

۱-۱- تهیه نمونه از مواد زائد نخل خرما

مواد زائد حاصل از هرس سالانه نخل خرما شامل برگ، دمبرگ، لیف، غلاف و سایر اجزا می باشد که می تواند به منظور استخراج سلولز به کار برده شود. در این تحقیق ابتدا مقداری از شاخ و برگ درخت نخل (رقم استعمران که با نام «سایر» نیز شناخته می شود) از یکی از باغ های نخل شهرستان شادگان استان خوزستان جمع آوری گردید. برای این کار سعی شد از برگ درختان میان سال استفاده شود چرا که عمده نخلستان های شهرستان در این بازه قرار دارند. بعد از عملیات شستشو، خشک کردن (آون غیر دیجیتال مدل HORO)، آسیاب اولیه و آسیاب نهایی (مدل IKA*A11)، به منظور یکنواختی، نمونه ها الک (الک استاندارد با مش ۸۰) شدند.

۱-۲- لیگنین زدایی

نمونه چوب خشک حاوی حدود ۲۵٪ لیگنین است که در دیواره سلولی و در قسمت خارجی سلول قرار گرفته است. با استفاده از تیمار قلیایی سدیم هیدروکسید (NaOH) روی نمونه های الک شده (حدود ۱۲۰ گرم) عمل لیگنین زدایی انجام شد. محلول (W/V) ۴/۵٪ سدیم هیدروکسید، محلول غالب برای انجام تیمار قلیایی و لیگنین زدایی می باشد (۱۰). برای تهیه سود ۴/۵٪ وزنی به حجمی، ۴۵ گرم سود در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد و به حجم یک لیتر رسانده شد. برای به دست آوردن مقدار گرم ماده NaOH از رابطه ۱ استفاده گردید.

$$M=C*V \quad (1)$$

که در آن M جرم ماده مورد نیاز (g)، C غلظت محلول (g/lit) و V حجم (lit) می باشد. لذا برای دست یافتن به غلظت ۴/۵٪ محلول W/V لازم است مقدار ۴۵ گرم سود در یک لیتر آب مقطر حل شود. مقدار ۵۰ گرم از نمونه در یک لیتر محلول قرار داده شد. مجموعه به دست آمده در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت دو ساعت قرار داده شد. این مرحله سه بار تکرار شد و پس از هر مرحله مواد با آب مقطر شستشو داده شدند. به منظور رسیدن به دمای مدنظر از دستگاه هات پلیت استیرر (Nuoa7 Model, Soofer Co) استفاده گردید.

۱-۳- تیمار رنگ بری و تولید سلولز

به منظور حذف دیگر قسمت های باقی مانده، خالص سازی نمونه و استخراج سلولز اولیه از تیمار رنگبری با محلول کلریت سدیم در محیط بافری استفاده شد. این محلول شامل سه قسمت مساوی استات بافر (2M, PH=4/5)، محلول هیپوکلریت سدیم (W/V) ۱٪ و آب مقطر می باشد. تیمار رنگبری به مدت ۴ ساعت و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس انجام گردید. تیمار رنگبری ۳ بار تکرار شد و پس از هر مرحله نمونه با آب مقطر کامل شستشو داده شد. برای اینکه بتوان شرایط واکنش را در محیط ثابت اسیدی انجام داد از محلول بافر استفاده شد. طرز تهیه محلول بافر برای تثبیت PH واکنش در مقدار ۴/۵ به صورت ۵/۶W/V درصد اسید استیک و ۱۴/۳۹ W/V درصد سدیم استات است. پس از تهیه محلول بافر و به منظور رنگبری نهایی از سه قسمت وزنی هیپوکلریت سدیم و یک قسمت محلول بافر استفاده شد. پس از انجام عملیات رنگبری سلولز استخراج می شود (شکل ۱).



