

تولید نانوسلولز از پوست دانه برنج

چکیده

در این پژوهش تولید نانوسلولز از پوست دانه برنج که به عنوان یکی از پسماندهای لیگنوسلولزی پس از برداشت برنج باقی می‌ماند، بررسی شد. در آغاز، سلولز خالص به دو روش شیمیایی (روش اول) و خمیر سودا-آنتراکینون (روش دوم) به همراه رنگبری تهیه شد. سپس سلولز خالص‌سازی شده به مدت ۱۵ دقیقه تحت تیمار مکانیکی با امواج فراصوتی (التراسونیک) قرار گرفت. نانوسلولزهای تولیدی با میکروسکوپ نیروی اتمی، پراش اشعه ایکس، تحلیل وزن‌سنجی گرمایی مورد بررسی قرار گرفتند. بیشترین فراوانی نانوسلولزهای تولیدی به روش شیمیایی دارای قطر بین ۳۰-۴۰ نانومتر و بیشترین فراوانی نانوسلولزهای تولید شده از خمیر سودا-آنتراکینون دارای قطر بین ۲۰-۱۰ نانومتر بود. درجه بلورینگی (کریستالیت) نانوسلولز در روش اول برای پوست دانه برنج ۶۰٪ و در روش دوم ۶۶٪ بود. دمای آغاز تخریب نانوسلولزهای به دست آمده از شلتوک برنج در روش اول حدود ۱۶۵ درجه سانتیگراد بوده است. همچنین دمای آغاز تخریب حرارتی نانوسلولزها در روش دوم ۱۸۸ درجه سلسیوس بوده است. رفتار گرمایی سلولزهای خالص‌سازی شده نیز تا حد بالایی با نتایج به دست آمده از نانوسلولزها همانندی داشتند، که نشان دهنده‌ی این مطلب است که تیمار مکانیکی با امواج فراصوتی تأثیر کمی در تخریب گرمایی داشته است.

واژگان کلیدی: نانوسلولز، پوست برنج، سلولز، شیمیایی، خمیر سودا-آنتراکینون، تیمار فراصوتی

شقایق رضانزاد^۱
نورالدین نظرزاد^{۲*}

^۱ کارشناس ارشد و ^۲ استادیار صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

مسئول مکاتبات:
nazarnezhad82@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۷/۲۹

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۱/۱۷

مقدمه

نانو فناوری یکی از مهم‌ترین عامل‌ها برای رشد اقتصاد جهانی و پیشرفت در این سده است و قابلیت‌های جدیدی برای مواد، ابزار و سامانه‌ها به وجود می‌آورد که انقلابی در فناوری و صنایع به وجود آورده است. تاکنون نانومواد زیادی تولید شده است که کاربردهای فراوانی دارند. یکی از در دسترس‌ترین نانومواد، نانوسلولزها هستند. مهم‌ترین

برتری‌های نانوسلولزها قابلیت تجدیدشوندگی، زیست‌تخریب پذیری، فراوانی، قیمت پایین ماده اولیه، فعالیت شیمیایی سطحی بالا، مقاومت ویژه بالا، ضریب لاغری بالا و سطح ویژه بالا می‌باشد که این ماده را به عنوان نانومواد منحصراً به فرد تبدیل کرده‌اند [۱ و ۲]. نانوسلولزها کاربردهایی چون پوشش‌دهنده‌های فعال جدید، ساخت مواد با وزن کم و مقاومت بالا، مواد جدید الکترونیکی، کاربرد در صنایع

غذای دام به میزان کمی در هر بار استفاده می‌شود. ورود پوست بیرونی برنج به مخلوط سبوس، استفاده از آن را به عنوان ماده غذایی محدود می‌کند، چرا که شلتوک برنج زبر و دیرهضم بوده و به دلیل مقدار سیلیس بالا و مقدار پروتئین کم، ارزش غذایی خیلی کمی دارد [۱۳]. پسماندهای باقی‌مانده از تولید برنج منبعی ارزان و در دسترس برای تولید نانوسلولز است و ارزش افزوده‌ی آن بالاتر از ارزش ایجاد شده برای حجم دادن و مصرف به عنوان غذای دام است. به دلیل کاربردهای فراوان نانوسلولز و همچنین قابلیت‌های کاربردی بسیاری که در پیش رو دارد، استفاده از پوست بیرونی برنج به‌عنوان خوراک دام توجیه علمی و اقتصادی ندارد. شلتوک برنج به‌عنوان یک منبع فیبری غیرچوبی شامل ترکیبات سلولز (۳۵-۲۵٪)، همی‌سلولز (۲۱-۱۸٪)، لیگنین (۱۷-۱۵٪) و سیلیکا (۱۷-۱۵٪) است [۱۴ و ۱۵]. هدف از این بررسی امکان‌سنجی تهیه سلولز خالص‌سازی شده از پوست برنج به دو روش شیمیایی و پخت سودا-آنتراکینون به‌همراه رنگبری و پس از آن تهیه نانوسلولز از آنها با تیمار فراصوتی بوده است تا از این پسماندها محصولی با ارزش افزوده بالاتر تولید شود. همچنین دو روش شیمیایی و پخت سودا-آنتراکینون به‌همراه رنگبری مورد مقایسه قرار گرفت تا مناسب‌ترین آنها پیشنهاد شود.

مواد و روش‌ها

برای خالص‌سازی سلولز و تولید آلفاسلولز از دو روش استفاده شد. روش اول خالص‌سازی شیمیایی که به صورت توالی تیمارهای شیمیایی بوده و روش دوم پخت سودا-آنتراکینون و توالی رنگبری بود. در روش اول با استفاده از توالی تیمارهای شیمیایی لیگنین، همی‌سلولز و مواد استخراجی از مواد اولیه جداسازی شدند در حالی که در روش دوم با استفاده از پخت سودا-آنتراکینون و سپس رنگبری، خالص‌سازی سلولز انجام شد. پس از تهیه مواد اولیه به‌صورت تصادفی از شالیزارهای استان مازندران، نمونه‌ها در آغاز مخلوط، سپس شستشو و در هوا خشک شدند. نمونه‌های آماده شده بدین صورت در دو روش زیر مورد استفاده قرار گرفتند.

