

استخراج نانو سلولز کریستالی از تفاله چغندر قند و مشخصه سازی آن

سید میثم فاطمی^۱، سید مرتضی رباط جزئی^{۲*}، علیرضا زارعی^۳، سید قربان حسینی^۳

۱-دانشجوی دکتری، ۲-استادیار و ۳-استاد دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۲۲، پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۰۷)

چکیده

نانو سلولز کریستالی به دلیل خواصی مانند نسبت سطح ویژه زیاد، بلورینگی بالا و خواص مکانیکی و نوری خوب به عنوان یک ماده کاربردی شناخته می شود. این ماده به عنوان یک کلاس مواد جدید برای محصولات نظامی پیشرفته مانند جلیقه های ضد گلوله، مواد مقاوم در برابر آتش، پیشرانها و محصولات الکترونیکی ظهور کرده است. در این تحقیق سلولز با خلوص بالا از تفاله چغندر قند به روش خمیرسازی سودا - آنتراکینون استخراج و برای حذف حداکثر همی سلولز و لیگنین سفیدکاری انجام شد. سپس از سلولز استخراج شده با سولفوریک اسید ۶۴٪ نانو سلولز کریستالی تولید گردید. نانو سلولز کریستالی حاصل با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیفسنجی مادون قرمز-تبدیل فوریه (FTIR) و دستگاه وزن سنج حرارتی (TGA) مشخصه یابی شد. تجزیه و تحلیل میکروسکوپ الکترونی عبوری وجود نانو سلولز کریستالی را تأیید کرد. هیدرولیز با سولفوریک اسید غلیظ باعث افزایش تبلور سلولز گردید و ابعاد آن به را مقیاس نانو کاهش داد. قطر نانو سلولز کریستالی در محدوده کمتر از ۲۰ nm، طول آن در محدوده ۲۰۰-۴۰۰ nm و راندمان تولیدش ۵۳٪ گزارش شده که قابل مقایسه با نانو سلولز کریستالی حاصل از منابع چوبی و دیگر زیست توده هاست. این محصول قابلیت بکار بردن در انواع کاربردهای نظامی اعم از کامپوزیت های مقاوم و سبک، سطوح دارای خصوصیت ضد خوردگی و پانسمان را دارد.

کلیدواژه ها: نانو سلولز کریستالی، تفاله چغندر قند، خمیرسازی سودا - آنتراکینون، هیدرولیز اسیدی

Extraction of Cellulose Nanocrystal from Sugar Beet Pulp and its Characterization

S. M. Fatemi, S. M. Robatjazi *, A. R. Zarei, S. G. Hosseini

Malik Ashtar University of Technology
(Received: 12/01/2022, Accepted: 26/02/2023)

Abstract

Cellulose nanocrystal is a functional material because of its properties like high specific surface ratio, high crystallinity, and good mechanical and optical properties. It has emerged as a new material class for advanced military products such as bulletproof vests, fire-resistant materials, propellants, and electronic products. In this study, high purity cellulose was extracted from sugar beet pulp by soda-anthraquinone pulping method and bleached to remove maximum hemicellulose and lignin. Then cellulose nanocrystal was produced from extracted cellulose with 64% sulfuric acid. The resulting crystalline nanocellulose was characterized using X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR), and Thermogravimetric analysis (TGA). Transmission electron microscopy analysis confirmed the presence of cellulose nanocrystal. Hydrolysis with concentrated sulfuric acid increased the crystallization of bleached cellulose and reduced its size to the nanoscale. The diameter of cellulose nanocrystal was less than 20 nm, the length was in the 200-400 nm range, and the production yield was 53%, which is comparable to cellulose nanocrystal from wood and other biomass sources. This product can be used in various military applications, including durable and lightweight composites, surfaces with anti-corrosion properties, and bandages.

Keywords: Crystalline Nanocellulose, Sugar Beet Pulp, Soda-Anthraquinone Pulping, Acid Hydrolysis

۱. مقدمه

مخارج نظامی جهانی بیشترین افزایش سالانه خود را در یک دهه گذشته داشته است. بر اساس داده‌های جدید موسسه تحقیقات صلح بین‌المللی استکهلم، کل هزینه‌های نظامی جهانی در سال ۲۰۱۹ به ۱۹۱۷ میلیارد دلار افزایش یافته که نسبت به سال ۲۰۱۸ افزایش ۳/۶٪ داشته است [۱]. در سال ۲۰۱۷ کشورهایمانند ایالات متحده آمریکا، کره جنوبی، آلمان، ترکیه و ژاپن میلیاردها دلار برای تحقیق و توسعه نظامی هزینه کرده‌اند [۲]. این هزینه‌ها شامل مواد پیشرفته برای مقاصد مختلف مانند مواردی است که در توسعه داروسازی و درمان پزشکی، مقاومت در برابر خوردگی، آلودگی میکروبی، هواپیماهای پیشرفته، سلاح‌ها، مواد غذایی نگهداری شده برای عملیات طولانی و کارهای اخیر بر روی منابع انرژی قابل حمل و الکترونیک مورد استفاده در تجهیزات نظامی استفاده می‌شود [۲]. طبق گزارش شورای ملی تحقیقات، مواد پیشرفته در صنایع دفاع باید الزامات مختلفی را برآورده کنند که شامل سرعت، قدرت، دقت، بقا و هزینه است [۳]. برای مثال با استفاده از نانو مواد، تانک‌ها و تجهیزات نظامی مافوق سبک، سلاح‌هایی با سرعت‌های مافوق صوت، مواد الکترونیکی و فوتونیک برای ارتباطات پرسرعت، حسگرهای حساس برای شناسایی دامنه وسیعی از سیگنال‌ها و ... قابل طراحی است [۴-۶].

