

ارزیابی ویژگی‌های ساختاری، فیزیکی و شیمیایی سلولز و نانو کریستال سلولز استخراج شده از ضایعات حاصل از هرس درخت خرما

نجمه سالاری بردسیری^{۱*}
 مجید حجازی مهریزی^۲
 ربیع بهروز^۳
 هرمزد نقوی^۴
 محبوب صفاری^۴
 مجید فکری^۶

^۱ دانشجوی دکتری گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران
^۲ دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران
^۳ دانشیار گروه علوم صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران، ایران
^۴ دانشیار بخش تحقیقات خاک و آب، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان کرمان، کرمان، ایران
^۵ استادیار گروه محیط زیست، پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران
^۶ استاد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

مسئول مکاتبات:

ns.64925@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۳/۲۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۸/۰۵

چکیده

افزایش جمعیت سبب تولید مقادیر زیادی از ضایعات کشاورزی شده که سبب آلودگی محیط زیست می‌شوند. امروزه استفاده از ضایعات کشاورزی برای استخراج سلولز و نانو سلولز رو به افزایش می‌باشد. در این تحقیق سلولز و نانو کریستال سلولز از سه نوع ضایعات درخت خرما شامل پوشال، برگ سبز و خوشه خرما استخراج و برای شناسایی سلولزها و مقایسه با سلولز خالص شرکت سیگماآلدیرج از دستگاه‌های FTIR، TGA و XRD استفاده شد. بازده استخراج سلولز برای پوشال ۲۵ درصد، برگ سبز ۲۰ درصد و خوشه خرما ۳۳ اندازه‌گیری و پیک دستگاه‌های FTIR و XRD نمونه‌ها، مشابه با پیک سلولز خالص و درجه بلورینگی خوشه < پوشال < برگ خرما به دست آمد. کاهش وزن تمام نمونه‌های سلولز در نمودارهای TGA در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد مشابه با نمودار TGA سلولز خالص بود. محدوده طول نانو ذرات این سلولزها توسط میکروسکوپ FE-SEM ۱۹ تا ۳۶ نانومتر مشخص شد.

واژگان کلیدی: سلولز خالص، نانو کریستال سلولز، درخت خرما.

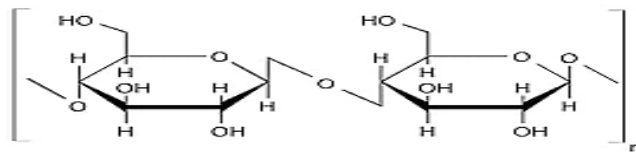
مقدمه

افزایش روزافزون جمعیت جهان و به تبع آن تولید بالای محصولات کشاورزی سبب تولید مقادیر انبوهی از پسماندهای کشاورزی می‌شود که می‌توان از آن‌ها به‌عنوان

منابع تجدید پذیر در فرآیند تولید نام برد. سوزاندن و رهاسازی این دسته از ضایعات بدون انجام فرایندهای کنترلی، سبب ایجاد خسارات جبران‌ناپذیری به محیط زیست (انتشار گاز کربن دی‌اکسید و به تبع آن گرم

پيوندها از چرخش آزاد زنجيرهای سلولزی جلوگیری می‌کنند [۷]. به همین دلیل میکروفیبریل سلولز دارای مقاومت زیادی می‌باشد و در حلال‌های آبی معمولی حل نشده و یک پلیمر نسبتاً پایدار است [۸]. سلولز به دلیل خصوصیات فیزیکی و شیمیایی قابل توجه، قابلیت دسترسی و قیمت پایین آن، به‌طور وسیعی هم در حالت طبیعی و هم به‌عنوان ماده اولیه برای تولید کاغذ، صنایع غذایی، ساخت کودهای کندرها در کشاورزی و همچنین به‌عنوان مواد افزودنی در داروسازی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۹]. با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد سلولز و ارزش بالای این ماده، پژوهش‌های زیادی در ارتباط با استخراج آن از ضایعات کشاورزی نظیر ساقه پنبه [۱۰]، لیاف کوتاه کتان [۱۱]، ضایعات نخل [۱۲] و ساقه درخت موز [۱۳] انجام شده است. سلولز استخراج شده از این پسماندها کاربردهای فراوانی در صنایع دارویی، نانو فناوری، نظامی و نظایر آن‌ها داشته و تلاش‌های زیادی به‌منظور سنتز مشتقات سلولز صورت گرفته است. Sun و Tomkinson (۲۰۱۰) به‌منظور استخراج سلولز از کاه و کلش گندم استفاده کردند و بیان نمودند که سلولز استخراج شده خلوص بالایی داشته و قابلیت استفاده برای کاربردهای متفاوت را دارا بوده است [۱۴].

شدن کره زمین) می‌شود [۱]. به‌کارگیری و بازیافت مواد زائد در بخش کشاورزی می‌تواند علاوه بر کاهش واردات محصولاتی همچون خوراک دام و طیور، کودها، انواع اسیدهای آمینه، انواع کاغذ و خمیر آن، سهم عمده‌ای را در صادرات هر کشور به خود اختصاص دهد [۲ و ۳]. لذا یافتن راهکاری مناسب برای استفاده بهینه و اقتصادی از پسماندهای کشاورزی امری ضروری و مهم تلقی می‌گردد. از طرفی در سال‌های اخیر به‌واسطه ارزش افزوده مواد اولیه صنایع چوب و کاغذ و کاهش منابع چوبی و جنگلی در سطح جهان و به‌ویژه فقر سرانه جنگل در کشور، لزوم استفاده از منابع جایگزین برای تأمین لیاف سلولزی مورد نیاز این صنایع، بیش‌ازپیش احساس می‌شود [۴]. سلولز یکی از فراوان‌ترین و پراستفاده‌ترین مواد پلیمری طبیعی در جهان است که عمده‌ترین قسمت ساختاری گیاهان را تشکیل می‌دهد، سالانه مقدار زیادی از این مواد از طریق فتوسنتز تولید می‌شود. میزان تولید سلولز در طبیعت 10^{11} - 10^{12} تن در سال است که اغلب حاوی مخلوطی از ناخالصی‌های مختلف از جمله لیگنین، پکتین، همی‌سلولز، چربی و پروتئین می‌باشد [۵ و ۶]. سلولز از تکرار واحد سلوبیوز ($C_{12}H_{22}O_{11}$) که شامل دو مولکول گلوکز است، تشکیل شده است (شکل ۱) که دارای پیوندهای هیدروژنی درون و بین مولکولی است که این



شکل ۱- ساختار شیمیایی سلولز [۱۵]