پزشکی و داروسازی، نانوجندساز (کامپوزیت‌های) زیستی (بیولوژیکی)، عامل‌های مقاومت خشک و مقاومت سطحی در کاغذ و مقوا، مواد مرکب بیولوژیکی برای بازسازی استخوان دارند [۳، ۱، ۴، ۵ و ۶].

نانوسلولز را می‌توان از منابعی چون چوب، خمیر کاغذ، باکتری‌ها، سیب‌زمینی، کاه و پوشال، کنف، پنبه، چغندر قند، سلولز بازیابی‌شده و... تولید کرد [۱]. همچنین تاکنون روش‌های متفاوتی تولید نانوسلولز مورد استفاده قرار گرفته است، از جمله این‌ها، روش‌های شیمیایی با هیدرولیز اسیدی [۷، ۱]، روش‌های مکانیکی مانند همگن- (هموژنیزه) کردن، میکروفلوئید کردن، میکروآسیاب کردن و همچنین استفاده از امواج فراصوت یا التراسونیک [۸]، روش‌های زیستی با استفاده از باکتری و قارچ‌ها [۹]، روش گرداندن الکترونیکی (الکترواسپینینگ) که در نتیجه عبور یک سیال دارای سلولز از میدان الکتریکی نانوالیاف سلولزی تولید می‌شود [۱] و روش‌های ترکیبی مانند شیمیایی-مکانیکی یا زیستی-مکانیکی است [۸]. یکی از مواد اولیه برای تولید نانوسلولز پسماندهای کشاورزی می‌باشد. از جمله‌ی مهم‌ترین محصولات کشاورزی در کشور برنج است که به صورت متمرکز در شمال کشور کشت می‌شود و می‌توان از پسماندهای لیگنوسلولزی آن مانند پوست سخت برنج به‌عنوان منبعی مداوم، ارزان و با بازدهی بالا بهره برد، میزان تولید برنج در کشور حدود سه میلیون تن شلتوک در سال است، به ازای هر تن شلتوک حدود ۲/۱-۱/۵ تن کاه و کلش در شالیزارها تولید می‌شود، میزان استحصال کلش برنج در شمال کشور حدود ۱ میلیون تن در سال می‌باشد که رقم قابل ملاحظه‌ای است [۱۰ و ۱۱]. پوست زبر خارجی دانه‌ی برنج نیز به‌عنوان یکی از پسماندهای برنج است که حدود ۲۰٪ وزنی دانه شلتوک می‌باشد [۱۲]. بر پایه آمار سال ۱۳۷۸ وزارت کشاورزی وزن پوسته برنج و سبوس در کشور بالغ بر ۴۵۰ هزار تن می‌باشد [۱۰ و ۱۱]. برای استفاده از دانه برنج به‌عنوان غذا، در کارخانه برنجکوبی، در آغاز پوسته زبر آن را خارج می‌کنند و پس از آن در مرحله سفید کنی برنج، سبوس خارج می‌شود. تا چندی پیش پوسته‌ی زبر دانه برنج یا شلتوک سوزانده می‌شد و آلودگی برای خاک و هوا ایجاد می‌کرد اما در سالهای اخیر به‌صورت مخلوط با سبوس و به صورت کامل آسیاب شده برای حجم دادن به

روش شیمیایی

۵۰ گرم از نمونه پوست با هیدروکسید پتاسیم ۳٪ تیمار شد و آن گاه به مدت ۳۰ دقیقه جوشانده و در نهایت با آب مقطر شستشو شد، در مرحله بعد با هیدروکلریک اسید ۱۰٪ تیمار و با سدیم کلریت ۷٪ به مدت ۲ ساعت جوشانده شد. در ادامه با محلول بی سولفیت سدیم ۵٪ به مدت ۱ ساعت و در نهایت با محلول هیدروکسید سدیم ۱۷/۵٪ به مدت ۸ ساعت تیمار گردید.

روش پخت سودا-آنتراکینون به همراه رنگبری

در آغاز خمیر کاغذ از پوست برنج با فرایند سودا-آنتراکینون تهیه شده و پس از آن رنگبری شد. شرایط پخت و رنگبری در جدول ۱ آورده شده است.

آماده سازی نمونه های سلولزی برای تیمار فرا صوتی

محلول با غلظت ۱ درصد از نمونه های سلولز خالص تهیه شد و پیش از تیمار با امواج فرا صوتی (التراسونیک) با همزن آزمایشگاهی به صورت سوسپانسیون یک دست آماده شد.

تولید نانوسلولز به روش تیمار فرا صوتی

سلولز خالص تهیه شده برابر تیمارهای بالا، با دستگاه

امواج فرا صوتی (التراسونیک) پروب ساخت شرکت el Bandelinetronic کشور آلمان به اندازه های نانو تبدیل شد. تنظیم های این دستگاه به صورت قدرت ۱۵۰ وات و پالس ۱ تا ۵ ثانیه و قطر پروب ۱/۵ اینچ و در دمای ۵ درجه سلسیوس و به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد.