نانو سلولز کریستالی به‌خوبی می‌تواند بهترین کاندید برای برآوردن کاربردهای ذکر شده در بالا باشد. نانو سلولز کریستالی ماده‌ای است که از سلولز به دست می‌آید و به مقیاس نانو کاهش یافته است. از نظر فیزیکی، سلولز یک ماده فیبری، سخت و نامحلول در آب است که نقش اساسی در حفظ ساختار دیواره سلولی گیاه دارد. از نظر شیمیایی، سلولز شامل یک هموپلیمر خطی از واحدهای $D-\beta$ -گلوکوپیرانوز است که توسط پیوندهای گلیکوزیدی به هم متصل شده‌اند [۷، ۸]. به دلیل کاهش منابع چوبی برای تأمین سلولز و ملاحظات زیست محیطی، بیشتر محققان توجه خود را به منابع غیر چوبی معطوف کرده‌اند. مواد تجدیدپذیر مانند زیست توده‌های لیگنوسلولزی، بقایای کشاورزی و گیاهان سالیانه، منابع جایگزین مناسبی برای تولید خمیر و سلولز مورد نیاز صنایع در نظر گرفته می‌شوند که سازگار با محیط زیست و فراوان هستند. تفاله چغندر قند تولید شده توسط فرایند استخراج شکر، سالانه به مقدار زیادی انباشته می‌شود و فقط بخش کمی از آن به‌عنوان غذای حیوانات با ارزش غذایی کم مورد مصرف دامداران قرار می‌گیرد و تجمع باقیمانده‌ها باعث آلودگی محیط زیست می‌شود [۹، ۱۰]. فقط در کشورهای اتحادیه اروپا گزارش شده است که تولید سالانه با وزن خشک تفاله چغندر قند به حدود ۱۴ میلیون تن می‌رسد [۱۱]. تفاله چغندر قند یک ترکیب لیگنوسلولزی است که حاوی ۶۵٪ تا ۸۰٪

پلی ساکارید (۲۴٪ تا ۴۰٪ سلولز، ۳۰٪ همی‌سلولز و ۳۰٪ پکتین)، مقدار کمی پروتئین، لیگنین، ترکیبات فنلی، چربی و خاکستر است [۹]. بنابراین، استفاده از تفاله چغندر قند به‌عنوان منبع فراوان و ارزان برای تولید سلولز کارآمد است [۱۲]. در مطالعات بسیار محدودی به بررسی استخراج سلولز از تفاله چغندر قند پرداخته شده است. برای مثال طغول و همکاران [۱۳] با سدیم هیدروکسید ۱۰٪ در حمام آب 35°C به مدت ۲۲ ساعت، تفاله چغندر قند را همزده و سپس با آب مقطر شسته و فیلتر کرده‌اند. سپس خمیر حاصل را با ۱۰۰ mL آب مقطر، ۵ mL اسید استیک ۱۰٪ و ۲ g نمک طعام در دمای 75°C در حمام آب به مدت ۶۰ دقیقه تیمار و فیلتر نموده تا بدین ترتیب سلولز را استخراج نمایند. در مطالعه ی قاضی و همکاران [۱۴] سلولز از باگاس نیشکر با ۱۷،۵٪ سدیم هیدروکسید و اسید استیک رقیق (محلول ۲٪) استخراج شده و با هیدرولیز اسیدی سولفوریک اسید ۶۰٪ در دمای 45°C نانو سلولز کریستالی استخراج شده است. در واقع تخریب نواحی آمورف زنجیره‌های سلولزی منجر به آزاد شدن قطعات سوزنی مانند که نانو سلولز کریستالی هستند، شده است [۸]. مواد نانو سلولزی به‌عنوان مواد امیدوارکننده ظاهر شده‌اند و تقاضای زیادی برای استفاده در کاربردهای گسترده‌ای مانند مواد برای ساخت وساز، بسته‌بندی، قطعات خودرو، سیستم‌های انرژی، حمل‌ونقل، حسگرها و در زمینه‌های مختلف زیست پزشکی دریافت کرده‌اند [۸-۱۰]. نانو سلولز کریستالی به دلیل خواص شگفت‌انگیز آن مانند ابعاد نانومقیاس، استحکام بالا، مدول بالا و خواص نوری منحصربه‌فرد کاربرد وسیعی دارد. این ماده از کولار قوی‌تر است و استحکام کششی بالایی دارد که ۸ برابر بیشتر از فولاد ضدزنگ است [۱۷]. با توجه به بلورینگی، سطح ویژه و استحکام بالای نانو سلولز کریستالی، مواد نانو کامپوزیتی که با استفاده از نانو سلولز کریستالی ساخته می‌شوند دارای خواص ویژه‌ای مانند استحکام مکانیکی بالا و خواص حرارتی بالا با سبکی و شفافیت هستند [۲۰-۱۸]. تا به امروز، نانو سلولز کریستالی به دلیل خواص مکانیکی عالی به‌عنوان پرکننده در زمینه پلیمری استفاده شده است. چنین مواد نانو کامپوزیتی را می‌توان در بسیاری از زمینه‌های نظامی به کار برد. تیغه‌هایی با استحکام بالا، زره سبک‌وزن، باتری‌های انعطاف‌پذیر و موارد دیگر از نانو سلولز ساخته شده‌اند [۲۱]. توها و همکاران [۲۲] نشان دادند که نانو سلولز کریستالی توانایی بهبود عملکرد کامپوزیت‌های نظامی را دارد. در مطالعه‌ی آن‌ها استحکام مکانیکی رزین‌های اپوکسی تقویت شده با نانو سلولز بررسی شده است. کامپوزیت کولار/نانو سلولز/اپوکسی دارای بالاترین تنش-کرنش ($559/34 \text{ MPa}$) نسبت به نمونه‌ی بدون نانو سلولز گزارش شد [۲۲]. وانگ و همکاران [۲۳] خواص مکانیکی پلیمرهای ساخته شده با افزودن نانو سلولز کریستالی استخراج شده از سویا به سه نوع پلیمر مختلف را مطالعه کرد و دریافت که استحکام

بهبودی پوست به خودی خود جدا شوند [۳۱]. سایر کاربردهای نانو سلولز در زمینه پزشکی مانند دارورسانی به سلول‌های هدف، کاشت بافت نرم، جایگزینی رگ‌های خونی و غیره نیز در سال‌های اخیر مورد بررسی قرار گرفته است [۳۲-۳۴]. خواص شیمیایی نانو سلولز کریستالی، به روش آماده‌سازی مورداستفاده بستگی دارد، و رفتار فیزیکوشیمیایی آن زمانی که در ماتریس‌های پلیمری یا سایر کامپوزیت‌ها ترکیب می‌شود، تعیین می‌گردد [۳۵]. تولید نانو سلولز کریستالی به‌طور کلی در دو مرحله انجام می‌شود. مرحله اول شامل پیش تیمار مواد اولیه برای به دست آوردن الیاف سلولزی خالص است که به منبع مواد خام مورداستفاده بستگی دارد. مرحله دوم که فیبریلاسیون نام دارد با تبدیل الیاف سلولزی مجزا به میکروفیبریل‌ها انجام می‌شود و به اندازه و مورفولوژی نهایی نانو سلولز کریستالی مورد نظر بستگی دارد. فرایندهای اصلی به‌کاربرده شده در این مرحله فرایند مکانیکی، هیدرولیز اسیدی و هیدرولیز آنزیمی است. هیدرولیز اسیدی، پرمصرف‌ترین روش آماده‌سازی نانو سلولز کریستالی است. در میان اسیدهای مختلف، اسیدسولفوریک بیشتر مورداستفاده قرار می‌گیرد زیرا گروه‌های استر سولفات حاصل بار منفی دارند و نیروهای دافعه الکترواستاتیکی تعلیق نانو سلولز کریستالی را تثبیت می‌کنند [۳۶]. روش‌های دیگری مانند تهیه نانو سلولز کریستالی از طریق هیدرولیز آنزیمی سلولز در ترکیب با تیمارهای شیمیایی و/یا مکانیکی نیز توسط نویسندگان مختلف پیشنهاد شده‌اند [۳۷]. این روش‌ها به‌تنهایی معمولاً منجر به بازده کم می‌شوند و تعلیق‌های ناپایدار تولید می‌کنند که پتانسیل صنعتی را کاهش می‌دهند.

