استخراج و شناسایی ساختارهای نانوسلولز از لینتر پنبه خام

چکیده

هدف این تحقیق شناسایی نانوسلولز استخراج‌شده از لینترهای پنبه است. نانوسلولز توسط میکروسکوپ الکترونی، آنالیز حرارتی، پراش پرتو ایکس، پراکندگی نور و زاویه تماس مورد بررسی قرار گرفت. خواص نانوسلولز تفاوت قابل ملاحظه‌ای با لینتر دارد. هیدرولیز اسیدی که برای استخراج نانوکریستال‌ها انجام شد، بلورینگی و آبدوستی را افزایش و ثبات حرارتی را کاهش داده است. به طور میانگین، در اندازه‌گیری با میکروسکوپ، طول نانوکریستال‌ها ۱۷۷ نانومتر، عرض آن‌ها ۱۲ نانومتر و نسبت طول به قطر ۱۹ بود. نتایج پراکندگی نور با ابعاد کریستال همسان بود. لینتر پنبه منبعی بالقوه برای کریستال‌های نانوسلولز، به خصوص برای استفاده در تولید نانوکامپوزیت‌های آبدوست است. استخراج نانوسلولز از پنبه خام نیازی به خمیرکردن ندارد.

مقدمه

لینتر محصول جانبی مهمی در صنعت نساجی است. لینتر پنبه، الیاف کوتاهی هستند که در پروسه نساجی قابل استفاده نیستند. زمانی‌که الیاف عادی پنبه در پروسه پنبه پاک‌کنی جدا می‌شوند، لینتر، متصل به پوشش دانه باقی می‌ماند. دانه پرزدار باید تحت یک پروسه اضافه قرار بگیرد تا به صورت مکانیکی لینتر جدا شود. مقدار لینتر تولیدی در سطح جهان با در نظر گرفتن تولید ۴۲ میلیون تن الیاف بلند در سال ۲۰۱۰، حدود ۲/۵ میلیون تن است. محصولات معمول تولید شده از لینتر عبارتند از : پنبه جاذب، کاغذهای مخصوص، نیترات سلولز و استات سلولز. در بعضی موارد، لینتر از دانه جدا نمی‌شود (زمانی‌که برای روغن‌کشی استفاده می‌شود) یا به صورت شیمیایی حل می‌شود (برای کاشت دانه). تولید نانوسلولز استفاده جالبی از لینتر است. نانوکریستال‌های سلولز با قطرهایی بین ۲ تا ۲۰ نانومتر و طول‌هایی بین ۱۰۰ نانومتر تا ۲/۱ میکرومتر، ویسکرز ، نانوویسکرز یا نانوفیبریل نام دارند و از الیاف طبیعی زیادی تولید می‌شوند. الیاف طبیعی به دلیل ارزانی، فراوانی، تجدیدپذیری و زیست تجزیه‌پذیربودن مورد استفاده قرار می‌گیرند.

نانوکریستال‌ها می‌توانند به عنوان پرکننده در کامپوزیت‌ها استفاده شوند چون آن‌ها خواص مکانیکی جالبی مانند نفوذپذیری پایین در برابر گاز و ظرفیت بالا بردن سختی را دارا هستند. آن‌ها همچنین می‌توانند به عنوان تقویت‌کننده برای چسب‌ها، اجزای دستگاه‌های الکترونیکی، بیو مواد، فوم‌ها، اروژل‌ها و منسوجات استفاده شوند. مناطق کریستالی و آمورف در الیاف سلولزی با نسبت‌های مختلفی که تابع گونه‌های گیاهی است وجود دارد. به همین دلیل، شناسایی (به‌خصوص ابعاد) مواد نانوسلولزی تا حد زیادی به ماده خام وابسته است.

با وجود اینکه تمام نانوکریستال‌ها از یک بیوپلیمر تولید می‌شوند، مواد خام مختلف می‌توانند برای تولید نانوویسکرزهای مناسب برای نیازهای خاص استفاده شود. لیف پنبه منبعی متداول برای نانوساختارهای سلولزی است. اما ترکیب شیمیایی آن می‌تواند توسط فاکتورهای زیادی مانند نژاد و محیطی که گیاه در آن رشد کرده است تحت تاثیر قرار گیرد.