شکل ۱- مخلوط کردن مواد اولیه با محلول سدیم هیدروکسید (چپ)، افزودن تیمار رنگ‌بری به نمونه‌ها (وسط) سلولز استحصالی مرطوب (راست)

Figure 1. Mixing raw materials with sodium hydroxide solution (left), adding dye treatment to samples (middle) of wet extracellular cellulose (right)

۴-۱- هیدرولیز اسیدی

برای هیدرولیز اسیدی از اسید سولفوریک (H_2SO_4) ساخت شرکت مرک آلمان با درصد خلوص ۹۸٪ استفاده شد. با توجه به غلظت اسید موردنظر در این پژوهش (۶۴٪) به منظور رقیق سازی اسید از رابطه ۲ استفاده شد.

$$V_2 \cdot V_1 = M_2 \cdot M_1 \quad (2)$$

که در آن M_1 و M_2 غلظت محلول اولیه و ثانویه (Molar) و V_1 و V_2 حجم محلول اولیه و ثانویه (lit) است. لذا با توجه به این رابطه و برای به دست آوردن ۵۰۰ میلی لیتر اسید ۶۴٪ مقدار ۳۳۶ میلی لیتر اسید ۹۸٪ استفاده شد.

۲- روش های آزمایشگاهی

۲-۱- متغیرهای هیدرولیز اسیدی

در جدول ۲ متغیرهای آزمایش هیدرولیز اسیدی مشاهده می شود. در این متغیرها از اسید ۶۴٪ و نسبت اسید به سلولز ۸ به ۱ استفاده گردید. برای آماده سازی نمونه در مرحله هیدرولیز، در شرایط چرخش مکانیکی، قطره قطره اسید به سوسپانسیون سلولز اضافه شد، درحالی که نمونه در حمامی از آب یخ قرار داشت. این کار به منظور کنترل واکنش و عدم سوختن مواد اولیه انجام می شود. پس از تیمار نمونه‌ها به منظور متوقف سازی واکنش، ۱۰ برابر حجم محلول اولیه آب مقطر اضافه می شود. در مرحله بعد به منظور جداسازی اسید از نمونه‌ها، از دستگاه سانتریفیوژ (Z216 MK Model, Hormel Co.) استفاده گردید.

جدول ۲- متغیرهای هیدرولیز اسیدی

Table 2. Acid Hydrolysis Variables

پارامتر	واحد	سطح کم	سطح متوسط	سطح زیاد
دما (T)	درجه سلسیوس	۳۰	۴۵	۶۰
زمان (t)	دقیقه	۴۵	۶۰	۱۲۰

۲-۲- اندازه گیری درجه بلورینگی

شد. معادله سگال (۴۳) برای محاسبه درجه بلورینگی بکارگرفته شد (رابطه ۳).

$$C = 100 \cdot \frac{I_{200} - I_{non-cr}}{I_{200}} [\%] \quad (3)$$

از دو نمونه سلولز حاصل از دم‌برگ و برگ درخت نخل، نانو سلولز استخراج گردید. از دستگاه پراش اشعه ایکس موجود در آزمایشگاه نانو ذرات دانشگاه شهید چمران اهواز (دستگاه Philips مدل PW 3040) برای تعیین درجه بلورینگی نمونه‌های اولیه و هیدرولیز شده در محدوده زاویه پراش ۱۰ الی ۸۰ درجه استفاده

(PSA, Fritsch Company, Nano Tec22 Model)

استفاده شد.

نتایج و بحث

۱- میزان سلولز استحصال شده از مواد زائد

کیفیت ظاهری سلولز استخراجی مناسب بوده اما کمیت آن به نسبت کم بوده است. درصد کل سلولز استحصال از زائدات حدود ۱۵ درصد بود. با توجه به منابع مختلف درصد سلولز و همی سلولز اجزای نخل خرما (برگ و دمبرگ) حدود ۵۰ تا ۷۰ درصد بیان شده بود (۶،۳۰). البته با توجه به روشهای استخراج و نیز شرایط اولیه نمونه‌ها مانند درصد لیگنین (شکل ۲ راست)، مقدار سلولز استحصالی متغیر است (۴۱). با توجه به رنگ قهوه ای تیره نمونه‌ها احتمال زیاد بودن لیگنین پیش از آزمایش نیز مشهود بود. این نتایج در برخی پژوهشهای پیشین نیز گزارش شده است (۴،۹).