بنابراین، در این مطالعه، ابتدا با استفاده از خمیرسازی سودا - آنتراکینون فیبر سلولزی از تفاله چغندر قند تولید و پس از سفیدسازی، با استفاده از هیدرولیز اسیدی نانو سلولز کریستالی تولید شده است. همچنین با آنالیزهای شیمیایی درصد ترکیبات مختلف تفاله چغندر قند شامل سلولز، همی سلولز و لیگنین در مراحل مختلف تولید نانو سلولز کریستالی اندازه‌گیری و بررسی ساختاری با میکروسکوپ الکترونی عبوری، طیف‌سنجی پرتو ایکس، طیف‌سنجی FTIR و وزن‌سنجی حرارتی انجام شده است.

۲. روش تحقیق

۲-۱. مواد شیمیایی

تفاله چغندر قند از شرکت قند کرمانشاه خریداری شده است. در این مطالعه از گلوله‌های تفاله چغندر قند با قطر ۱۱-۱۵ استفاده شد. سدیم هیدروکسید، آنتراکینون، سولفوریک اسید، اسید استیک، سدیم هیپوکلریت و EDTA از درجه تحلیلی بودند (سیگما - آلد ریچ).

کشتی و سفتی پلیمر تقویت شده توسط نانو سلولز در مقایسه با پلیمرهای پایه خالص به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. نانو سلولز کریستالی با مساحت سطح بالا و گروه‌های هیدروکسیل فراوان، می‌تواند برای اصلاح سطح نیز استفاده شود. متداول‌ترین روش اصلاح سطح، روش شیمیایی مستقیم یا اتصال کووالانسی با گروه‌های هیدروکسیل سطح نانو سلولز کریستالی است. یکی از کاربردهای اصلی اصلاح سطح نانو سلولز کریستالی، ساخت سطوح آمفی‌فوبیک است. سطح آمفی‌فوبیک سطحی است که می‌تواند از مایعات قطبی و غیر قطبی محافظت کند [۲۴]. این خاصیت همان خاصیت ضد خیس شدن مربوط به سطح ویژه با خواص خود تمیز شونده، ضد باکتری، ضد انعکاس، مقاوم در برابر خوردگی و غیره است [۲۴-۲۶]. نقش اصلی نانو سلولز کریستالی افزودن گروه هیدروکسیل بر روی سطح بسترها برای افزایش آب‌گریزی با مواد شیمیایی است که منجر به تغییر رطوبت پذیری سطح می‌شود. سایر واکنش‌های شیمیایی مانند اتریفیکاسیون، سیلیلاسیون، کاربانیلاسیون و آمیداسیون نیز برای اصلاح نانو سلولز کریستالی از طریق واکنش با گروه‌های هیدروکسیل موجود در آن برای کاربردهای مختلف و خواص خاص مورداستفاده قرار می‌گیرند [۲۷، ۲۰]. فانتونگ و همکاران [۲۸] از این خاصیت برای تولید نانو کامپوزیتی با خاصیت ضد خوردگی و خود تمیز شونده استفاده کردند. علاوه بر خواص مکانیکی عالی، کاغذهای نانو سلولزی، از نظر نوری شفاف و انعطاف‌پذیر هستند. ارتباطات، کنترل و هماهنگی‌های نظامی نیاز به پهنای باند بسیار وسیع و قابلیت انتقال، دریافت و تفسیر ایمن دارد. برای رسیدن به این هدف، به موادی نیاز است که این قابلیت‌ها را ممکن می‌سازد، خواه نوری، الکترونیکی یا هر ترکیبی از آن‌ها باشد. علاوه بر این، عناصر نیروی نظامی معمولاً تحت محدودیت‌هایی از نظر وزن، سرعت انتقال یا هر دو قرار می‌گیرند، بنابراین مشخص می‌کند که عملکرد مورد نظر باید در حجم کوچک با کمترین وزن ممکن به دست آید. نانو سلولز گزینه‌ی مناسبی برای تحقق این اهداف است. کاربرد نانو سلولز کریستالی در دستگاه‌های الکترونیکی، سلول‌های خورشیدی، نمایشگرهای انعطاف‌پذیر، و مدارهای انعطاف‌پذیر با بازده بالا گزارش شده است [۲۹، ۱۸]. یانگ و همکاران [۳۰] فیلم‌های شفاف را از نانو سلولز کریستالی تثبیت‌شده الکترواستری ساخت. فیلم‌های به‌دست‌آمده شامل گروه‌های کربوکسیل در زنجیره‌ها، ۸۷٪ عبور نور را نشان دادند. علاوه بر این، فیلم‌های شفاف، آب‌گریزی را پس از تیمار با تری کلرومتیل سیلان نشان دادند. چنین فیلم‌های طبیعی را می‌توان به‌عنوان بسته‌بندی انعطاف‌پذیر و سایر محصولات زیست‌تخریب‌پذیر استفاده کرد. پانسمان‌های بند آورنده خون و پانسمان‌هایی با قدرت جذب بالا یکی از مواردی است که در صنایع نظامی و جنگی بسیار کاربرد دارد. پانسمان‌های نانو سلولزی می‌توانند به‌خوبی به زخم چسبیده و به‌راحتی پس از

۲-۲. استخراج فیبر سلولز

ابتدا برای تیمار اولیه، گلوله‌های تفاله چغندر قند شست‌وشو و مش‌بندی (ASTM-E11) شدند. سپس تفاله‌ها با اندازه یکسان و مشخص به مدت ۲۰ دقیقه در ارلن در دمای 70°C – 80°C با آب مخلوط و شست‌وشو داده شدند. سپس به مدت ۱۷ ساعت در آن دمای 80°C خشک گردیدند. به ازای هر ۱kg گلوله تفاله چغندر قند خشک، پس از آماده‌سازی اولیه، به طور متوسط ۰/۵kg پودر تفاله چغندر قند به دست آمد.