و شفاف است. مطالعه بر روی نانو لیاف سلولزی به‌عنوان فاز تقویت‌کننده در نانو کامپوزیت‌ها از ۱۵ سال قبل آغاز شده است [۱۸]. نانو لیاف سلولزی دارای مزایای بسیاری مانند چگالی کم، منابع تجدید پذیر، زیست-تخریب‌پذیری، انعطاف‌پذیری و کشش قابل قبول، می‌باشند. نانو کریستال سلولز، پایداری شیمیایی و حرارتی بالایی دارد و تا دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد پایدار می‌باشد. روش‌های مکانیکی، فیزیکی، شیمیایی (هیدرولیز اسیدی، هیدرولیز قلیایی، تیمار با حلال‌های آلی، تیمار با

نانو فناوری مجموعه‌ای از فناوری‌ها و سیستم‌های بسیار کوچک (اغلب کمتر از ۱۰۰ نانومتر) استفاده می‌شود. این فناوری بسیار گسترده در زمینه‌های تحقیقاتی مختلف از جمله شیمی، دارو، انرژی، مواد، بیوتکنولوژی، کشاورزی، مواد غذایی کاربرد دارد [۱۶]. نانو سلولز، متشکل از فیبرهای سلولز با ابعاد نانو است که نوعاً دارای ابعاد عرضی ۲۰-۵ نانومتر و ابعاد طولی در محدوده گسترده‌ای از ده‌ها نانومتر تا چند میکرون است [۱۷]. نانو سلولز دارای ظاهری بسیار چسبناک بوده و نواری ژل‌مانند

جای می‌گذارد [۲۵]. با توجه به تولید مقادیر بالا از ضایعات خرما در استان و عدم استفاده مناسب و مطالعه‌ی سلولز و نانو سلولز الیاف خرما در ایران، لذا این پژوهش در راستای بررسی استخراج سلولز از سه نوع ضایعات خرمای استان کرمان و تبدیل آن به نانو سلولز و بررسی و مقایسه خصوصیات ساختاری و شیمیایی این منابع تولیدی با تکنیک‌های طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز، وزن سنجی حرارتی^۱، پراش پرتو ایکس^۲ و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۳ انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

استخراج سلولز از ضایعات خرما

به‌منظور انجام این پژوهش، در ابتدا مقادیر قابل‌توجهی از ضایعات هرس شده بخش‌های مختلف درخت خرما شامل پوشال، برگ سبز و خوشه خرما از مناطق مختلف شهرستان بم در استان کرمان جمع‌آوری و به آزمایشگاه مرکز تحقیقات کشاورزی استان کرمان انتقال یافتند. پس از شستشو و خشک شدن، نمونه‌های موردنظر آسیاب شدند. سپس ۱۰ گرم از هرکدام از منابع سلولزی هوا خشک‌شده از الک بامش ۶۰ عبور داده و باقیمانده روی الک بامش ۸۰ در درون ارلن با ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول ۱ درصد هیدروکسید سدیم به مدت یک ساعت جوشانده شدند. آنگاه با آب مقطر به‌طور کامل شستشو و محتوی به‌دست‌آمده در داخل ارلن به همراه مخلوط حاوی ۳۰۰ میلی‌لیتر اسید استیک ۸۰ درصد به‌اضافه ۳۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۶۷ درصد، به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد دوباره جوشانده، پس از پایان زمان واکنش و سرد شدن نسبی مخلوط، به مخلوط واکنش آب مقطر سرد اضافه و سپس خمیرهای سلولزی به‌دست‌آمده تا رسیدن pH به حدود خنثی به‌طور کامل با آب مقطر شستشو داده شدند. در پایان، نمونه‌ها هوا خشک‌شده و بازه استخراج این سه نوع سلولز، با توجه به مقدار اولیه با معادله ۱ محاسبه شدند [۲۶].

مایعات یونی) و تیمار بیولوژیکی به‌عنوان روش‌های مرسوم در تهیه نانو سلولزها معرفی می‌شوند [۱۹]. از نانوسلولز در صنایع کاغذ و مقوا، پزشکی، آرایشی، دارویی و کشاورزی استفاده می‌شود. از جمله دیگر کاربردهای این مواد می‌توان به ساخت کامپوزیت‌ها، تجهیزات الکترونیکی، صنایع چوب و مواد ساختمانی، بازیافت نفت (در شکست زنجیره‌های هیدروکربنی) و خودروسازی اشاره کرد [۲۰]. تهیه عمده نانوسلولز از سلولز به‌وسیله هیدرولیز شیمیایی بوده که در هیدرولیز اسیدی مناطق بی‌نظم و پاراکریستال سلولز نسبت به مناطق دارای نظم، بیشتر موردحمله اسیدی قرار می‌گیرند. در پی هیدرولیز اسیدی سلولز، نانو رشته‌های سلولز به فرم کریستالی به وجود آمده که مورفولوژی نانوسلولز حاصل‌شده مشابه با مورفولوژی سلولز اولیه است [۲۱]. در تهیه نانوسلولز از اسیدسولفوریک و اسید هیدروکلریک بیشتر از اسید فسفریک و اسید هیدروبرومیک استفاده می‌شود. هنگامی که از اسیدسولفوریک به‌عنوان معرف هیدرولیز کننده استفاده شود واکنش اسیدسولفوریک با گروه‌های هیدروکسیل سبب می‌شود که بارهای سولفات استر به وجود آمده و پخش ذرات سلولز در آب بهبود یابد [۲۲]. Rosa و همکاران در سال (۲۰۱۰) به تولید نانو ویسکر سلولز از الیاف پوست نارگیل توسط هیدرولیز اسیدسولفوریک پرداختند. آن‌ها اثر شرایط آماده‌سازی، مثل رنگ‌بری و زمان هیدرولیز را بر رفتار حرارتی و مورفولوژیکی نانو کریستال‌ها موردبررسی قرار دادند. نتیجه مطالعه آن‌ها تولید نانو ذرات بسیار نازک با قطر کمتر از ۵ نانومتر و نسبت طول به عرض ۶۰ بود [۲۳]. یکی از مهم‌ترین منابع الیاف سلولزی که به‌وفور در مناطق جنوبی کشور یافت می‌شود، ضایعات موجود در نخلستان‌ها می‌باشد. در استان کرمان طبق آمار سازمان جهاد کشاورزی، حدود ۲۷۷۲۷ هکتار کشت درخت خرما وجود دارد که حدود ۱۸۵/۷۷۱ تن ضایعاتی مانند پوشال، برگ سبز و خوشه خرما به دلیل هرس در نخلستان‌ها رها می‌شوند، از این مقدار ضایعات خرما مقدار ۲۷۷۳ تن مربوط به پوشال خرما، مقدار ۱۶۶/۳۶۲ تن مربوط به برگ خرما و مقدار ۱۶۰/۶۳۰ تن مربوط به خوشه خرما است [۲۴]. در هنگام حوادث غیرمترقبه مانند آتش‌سوزی‌های رخ داده در نخلیات، ضایعات نخل به افزایش حجم آتش دامن می‌زند و خسارات جبران‌ناپذیری را در این منطقه بر

¹FTIR²TGA³XRD⁴Fe-SEM

مدل MIRA3TESCAN-XMU مرکز پژوهش متالورژی رازی استفاده شد.