بررسی میکروسکوپی

میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

نمونه های آماده شده با تیمار امواج فرا صوتی با دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل Easyscan2 Flex ساخت کشور سوئیس برای اندازه گیری ابعاد نانو ذرات مورد استفاده قرار گرفت. پیش از بررسی نمونه ها با میکروسکوپ، نمونه ها به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فرا صوتی قرار گرفتند تا ذرات نانوالیاف به خوبی از هم جدا شده و به محلول یکنواخت تبدیل شوند.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

از نانو سلولزهای تولیدی با میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل TESCAN VEGAII، با ولتاژ ۱۵ کیلو ولت عکس برداری شد. نمونه ها به وسیله طلا با ضخامت ۳-۲ نانومتر پوشش دهی شدند.

جدول ۱- شرایط پخت پوست برنج و رنگبری خمیر کاغذ آن

| نسبت L/W | زمان min | درجه حرارت °C | مواد شیمیایی | | فرآیند/ تیمار |
|----------|----------|---------------|--------------|----------------|-----------------|
| | | | درصد | نوع | |
| ۸/۱ | ۹۰ | ۱۷۰ | ۱۷ | هیدروکسید سدیم | سودا-آنتراکینون |
| | | | ۱ | آنتراکینون | |
| - | ۶۰ | ۷۰ | ۱/۵ | کلریت سدیم | رنگبری |
| | | | ۱ | هیدروکسید سدیم | |

اشعه ایکس

درجه بلورینگی (کریستالیت) سلولز و نانوسلولزها با پراش پرتو ایکس با دستگاه XRD Instrument مدل Philips X'Pert MPD شرکت Philips، با ولتاژ ۴۰ کیلو وات و ۳۰ میلی آمپر و طول موج اشعه ایکس $\lambda = 1/54.056 \text{ \AA}$ مورد بررسی قرار گرفت. همچنین زاویه 2θ مورد اندازه گیری بین ۵ تا ۵۰ درجه تنظیم شد. درجه بلورینگی نمونه های تولیدی با معادله ۱ محاسبه شد [۱۶].

معادله ۱-

$$\text{Crystallinity (\%)} = (I_{\text{cry}} - I_{\text{am}} / I_{\text{cry}}) \times 100$$

$$I_{\text{cry}} = \text{شدت طول موج در دو تتای } 22^\circ$$

$$I_{\text{am}} = \text{شدت طول موج در دو تتای } 18^\circ$$

تحلیل وزن سنجی گرمایی (TGA)

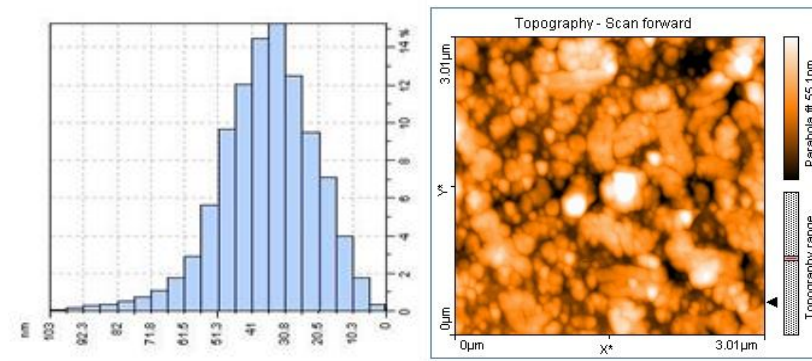
تحلیل گرمایی نمونه های سلولزی و نانوسلولزهای تولیدی با دستگاه TGA مدل PL-TGA ساخت شرکت Polymer Laboratories کشور انگلستان در محدوده دمایی ۲۵ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس، در محیط نیتروژن و برابر استاندارد ASTM E 1131 انجام شد. نرخ افزایش دما ۱۰ درجه سلسیوس به ازای هر دقیقه (10°C/min) بود.

نتایج و بحث

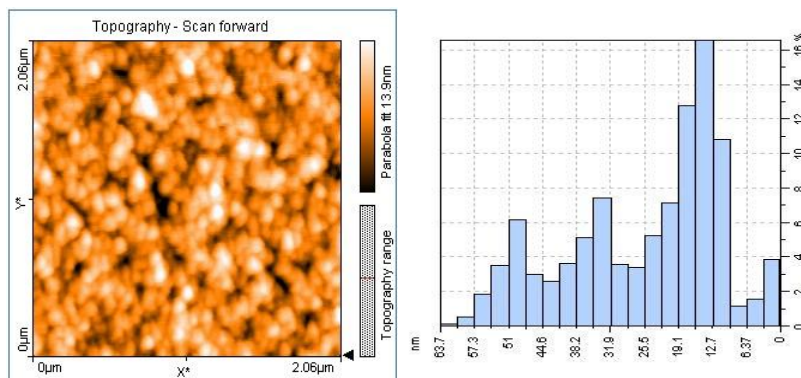
بررسی میکروسکوپی

بررسی نانوسلولز تهیه شده از پوسته برنج خالص شده با روش شیمیایی و سودا-آنتراکینون به وسیله میکروسکوپ نیروی اتمی و میکروسکوپ الکترونی روبشی

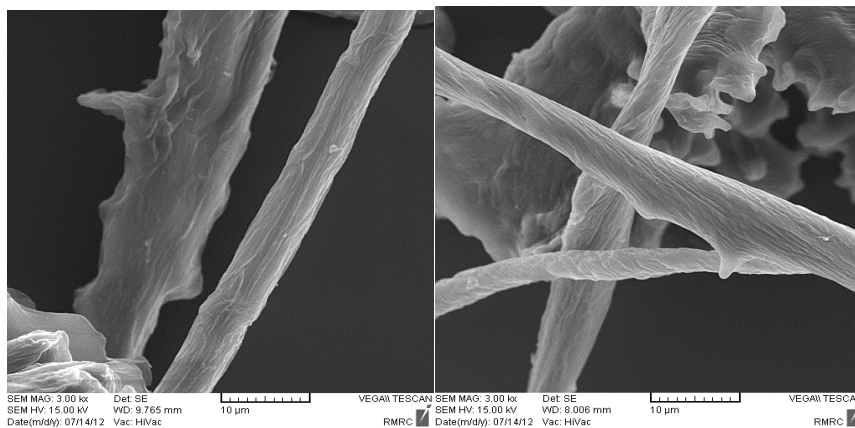
انجام شد که ریزنگاره‌های مربوطه و توزیع اندازه نانوسلولزهای تولیدی به ترتیب در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. ریزنگاره میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوسلولز پوست برنج خالص شده در شکل ۳ آمده است.