با این حال، در مطالبی که در مورد نانوکریستال‌های پنبه وجود دارد، اطلاعات کمی در مورد اینکه پنبه در کجا و چگونه تولید شده است وجود دارد. استفاده از الیاف بلند پنبه نیز می‌تواند منجر به تولید محصولی متفاوت از آنچه با لینتر به‌دست می‌آید شود. شناخت خواص اصلی ماده خام برای استفاده مطمئن از این نانوساختارها مهم است. هدف این تحقیق استخراج و شناسایی نانوویسکرزهای سلولزی به‌دست آمده از لینتر پنبه خام تولیدشده در برزیل است.

مواد و روش‌ها

ماده خام

نمونه مورد استفاده از پنبه کشت شده در برزیل در سال ۲۰۱۰ انتخاب شد. لینتر برش‌خورده اولیه به دلیل تمیزتر بودن نسبت به لینتر برش‌خورده ثانویه و یا لینتر آسیاب‌شده استفاده شد.

آماده‌سازی نانوویسکرز

لینتر به وسیله آسیاب، پودر شده و بدون هیچ‌گونه عملیات مقدماتی هیدرولیز شد. روش هیدرولیز اسیدی با تغییرات کمی به کار گرفته شد. لینتر با نسبت ۱:۲۰ (وزنی/ حجمی) به همراه سولفوریک اسید (٪۶۰ وزنی/ وزنی) و ماده دیسپرس‌کننده، به صورت مکانیکی در دمای $45^{\circ}C$ و به مدت ۶۰ دقیقه مخلوط شد. تعلیق نانو ویسکرز به مدت ۱۵ دقیقه و با سرعت ۱۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. سپس رسوب به دست آمده بار دیگر به وسیله آب مقطر به صورت تعلیق درآمد و با اضافه کردن آب شیر، pH آن در محدوده ۷-۶ ثابت شد.

شناسایی شیمیایی

محتوی رطوبت، خاکستر، عصاره‌ها، لیگنین، همی‌سلولز و آلفا سلولز موجود در لینتر خام اندازه‌گیری شد.

میکروسکوپ الکترونی

مورفولوژی لینتر پنبه به وسیله میکروسکوپ الکترونی آنالیز شد. الیاف توسط آسیاب پودر شد و در آون و در دمای $40^{\circ}C$ به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. سپس به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه Emitech K550 به همراه آرگون به عنوان گاز حامل، با طلا پوشش داده شدند. لینتر پوشش داده شده توسط میکروسکوپ Zeiss DSM 940A و با الکترون‌های با انرژی ۱۵ کیلو ولت اسکن شد. عرض ۳۱ تک لیف اندازه‌گیری شد و میانگین، انحراف معیار و فاصله اطمینان نیز محاسبه شد. ابعاد نانوسلولز به وسیله میکروسکوپ الکترونی انتقالی اندازه‌گیری شد. تعلیق نانوسلولز ٪۴ به مدت ۳۰ دقیقه در حمام اولترا سونیک قرار گرفت و ۱ میلی‌لیتر از این محلول روی توری نیکل پوشش داده شده با پلیمر Formvar© ریخته شد. بعد از ۲ دقیقه، آب اضافی به وسیله کاغذ واتمن شماره ۲ گرفته شد و سپس توری برگردانده شد و به مدت ۵ دقیقه در تماس با یورانیل استات ٪۲ قرار گرفت. این پروسه ۳ مرتبه تکرار شد و سپس توری به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک شد. توری به وسیله میکروسکوپ Morgani 268D و با قدرت تشخیص ۰/۲

نانومتر آنالیز شد. طول و عرض ۱۰۰ کریستال به وسیله نرم‌افزار Gimp 2.6. محاسبه شد. میانگین، انحراف معیار و فاصله اطمینان نیز محاسبه شد.