به طوریکه C درجه بلورینگی، I₂₀₀ ارتفاع بلندترین پیک که در زاویه 2θ در محدوده ۲۲-۲۴ درجه و I_{non-cr} ارتفاع پراش مواد غیربلوری در زاویه 2θ و در محدوده ۱۸ درجه به ترتیب تعریف شد.

۲-۳- تعیین ریخت شناسی

برای تعیین شکل و اندازه ذرات نانو بلور استخراج شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM (Leo Company, 1455Vp Model) استفاده گردید.

۲-۴- ساختار شیمیایی

برای تعیین گروه‌های عاملی نمونه‌ها از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز (FTIR, Perkin Elmer BX II) استفاده شد.

۲-۵- تعیین سایز و توزیع ذرات

به منظور اندازه‌گیری اندازه و توزیع قطر میانگین اندازه‌های نانو بلور استخراج شده از دستگاه اندازه گیری دانه بندی لیزری



شکل ۲- سلولز استحصالی (راست)، میزان کاهش وزنی نمونه در مراحل مختلف تیماردهی (چپ)

Figure 2. Extracellular cellulose (right), weight loss rate of sample in different stages of treatment (left)

عمده آن‌ها حدود ۳۰ نانومتر می‌باشند (جدول ۳). در شرایط با شدت کم، یعنی تیمار A باعث به وجود آمدن نانو بلورهایی با قطرهای مختلف، اغلب کروی شکل و دارای سطح تقریباً خشن می‌باشد. در تیمار E مواد سلولزی به مقدار قابل توجهی به نانوبلورهای سازنده تفکیک شده بود این نانوها دارای شکل کروی بوده و اغلب دارای قطری معادل ۵۱-۳۷ نانومتر بود. اما در تیمار F طول الیاف برابر و یا کمتر از ۵۰ میکرومتر نانو بلورهایی با اندازه قطری ۱۸ نانومتر به دست آمد که بهترین شرایط هیدرولیز

۲- ریخت شناسی

هر ۹ تیمار در دما و زمانهای مختلف تحت عامل اسید سولفوریک با غلظت ۶۴٪ وزنی قرار گرفتند. داده‌های حاصل از میکروسکوپ نیروی اتمی اثبات کردند که نانوذرات تولیدی دارای گستره اندازه مختلفی می‌باشند که با نتایج تحقیقات پیشین همخوانی دارد (۴۲). در محدوده تیمارهای موردنظر داده‌های حاصل از میکروسکوپ نیروی اتمی نیز اثبات کردند که ابعاد نانوذرات تولیدی در محدوده ۱۰ تا ۶۰ نانومتر بوده که قسمت

باشد. در تیمار E و I الیاف شکل ظاهری مشخصی مانند تیمارهای دیگر نداشتند. در تیمارهای دیگر الیاف رشته ای یا کروی و یا ترکیبی از هر دو بودند. در نهایت در تیمار I با بیشترین مقدار متغیر زمان و دما، مشاهده شد که تقریباً تمام نانو بلورها به صورت کروی بوده (شکل ۳ سمت راست) و نانو بلور رشته‌ای ایجاد نشده بود. (۵)

را داشت (شکل ۳ سمت چپ). نتایج تحقیقات پیشین بر روی سایر مواد گیاهی نیز نشان داد که شرایط هیدرولیز بر اندازه و شکل نانوذرات تاثیر گذار است (۲۶، ۳۳، ۳۶، ۳۷، ۳۹، ۴۰). نوع تیمارها نیز بر گستره و اندازه ذرات موثر است (۵، ۸). در تیمار G نانوسلولزهای مشاهده شده از همدیگر به خوبی تفکیک نشده‌اند و این احتمالاً ناشی از دمای نسبتاً کم عملیات هیدرولیز

جدول ۳- ویژگیهای کیفی و کمی نانوسلولز استحصالی در شرایط مختلف هیدرولیز

Table 3. Quantity and quality features of extracellular nanocellulose in different conditions of hydrolysis