نتایج و بحث

بازده استخراج سلولزها

بعد از استخراج سلولزها، نمونه سلولزهای استخراجی از خشک شدن کامل در محیط آزمایشگاه، به شکل پودر درآمدند و مقدار بازده سلولز خالص استخراج شده، محاسبه شد. بر اساس نتایج به دست آمده، بازده سلولز استخراج شده برای پوشال خرما ۲۵ درصد، برگ سبز خرما ۲۰ درصد و خوشه خرما ۳۳ درصد به دست آمد. شکل ۲ نمونه سلولزهای خشک شده از این ۳ نوع ضایعات خرما را نشان می‌دهد. Mandal و Chakrabarty (۲۰۱۱) در مطالعات خود در بررسی استخراج سلولز از چند ضایعات کشاورزی به این نتیجه رسیدند که بازده سلولز خالص استخراج شده در کاه گندم ۲۸-۳۲ درصد، در کاه برنج ۳۵-۳۰ درصد و در برگ خرما ۳۰-۲۰ درصد است که این مقدار متفاوت سلولزهای گیاهی بستگی به نوع گیاه و میزان چوبی و غیرچوبی بودن دیواره سلولی آنها دارد [۲۹].

بررسی سلولزهای استخراج شده با دستگاه

FTIR

بر اساس نتایج طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز نمونه‌های مورد مطالعه، طول موج‌های مشاهده شده در نمونه‌های سلولز استخراجی در این مطالعه به مانند طول موج‌های نمونه سلولز خالص شرکت سیگما آلد ریچ بودند (شکل ۳)، پیک مشاهده شده در محدوده ۳۲۰۰ تا 3600 cm^{-1} مرتبط با گروه‌های H-O، پیک مشاهده شده در محدوده $2900 - 2930 \text{ cm}^{-1}$ مرتبط با گروه‌های متقارن و نامتقارن H-C، پیک موجود در محدوده طول موج 1643 cm^{-1} در ارتباط با جذب آب توسط سلولز و پیک 1372 و 1143 cm^{-1} مربوط به تغییر شکل H-C بود [۳۰]. مقایسه پیک‌های هر سه نمونه سلولز با سلولز خالص مورد نظر نشان می‌دهد که سلولزهای استخراجی پیک‌های مشابهی با یکدیگر و با سلولز خالص دارند و صحت ماده استخراجی را تأیید می‌کند.

$$(1) \quad \text{وزن سلولز خشک استخراج شده} = \frac{\text{بازده سلولز استخراج شده}}{\text{وزن خشک ماده اولیه}} * 100$$

برای شناسایی سلولزهای استخراج شده این ضایعات و مقایسه آنها با سلولز خالص تهیه شده از شرکت سیگما آلد ریچ، از دستگاه‌های FTIR (مدل TENSOR 27، ساخت کشور آلمان)، TGA (مدل Netfch, STA 409، ساخت کشور آلمان) و XRD (مدل X'Pert Pro، ساخت شرکت فیلیپس از کشور هلند) استفاده شد. درجه بلورینگی نمونه‌های تولیدی هم با توجه به نمودارهای XRD با معادله ۲ (سگال، ۱۹۵۹) محاسبه شد [۲۷].

$$(2) \quad \text{Crystallinity (\%)} = \frac{I_{cry} - I_{am}}{I_{cry}}$$

I_{cry} = شدت طول موج در دوتای 22°

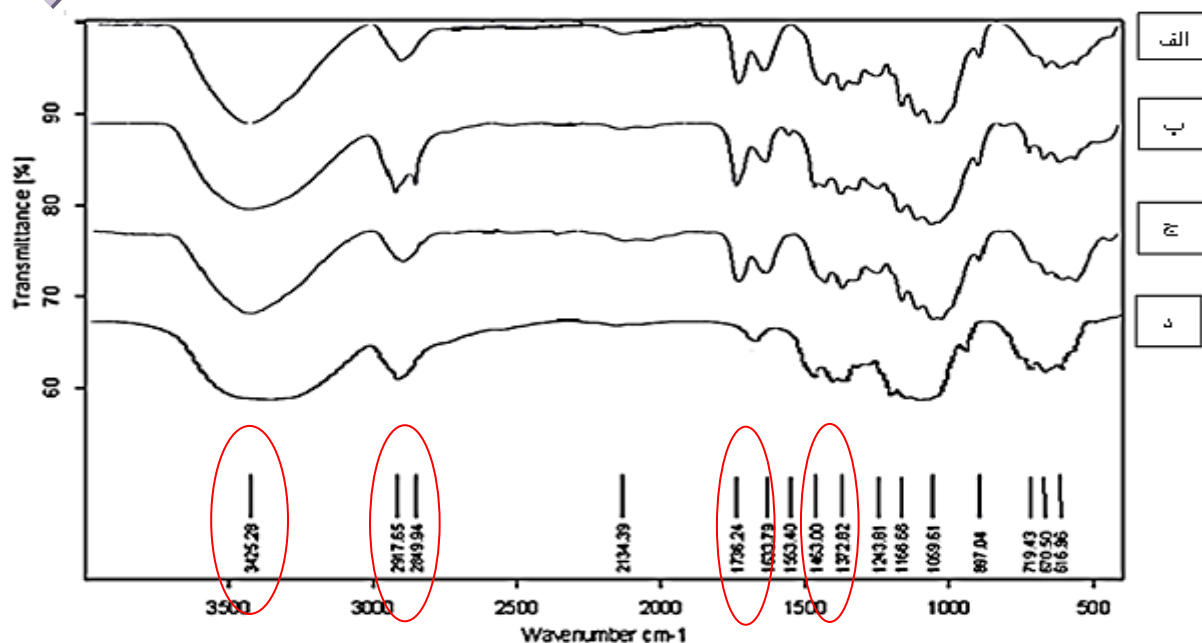
I_{am} = شدت طول موج در دوتای 18°

استخراج نانو سلولز از سلولز ضایعات خرما

مقدار ۱۰ گرم سلولز به شکل میکرو کریستال را به یک بالن ۵۰۰ میلی لیتری انتقال و در حمام آب یخ قرار داده شد. سپس ۲۵۰ میلی لیتر اسیدسولفوریک ۶۴ درصد وزنی-حجمی به مدت ۲ ساعت قطره قطره به مجموعه در حال هم زدن افزوده و سپس هم زدن مخلوط واکنش به مدت یک ساعت در دمای 45° درجه سانتی‌گراد ادامه یافت. جهت متوقف نمودن واکنش، حدود ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر صفر درجه سانتی‌گراد به مخلوط اضافه شد و در ادامه این مخلوط به مدت ۴۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ گردید. محلول شفاف روی سلولز که حاوی اسیدسولفوریک است را دور ریخته و سلولز را به کیسه‌های دیالیز منتقل نموده و تا زمان خنثی شدن pH آن با آب مقطر، دیالیز شد. در ادامه، نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ شده و ۱۵ دقیقه در حمام آب یخ آماده شده در دستگاه اولتراسونیک قرار گرفتند. در نهایت جهت خشک شدن، نمونه‌ها به مدت سه روز در خشک‌کن انجمادی^۱ قرار گرفتند [۲۸]. برای بررسی نانو سلولزهای خشک شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان^۲