آنالیز حرارتی

پایداری حرارتی لینتر خام و نانو ویسکرز توسط دستگاه Mettler Toledo TGA/SDTA 851 آنالیز شد. ۵ میلی‌گرم در اتمسفر نیتروژن با نرخ جریان گاز ۵۰ mL/min، نرخ افزایش دمای ۱۰°C/min و محدوده دمایی ۲۵°C تا ۸۰۰°C آنالیز شد.

آنالیز FTIR

آزمایش‌های FTIR توسط اسپکتروفتومتر Agilent Cary 640 انجام شد. نمونه لینتر، خشک و آسیاب شد و توسط KBr به صورت قرص در آمد. تعلیق نانوسلولز ۴٪ به KBr اضافه شده بود. این مخلوط در دمای ۶۵°C در آون به مدت یک شب خشک شده و به صورت قرص درآمده بود. طیف‌ها در محدوده $4000\ cm^{-1}$ تا $400\ cm^{-1}$ و با قدرت تشخیص $4\ cm^{-1}$ ثبت شد و ۱۰۰ اسکن برای هر نمونه انجام شد.

پراش پرتو X

پراش پرتو X نمونه‌ها توسط پراش‌سنج Xpert MDP با لوله کبالت در۴۰ کیلو ولت و۳۰ میلی آمپر انجام شد. شاخص بلورینگی (ICr) سلولز از رابطه زیر به دست آمد.

$$\%ICr = \left(1 - \left(\frac{I_{am}}{I_{002}}\right)\right) \times 100 \qquad (۱)$$

که در آن، I_{am}، کمترین شدت پراش ماده آمورف است که در زاویه 2θ بین ۲۱° و ۲۲° مشاهده شده است و I_{002}، بیشترین شدت پراش پیک شبکه (۰۰۲) در زاویه 2θ بین ۲۶° و ۲۷° است.

زاویه تماس

یک قطره آب روی سطح لینتر خام، شیشه و شیشه پوشش داده شده با نانوسلولز ریخته می‌شود. برای لینتر خام، لایه‌ای با سطح ۵ cm2 و ضخامت ۰/۵ cm تهیه و قطره روی آن ریخته شد. زاویه تماس برای شیشه با انداختن قطره آب روی لام با ابعاد ۲۶×۷۶ mm اندازه‌گیری شد. در مورد نانوسلولز، ۱ میلی‌لیتر از تعلیق ویسکرز ۴٪ روی لام ریخته شد و به کمک یک لام دیگر روی سطح به طور مساوی پخش شد. سپس لام در آون و در دمای ۶۰°C به مدت ۵ دقیقه خشک شد و زمانی‌که دمای آن به دمای محیط رسید اندازه‌گیری انجام شد. زاویه تماس به کمک نرم‌افزار و با ۷ بار تکرار برای دو نمونه تهیه شده از هر یک از مواد محاسبه شد. آنالیزهای آماری به وسیله نرم‌افزار ©SisVar و با طراحی کاملا راندوم انجام شد.

محاسبه اندازه ذرات و پتانسیل زتا

تعلیق نانوسلولز ۴٪ با نسبت۱:۱۰۰ (وزنی/ وزنی) با آب رقیق شد و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک مدل USC-1400 (فرکانس ۴۰ kHz و قدرت ۱۳۵ وات) قرار گرفت. محاسبات توسط دستگاه Malvern 3000 Zetasizer NanoZS انجام شد. این دستگاه از پراکندگی نور دینامیک برای محاسبه نفوذ ذرات در حال حرکت براونی و تبدیل آن به اندازه ذرات و توزیع آن‌ها استفاده می‌کند. این دستگاه همچنین با استفاده از میکرو الکتروفورز داپلر لیزر ، یک میدان الکتریکی در دیسپرسیون ذرات ایجاد می‌کند که باعث حرکت آن‌ها با سرعتی متناسب با پتانسیل زتا می‌شود. اندازه ذرات با استفاده از الگوریتم اسمولوچفسکی محاسبه شد.