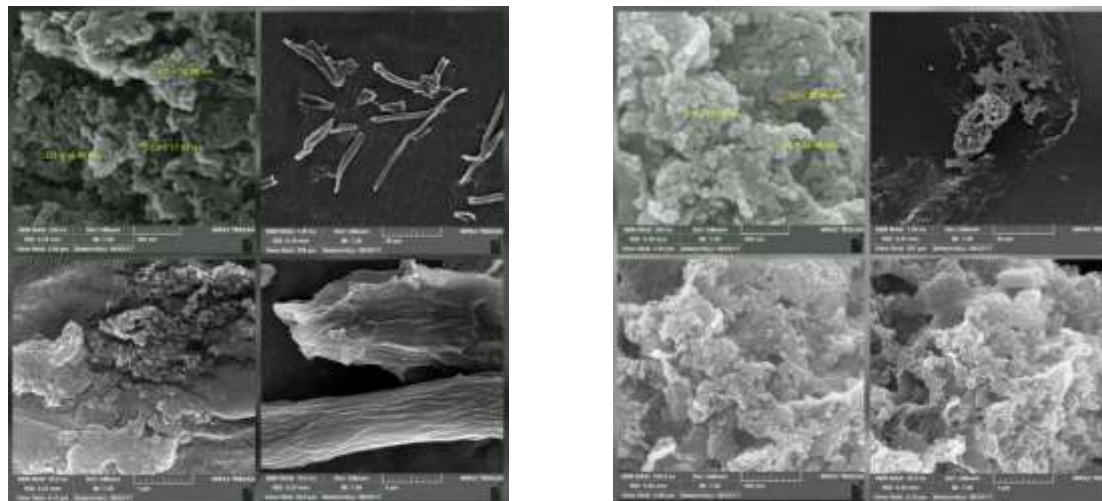
PSA	XRD	نتایج آزمایشهای SEM			شرایط هیدرولیز		نام تیمار
		قطر نانوسلولز (nm)	طول الیاف (میکرو متر)	شکل غالب نانوسلولز	دما (درجه سلسیوس)	زمان (دقیقه)	
۴۶/۰۱	۶۳/۱	رنج وسیع	۵۰ >	کروی و سطح خشن	۳۰	۴۵	A
۱۹/۸	۷۹/۲۶	رنج وسیع	۵۰ <	کروی و سطح تقریباً خشن	۴۵	۴۵	B
۱۹/۱۱	۸۰/۸۰	۳۴-۴۸	۱۰۰	کروی و سطح صاف	۶۰	۴۵	C
۵/۵۳	۷۳/۷۰	۲۸-۳۲	۵۰	تقریباً میله ای و کروی	۳۰	۶۰	D
۲/۴	۷۶/۷۵	۳۷-۵۱	-	کروی	۴۵	۶۰	E
۱/۳۷	۷۸/۷۹	۱۸	۵۰	کروی	۶۰	۶۰	F
۵/۵۳	۰	۳۰-۳۲	۲۰	سطح صاف	۳۰	۱۲۰	G
۲/۶۴	۰	۳۳-۳۸	۵۰ <	رشته ای و کروی	۴۵	۱۲۰	H
۳/۱۲	۰	۲۰-۳۴	-	کروی	۶۰	۱۲۰	I

• غلظت اسید سولفوریک در تمامی تیمارها ۶۴ درصد وزنی بود.

۳- میزان بلورینگی

بلورینگی به ترتیب مربوط به تیمارهای C، B و F برابر با ۸۰/۸۰، ۷۹/۲۶ و ۷۸/۷۹ بدست آمد. در تیمارهایی با زمان زیاد (۱۲۰ دقیقه) یعنی تیمارهای G، H و I، با توجه به طولانی بودن مدت زمان هیدرولیز، سلولز تحت تیمار ۱۲۰ دقیقه تخریب شد و هنگام خشک کردن مواد قابل ذکری حاصل نشد. این شاید به دلیل نفوذ اسید در مناطق بلوری و تخریب کامل این مناطق است.