لیگنین‌زدایی تفاله چغندر قند در یک راکتور فولادی ضدزنگ ۲ لیتری (Buchiglasuster BEP 280) انجام شد. محلول خمیرسازی با حل شدن سدیم هیدروکسید (۱M) و آنتراکینون در آب (آنتراکینون ۰/۲٪) تهیه و در دمای 75°C و مدت زمان ۴۰ دقیقه پودر تفاله چغندر قند پخته شده است. پس از خمیرسازی محلول جدا شده از خمیر برای جداسازی لیگنین مورد بررسی قرار گرفت. خمیر خروجی از راکتور وارد مرحله سفیدسازی گردید. در طی عملیات سفید کردن، لیگنین و همی‌سلولز باقیمانده حذف می‌گردد تا روشنی و خلوص را افزایش دهد. خمیرها با آب‌ژاول ۲/۵٪ (آب + سدیم هیپوکلریت) با استفاده از همزن مکانیکی (۶۲۰ دور بر دقیقه) در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه تیمار شدند. سپس خمیرها را با آب شست‌وشو داده تا خنثی شده و بو از بین برود. این مراحل تکرار و سپس خمیرها با اسید استیک و همزن مکانیکی روی هیت در دمای 55°C به مدت ۳۰ دقیقه تحت تیمار قرار گرفتند. دلیل این امر این بود که در حضور اسید استیک رقیق، یون‌های کلریت به یون‌های کلرید دی‌اکسید و کلرید تجزیه می‌شوند و گروه‌های کروموفور لیگنین باقیمانده را تجزیه کرده و به اسید موکونیک و کینون تبدیل می‌کنند، بنابراین ناخالصی‌ها رقیق می‌شوند و خلوص و سفیدی الیاف سلولزی افزایش می‌یابد [۳۸،۳۹]. سپس خمیرها شسته و برای سومین بار با ۲/۵٪ آب‌ژاول با همزن مکانیکی در دمای محیط به مدت ۳۰ دقیقه تیمار شدند. در فرایند نهایی از EDTA به عنوان عامل کیلیت کننده استفاده شد. فیبرها (با غلظت ۱ g/l) به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط، در محلول EDTA غوطه‌ور شدند [۴۱،۴۰].

۲-۳. تهیه نانو سلولز کریستالی با استفاده از هیدرولیز اسیدی

نانو سلولز کریستالی مشابه با دستورالعمل پیشنهادی توسط دونگ و همکاران [۴۲] به دست آمد. قبل از هیدرولیز اسیدی، الیاف سلولزی خشک شدند. به طور معمول، ۱/۵g فیبر سلولز بلافاصله پس از خشک شدن با استفاده از سولفوریک اسید هیدرولیز شده است. فیبر سلولزی حاصل از مرحله قبل با سولفوریک اسید ۰/۶۴٪ در مدت زمان (۲۴۰ دقیقه) مورد واکنش

قرار گرفت. نسبت اسید به الیاف ۱:۱۰ (w/w) استفاده شد و واکنش با همزن مغناطیسی انجام گردید. به دنبال هیدرولیز اسیدی، برای توقف واکنش سوسپانسیون حاصل با آب مقطر سرد با نسبت سوسپانسیون به آب سرد ۱:۲۰ (v/v) مخلوط گردید. برای حذف آب و اسید اضافی، سوسپانسیون به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۸۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد. رسوب حاصل با آب مقطر شسته و دوباره تا حصول محلول کلئیدی کدر سانتریفیوژ گردید. پس از سانتریفیوژ کردن، یک مرحله هیدرولیز با امواج فراصوت برای نانو سلولز کریستالی انجام شد. مرحله هیدرولیز با فراصوت برای پراکندگی نانو سلولز کریستالی، با استفاده از اولتراسونیک (Hielscher UP100H، آلمان) در دامنه ۱۰٪ و به مدت ۲۵ تا ۳۰ دقیقه در یک حمام یخ برای جلوگیری از گرمایش انجام شد، که به عنوان مرحله گوگردزدایی شناخته شده است [۴۲]. در نهایت، نمونه‌ها از طریق غشای واتمن سایز ۴۱ فیلتر شدند.

۲-۴. محاسبه بازده تولید نانو سلولز کریستالی حاصل از سلولز

محتوای جامد در سوسپانسیون محاسبه و بازده تولید نانو سلولز کریستالی با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد:

$$(1) \quad \text{درصد بازده} = \frac{M_0}{M_1} \times 100$$

در این رابطه، M_0 جرم نمونه خشک شده (g) و M_1 جرم فیبر سلولز اولیه (g) است. داده‌ها با میانگین‌گیری سه اندازه‌گیری مستقل برای نمونه به دست آمده‌اند.

۲-۵. ارزیابی ویژگی‌های نانو سلولز کریستالی

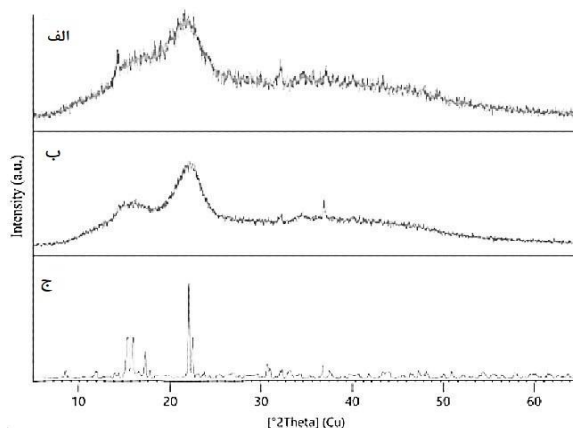
مورفولوژی نمونه‌های خشک شده نانو سلولز کریستالی، سلولز و تفاله چغندر قند با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی شد. برای این بررسی از دستورالعمل مشابه مطالعات قبلی استفاده شده است [۴۳]. از پراش سنخ پرتو ایکس (Bruker AXS, Germany) و طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (model Spectrum two, Beaconsfield, UK)، برای مطالعه تبلور و ساختار نمونه‌ها استفاده گردید. شاخص تبلور نمونه‌ها با توجه به معادله سگال تعیین شد [۴۴، ۴۵]. پایداری حرارتی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه DSC-60TG analyzer (SHIMADZU, Japan) با نرخ گرمایش $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در اتمسفر نیتروژن بررسی شد.