شکل ۱- ریزنگاره میکروسکوپ نیروی اتمی نانوسلولز تهیه شده از پوست برنج با روش خالص‌سازی شیمیایی



شکل ۲- ریزنگاره میکروسکوپ نیروی اتمی نانوسلولز تهیه شده از پوست برنج با روش خالص‌سازی سودا-آنتراکینون



شکل ۳- ریزنگاره میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوسلولز پوست برنج خالص شده به روش شیمیایی (چپ)، سودا-آنتراکینون (راست)

فراصوتی (التراسونیک) نانوسلولزهایی با ساختار میله‌ای شکل از خمیر رنگبری شده سوزنی برگان تولید کردند. Rahimi و Behruz (۲۰۰۹) با استفاده از روش سودا-آنتراکینون سلولز خالص سازی شده تولید کردند و بوسیله هیدرولیز اسیدی نانوکریستال‌های سلولزی تولید کردند [۱۹]. بررسی نانوسلولز تولیدی با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که نانوکریستال‌ها در بیشتر موارد کروی شکل هستند، اما نانوکریستال‌های میله‌ای شکل نیز در نمونه‌ها دیده شد. Yegane و همکاران (۲۰۱۰) از کاغذهای باطله اداری نانوبلورهای سلولزی تولید کردند [۲۰]. نانوسلولزهای تولیدی دارای اشکال مختلف کروی، میله‌ای و صفحه‌ای بودند.

پراش اشعه ایکس

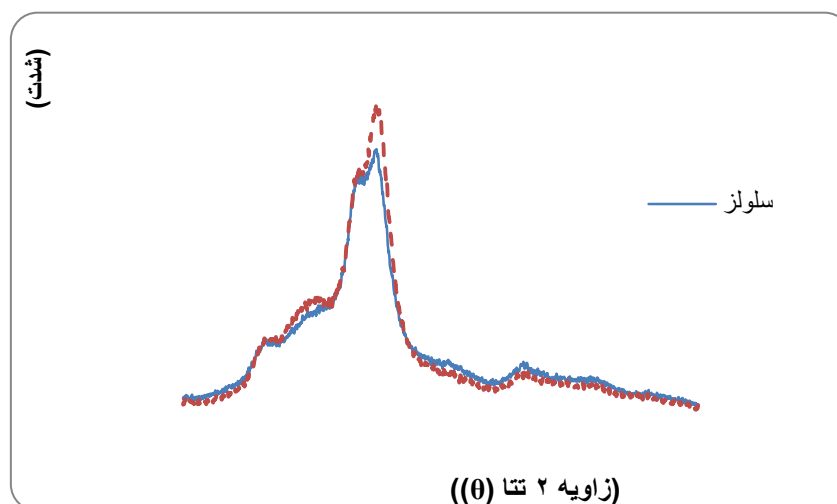
نمودارهای به دست آمده از پراش اشعه ایکس بر نمونه‌های سلولزی و نانوسلولزهای تولید شده از پوست برنج به روش شیمیایی و سودا-آنتراکینون به همراه رنگبری در شکل‌های ۴ و ۵ آورده شده است.

نتایج به دست آمده از محاسبه درجه بلورینگی در جدول ۲ آورده شده است. محاسبه درجه بلورینگی در ۲۵ برابر ۱۸ و ۲۲ انجام گرفت. همان‌طور که در جدول نشان داد شده است، درجه بلورینگی سلولز تولیدی با روش شیمیایی از پوست برنج ۵۳٪ و نانوسلولز تولید شده ۶۰٪ می‌باشد. پژوهشگران در تحقیقی روی پوست برنج به درجه بلورینگی ۶۷٪ برای نانوسلولز رسیدند [۶]. پس از بررسی الیاف تولید شده به روش شیمیایی با اشعه ایکس، مشاهده شد که درجه بلورینگی نانوالیاف تولیدی در حدود ۷۶٪ است [۷]. همچنین در تحقیقاتی دیگر که بر روی پوست برنج و به روش شیمیایی انجام گرفت، درجه کریستالیت نانوالیاف تولیدی حدود ۷۹٪ بوده است [۶]. درجه بلورینگی در نانوسلولزهای تولیدی در هر دو مورد به میزان کمی بیشتر از نانوسلولز تولیدی در این تحقیق می‌باشد، در روش‌های هیدرولیز اسیدی به دلیل از بین رفتن کامل ساختار آمورف در زنجیره سلولزی درجه بلورینگی نانوسلولزهای تولیدی افزایش می‌یابد. اما در روش‌های مکانیکی تولید نانو ذرات سلولزی به دلیل کامل نبودن تخریب مناطق آمورف درجه بلورینگی تا حدودی نسبت به روش‌های شیمیایی کمتر است. لذا در این