نخست نمونه سلولزهای استحصالی از برگ و دمبرگ درخت نخل به طور جداگانه تهیه و منحنی پراش پرتو ایکس آنها تعیین گردید. با توجه به تصاویر پیکهای XRD در ۱۶/۲۳، ۲۲/۷۰، ۳۴/۸۴ = 2θ مربوط به صفحات بلوری (۱۱۰)، (۲۰۰) و (۴۰۰) می‌باشند. درجه بلورینگی سلولز برگ و دمبرگ درخت نخل به ترتیب برابر ۷۱/۸۵ و ۷۲/۱۵ طبق رابطه سگال محاسبه شد. در ادامه طبق جدول ۳ در شرایط مختلف هیدرولیز، درجه بلورینگی نانوسلولزهای استحصالی محاسبه شدند. بیشترین مقدار درجه

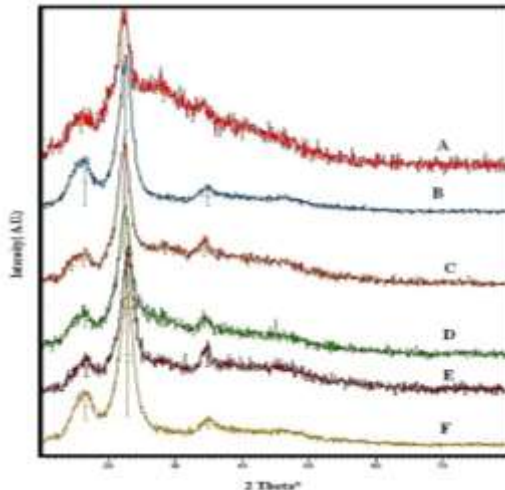


شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی FE-SEM از نانو سلولز استخراج شده در دمای ۶۰ درجه سلسیوس و زمان ۶۰ دقیقه (چپ)، زمان ۱۲۰ دقیقه (راست)

Figure 3. An image of electron microscope FE-SEM from extracellular nanocellulose in 60°C and 60 minutes (left), 120 minutes (right)

معادله سگال در حدود ۷۰ الی ۸۰ درصد بوده است. این مقدار برای بامبو ۸۴ درصد بیان شده است (۳۹).

شکل ۴ منحنی پراش اشعه ایکس سلولز استحصال از برگ درخت نخل خرما را نشان می دهد. با توجه به منشأ سلولز (برگ، دم برگ و غیره) درجه بلوری سلولز استحصال با استفاده از



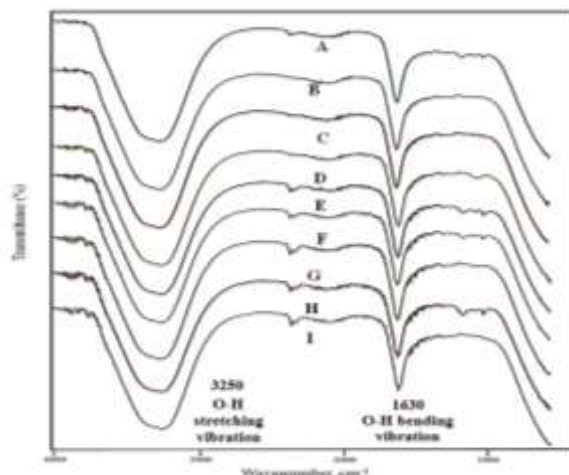
شکل ۴- نمودار پراش پرتو X (XRD) برای تیمارهای مختلف نانو بلورهای استخراجی
Figure 4. curves of X-radiation diffraction (XRD) for extracellular nanocrystals

۴- طیف سنجی مادون قرمز

3400 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاشات کششی گروه های هیدروکسیل (OH) می باشد. همچنین پیکهای مشاهده شده در ناحیه 2450 cm^{-1} ناشی از ارتعاشات کششی پیوند (C-H) می باشد. پیک ظاهر شده در ناحیه 1630 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی

نتایج حاصل از طیف سنجی مادون قرمز نشان می دهد که گروه های عاملی در سلولز استخراجی ساختار خود را حفظ نموده که این مورد را می توان از پیکهای مشاهده شده در نمودار طیف سنجی مشاهده نمود (شکل ۵). پیک مشاهده شده در ناحیه cm^{-1}

گروه OH می‌باشد. نتایج تحقیقات پیشین موید این مطلب است (۴۴). وجود این نواحی نشان دهنده عدم تخریب پیوندها در مراحل مختلف استخراج سلولز است.