نتایج و بحث

شناسایی شیمیایی

بیش از ۸۰٪ لینتر پنبه، هولوسلولز است که بیشتر از ۷۵٪ آن را آلفا سلولز تشکیل می‌دهد (جدول ۱). این مقدار سلولز در محدوده نرمال برای لینتر پنبه قرار می‌گیرد. با این حال، کمتر از ۹۷/۷٪ سلولز موجود در پنبه هیدروفیل است.

لینتر منبع جذابی برای نانو ویسکرز است به این دلیل که مقدار سلولز موجود در آن بیشتر از دیگر مواد مورد استفاده مانند سیسال، موز، نیشکر، تفاله نیشکر، بامبو و پوست نارگیل است. علاوه بر این، به این دلیل که لینتر محصول جانبی صنایع نساجی است، به مقدار زیاد در دسترس است. بکارگیری لینتر به مقدار زیاد برای تولید تجاری نانو ویسکرز، نیازمند منبعی با تغییرات کم در محتوی سلولز و ناخالصی پایین است.

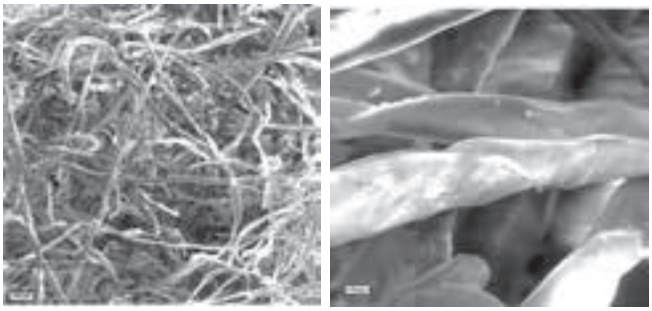
میکروسکوپ الکترونی

حالتی تخت و پرپیچ و خم در تصاویر SEM لینتر مشاهده شد (شکل a۱). سطح مشاهده شده، زبر به همراه تعدادی حفره بود. میانگین عرض ۲۳/۰۴ میکرومتر با فاصله اطمینان ۱/۰۱ میکرومتر بود (شکل b۱) که مطابق با گزارش‌های قبلی ارائه شده است. این حالت پرپیچ و خم باعث افزایش سطح شده و در نتیجه آن‌ها از الیاف پنبه واکنش‌پذیرتر هستند. حالت تخت این الیاف باعث افزایش سطح مخصوص و تمایل به انجام واکنش‌های شیمیایی مانند هیدرولیز اسیدی می‌شود.

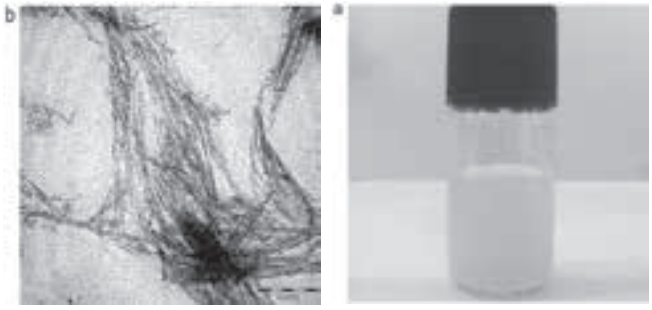
تعلیق نانو سلولز، ظاهری ژل مانند و سفیدرنگ دارد (شکل a۲). دسته‌های کریستال نیز در تصاویر TEM مشاهده می‌شود (شکل b۲). به طور میانگین، طول نانو ویسکرزها ۱۷۷ نانومتر (بین۱۶۱ و۱۹۳ نانومتر)، عرض آن‌ها ۱۲ نانومتر (بین۱۰ و۱۳ نانومتر) و نسبت طول به قطر نیز ۱۹ (بین۲۰ و۲۴) بود. تصاویر TEM همچنین تراکم دسته‌های نانوسلولز را نشان می‌دهد که توسط کریستالیت‌های دیسپرس‌شده و کریستال‌های تک احاطه شده است. ابعاد نانوکریستال‌ها تحت تاثیر شرایط هیدرولیز یا عملیات مقدماتی است. با این حال، مواد خام به عنوان مهم‌ترین فاکتور تاثیرگذار پذیرفته شده است.