۳. نتایج و بحث

۳-۱. ترکیب درصد نمونه‌ها

در جدول (۱)، ترکیبات شیمیایی نمونه‌ها در هر مرحله از فرایند فهرست شده است. طبق استانداردهای ارائه شده توسط انجمن

ب). همه پیک‌های به‌دست‌آمده، پیک‌های مشخصه برای سلولز I هستند. پیک‌های کریستالی متداول سلولز I، $16/4^\circ$ ، $22/5^\circ$ و $34/5^\circ$ در زاویه پراش 2θ هستند که در مطالعه حاضر نیز قابل مشاهده هستند [۴۷]. بنابراین می‌توان بیان کرد که ساختار کریستالی با هیدرولیز اسیدی بدون تغییر باقی‌مانده است. پیک $22/5^\circ = 2\theta$ برای نانو سلولز کریستالی به علت تیمار هیدرولیزی شدت بیشتری یافته است که با سایر مطالعات سازگار است [۳۷، ۴۷]. همان‌طور که انتظار می‌رفت نانو سلولز کریستالی، کریستالیت‌ها بالایی را همانند سلولز (به‌عنوان منبع اولیه) نشان داده است (شکل ۱ ج). سفید کردن الیاف سلولز باعث افزایش بیشتر شاخص تبلور با حذف لیگنین شده است و تیمار با استفاده از سولفوریک اسید شاخص تبلور را از $1/55\%$ برای سلولز سفید شده به $78/4\%$ برای نمونه‌ی نانو سلولز کریستالی افزایش داد که می‌تواند به حذف کامل همی‌سلولز و سلولز آمورف نسبت داده شود.



شکل ۱. پراش اشعه X برای الیاف (الف) تفاله چغندر قند، (ب) سلولز و (ج) نانو سلولز کریستالی

FTIR تفاله چغندر قند، سلولز (پس از سفیدسازی)، و نانو سلولز کریستالی در شکل (۲) نشان داده شده است. 899 cm^{-1} به پیوندهای بتا گلیکوزیدی بین واحدهای گلوکز در سلولز (شکل ۲) مرتبط است و در واقع باند بلورینگی سلولز را نشان می‌دهد [۴۸]. با انجام تیمارهای متوالی، این پیک در طیف FTIR سلولز و نانوکریستال سلولز به دلیل افزایش محتوای نسبی سلولز تیزتر شده است (شکل ۲ ب و ج). پیک 1034 cm^{-1} مربوط به کشش C-O در ارتعاش تغییر شکل آروماتیک سطحی یا آروماتیک C-H سلولز/ لیگنین است. پیک 1051 cm^{-1} به ارتعاش کششی نامتقارن C-O در حلقه گلوکوزیدی در سلولز/ همی‌سلولز نسبت داده می‌شود. 1160 cm^{-1} مربوط به کشش نامتقارن حلقه پیرانوز C-O-C سلولز/ همی‌سلولز است. پس از فرایند سفیدسازی، پیک‌های مرتبط با لیگنین و همی‌سلولز به نزدیک صفر و پس از هیدرولیز این پیک‌ها کاملاً حذف شده است. پیک در 1365 cm^{-1} مربوط به ارتعاش آروماتیک خمشی C-H / C-O

فنی صنعت خمیر و کاغذ (TAPPI)، مقادیر لیگنین، خاکستر، هولوسولوز (سلولز + همی سلولز)، و سلولز تعیین شد. میزان سلولز و لیگنین به ترتیب با روش TAPPI T222 و TAPPI T203 تعیین شد. درصد هول و سلولز (سلولز + همی سلولز) با روش پیشنهادی توسط وایس و همکاران تعیین شد [۴۶]. محتوای همی‌سلولز از تفاوت بین مقادیر هولوسولوز و سلولز محاسبه شد. تفاله چغندر قند قبل از فرایند خمیرسازی دارای درصد سلولز $(44/8 \pm 0/57)\%$ و درصد همی‌سلولز $(27/7 \pm 0/58)\%$ و لیگنین $(6/1 \pm 0/19)\%$ بود. پس از سفید کردن، محتوای سلولز به $95/21 \pm 0/7\%$ افزایش یافت. این میزان غنی‌سازی سلولز به دلیل تیمار سودا-آنتراکینون است که محتوای همی‌سلولز و لیگنین را از سطح دیواره سلولی حذف می‌کند. محتوای لیگنین تقریباً به‌طور کامل پس از مرحله سفید کردن حذف شد و مقدار همی‌سلولز به‌طور قابل توجهی کاهش یافت که منجر به غنی‌سازی خلوص الیاف سلولز شد. محتوای لیگنین بالا در نمونه مانع از فرایند هیدرولیز اسیدی می‌شود. بنابراین محصول حاصل برای تولید نانو سلولز کریستالی با استفاده از هیدرولیز اسیدی مطلوب است.

جدول ۱. ترکیبات شیمیایی نمونه‌ها در هر مرحله از فرایند

مواد	سلولز (%)	همی سلولز (%)	لیگنین (%)	دیگر ناخالصی‌ها (%)
تفاله چغندر قند	$44/8 \pm 0/57$	$27/7 \pm 0/58$	$6/1 \pm 0/19$	$21/4 \pm 0/2$
سلولز	$95/21 \pm 0/7$	$3/1 \pm 0/19$	$0/9 \pm 0/18$	$0/79 \pm 0/21$
نانو سلولز کریستالی	$99/10 \pm 0/69$.	.	.