¹ Freeze drying

² FE-SEM



شکل ۳- پیک FTIR (الف-پوشال خرما، ب-برگ سبز خرما، ج- خوشه خرما و د-نمونه سلولز خالص شرکت سیگما آلدریج)

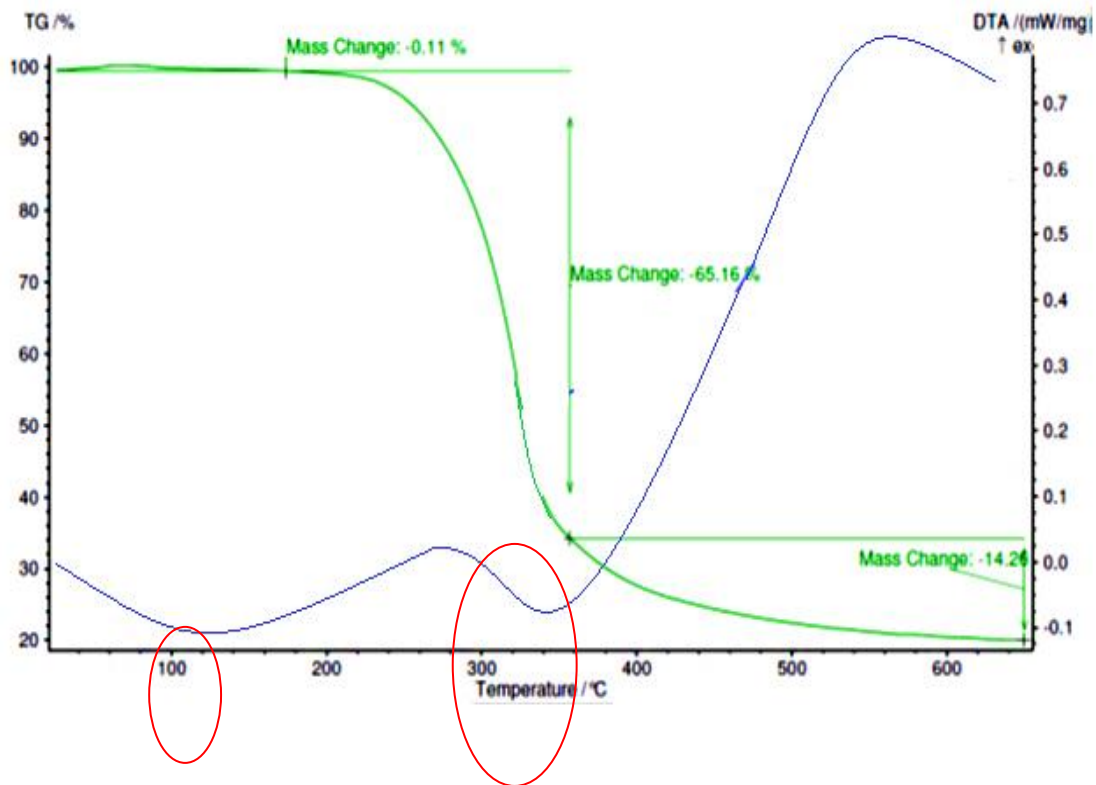
ماده مقدار مشخصی است که برای شناسایی آن ماده استفاده می‌شود [۳۱]. نمودار تحلیل گرمای تخریب نمونه-های مورد مطالعه در شکل ۵ نشان داده شده است. در همه نمونه‌ها مشابه با نمونه سلولز خالص شرکت سیگما آلدریج (شکل ۴)، کاهش وزن اولیه‌ای در دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد آغاز شده که این کاهش وزن مربوط به خروج بخار ناشی از رطوبت است و کاهش وزن در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد هم مربوط به تخریب زنجیره‌های سلولزی و تبدیل گلوکز به دی‌اکسید کربن و یا ترکیبات فرار دیگر می‌باشد [۳۲ و ۳۳].

بررسی سلولزهای استخراج شده با دستگاه TGA

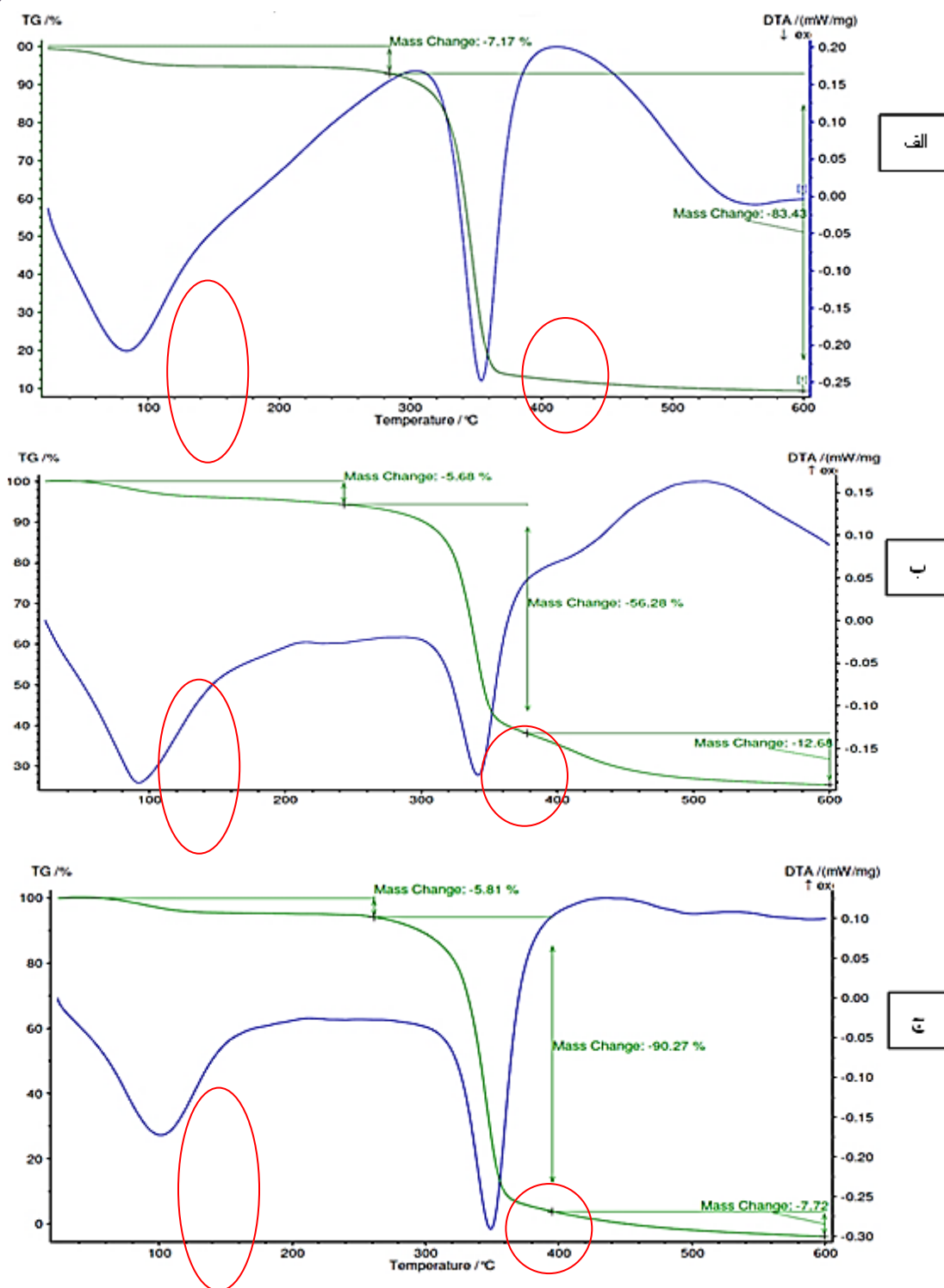
دستگاه وزن سنجی گرمایی (TGA) یکی از روش‌های نوین اندازه‌گیری ویژگی‌های مواد شیمیایی به خصوص مواد پلیمری است که تغییرات وزن ماده را به صورت تابعی از دما یا زمان در یک اتمسفر کنترل شده ثبت می‌کند. در این آزمون در یک اتمسفر کنترل شده طبق برنامه دمایی مشخص به نمونه حرارت اعمال می‌شود. درحالی‌که در روش مشتق توزین حرارتی (DTG) مشتق منحنی تغییرات جرم برحسب دما مورد بررسی قرار می‌گیرد. دمایی که در آن ماده مورد نظر تخریب می‌شود، برای هر