جدول ۱. نسبت اجزای سازنده لینتر پنبه

جزء سازنده	مقدار (w/w، ٪)
رطوبت	۶/۳۳ ± ۰/۰۶
خاکستر	۲/۳۲ ± ۰/۰۴
عصاره	۵/۵۹ ±۱ /۹۱
لیگنین	۰/۶۸ ± ۰/۳۵
هولوسلولز	۸۱/۵۱ ± ۴/۱۲
همی‌سلولز	۴/۶۰ ± ۰/۶۰
آلفا سلولز	۷۶/۹۱ ± ۷/۱۹



شکل ۱. تصاویر SEM لینتر پنبه



شکل ۲. a) تعلیق نانوسلولز. b) تصویر TEM نانو ویسکرزهای لینتر سلولز

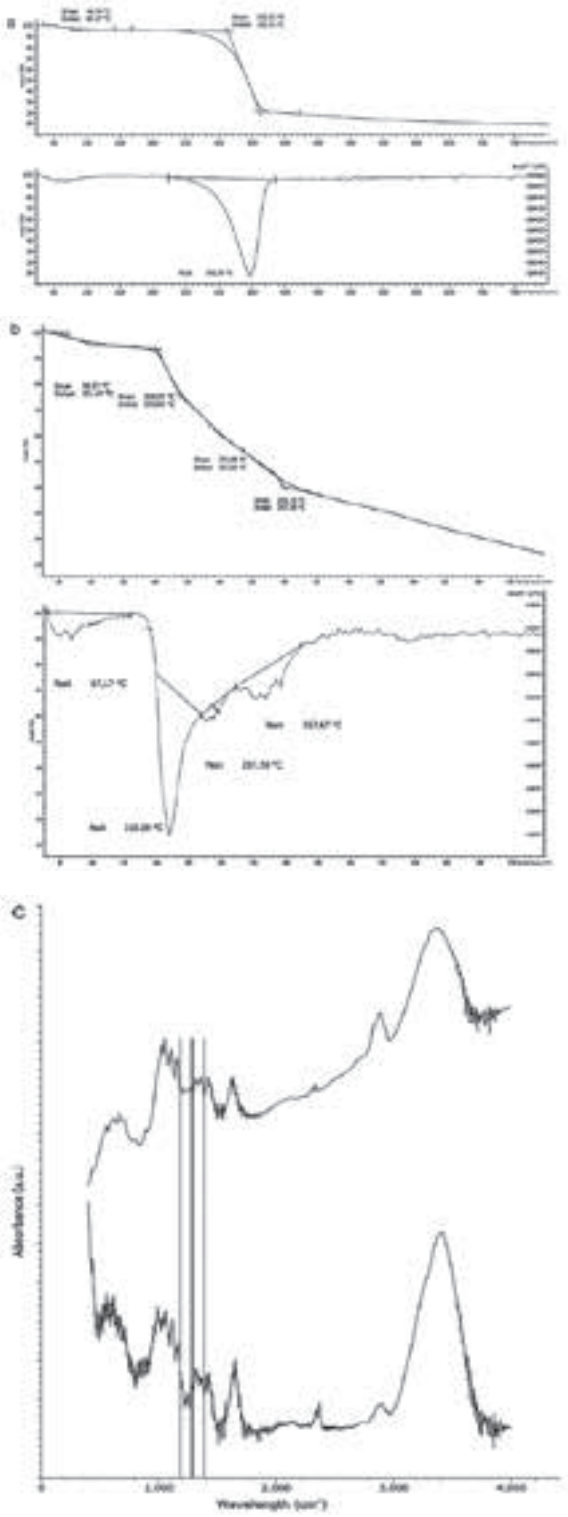
نسبت طول به قطر کریستال‌های استخراج‌شده از لینتر با پوست نارگیل، تفاله نیشکر، سیسال، الیاف پنبه معمولی، سلولز میکرو بلوری و کتان تفاوت دارد. نسبت طول به قطر نانو ویسکرزهای لینتر با هیچ یک از مواد لیست شده اشتراک ندارد و این ماده خام، اگر نانو کریستال‌هایی با ابعاد خاص در صنعت مورد نیاز باشد، انتخاب مناسبی است.