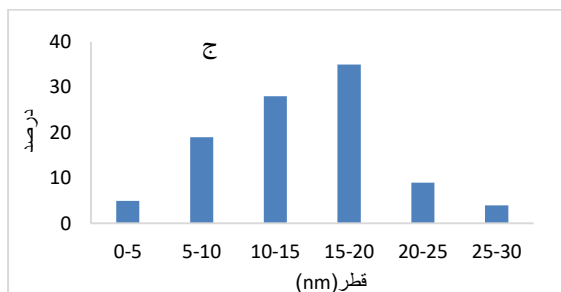
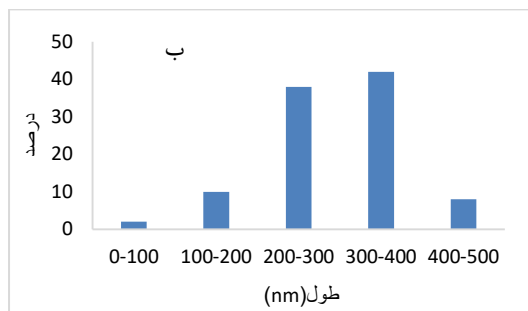
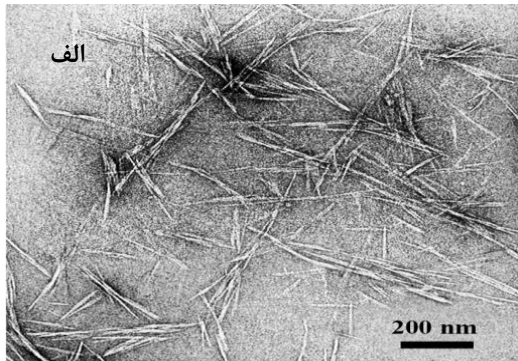
۳-۲. بازده

بازده فرایند تولید نانو سلولز کریستالی به دلیل پیامدهای آن برای هزینه کلی فرایند جنبه کلیدی دارد، زیرا بازده پایین دلالت بر مصرف بیشتر زیست‌توده و مواد واکنش‌دهنده دارد. در این مطالعه بازده تولید نانو سلولز کریستالی 53% است. این نتیجه که بازده قابل مقایسه‌ای با مطالعات دیگر است به دلیل بلورینگی بالای فیبر سلولزی حاصل از فرایندهای خمیرسازی و سفیدسازی است [۳۷، ۳۶، ۸]. کاهش مناطق آمورف الیاف سلولزی و افزایش بلورینگی آن‌ها موجب تسهیل تعامل با اسید در مرحله‌ی هیدرولیز اسیدی است.

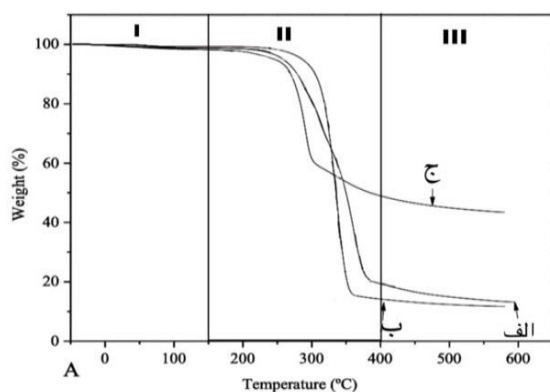
۳-۳. مشخصه‌یابی

الگوهای پراش اشعه ایکس برای تفاله چغندر قند، سلولز و نانو سلولز کریستالی در شکل (۱) نشان‌داده شده است. تفاله چغندر قند و سلولز تقریباً دارای الگوهای یکسانی هستند که نشان می‌دهد خمیرسازی نوع بلور را تغییر نداده است (شکل ۱ الف و

توضیح داد. این امر انرژی فعال‌سازی برای تجزیه سلولز را کاهش می‌دهد و نمونه را در برابر پیرولیز تضعیف می‌کند و منجر به کاتالیز واکنش تجزیه سلولز می‌شود. علت بیشتر بودن درصد مواد باقیمانده در نمونه نانو سلولز کریستالی، تعداد بیشتر انتهای آزاد زنجیره‌ها که در دمای پایین تجزیه می‌شوند و کریستالیت‌ها بالایی آن که سبب کربن را افزایش می‌دهد، می‌باشد [۴۸].

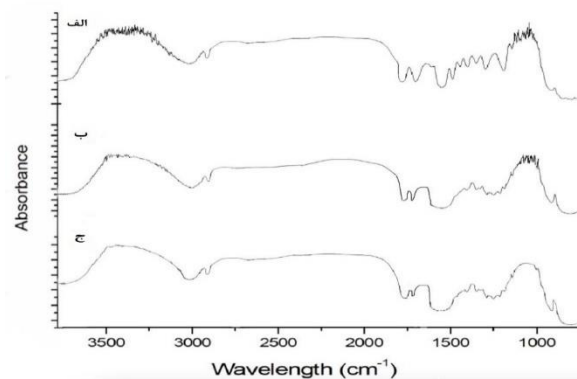


شکل ۳. الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، ب) توزیع طول و ج) توزیع قطر نانوسلولزهای کریستالی



شکل ۴. منحنی وزن‌سنجی حرارتی (TGA) الف) تفاله چغندر قند، ب)

پلی‌ساکارید و حالت کشش آلیفاتیک C-H سلولز، همی‌سلولز و لیگنین است که در همه نمونه‌ها یافت می‌شود. پیک حدود 1600 cm^{-1} در تفاله تیمار نشده (شکل ۲ الف) به دلیل ارتعاشات کششی لیگنین C=O است که پس از تیمار قابل مشاهده نیست [۱۷،۴۸]. طیف‌ها باند وسیعی را در حدود 3600 cm^{-1} و 3100 cm^{-1} مرتبط با ارتعاش کششی آزاد O-H در مولکول‌های سلولز نشان می‌دهند. علاوه بر این، تمام طیف‌ها ارتعاش کششی C-H را در حدود 2900 cm^{-1} نشان می‌دهند. تفاوت بین طیف‌ها به تغییرات در ترکیب نمونه نسبت داده می‌شود که در طی تیمارهای شیمیایی رخ داده است. تنها تفاوت این طیف‌ها در تغییر شدت نسبی پیک‌ها است.



شکل ۲. طیف FTIR الف) تفاله چغندر قند، ب) سلولز و ج) نانو سلولز کریستالی

تصویر TEM ثابت‌کننده وجود نانو سلولزهای کریستالی است (شکل ۳). انتظار می‌رفت که هیدرولیز اسیدی، ناحیه آمورف میکروفیبریل‌های سلولزی را تخریب و ناحیه کریستالی را دست‌نخورده نگه دارد. توزیع قطر و نسبت ابعاد ۱۰۰ نمونه از نانو سلولزهای کریستالی سلولز استخراج شده از تفاله چغندر قند در شکل (۳) نشان داده شده است. نانو سلولزهای کریستالی حاصل اغلب طولی در محدوده ۲۰۰-۴۰۰nm و قطر کمتر از ۲۰nm دارند (شکل ۳).