کاهش وزن مربوط به بخار شدن آب و ۵۶/۲۸ درصد کاهش وزن مربوط به سلولز و در تیمار خوشه خرما ۵/۸۱ درصد کاهش وزن مربوط به بخار شدن آب و ۹۰/۲۷ درصد کاهش وزن مربوط به سلولز، قابل مشاهده است. این مطلب نشان می‌دهد که ۹۰/۲۷ درصد از شاخه خرما < ۸۳/۴۳ درصد از تیمار پوشال خرما < و ۵۶/۲۸ درصد از تیمار برگ درخت خرما سلولز خالص است.

Chen و همکاران (۲۰۱۱) در تحقیقات خود برای جداسازی و مشخص کردن نانوسلولز از چهار الیاف سلولز گیاهی و شناسایی آن‌ها با TGA به این نتیجه رسیدند که قله اصلی دما در مشتق TGA برای سلولز گیاهی در حدود ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد بوده است [۳۴]. در بررسی نمودار TGA در تیمار پوشال خرما ۷/۱۷ درصد کاهش وزن مربوط به بخار شدن آب و ۸۳/۴۳ درصد کاهش وزن مربوط به سلولز، در تیمار برگ سبز خرما ۵/۶۸ درصد



شکل ۴- نمودار TGA نمونه سلولز خالص شرکت سیگما آلدریج

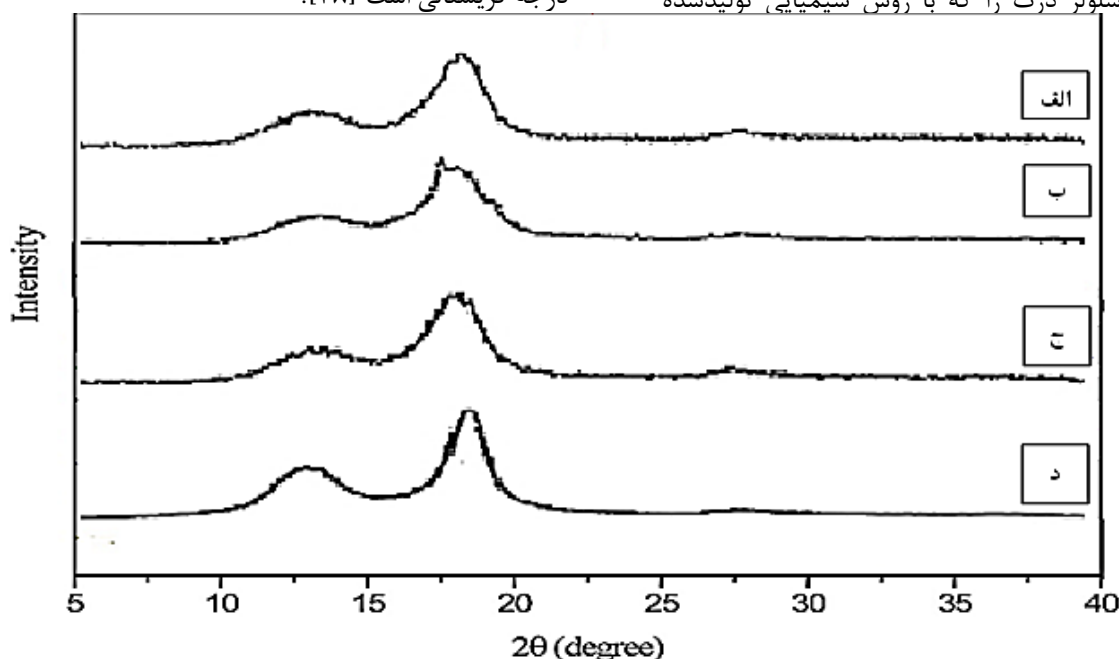


شکل ۵- نمودار TGA نمونه سلولز (الف-پوشال خرما، ب- برگ سبز خرما، ج- شاخه خرما)

داده شده است. نتایج نشان داد که بر اساس پیک‌های به دست آمده ترکیب استخراج شده از ضایعات خرما، سلولز می‌باشد. درجه بلورینگی (کریستالینته) سلولز با پراش پرتو ایکس با ولتاژ ۴۰ کیلو وات و ۳۰ میلی آمپر و طول موج

بررسی سلولزهای استخراج شده با دستگاه XRD
نمودارهای به دست آمده از پراش اشعه ایکس در نمونه-های سلولزهای استخراج شده از ضایعات خرما و سلولز خالص تهیه شده از شرکت سیگما آلدریج در شکل ۶ نشان

بود را در حدود ۳۷٪ گزارش کردند [۳۶]. Rahimi و Behrooz (۲۰۱۱) در بررسی خصوصیات، مورفولوژی و اندازه نانو کریستال سلولز، درجه بلورینگی نمونه نانو کریستال سلولزهای استخراج شده را ۵۹ و ۴۹ درصد به دست آوردند [۳۷]. دلیل اختلاف درجه بلورینگی سلولز در نمونه‌های گیاهی مختلف به دلیل درصد متفاوت سلولز استخراجی در آن‌ها و حذف مناطق آمورف (غیر کریستال) توسط درصد متفاوت اسید مصرفی و افزایش یا کاهش درجه کریستالی است [۳۸].