آنالیزهای حرارتی و FTIR

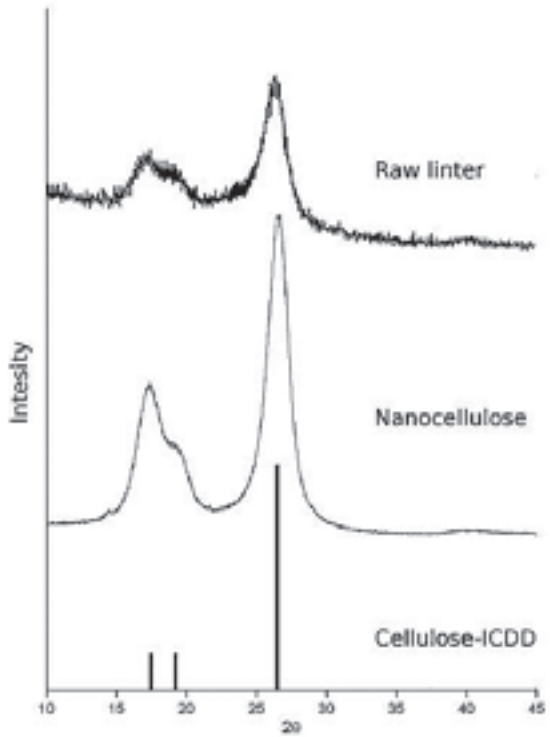
الگوی تجزیه لینتر خام در شکل a۳ نشان داده شده است. چندین کاهش وزن کوچک در محدوده دمایی ۴۵-۵۰°C مشاهده شده که مربوط به رطوبت است. دمای شروع برای لینتر خام ۳۱۲/۹۲ °C بود و پیک در دمای ۳۴۰/۲۹ °C مشاهده شد. در مورد نانوسلولز (شکل b۳)، دمای شروع تا ۲۰۰/۹۵ °C و پیک اصلی نیز تا ۲۱۹/۰۰ °C کاهش یافته است. همچنین دو کاهش وزن دیگر با پیک‌های ۲۸۷/۵ °C و ۳۶۷/۶۷ °C نیز مشاهده شد که می‌تواند نتیجه سولفودار کردن سلولز باشد. این تفاوت می‌تواند ناشی از حذف واکس‌ها و لیگنین از لیف، و همچنین قرار گرفتن گروه‌های سولفات در باقی‌مانده‌های گلوکز باشد (شکل c۳). کاهش تعداد پیک‌ها و افزایش قدرت تشخیص طیف در منحنی FTIR نانوسلولز در مقایسه با طیف FTIR لینتر دیده می‌شود. پیک‌هایی بین ۷۵۰ cm^{-1} و ۱۰۰۰ cm^{-1} و پیک‌های دیگری در حدود ۱۳۵۰ cm^{-1} و ۱۱۷۵ cm^{-1} وجود دارد که حضور سولفونات در نانوسلولز را نشان می‌دهد. دمای شروع کاهش یافته در کریستال‌های نانوسلولز استخراج شده از روغن نخل، پوست نارگیل، الیاف پنبه معمولی و تفاله نیشکر نیز مشاهده شد. در مورد پنبه معمولی، کاهش از ۲۸۰-۲۵۰°C به ۲۰۵-۲۰۰°C اتفاق افتاد، به این دلیل که گروه‌های سولفات اضافه شده باعث پایین آمدن انرژی فعال‌سازی برای شروع تجزیه حرارتی می‌شود.