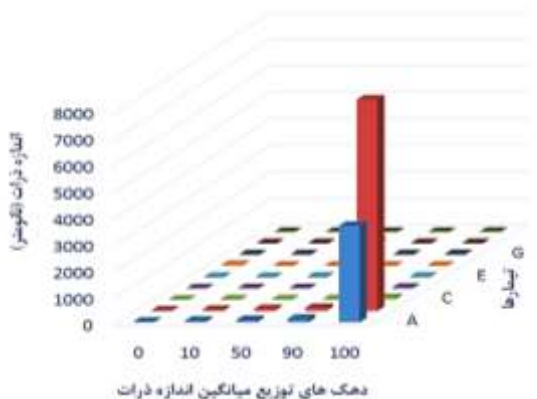


شکل ۵- نمودار FTIR نانو کریستال‌های سلولزی در تیمارهای مختلف هیدرولیز

Figure 5. Chart of FTIR of cellulose nanocrystals in different treatments of hydrolysis

تیمارهای A و B نسبت به سایر تیمارها میانگین ذرات مشاهده شده بزرگتر بود. به طوریکه بیشترین و کمترین اندازه ذرات برای این دو تیمار به ترتیب برابر ۳۹۰۰-۲۲/۵ و ۷۸۴۰-۵/۱ نانومتر بود. کمترین قطر ذره حدود ۰/۴ نانومتر و در تیمارهای F و H و I مشاهده شد.

۵- نتایج آنالیز اندازه‌گیری سایز ذرات توسط دستگاه PSA به منظور تحلیل داده‌های حاصل از اندازه‌گیری توسط دستگاه PSA، نمودار توزیع قطر میانگین اندازه‌های ذرات در تیمارهای مختلف هیدرولیز در شکل ۶ و جدول ۳ آورده شده است.



شکل ۶- توزیع اندازه ذرات سلولزی مشاهده شده توسط دستگاه (PSA) در تیمارهای مختلف هیدرولیز

Figure 6. Distribution of observed cellulose particles size by PSA device in different treatments of hydrolysis

نتیجه گیری

توسط اسید سولفوریک با غلظت ۶۴ درصد، و سه تیمار دمایی (۳۰، ۴۵ و ۶۰) درجه سلسیوس و سه تیمار زمانی (۴۵، ۶۰ و ۱۲۰) دقیقه قرار گرفت و در نهایت نانو بلورهای سلولزی با

در این تحقیق سلولز ابتدا از پسماندهای برگ و دمبرگ درخت نخل گونه استعمران استخراج گردید. سلولز استخراجی سپس به منظور تبدیل شدن به نانوبلور سلولز تحت تیمار هیدرولیز اسیدی

6. Bendahou, A., Dufresne, A., Kaddami, H and Habibi, Y. 2007. Isolation and structural characterization of hemicellulose from palm of phoenix dactylifera L. Carbohydrate polymers 68, 601-608.
7. Coffey, D. G., D. A. Bell and A. Henderson. 1995. "Cellulose and Cellulose Derivatives. Food Polysaccharides and their Applications. P 124.
8. Wenshuai, C., Haipeng, Y., Yixing, L., Peng, C., Mingxin, Z. and Yunfei, H. 2011. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. Carbohydrate Polymers, 83: 1804-1811.
9. Chiraiyl, C J., Mathew, L and Thomas, S. 2014. Review of recent research in nano cellulose preparation from different lignocellulosic fibers, 37: 20-28.
10. Abe, K., Iwamoto, S., & Yano, H. 2007. Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood. Biomacromolecules, 8(10): 3276-3278.
11. Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Chen, P., Zhang, M., & Hai, Y. 2011. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. Carbohydrate Polymers, 83(4): 1804-1811.
12. De Morais Teixeira, E.M, Corrêa, A. C., Manzoli, A., de Lima Leite, F., de Oliveira, C. R., & Mattoso, L. H. C. 2010. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. Cellulose, 17(3): 595-606.
13. Dufresne, A., Dupeyre, D., & Vignon, M. R. 2000. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and

موفقیت حاصل گردید. در این تحقیق بهترین شرایط استخراج نانو سلولز از برگ درخت نخل، استخراج با شرایط دمایی ۶۰ درجه سلسیوس، زمان ۶۰ دقیقه و غلظت اسید سولفوریک ۰.۶۴٪ معرفی گردید. همچنین نتایج تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که ریخت شناسی نانو ذرات به دست آمده اغلب کروی بوده و دارای میانگین قطر ۳۰ نانومتر می باشد.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از دانشگاه شهید چمران اهواز و حمایت مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه شهید چمران اهواز در قالب پژوهانه (SCU.AA99.585) تشکر و قدردانی می کنند.