شکل ۶- نمونه پیک XRD (الف- پوشال خرما، ب- برگ سبز خرما، ج- خوشه خرما و د- سلولز خالص شرکت سیگما آلد ریچ)

توجه به تصاویر میکروسکوپ، نانو کریستال سلولز پوشال خرما و خوشه خرما به شکل لوله‌ای و نانو کریستال سلولز برگ سبز خرما به شکل کروی است. تفاوت در شرایط ترمودینامیکی ذرات باعث ایجاد اشکال کروی یا لوله‌ای شده است [۴۰].

Yegane و همکاران (۲۰۱۰) از کاغذهای باطله اداری نانوبلورهای سلولزی تولید کردند که این نانوسلولزهای تولیدی دارای اشکال مختلف کروی، میله‌ای و صفحه‌ای بودند [۴۱]. محدوده طول ذرات نانو سلولز پوشال خرما ۲۳-۳۶ نانومتر و خوشه خرما ۱۹-۲۷ نانومتر به دست آمد. همچنین محدوده قطر نانو سلولز برگ سبز خرما ۲۳۴-۱۰۷ نانومتر اندازه‌گیری شد. Souza و همکاران (۲۰۱۷) تولید نانو کریستال سلولز از ضایعات صنعت کاغذ

اشعه ایکس $\lambda=1/50450 \text{ \AA}$ مورد بررسی قرار گرفت. همچنین زاویه θ مورد اندازه‌گیری بین ۵ تا ۵۰ درجه تنظیم شد. درجه بلورینگی سلولز استخراج شده از پوشال، برگ سبز و خوشه خرما به ترتیب برابر با ۵۸/۴۸، ۵۳/۸۰ و ۶۲/۵۳ درصد به دست آمد که درجه بلورینگی خوشه خرما بیشتر از دو تیمار دیگر بود. Jonooobi و همکاران (۲۰۱۰) درجه بلورینگی سلولز کنف را حدود ۴۱٪ به دست آوردند [۳۵]. kumar و همکاران (۲۰۱۰) درجه بلورینگی سلولز ذرت را که با روش شیمیایی تولید شده

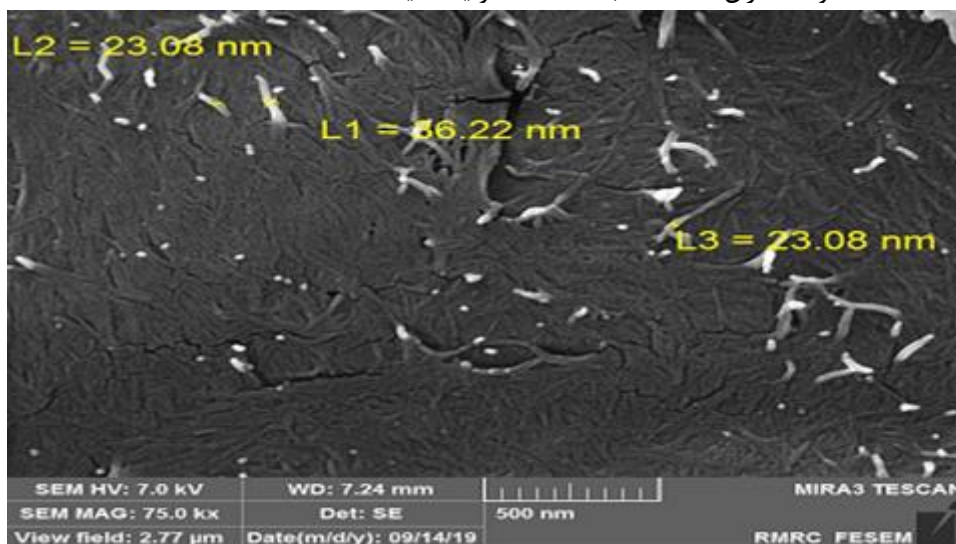
استخراج نانوسلولز از سلولز ضایعات خرما و

بررسی آن‌ها با دستگاه FE- SEM

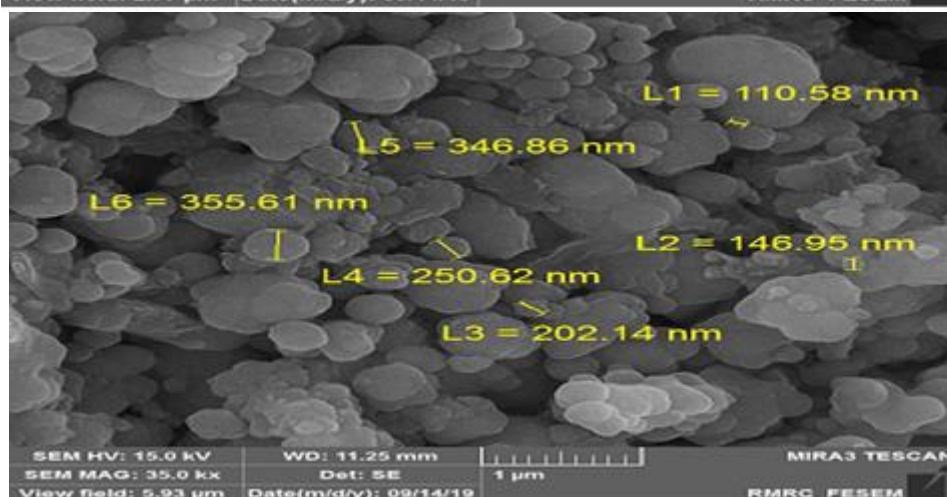
در پژوهش حاضر، علاوه بر تولید سلولز از ضایعات خرما، ساخت نانو کریستال سلولزهای این ضایعات نیز به روش شیمیایی اسیدسولفوریک انجام و بررسی ساختار، اندازه و مورفولوژی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. Moon و همکاران (۲۰۱۱) در پژوهش‌های خود به این نکته اشاره می‌کنند که استفاده از اسیدسولفوریک جهت استخراج نانو ذرات سلولزی به‌طور معمول به دلیل تولید بار منفی سطح ذرات منجر به افزایش پایداری سوسپانسیون می‌شود [۳۹]. نمونه تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانو کریستال سلولزهای تولید شده در شکل ۷ نشان داده شده است. با

استفاده از ضایعات کاغذ در شرایط اسیدسولفوریک ۶۰ درصد، درجه حرارت ۴۵ درجه سانتی‌گراد موفق شدند نانوکریستالی با قطر ۱۰-۳ نانومتر و طول ۱۰۰-۳۰۰ نانومتر تولید نمایند [۴۳].