پراش پرتو X

همانطور که در شکل۴ دیده می‌شود، نتایج پراش لینتر و نانوسلولز، پیک‌هایی مرتبط با صفحات بلوری سلولز، مطابق با زوایای براگ (2θ) با شدت ۱۷/۴۲۲° (صفحه ۱۰۱)، ۱۹/۱۶۹° (صفحه ۱۰۱) و ۲۶/۵۱۸° (صفحه ۰۰۲) نشان می‌دهد. لینتر خام الگوی بلوری بسیار شبیه به سلولز استاندارد دارد، اما تصاویر تار است که می‌تواند به دلیل حضور مواد آمورف غیر سلولزی مانند عصاره الیاف باشد.



شکل ۳، طیف FTIR لینتر خام (بالا) و نانو ویسکرزهای لینتر (پایین)



شکل ٤، پراش پرتو X لینتر خام (بالا)، نانو ویسکرزهای سلولز (وسط) و نمونه استاندارد پنبه (پایین)

پـراش نانوسـلولز وضـوح خوبـی دارد و پیـک شـبکه (۰۰۲) بزرگتری دارد کـه افزایش بلورینگـی را نشـان می‌دهـد. بلورینگـی بیشـتر بـا اندازه‌گیـری شـاخص بلورینگـی کـه بـرای لینتـر ٪۶۴/۴۳ و بـرای نانوسـلولز ٪۹۰/۴۵ اسـت تائیـد می‌شـود. بلورینگی لینتـر حـدود ٪۴۰ افزایـش داشـته اسـت، درحالـی کـه ایـن افزایش بـرای دیگـر مواد خـام بیـن ٪۴/۶ بـرای پنبـه معمولـی تـا ٪۱۰۵ بـرای الیـاف مـوز قـرار می‌گیـرد. بنابرایـن، نانوسـلولز لینتـر بلورینگـی بالایـی دارد کـه ایـن خاصیت اهمیـت بالایی در کامپوزیت‌هایـی کـه بـا ایـن مـاده سـاخته می‌شـود خواهـد داشـت.

زاویه تماس

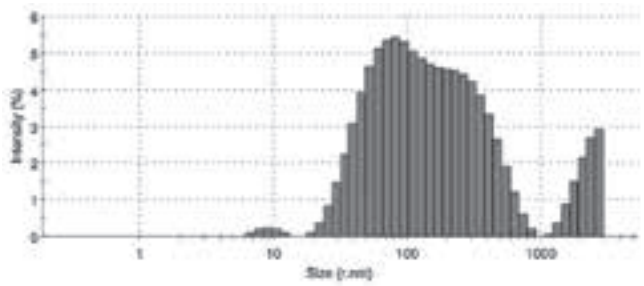
لینتـر خـام آبدوسـتی کمـی دارد (جـدول۲). ایـن مشـخصه توسـط ترکیب شـیمیایی لینتـر و همچنیـن سـطح زبـر آن قابـل توضیـح دادن اسـت کـه ممکـن اسـت در اثر حبـس شـدن حباب‌هـای هـوا زیـر قطـره آب باعـث افزایـش زاویـه تمـاس شـود. لایـه نـازک نانوسـلولز بـه طـرز قابـل توجهـی باعـث افزایـش آبدوسـتی سـطح شیشـه می‌شـود (شـکل۵). بعضـی دلایـل بـرای ایـن افزایـش، خارج‌سـازی ترکیبـات غیرقطبـی، ایجـاد گروه‌هـای قطبـی سـولفات و در معـرض قـرار گرفتـن گروه‌هـای OH موجـود در سـاختار سـلولز اسـت.

جدول ۲، زوایای تماس لینتر خام، شیشه و شیشه پوشش داده شده با نانوسلولز

ماده	زاویه تماس
لینتر خام	۷۰/۶ ± ۳/۴°a
شیشه	۳۰/۶ ± ۳/۳°b
شیشه پوشش داده شده با نانوسلولز	۲۳/۲ ± ۴/۰°c