References

1. Hiasa, S., Iwamoto, S., Endo, T and Edashige, Y. 2014. Isolation of cellulose nanofibrils from mandarin (Citrus unshiu) peel waste. Industrial Crops and Products, 62: 280-285.
2. Nishino, T and Arimoto, N. 2007. All-Cellulose Composite Prepared by Selective Dissolving of Fiber Surface. Biomacromolecules, 8: 2712-2716.
3. Sonkaria, S., Ahn, SH., Khare, V. 2012. Nanotechnology and its impact on food and nutrition: a review. Recent Pat Food Nutr Agriculture, 4: 8-18.
4. Syverud, K., Chinga-carrasco, G., Toledo, J. and Toledo, PG. 2010. A comparative study of Eucalyptus and Pinus radiata pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. Carbohydrate Polymers, 84: 1033-1038
5. Wenshuai, C., Haipeng, Y., Yixing, L., Peng, C., Mingxin, Z., Yunfei, H., 2010. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. Carbohydrate polymers. 83, 1804-1811.

21. Cherian, B. M., Leão, A. L., de Souza, S. F., Thomas, S., Pothan, L. A., & Kottaisamy, M. 2010. Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. *Carbohydrate Polymers*, 81(3): 720-725.
22. Tibolla, H., Pelissari, F. M., Martins, J. T., Vicente, A., & Menegalli, F. C. 2018. Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and mechanical treatments: Characterization and cytotoxicity assessment. *Food Hydrocolloids*, 75: 192-201.
23. Tibolla, H., Pelissari, F. M., Rodrigues, M. I., & Menegalli, F. C. 2017. Cellulose nanofibers produced from banana peel by enzymatic treatment: Study of process conditions. *Industrial Crops and Products*, 95: 664-674.
24. Zuluaga, R., Putaux, J. L., Cruz, J., Vélez, J., Mondragon, I., & Gañán, P. 2009. Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features. *Carbohydrate Polymers*, 76(1): 51-59.
25. Morán, J. I., Alvarez, V. A., Cyras, V. P., & Vázquez, A. 2008. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, 15(1): 149-159.
26. Chen, Y., Liu, C., Chang, P. R., Cao, X., & Anderson, D. P. 2009. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fiber: effect of hydrolysis time. *Carbohydrate Polymers*, 76(4): 607-615.
27. Yan, J., Hu, J., Yang, R., Zhang, Z., & Zhao, W. 2018. Innovative Nanofibrillated Cellulose from Rice Straw as Dietary Fiber for Enhanced characterization of starch–cellulose microfibril composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 76(14): 2080-2092.
14. Habibi, Y., Lucia, L.A., Rojas, O.J., 2010. Cellulose nanocrystals: chemistry, selfassembly, and applications. *Chem. Rev.* 110, 3479–3500.
15. Rondeau-Mouro, C., Bouchet, B., Pontoire, B., Robert, P., Mazoyer, J., & Buléon, A. 2003. Structural features and potential texturising properties of lemon and maize cellulose microfibrils. *Carbohydrate Polymers*, 53(3): 241-252.
16. Wang, B., & Sain, M. 2007b. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. *Composites Science and Technology*, 67(11-12): 2521-2527.
17. Alemdar, A., & Sain, M. 2008. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues–Wheat straw and soy hulls. *Bioresource technology*, 99(6): 1664-1671.
18. Wang, B., & Sain, M. 2007a. The effect of chemically coated nanofiber reinforcement on biopolymer based nanocomposites. *Bioresources*, 2(3): 371-388.
19. Dos Santos Rosa, D., Eduardo Volponi, J., & Fassina Guedes, C. d. G. 2006. Biodegradation and the dynamic mechanical properties of starch gelatinization in poly (ϵ -caprolactone)/corn starch blends. *Journal of applied polymer science*, 102(1): 825-832.
20. Li, R., Fei, J., Cai, Y., Li, Y., Feng, J., & Yao, J. 2009. Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production. *Carbohydrate Polymers*, 76(1): 94-99.