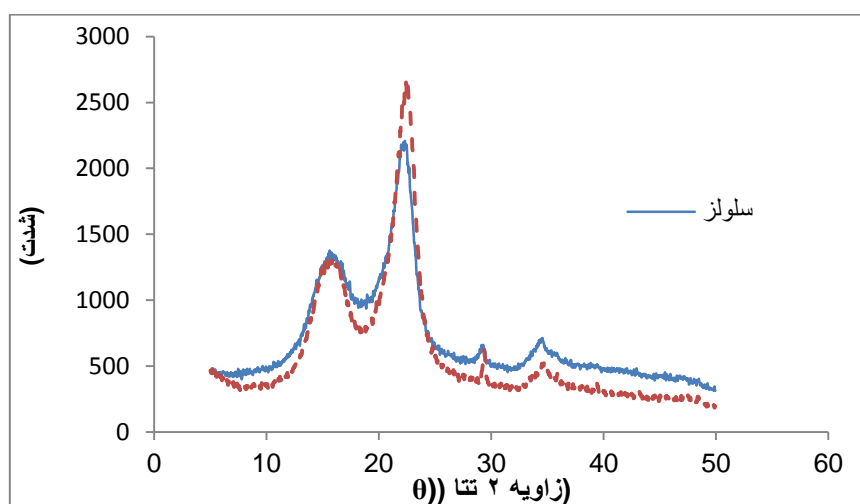
برابر نمودار پراکنش الیاف در شکل ۱ بیشترین فراوانی اندازه ذرات مربوط به قطرهای بین ۳۰ - ۴۰ نانومتر می‌باشند. همچنین نمودار پراکنش الیاف در شکل ۲ نیز نشان می‌دهد که بیشترین فراوانی اندازه نانوسلولزهای تولید شده در محدوده قطری حدود ۱۰-۲۰ نانومتر می‌باشند. در این تحقیق تهیه فیبرهای سلولزی با استفاده از فرایند به طور کامل شیمیایی انجام گرفت در نتیجه فیبرها با تخریب کمتر و به طور مناسب‌تر از پلیمرهای دیگر دیواره سلولی جدا شدند. پس از آن با تیمار فراصوتی این الیاف سلولزی شکسته شده و به صورت ذرات نانو درآمدند. Chen و همکاران (۲۰۱۱)، در تحقیقی مقایسه‌ای از ۴ نوع ماده اولیه چوب آبیس، نی خیزران (بامبو)، کاه گندم و کتان (بذرک) را با استفاده از تیمار فراصوتی با دستگاه التراسونیک، نانوسلولز تولید کردند [۸]. نتایج کار ایشان نشان داد که قطر نانوسلولزها در همه گونه‌ها بین ۱۰ تا ۴۰ نانومتر بوده است. در تحقیقات Luduena و همکاران (۲۰۱۱) اندازه نانو ذرات تولید شده در محدوده ۴/۶-۱۲/۴ بوده است [۷]. آنان از روش شیمیایی و هیدرولیز اسیدی برای جداسازی نانوذرات استفاده کردند، بنابراین گسیختگی زنجیره‌های سلولزی به میزان بیشتری رخ داده است که سبب شده است تا طول نانو ذرات سلولزی تولید شده کوتاه‌تر از نانو ذرات تولیدی در این تحقیق باشد. Kumar و همکاران (۲۰۱۰) از ساقه ذرت و با استفاده از فرایند شیمیایی نانوسلولز تولید کردند [۱۷]. در این روش اندازه ذرات بین ۱۰ تا ۴۰ نانومتر بود، اندازه ذرات تولیدی همانند با پوست برنج تولید شده در این تحقیق است. Moran و همکاران (۲۰۰۸) با استفاده از روش هیدرولیز اسیدی نانوفیبرهای سلولزی از گونه سیسال به اندازه ۱۲/۵ تا ۳۰/۹ نانومتر تهیه نمودند [۱۸]. Li و همکاران (۲۰۰۹) از هیدرولیز اسیدی و امواج فراصوتی (التراسونیک) برای تولید نانوکریستال‌های سلولزی از خمیر کرافت رنگبری شده سوزنی‌برگان استفاده کردند [۱۵]. میانگین اندازه ذرات ۱۰ تا ۲۰ نانومتر بود و بلندترین اندازه ذرات ۹۶ نانومتر بود، اندازه ذرات تولیدی به طور تقریبی با پوست برنج خالص‌سازی شده با روش سودا-آنتراکینون به همراه رنگبری در یک محدوده همانند قرار دارد. همین پژوهشگران با استفاده از روش هیدرولیز اسیدی و امواج

سلولز کنف را حدود ۴۱٪ به دست آوردند [۲۱]. Kumar و همکاران (۲۰۱۰) درجه بلورینگی سلولز ذرت را که با روش شیمیایی تولید شده بود، حدود ۳۷٪ به دست آوردند [۱۷]. Luduena و همکاران (۲۰۱۱) نیز درجه بلورینگی سلولز پوست برنج را ۴۹٪ به دست آوردند [۷].

تحقیق درجه بلورینگی در نانوسلولزهای تولیدی کمتر بوده است. همچنین جدول ۲ نشان می‌دهد که در روش سودا-آنتراکینون درجه بلورینگی سلولز پوست برنج ۵۴٪ و درجه بلورینگی نانوسلولزها پوست برنج ۶۶٪ به دست آمده است. Jonoobi و همکاران (۲۰۱۱) درجه بلورینگی



شکل ۴- الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه سلولز و نانوسلولز به دست آمده از پوست برنج به روش شیمیایی



شکل ۵- الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه سلولز و نانوسلولز به دست آمده از پوست برنج به روش پخت سودا-آنتراکینون به همراه رنگبری

جدول ۲- درجه بلورینگی در سلولز و نانوسلولزهای به دست آمده از پوست برنج به روش شیمیایی و سودا-آنتراکینون به همراه رنگبری

| ماده اولیه | سلولز (%) | نانوسلولز (%) |
|-----------------------------|-----------|---------------|
| پوست برنج (شیمیایی) | ۵۳ | ۶۰ |
| پوست برنج (سودا-آنتراکینون) | ۵۴ | ۶۶ |

دیده می‌شود، که این دما مربوط به پیرولیز و تخریب سلولز است [۱۵ و ۲۲]. در تحقیقات چن و همکاران (۲۰۱۱) قله (پیک) اصلی دما در مشتق تی جی در حدود ۳۵۰ درجه سلسیوس بوده است.