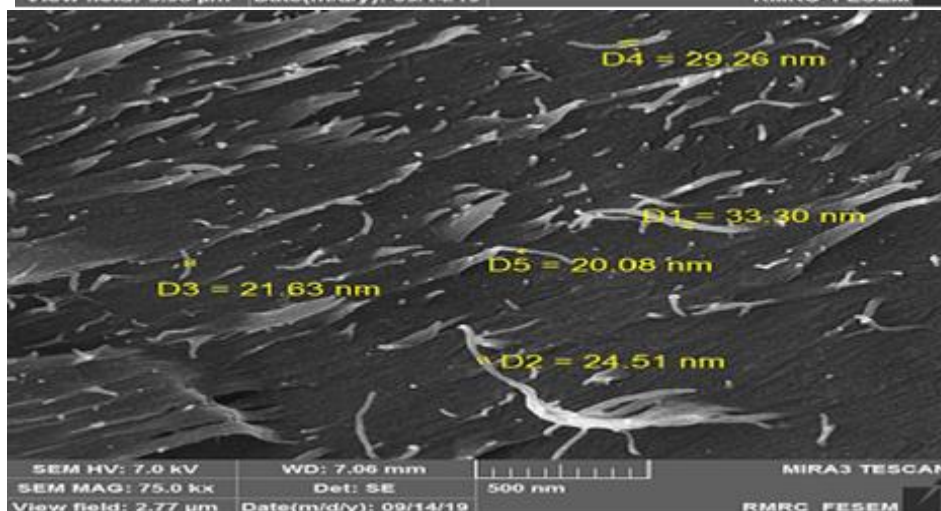
را با دو روش اسیدی و مکانیکی (آسیاب) مقایسه و بررسی کردند. نتایج آنان نشان داد قطر ذرات کروی نانوکریستال سلولز تولیدشده به روش شیمیایی در محدوده ۱۶۰-۳۲۰ نانومتر می‌باشد [۴۲]. Danial و همکاران (۲۰۱۵) با



الف



ب



ج

شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف-پوشال خرما، ب- برگ سبز خرما، ج- خوشه خرما)

نتیجه‌گیری

این پژوهش در دو مرحله استخراج و شناسایی انجام شد. در مرحله اول سلولز از ضایعات خرما شامل پوشال، برگ سبز و خوشه خرما استخراج و سپس نانو کریستال سلولز از سلولزهای استخراج‌شده به روش شیمیایی با اسیدسولفوریک به دست آمدند. در مرحله دوم برای شناسایی سلولزهای استخراج‌شده و مقایسه آن‌ها با سلولز خالص شرکت سیگما آلدریج از دستگاه‌های (FTIR)، (TGA) و (XRD) استفاده شد. پیک‌های به‌دست‌آمده از دستگاه FTIR مشابه با پیک‌های سلولز خالص موردنظر بود. کاهش وزن اولیه‌ای تمام نمونه‌ها در نمودارهای TGA

در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد مشابه با نمودار TGA سلولز خالص و درصد سلولز استخراج‌شده در خوشه خرما ۳۳ درصد، پوشال خرما ۲۵ درصد و برگ سبز خرما ۲۰ درصد مشاهده شد. نمودارهای به‌دست‌آمده از پراش اشعه ایکس بر نمونه‌های سلولزهای استخراج‌شده از ضایعات خرما، مشابه سلولز خالص موردنظر و درجه بلورینگی سلولز برگ سبز خرما ۵۳/۸۰ درصد، پوشال خرما ۵۸/۴۸ درصد و خوشه خرما ۶۲/۵۳ درصد به دست آمد. برای شناسایی و بررسی اندازه نانو کریستال ذرات سلولز از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده که اندازه نانو ذرات ۱۹ تا ۳۶ نانومتر مشخص شد.

منابع

- [1] Sun, J. X., Sun, X. F., Zhao, H, and Sun, R. C., 2004 . Isolation and Characterization of Cellulose from Sugarcane Bagasse, *Polym. Degrad. Stab.* **84**: 331–339.
- [2] Copuer, Y., Guler, C., Akgul, M, and Tas_cioğ˘lu, C., 2007. Some chemical properties of hazelnut husk and its suitability for particleboard production. *Building and Environment* 42 (7), 2568–2572.
- [3] Syverud, K., Chinga-carrasco, G., Toledo, J, and Toledo, PG., 2011. A comparative study of Eucalyptus and Pinus radiata pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. *Carbohydrate Polymers*, **84**: 1033–1038.
- [4] Teixeira, E. D., Carolina, A, and Manzoli, A., 2010. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. *Cellulose*, **17**, 595- 606.
- [5] Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., and Bras, J., 2012. Microfibrillated cellulose - its barrier properties and applications in cellulose materials a review. *Carbohydrate Polymers*. **90**: 735-764.
- [6] Frone, A. N., Panaitescu, D. M, and Donescu, D., 2011. Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano- fibers. *U. P. B. Sci. Bull*, **73(2)**: 1454-2331.
- [7] Hadilam, M. M., Afra, E., Ghasemian, A, and Yousefi, H., 2014. Preparation and properties of ground cellulose nanofibers. *J. Wood Forest Sci. Technol*, **20**: 2. 139-149. (In Persian).
- [8] Maheswari, U., Obi reddy, K., Muzenda, E., Guduri, B. R, and Varada Rajulu, A., 2012. Extraction and characterization of cellulose microfibrils from agricultural residue - Cocos nucifera L. *Biomass and bioenergy*, **46**: 555-563.
- [9] Dhar, N., 2010. “Novel Cellulose Nanoparticles for Potential Cosmetic and Pharmaceutical Applications”. Presented to the University of Waterloo in fulfilment of the thesis requirement for the degree of Master of Applied Science in Chemical Engineering.
- [10] Zhang, G., Zhang, L., Deng, H, and Sun, P., 2011. Preparation and characterization of sodium carboxymethyl cellulose from cotton stalk using microwave heating. *Society of Chemical Industry*, **86**,, 584-589.