- Extraction and Characterization of Its Cellulose Nanocrystals. *Environ Manage*, 121:202-209.
35. Wang, Z., Bo, N., Liu, Y., Yang, G., Lv, G. and Liu, Y. 2013. Modification of Bleached Eucalyptus Kraft Pulp by p-DMA-co-ECH and Its Application for the Removal of Acid Scarlet G in Aqueous Solution. *BioResources*, 8(4): 5184-5201.
 36. Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J.L., Heux, L., Dubreuil, F. and Rochas, C. 2008. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules*, 9(1):57-65.
 37. Fan, J. and Li, Y. 2012. Maximizing the yield of nanocrystalline cellulose from cotton pulp fiber. *Carbohydrate Polymers*, 88(4):1184-1188.
 38. Beck-Candanedo, S., Roman, M. and Gray, D.G. 2005. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules*, 6(2):1048-54.
 39. Mehri, E., Ghasemian, A., Afra, E., and Jafari Petroudi, S.R. 2015. Production of Cellulose Nanowhisker from bamboo and Evaluation of Its Properties. *J. of Wood & Forest Science and Technology*, Vol. 21 (4): 115-130. (InFarsi)
 40. Maheswari, U., Obi reddy, K., Muzenda, E., Guduri, B.R and VaradaRajulu, A. 2012. Extraction and characterization of cellulose microfibrils from agricultural residue - *Cocos nucifera* L. *Biomass and bioenergy*, 46, 555-563.
 41. Teixeira, E. D., Carolina, A and Manzoli, A. 2010. Cellulose nanofibers Health Benefits Prepared by a Green and Scale Production Method. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(3): 3481-3492.
 28. Duan, B., Lu, A., Deng, H., Du, Y., Shi, X., & Zhang, L. 2018. Fabrication of cellulose nanofibers from waste brown algae and their potential application as milk thickeners. *Food Hydrocolloids*.
 29. Klemm, D., Cranston, E. D., Fischer, D., Gama, M., Kedzior, S. A., Kralisch, D., Kramer, F., Kondo, T., Lindström, T., & Nietzsche, S. 2011. Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state. *Materials Today*.
 30. Siqueira, G., Bras, J and Dufresne, A. 2010. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation: Properties and Applications. *Polimers*, 2, 728-765.
 31. Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E. and Kenny, J.M. 2013. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. *Carbohydr Polymers*, 94: 154-169.
 32. Khanari, K., Syverud, K., Chinga-Carrasco, G., Paso, K., & Stenius, P. 2011. Reduction of water wettability of nanofibrillated cellulose by adsorption of cationic surfactants. *Cellulose*, 18(2), 257-270.
 33. Flauzino Neto, W.P., Silverio, H.A., Dantas, N.O. and Pasquini, D. 2013. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue—Soy hulls. *Industrial Crops and Products*, 42:480-488.
 34. Henrique, M.A., Silverio, H.A., Flauzino Neto, W.P. and Pasquini, D. 2013. Valorization of an Agro-Industrial Waste, Mango Seed, by the

- method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, 29(10): 786–794.
44. Moriana, R. F. Vilaplana, M. Ek, (2016) “Cellulose Nanocrystals from Forest Residues as Reinforcing Agents for Composites: A Study from Macro- to Nano-Dimensions”, *Journal of Carbohydrate Polymers*, 139 139–149.
- from white and naturally colored cotton fibers. *Cellulose*, 17, 595- 606.
42. Kargarzadeh, H., Ahmad, I., Abdullah, I., Dufresne, A., Zainudin, S. Y., 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.
43. Segal, L., Creely, J. J., Martin, A. E., & Conrad, C. M. 1959. An empirical