شکل (۴) منحنی وزن‌سنجی حرارتی (TGA) نمونه‌ها را نشان می‌دهد که پس از مراحل مختلف در فرایند تهیه نانو سلولزهای کریستالی به دست آمده‌اند. همه نمونه‌ها روند تخریب مشابهی را در منطقه I نشان دادند که ناشی از تبخیر رطوبت است. در بین نمونه‌های مختلف، بیشترین کاهش جرم بین 150°C تا 400°C در منطقه II رخ داد که مربوط به تجزیه اجزای غیر سلولزی و بخش عمده سلولز است. در منطقه III، کاهش وزن کمی ثبت شده است. منحنی پایداری حرارتی برای سلولز بیشتر از تفاله چغندر قند است و نانو سلولزهای کریستالی نسبت به سلولز پایداری کمتری داشتند. پایداری کمتر نانو سلولزهای کریستالی را می‌توان با جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های سولفات اسیدی در طول هیدرولیز

Cellulose and Intrinsic Viscosity–Molecular Weight Relationship”; Carbohydr. Polym. 2003, 63–71.

سلولز، و ج) نانو سلولز کریستالی

۴. نتیجه گیری

- [10] Martani, F. “Conversion of Sugar Beet Residues into Lipids by *Lipomyces Starkeyi* for Biodiesel Production”; Microb. Cell Fact. 2020, 1–13.
- [11] Ziemiński, K.; Kowalska-Wentel, M. “Effect of Enzymatic Pretreatment on Anaerobic Co-Digestion of Sugar Beet Pulp Silage and Vinasse”; Bioresour. Technol. 2015, 274–280.
- [12] Modelska, M. “Concept for Recycling Waste Biomass From the Sugar Industry for Chemical and Biotechnological Purposes”; Molecules 2017, 1544.
- [13] Toğrul, H.; Arslan, N. “Production of Carboxymethyl Cellulose from Sugar Beet Pulp Cellulose and Rheological Behaviour of Carboxymethyl Cellulose”; Carbohydr. Polym. 2003, 73–82.
- [14] Ghazy, M. B.; Esmail, F. A.; El-Zawawy, W. K.; Al-Maadeed, M. A.; Owda M. E. “Extraction and Characterization of Nanocellulose Obtained from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste”; J. Adv. Chem. 2016.
- [15] Chen, M.; Ma Q.; Zhu, J. Y.; Alonso, D. M.; Runge, T. “GVL Pulping Facilitates Nanocellulose Production from Woody Biomass”; Green Chem. 2019, 5316–5325.
- [16] Dufresne, A. Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2017.
- [17] Norraahim, M. N. F. “Nanocellulose: the Next Super Versatile Material For The Military”; Mater. Adv. 2021.
- [18] Okahisa, Y.; Yoshida, A.; Miyaguchi, S.; Yano, H. “Optically Transparent Wood–Cellulose Nanocomposite as a Base Substrate for Flexible Organic Light-Emitting Diode Displays”; Compos. Sci. Technol. 2009, 1958–1961.
- [19] Dufresne, A. “Nanocellulose: Potential Reinforcement in Composites”; Nat. Polym. 2012, 1–32.
- [20] Moon, R. J.; Martini, A.; Naim, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J. “Cellulose Nanomaterials Review: Structure, Properties and Nanocomposites”; Chem. Soc. Rev. 2011, 3941–3994.
- [21] Bras, J.; Hassan, M. L.; Bruzesse, C.; Hassan, E. A.; El-Wakil, N. A.; Dufresne, A. “Mechanical, Barrier, and Biodegradability Properties of Bagasse Cellulose Whiskers Reinforced Natural Rubber Nanocomposites”; Ind. Crops Prod. 2010, 627–633.
- [22] Toha, N. “Preliminary development of Laminated Nanocomposite from Nanocellulose-Kevlar for Military Application”; Int. J. Curr. Res. Sci. Eng. Technol. 2018, 1, 30967.
- [23] Wang, B.; Sain, M. “Isolation of Nanofibers from Soybean Source and their Reinforcing Capability on Synthetic Polymers”; Compos. Sci. Technol. 2007, 2521–2527.
- [24] Hayase, G.; Kanamori, K.; Hasegawa, G.; Maeno, A.; Kaji, H.; Nakanishi, K. “A Superamphiphobic Macroporous Silicone Monolith with Marshmallow-Like Flexibility”; Angew. Chem. 2013, 10988–10991.
- [25] Liu, K.; Tian, Y.; Jiang, L. “Bio-Inspired Superoleophobic and Smart Materials: Design, Fabrication, and Application”; Prog. Mater. Sci. 2013, 503–564.
- [26] Si, Y.; Guo, Z. “Superhydrophobic Nanocoatings: From Materials to Fabrications and to Applications”; Nanoscale 2015, 5922–5946.
- [27] Habibi, Y. “Key Advances in the Chemical Modification of Nanocelluloses”; Chem. Soc. Rev. 2014, 1519–1542.
- [28] Phanthong, P. “Amphiphobic Nanocellulose-Modified Paper: Fabrication and Evaluation”; RSC Adv. 2016, 13328–13334.

با توجه به تولید و انباشت سالیانه تفاله چغندرقدند و پتانسیل تبدیل آن به موادی باارزش افزوده، در این مطالعه نانو سلولزهای کریستالی از تفاله چغندرقدند پس از تیمار شیمیایی با سود، سفیدسازی و فرایند هیدرولیز با اسید با موفقیت به دست آمدند. هیدرولیز با اسیدسولفوریک ۶۴٪ باعث ایجاد نانو سلولزهای کریستالی سوزنی شکل با قطر کمتر از ۲۰nm، طولی در محدوده ۲۰۰-۴۰۰nm و بازده تولید ۵۳٪ شده است. نتایج آنالیزهای دستگاهی نشان داد که فرایند تیمار شیمیایی موفق به حذف عناصر غیر سلولزی (لیگنین، همی سلولز) شده و تغییری در ساختار شیمیایی سلولز ایجاد نکرده است. شاخص تبلور پس از فرایند خالص سازی به دلیل حذف لیگنین و همی سلولز افزایش یافته است. این شاخص برای نانو سلولزهای کریستالی با هیدرولیز اسیدی به دلیل تخریب ناحیه کریستالی به ۷۸/۴٪ افزایش یافت. نانو سلولزهای کریستالی حاصل از تفاله چغندرقدند قابل مقایسه با نانو سلولزهای کریستالی حاصل از منابع چوبی و دیگر زیست توده هاست و قابلیت استفاده در کاربردهای مختلف نظامی از جمله در کامپوزیت های مقاوم، سبک، سطوحی با خاصیت خودتمیزشوندگی، ضدباکتری، ضد انعکاس نور و گرما، مقاوم در برابر خوردگی، شفافیت و ویژگی های نوری مناسب و در پانسمان های کاربردی را دارد [۴۷-۴۹].