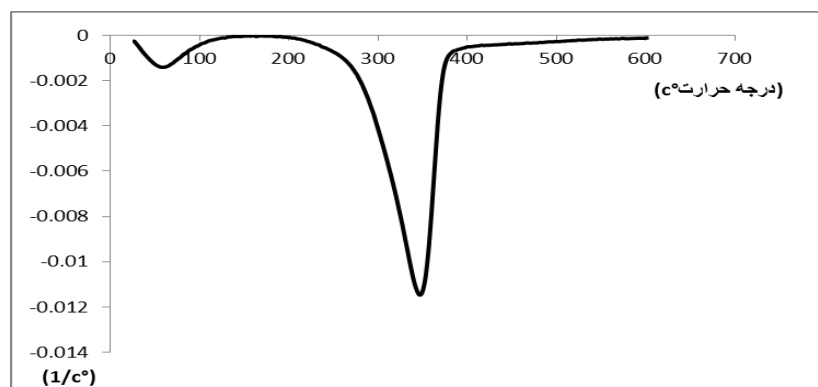
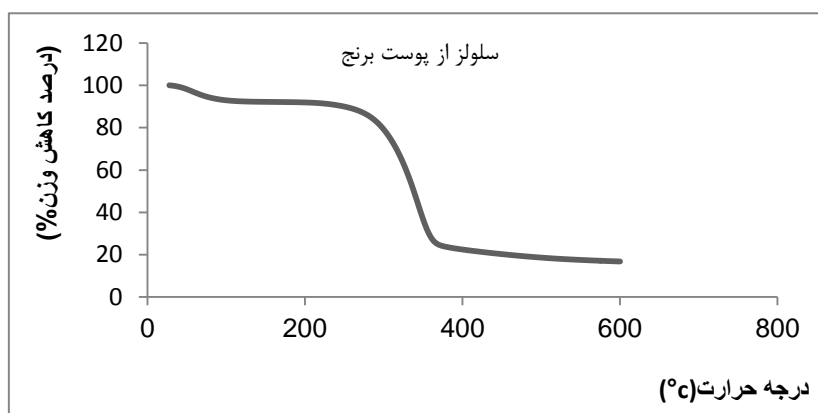
تخریب نانوسلولزهای به دست آمده از پوست برنج در روش تهیه سلولز به صورت شیمیایی از حدود دمای ۱۶۵ درجه سلسیوس آغاز و دمای بیشینه تخریب نیز در حدود ۳۴۸ درجه سلسیوس بوده است. همچنین دمای آغاز به تخریب نانوسلولزهای به دست آمده از پوست برنج در روش پخت سودا-آنتراکینون در حدود ۱۸۸ بود و دمای بیشینه تخریب ۳۴۷ درجه سلسیوس بوده است. کاهش وزن نمونه در سلولز خالص شده نیز از حدود دمای ۱۷۴ درجه سلسیوس آغاز شده و در دمای حدود ۳۴۷ درجه سلسیوس بیشینه تخریب را نشان داده است. در همه نمونه‌ها کاهش وزن اولیه‌ای در دمای زیر ۱۰۰ درجه سلسیوس دیده می‌شود، این کاهش وزن مربوط به خروج بخار ناشی از رطوبت موجود در نمونه‌ها است [۴ و ۸].

با مقایسه درجه بلورینگی سلولز و نانوسلولز پوست برنج در دو روش متفاوت، دیده می‌شود که درجه بلورینگی سلولز و نانوسلولز پوست برنج در روش شیمیایی نسبت به روش سودا-آنتراکینون به همراه رنگبری کمتر بوده است. این می‌تواند به این دلیل باشد که روش پخت سودا-آنتراکینون و پس از آن تیمار صوتی با التراسونیک منجر به تخریب بیشتر بخش آمورف زنجیره‌های سلولزی نسبت به روش دیگر شده است.

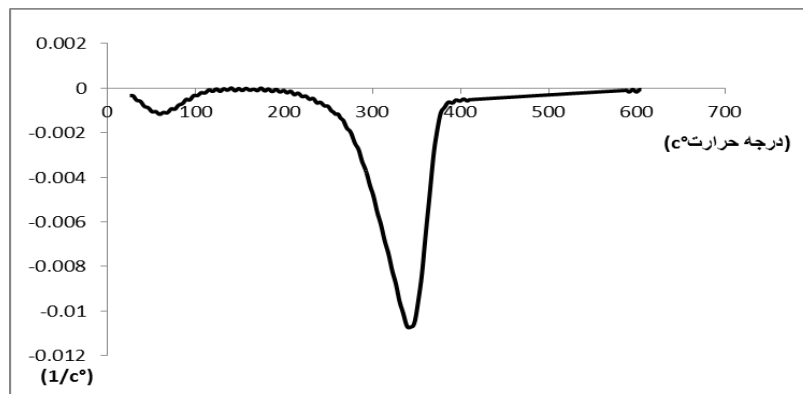
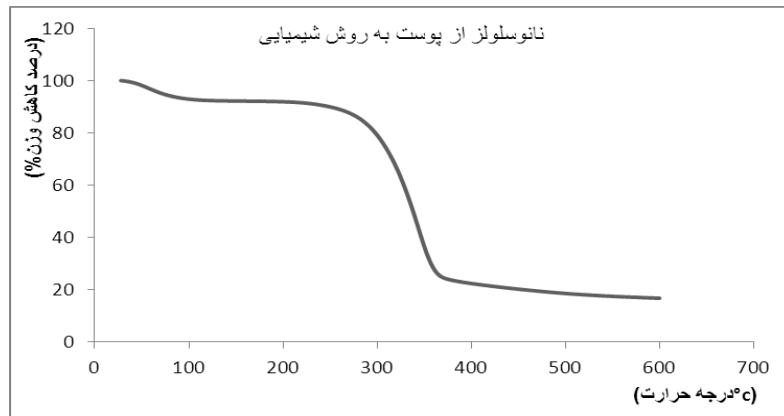
آنالیز حرارتی گرماوزن‌سنجی (TGA)

نمودارهای تحلیل وزن‌سنجی گرمایی نمونه‌های سلولزی و نانوسلولزهای تولید شده از پوست برنج در شکل‌های ۶، ۷ و ۸ آورده شده است.