- [11] Kutsenko, L., Bocek, A., Vlasova, E, and Volchek, B., 2005. Synthesis of Carboxymethyl Cellulose Based on Short Fibers and Lignified Part of Flax Pedicels (Boon). *Macromolecular Chemistry and Polymeric Materials*, 12: 2045-2049.
- [12] Pushpamalar, V., Langford, S., Ahmad, M, and Lim, Y., 2006. Optimization of reaction conditions for preparing carboxymethyl cellulose from sago waste. *Carbohydrate Polymers*, 64: 312-318.
- [13] Adinugraha, M. Djagal, M, and Haryadi, N., 2005. Synthesis and characterization of sodium carboxymethylcellulose from cavendish banana pseudo stem (*Musa cavendishii* LAMBERT). *Carbohydrate Polymers*, 62: 164-169.
- [14] Sun, R, and Tomkinson, J., 2010. Separation and Characterization of Cellulose from Wheat Straw. *Separation Science and Technology*, 39: 391-411.
- [15] Siqueira, G., Bras, J, and Dufresne, A., 2010. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation: Properties and Applications. *Polymers*, 2: 728-765.
- [16] Klemm, D., Krame, F., Moritz, S., Lindstrom, T., Ankerfors, M., Gray, D, and Dorris, A., 2011. A New Family OF Nature-Based Materials. *Angewandte Chemie*, Vol.50, pp.5438-5466.
- [17] 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.
- [18] Wenshuai, C., Haipeng, Y., YixingL., 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.
- [19] Xhanari, K., Syverud, K., Chinga-Carrasco, G., Paso, K. and Stenius, P., 2010. Reduction of water wettability of nanofibrillated cellulose by adsorption of cationic surfactants. *Cellulose*, 18(2): 257-270.
- [20] Chiraiyl, C. J., Mathew, L. and Thomas. S., 2014. Review of recent research in nano cellulose preparation from different lignocellulosic fibers, 37: 20-28.
- [21] Sonkaria, S., Ahn, SH. and Khare, V., 2012. Nanotechnology and its impact on food and nutrition: a review. *Recent Pat Food Nutr Agriculture*, 4: 8-18.
- [22] Forsberg, EM. And de, Lauwere C., 2013. Integration needs in assessments of nano-technology in food and agriculture. *Etikki Praksis*, 1: 38-54.
- [23] Rosa, M. J., 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 condition on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate polymers*, 81(1):83-92.
- [24] Agriculture--Economic aspects--Iran—Statistics. 2018. ISBN: 978 - 964 - 467 - 084 – 8. (In Persian).
- [25] Kummu, M., De Moel, H., Porkka, M., Siebert, S., Varis, O. and Ward, P. J., 2011. Lost food, wasted resources: Global food supply chain losses and their impacts on freshwater, cropland, and fertiliser use. *Science of the Total Environment*, 438, 477-489.
- [26] Turbek, A. F., Snyder, F.W. and Sandberg, K. R., 2011. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses and commercial potential. *Applied Polymer Symposia*, Vol.37, pp.815-827.
- [27] Segal, L., Creely, J., Martin, J. A. and Conrad, M., 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Text. Res. J*, 29, 786-794.
- [28] Zain, N. M.; Yusop, S. M. and Ahmad, I., 2014. Preparation and characterization of cellulose and nanocellulose from pomelo (*Citrus grandis*) albedo. *J. Nutrit. Food. Sci*, 5(1):334.

- [29] Mandal, A. and Chakrabarty, D., 2011. Isolation of Nanocellulose from Waste Sugarcane Bagasse (SCB) and its Characterization. *Carbohydr. Polym.*, 86(3): 1291-1299.
- [30] Castro, G. R., Alcântara, I. L., Roldan, P., Bozano, D., Padilha, M., Florentino, O. and Rocha, J.C., 2004. Synthesis, Characterization and Determination of the Metal Ions Adsorption Capacity of Cellulose Modified with p-Aminobenzoic Groups, *Mater. Res.*, 7(2): 329-334.
- [31] Golestanifard, F., Bahrehvar, M. A. and Salahi, E., 2017. *Methods of Identification and Analysis of Materials*. Iran University of Science & Technology press, 380p. (In Persian)
- [32] Li, R., Fei, J., Cai, Y., Li, Y., Feng, J. and Yao, J., 2009. Cellulose whiskers extracted from mulberry-A novel biomass production, *Carbohydrate Polymers* 76:94-99.
- [33] Reitzer, R., 2007. *Technology roadmap. Application of nanotechnology in the paper industry. The perspective of the nanoscience center, Market analysis and industrial needs*, 75p.
- [34] Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Hai, Y., Zhang, M. and Chen, P., 2011. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. *Cellulose*, 18:433-442.
- [35] Jonoobi, M., harun, J., Tahir, P., Zaini, L., Saifulazry, S. and Davoodi, M. M., 2010. Characteristics of nanofibers extracted from kenaf core. *Bioresources*, 5(4):2556-2566.
- [36] kumar, S., Upadhyaya, J. S and Negi, Y.S., 2010. Preparation of nano particles from corn cobs by chemical treatment methods. *Bioresources*, 5(2):1292-1300pp.
- [37] Rahimi, M. and Behrooz, R., 2011. 'Effect of Cellulose Characteristic and Hydrolyze Conditions on Morphology and Size of Nanocrystal Cellulose Extracted from Wheat Straw', *International Journal of Polymeric Materials*, 60: 8, 529 — 541.
- [38] Noorani, S., Simonsen, J. and Atre, S., 2009. Nano-enabled microtechnology. Pplysulfone nanocomposites incorporating cellulose nanocrystals. *Cellulose*. 14: 577-584.
- [39] Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J. and Youngblood, J., 2011. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40: 3941-3994.
- [40] Lu, Z. X., Huang, Y. F., Zhang, L. M., Xia, K., Deng, Y. and He, N. Y., 2015 Preparation of gold nanorods using 1,2,4-Trihydroxybenzene as a reducing agent. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2015, 15 (8), 6230-6235.
- [41] 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.
- [42] Souza, A.G., Kano, F.S., Bonvent, J. J. and Rosa, D., 2017. Cellulose nanostructures obtained from waste paper industry: A comparison of acid and mechanical isolation methods. *Materials research*. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0863>.
- [43] Danial, W. H., Majid, Z. A. and Muhid, M. N. M. Triwahyono, S., Bakar, M.B., and Ramli, Z., 2015 the reuse of wastepaper for the extraction of cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymer*, 118: 165-169.

Evaluation of structural, physical and chemical properties of cellulose and nanocrystalline cellulose extracted from pruning palm trees wastes

Abstract

The increase in population has led to the production of large amounts of agricultural wastes that pollutes the environment. Today, the use of agricultural wastes to extract cellulose and nano-cellulose is increasing. In this study, cellulose and nanocrystalline cellulose were extracted from three types of palm waste, including fibers, leaves and palm clusters and used to identify cellulose and compare it with pure cellulose SigmaAldrich from devices using FTIR, TGA and XRD. Cellulose extraction yield was measured at 25% in palm fibers, 20% in green leaves and 33% in clusters. The FTIR and XRD spectra of isolated cellulose was similar to pure cellulose and the degree of crystallization was in order of leaf > fibers > clusters. The loss of weight for all cellulose samples in TGA charts at 350 °C was similar to that of pure cellulose and the nanoparticle length range of these cellulose was determined by the FE-SEM electron microscope 20 to 36 nanometers.

Keywords: Pure Cellulose, Nano crystalline cellulose, Tree palm

N. Salari-Bardsiri¹
M. Hejazi-Mehrizi²
R. Behrooz³
H. Naghavi⁴
M. Saffari⁵
M. Fekri⁶

¹ Phd Student, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

² Associate Prof., Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

³ Associate Prof., Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources and Marine Science, University of Tarbiat Modares, Noor, Mazandaran, Iran

⁴ Associate Prof., Department of Soil and Water Research, Kerman Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, AREEO, Kerman, Iran

⁵ Assistant Prof., Department of Environment, Institute of Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran

⁶ Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

Corresponding author:
ns.64925@gmail.com

Received: 2020/06/15
Accepted: 2020/10/26