محاسبه اندازه ذرات و پتانسیل زتا

پتانسـیل زتـا، مقـدار میانگینـی برابـر ۱/۴ mV ± ۴۵/۳- دارد. تعلیـق نانوسـلولز به این دلیـل کـه قـدر مطلـق آن بیشـتر از ۲۵ mV اسـت پایـدار تلقـی می‌شـود. توزیـع انـدازه ذرات بـه ۳ گـروه اصلـی تقسـیم‌بندی شـد: ٪۰/۹ ذرات حـدود ۹/۲ nm، ٪ ۸۸/۶ حـدود ۱۷۹/۳ nm و ٪۱۰/۶حـدود ۲/۲۳۶ nm بودنـد (شـکل ۶). انـدازه ذرات محاسـبه شـده بـا اسـتفاده از پراکندگـی نـور نمی‌توانـد بـه طـور دقیـق به قطـر بلورها و طـول ابعـاد دسـته‌های آن‌هـا نسـبت داده شـود. بـا ایـن حـال، گروه‌هـای اول و دوم مشـابه نتایـج به‌دسـت آمـده از TEM اسـت. اگـر عملیـات ریاضـی مناسـبی اسـتفاده شـود، تکنیـک پراکندگـی نـور می‌توانـد جایگزیـن TEM بـرای تخمیـن زدن ابعـاد نانوکریسـتال‌ها باشـد. بـرای نانو ویسـکرزهای لینتـر، الگوریتم اسمولوچفسـکی متداول بـرای اندازه‌گیـری ابعـاد بلورهـا کارآمـد بـود.

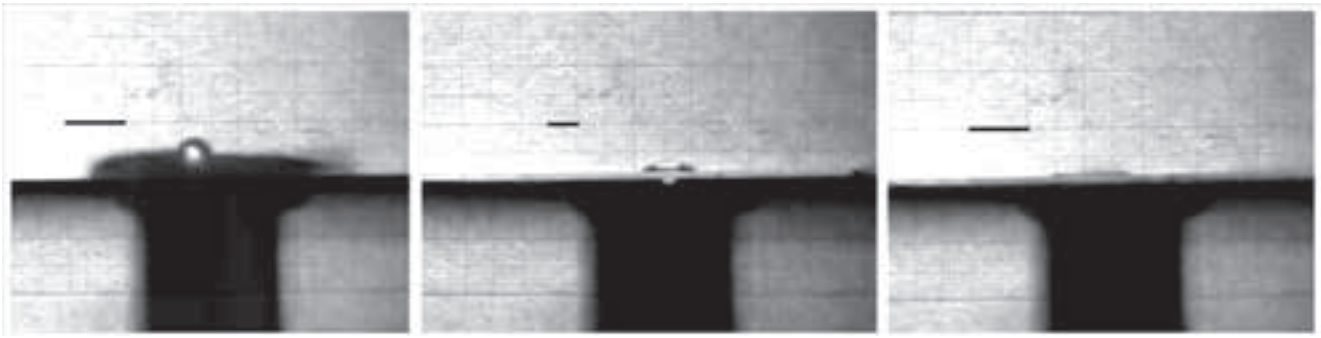


شکل ٦، توزیع اندازه ذرات نانو ویسکرزهای لینتر

نتیجه‌گیری

نانوکریسـتال‌های سـلولز بـا موفقیـت و بـه وسـیله هیدرولیـز لینتـر پنبـه خـام اسـتخراج شـدند. نانوکریسـتال‌های لینتـر دارای نسـبت طول بـه قطـر ۱۹، بلورینگی ٪۹۱ و آبدوسـتی بـالا می‌باشـد. ابعـاد آن‌هـا بـا اسـتفاده از TEM بـا دقـت بـالا قابـل محاسـبه اسـت، امـا تکنیک‌هـای پراکندگـی نـور نیـز می‌تواننـد بـرای تخمیـن زدن ابعـاد بـه کار گرفتـه شـود. اسـتخراج نانوسـلولز از لینتـر پنبـه خـام نیـازی بـه پروسـه خمیـر کـردن قبـل از هیدرولیـز نـدارد.

منابع در دفتر مجله موجود است.



شکل ٥، زاویه تماس لایه لینتر (چپ)، شیشه (وسط) و شیشه پوشش داده شده با نانوسلولز (راست) (خط تیره = ۱cm)