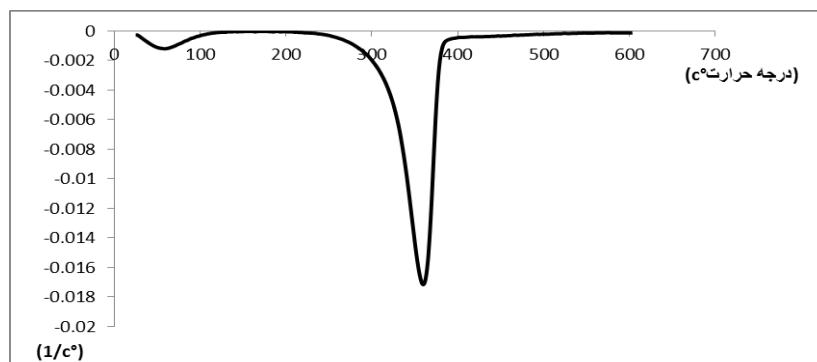
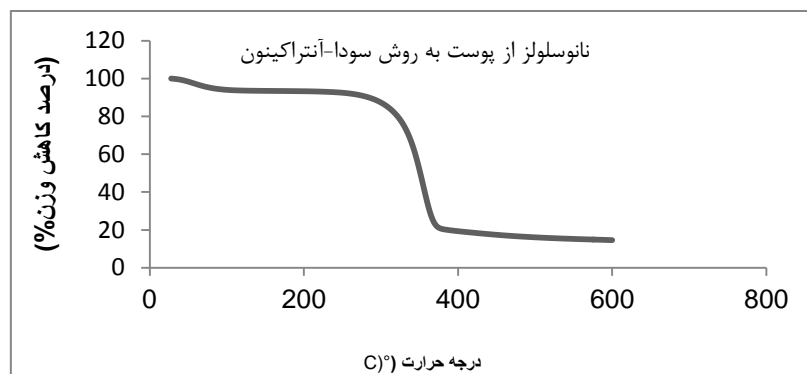
تحلیل گرمایی در هر دو روش با دستگاه وزن‌سنجی گرمایی انجام شد و نمودار تحلیل گرمایی تخریب را در نمونه‌ها نشان می‌دهد. در اتمسفر نیتروژنی، نقطه اوج (پیک) اصلی در نمودار مشتق وزن‌سنجی گرمایی برای نمونه‌ها به طور معمول در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس



شکل ۶- نمودار تحلیل وزن‌سنجی گرمایی از سلولز به دست آمده از پوست برنج



شکل ۷- نمودار تحلیل وزن‌سنجی گرمایی از نانوسلولز به دست آمده از پوست برنج به روش شیمیایی



شکل ۸- نمودار تحلیل وزن‌سنجی گرمایی از نانوسلولز به دست آمده از پوست برنج به روش سودا-آنتراکینون

نانوسلولز تهیه شد. در روش شیمیایی بیشترین فراوانی اندازه نانوسلولزهای تولید شده در حدود ۳۰-۴۰ نانومتر و درجه بلورینگی ۶۰٪ بود. در روش سودا- آنتراکینون به- همراه رنگبری بیشترین فراوانی قطر نانوسلولز تولید شده در حدود ۲۰-۱۰ نانومتر و درجه بلورینگی آن نیز ۶۶٪ بود. بیشترین تخریب در دمای ۳۴۸ درجه سلسیوس برای نانوسلولزهای به دست آمده از پوست برنج در روش تهیه سلولز به صورت شیمیایی صورت گرفت و برای نانوسلولزهای به دست آمده از پوست به روش پخت سودا- آنتراکینون بیشترین دمای تخریب ۳۴۷ درجه سلسیوس بوده است. رفتار گرمایی سلولزهای خالص سازی شده با دو روش نیز تا حد بالایی به نتایج به دست آمده از نانوسلولزها همانندی داشتند، که این نشان دهنده‌ی این مطلب است که تیمار صوتی با التراسونیک تاثیر کمی در تخریب گرمایی در نانوسلولزها داشته است.

کاهش وزن در دماهای بالاتر مربوط به تخریب زنجیره‌های سلولزی و تبدیل گلوکز به دی‌اکسیدکربن و یا ترکیبات فرار دیگر می‌باشد. نمودارهای به دست آمده از سلولز خالص سازی شده نیز تا حد بالایی به نتایج به دست آمده از نانوسلولزها شباهت داشتند، که این نشان دهنده‌ی این مطلب است که تیمار صوتی با التراسونیک تاثیر کمی در تخریب گرمایی در نانوسلولزها داشته است [۲۳]. در همه نمودارها به غیر از پیک رطوبت تنها یک پیک دیده می‌شود که این موضوع نشان می‌دهد که نمونه‌ها خالص می‌باشند.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق با استفاده از دو روش شیمیایی و پخت سودا-آنتراکینون به‌همراه رنگبری از پوسته دانه برنج، سلولز خالص تهیه شد. آن‌گاه از این نمونه‌ها به روش مکانیکی و با استفاده از تیمار صوتی با التراسونیک