۵. مراجع

- [1] Zanidis, T. “The World Defense Expenditure 2019 and trends in the Covid19 era”; HAPSc Policy Briefs Ser. 2020, 140–148.
- [2] Sargent, J. F. “Government Expenditures on Defense Research and Development by the United States and Other OECD Countries: Fact Sheet”; Washington, DC Congr. Res. Serv, 2018.
- [3] Council, N. R. Materials Research to Meet 21st-Century Defense Needs. National Academies Press, 2003.
- [4] Kumar, N.; Dixit, A. “Role of Nanotechnology in Futuristic Warfare”; Nanotechnology for Defence Applications, Springer, 2019, 301–329.
- [5] Deshpande, A.; Agarwal, M.; Shrestha, S.; Giakos, G. C. “Nanoscale Spectroscopy for Defense and National Security”; Nanoscale Spectroscopy with Applications, CRC Press, 2018, 501–529.
- [6] Altmann, J. “Military Nanotechnology: Potential Applications and Preventive Arms Control”; Routledge, 2007.
- [7] Singh, P. “From Cellulose Dissolution and Regeneration to Added Value Applications—Synergism between Molecular Understanding and Material Development”; Cellul. Asp. Curr. Trends 2015, 1-44.
- [8] Habibi, Y.; Lucia, L. A.; Rojas, O. J. “Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications”; Chem. Rev. 2010, 3479–3500.
- [9] Toğrul, H.; Arslan, N. “Flow Properties of Sugar Beet Pulp

- [41] Alves, J. A. A. "Sorghum Straw: Pulping and Bleaching Process Optimization and Synthesis of Cellulose Acetate"; *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 877–886.
- [42] Dong, X. M.; Revol, J. F.; Gray, D. G. "Effect of Microcrystallite Preparation Conditions on the Formation of Colloid Crystals of Cellulose"; *Cellulose* 1998, 19–32.
- [43] Chen, L.; Wang, Q.; Hirth, K.; Baez, C.; Agarwal, U. P.; Zhu, J. Y. "Tailoring the Yield and Characteristics of Wood Cellulose Nanocrystals (CNC) Using Concentrated Acid Hydrolysis"; *Cellulose* 2015, 1753–1762.
- [44] Segal, L.; Creely, J. J.; Martin Jr, A. E.; Conrad, C. M. "An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using The X-Ray Diffractometer"; *Text. Res. J.* 1959, 786–794.
- [45] Nam, S.; French, A. D.; Condon, B. D.; Concha, M. "Segal Crystallinity Index Revisited by the Simulation of X-Ray Diffraction Patterns of Cotton Cellulose I β and Cellulose II"; *Carbohydr. Polym.* 2016, 1–9.
- [46] Wise, L. E. "Chlorite Holocellulose, Its Fractionation and Bearing on Summative Wood Analysis and on Studies on the Hemicelluloses"; *Pap. Trade* 1946, 35–43.
- [47] Khan, A.; Jawaid, M.; Kian, L. K.; Khan, A. A. P.; Asiri, A. M. "Isolation and Production of Nanocrystalline Cellulose from Conocarpus Fiber"; *Polymers* 2021, 11-19.
- [48] Gupta, V.; Ramakanth, D.; Verma, C.; Maji, P. K.; Gaikwad, K. K. "Isolation and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Amla (Phyllanthus Emblica) Pomace"; *Biomass Conversion and Biorefinery* 2021, 10-12.
- [49] Zarei, A. R.; Pourabdollahi, H. "Synthesis of Carbon Nanotube/Iron-Nickel Nanocomposite by Reduction in Solution Method as Radar Absorbing Nanostructure"; *Adv. Defense Sci. & Technol.* 2018, 59-66. (in Persian).
- [29] Iwamoto, S.; Nakagaito, A. N.; Yano, H.; Nogi, M. "Optically Transparent Composites Reinforced with Plant Fiber-Based Nanofibers"; *Appl. Phys.* 2005, 1109–1112.
- [30] Yang, H.; Tejado, A.; Alam, N.; Antal, M.; van de Ven, T. G. M. "Films Prepared from Electrosterically Stabilized Nanocrystalline Cellulose"; *Langmuir* 2012, 7834–7842.
- [31] Abitbol, T. "Nanocellulose, a Tiny Fiber with Huge Applications"; *Curr. Opin. Biotechnol.* 2016, 76–88.
- [32] Pandey, A. "Pharmaceutical and Biomedical Applications of Cellulose Nanofibers: A Review"; *Environ. Chem. Lett.* 2021, 1–13.
- [33] Das, S.; Ghosh, B.; Sarkar, K. "Nanocellulose as Sustainable Biomaterials for Drug Delivery"; *Sensors Int.* 2022, 100135.
- [34] Subhedar, A.; Bhadauria, S.; Ahankari, S.; Kargarzadeh, H. "Nanocellulose in Biomedical and Biosensing Applications: A Review"; *Int. J. Biol. Macromol.* 2021, 587–600.
- [35] Klemm, D. "Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials"; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 5438–5466.
- [36] Xing, L.; Gu, J.; Zhang, W.; Tu, D.; Hu, C. "Cellulose I and II nanocrystals produced by sulfuric acid hydrolysis of Tetra Pak Cellulose I"; *Carbohydr. Polym.* 2018, 184–192.
- [37] Beltramo, F.; Roncero, M. B.; Torres, A. L.; Vidal, T.; Valls, C. "Optimization of Sulfuric Acid Hydrolysis Conditions for Preparation of Nanocrystalline Cellulose from Enzymatically Pretreated Fibers"; *Cellulose* 2016, 1777–1789.
- [38] Ventorim, G.; Favaro, J. S. C.; Frigieri, T. C. "Effect of Kraft Pulping Temperature and Alkalinity on Eucalyptus ECF Bleaching"; *Cellul. Chem. Technol.* 2016, 1025–1033.
- [39] Barros, P. J. "Soybean Hulls: Optimization of the Pulping and Bleaching Processes and Carboxymethyl Cellulose Synthesis"; *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, 208–218.
- [40] Emmans, G. C.; Cropper, M. R.; Dingwall, W. S.; Brown, H.; Oldham, J. D.; Harland, J. I. "Efficiencies of Use of the Metabolisable Energy From Feeds Based on Barley or Sugar Beet Feed in Immature Sheep"; *Proc. Br. Soc. Anim. Prod.* 1989, 60.