مراجع

- [1] Hubbe, M.A., Rojas, O.J., Lucia, L., and Sain, M., 2008. Cellulosic nanocomposites: A review, *Bioresources* 3(3): 929-980.
- [2] Ioelovich, M., 2008. Cellulose as a nanostructure polymer: A short review, *Bioresources* 3(4):1403-1418.
- [3] Gardner, D.J., Oporto, G.S., Mills, R., and Azizi, A., 2008. Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose, *Journal of adhesion science and technology* 22:545-567.
- [4] Reitzer, R., 2007. Technology roadmap. Application of nanotechnology in the paper industry. The perspective of the nanoscience center, *Market analysis and industrial needs*, 75p.
- [5] Kamel, S., 2007. Nanotechnology and its application in lignocellulosic composites, a mini review, *Express polymer letter* 1(9): 546-575.
- [6] Rosa, M.L.S., Rehman, N., Miranda, M., Nachtigal, S., Bica, C., 2011. Chlorine-free Extraction of Cellulose from Rice Husk and Whisker Isolation, *Carbohydrate Polymers* 10 (1016/j):1-29.
- [7] Luduena, L., Fasce, D., Alvarez, A., Stefani, I.P., 2011. Nanocellulose from rice husk following alkaline treatment to remove silica, *Bioresources* 6(2):1440-1453.
- [8] Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Hai, Y., Zjang, M., Chen, P., 2011. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process, *Cellulose* 18:433-442.
- [9] Janardhnan, S., Sain, M., 2011. Targeted disruption of hydroxyl chemistry and crystallinity in natural fiber for isolation of cellulose nanofiber via enzymatic treatment, *Bioresources* 6(2):1242-1250.
- [10] Oji, J., Talaaghat, M., 2002. Extraction of oil from Iranian rice husk and rice bran. *Journal of engineering university*. 36, No. 4, 549-554.

- [11] Chabra, D., Kashani nezhad, M., Rafiee, S.H., 2006. Investigated of rice produces ways and compared that's loss. Proceeding in 16th congress of food industries in Iran. Gorgan University, 2-12.
- [12] Abraham, E., Deepa, B., Pothan, L.A., Jacob, M., Thomas, S., Cvelbar, U., Anandjiwala, R., 2011. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. *Carbohydrate Polymers*, 86:1468–1475.
- [13] Habibi, M.R., Hoseinkhani, H., Mahdavi, S., 2007. Effect of press time and resin content on the properties of heavy fiberboard made from rice straw, *The Journal of Iranian Wood and Paper Science*, 22(1). 51-61.
- [14] Fahma, F., Iwamoto, S.H., Hori, N., Iwata, T., Takemura, A., 2010. Isolation, preparation, and characterization of nanofibers from oil palm empty-fruit-bunch, *Cellulose* 17(5): 977-985.
- [15] Li, R., Fei, J., Cai, Y., Li, Y., Feng, J., Yao, J., 2009. Cellulose whiskers extracted from mulberry-A novel biomass production, *Carbohydrate Polymers* 76:94-99.
- [16] Segal, L., Creely, J., Martin, J. A. & 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.
- [17] kumar, S., Upadhyaya, J.S., Negi, Y.S., 2010. Preparation of nano particles from corn cobs by chemical treatment methods. *Bioresources* 5(2):1292-1300pp.
- [18] Moran, J.I., Alvarez, A.V., Cyras, P.V., Vazquez, A., 2008. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fiber, *Cellulose* 15:149-159.
- [19] Rahimi, M., Behruz, R. 2009. Produce of Nanocrystalline cellulose from Wheat straw, M.Sc thesis, The university of Natural Resources and Marine Sciences of Tarbiat Modarres. 70 p.
- [20] Yegane, F., Behruz, R., Bahramifar, N. 2010. Compared to produce nano-crystalline cellulose from waste of white office paper with sulfuric acid and maleic acid treatment. M.Sc thesis, The university of Natural Resources and Marine Sciences of Tarbiat Modarres. 70 p.
- [21] Jonoobi, M., harun, J., Tahir, P., Zaini, L., Saifulazry, S., Davoodi, M.M., 2010. Characteristics of nanofibers extracted from kenaf core, *Bioresources* 5(4):2556-2566.
- [22] Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Chen, P., Zhang, M., Hai, Y., 2010. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydrate Polymers* 83(4):1804-1811.
- [23] 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.

Production of Nanocellulose from Rice Husk

Abstract

In this work, nanocellulose was produced from rice husk, as a lignocellulosic waste of rice. Initially, purified cellulose was produced with chemo-mechanical and soda-anthraquinone (soda/AQ) pulping and bleaching. The purified cellulose was then sonicated for 15 min using an ultrasonic processor, resulted in nanocellulose. The nanocellulose obtained by sonification has been characterized by atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA). Diameter of nanocellulose from rice husk by chemical method was 30-40 nm and that of produced by soda-AQ pulping method were 10-20 nm. The nanocellulose crystallinity for chemical method obtained 60% and for that of produced with soda-AQ pulping method was 66%. The degradation onset temperature for nanocellulose from rice husk by chemical method was 165°C and that of produced with soda-AQ pulping method were 188°C. The thermal behaviors of nanocellulose and purified cellulose were almost the same, suggesting the ultrasonic treatment had minor effect on the thermal decomposition of the nanocellulose.

Keywords: Nanocellulose, Rice husk, Cellulose, Chemical, Soda-AQ pulp, Ultrasound

R. Shaghaigh¹
N. Nazarnezhad^{2*}

¹M.Sc. and ²Assistant Professor,
Department of Wood and Paper
Sciences and industrial, Sari
University of Agriculture Sciences and
Natural Resources, Sari, Iran

Corresponding author:
nazarnezhad82@yahoo.com

Received: 2012.10.20
Accepted: 2013.02.05