

原材料·配方

低温法提取的纳米大蒜皮纤维素及其表征

汪传生, 刘庄宇, 边慧光*

(青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要:在低温下用氢氧化钠/尿素混合液提取大蒜皮里的纤维素,再加入质量分数为0.05的高锰酸钾(KMnO₄)溶液析出纳米纤维素,并采用傅里叶红外光谱、扫描电子显微镜和X射线衍射谱对其进行表征,结果表明该法提取的纳米纤维素的结晶度较高,达到73.8%。结合纳米纤维素的热重分析可以推测,KMnO₄溶液处理所得的纳米纤维素具有较好的力学性能。

关键词:纳米纤维素;大蒜皮;结晶度;低温提取;氢氧化钠;尿素;高锰酸钾;析出

中图分类号:TQ352

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2021)09-0670-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2021.09.0670



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

我国有大量的农业废弃物,这些农业废弃物里面含有大量的木质素、半纤维素和纤维素,其中部分纤维素以结晶的形式嵌在无定形的半纤维素和木质素所组成的区域中。C. H. GóMEZ等^[1-3]研究了从农业垃圾中提取纳米纤维素,并分析了纳米纤维素的形态和结构。

纤维素是一种天然的线性聚合物,广泛应用于造纸、胶粘剂、纺织品、食品和药品中^[4-5]。结晶纤维素由于拥有较大的比表面积、结晶度、强度以及形成氢键的能力,因此其内部形成了分子难以通过的致密网络结构。纤维素被广泛的应用于复合材料中,起到隔离作用,主要隔离氧气和水蒸气等具有渗透性的物质^[6-7]。

提取植物残渣中纤维素的研究重点在于选择纤维素的来源、纯化处理和提取手段,工艺过程包括物理和化学处理^[8-9]。而结晶纤维素的制备方法如下:第1步,将纤维素碾碎以增大反应面积,并

用去离子水洗掉一部分可溶性杂质,一些具有过量杂质的纤维素则需要第2次萃取,即用乙醇、苯或甲苯等溶剂来分离蜡、脂肪酸、酚类物质和叶绿素等^[3];第2步主要是化学处理,包括使用氢氧化钠(NaOH)或氢氧化钾(KOH)溶液来溶解半纤维素,然后使用NaOH溶液或NaOH/双氧水/次氯酸钙/次氯酸钠混合液来漂白,以除去木质素和半纤维素残留物^[8]。

如果有效提取这些农业废弃物里的纤维素,将产生巨大的经济效益。大蒜具有十分高的药用和营养价值,2010年全世界大蒜的人均消费量约为1 kg。但据目前所知,大蒜皮还没有被用作纤维素原料。因此,当前工作主旨是提取大蒜皮中的纤维素,以确定其作为纤维素的新来源。

本试验提取大蒜皮中纤维素的方法是采用碱/尿素混合液作为纤维素溶液,碱/尿素混合液是一种新型的绿色环保溶解纤维素体系,在这种

基金项目:山东省重点研发计划项目(2019GGX102018);山东省自然科学基金资助项目(ZR2016XJ003);青创科技计划项目(2019KJB007)

作者简介:汪传生(1960—),男,安徽潜山人,青岛科技大学教授,博士,主要从事高分子材料先进制造技术和废旧橡胶塑料循环利用的研究工作。

*通信联系人(bianhuiguang@163.com)

引用本文:汪传生,刘庄宇,边慧光.低温法提取的纳米大蒜皮纤维素及其表征[J].橡胶工业,2021,68(9):670-675.

Citation: WANG Chuansheng, LIU Zhuangyu, BIAN Huiguang. Nano garlic skin cellulose extracted by low temperature method and its characterization[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(9): 670-675.

混合液中纤维素会由纤维素 I 型转变为纤维素 II 型,也就是混合液中已经松动的纤维素 I 型内部结构会进一步瓦解,最后纤维素 I 型会完全溶解在混合液中,之后纤维素发生重组,转变为纤维素 II 型。具体而言,先要把NaOH(质量分数为0.07)/尿素(质量分数为0.12)混合液预冷至 $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$,这种混合液能够迅速溶解重均相对分子质量为 1.2×10^5 的纤维素,再结晶析出纳米纤维素。

1 实验

1.1 主要原材料

大蒜皮,山东瑞龙食品有限公司提供,用高速粉碎机将其粉碎成平均长度为1 cm的条状,然后放在 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中干燥24 h。尿素、NaOH和高锰酸钾(KMnO_4),国药集团化学试剂有限公司产品。

1.2 纳米纤维素制备

根据文献[10]的化学方法提取纳米纤维素。将20 g大蒜皮放入500 mL的NaOH(质量分数为0.05)溶液中,搅拌14 h,使木质素和半纤维素溶解。然后将大蒜皮表面上的NaOH洗掉,并将大蒜皮放在 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中干燥24 h。再将大蒜皮放入 $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的500 mL的NaOH(质量分数为0.07)/尿素(质量分数为0.12)混合液中,每3 h搅拌10 min,8 h后将残留物除去。然后,使用离心机将悬浮液以 $4\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度重复离心15 min,弃去上清液,在下层浑浊液中加入 KMnO_4 (质量分数为0.05)溶液使纤维素结晶析出,通过离心获得纳米纤维素。

用盐酸(HCl ,质量分数为0.45)和醋酸(CH_3COOH ,质量分数为0.45)溶液分别取代 KMnO_4 溶液进行同样试验,将所得的纳米纤维素进行对比。

1.3 测试分析

1.3.1 傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析

采用PerkinElmer 1800型FTIR仪测试纳米纤维素的FTIR谱,以分析其化学组成。将样品与溴化钾共同研磨后压制成片状,波数扫描范围为

$400\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$,分辨率为 $4\ \text{cm}^{-1}$ 。

1.3.2 扫描电子显微镜(SEM)分析

采用Hitachi SU8010型冷场发射SEM进行纳米纤维素的微观形貌分析,样品进行喷金处理,工作电压为 $6\sim 8\ \text{kV}$ 。

1.3.3 X射线衍射(XRD)分析

采用Ultima IV型XRD仪($\text{Cu-K}\alpha$, $40\ \text{kV}/40\ \text{mA}$)测试纳米纤维素的XRD谱, 2θ 范围为 $5^{\circ}\sim 50^{\circ}$,步长为0.015,每步收集时间为60 s。

1.3.4 热重(TG)分析

采用NETZSCH TG 209F3型TG分析仪对纳米纤维素进行热分析,温度扫描范围为 $30\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$,以 $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温,保护气体为氮气,使用氧化铝坩埚呈放样品。

2 结果与讨论

经过NaOH溶液浸泡后的大蒜皮用自来水洗几次,再用去离子水洗,以尽可能洗掉大蒜皮表面上的NaOH和部分可溶性杂质。在这之前大蒜皮含有的主要物质是木质素、纤维素和半纤维素,而NaOH溶液能够大量溶解木质素和半纤维素,虽然NaOH/尿素混合液不会直接溶解这2种物质,但是可以使木质素和半纤维素在NaOH/尿素混合液中以微小杂质的形式存在,以离心除去。

对于经过NaOH溶液浸泡而初步活化的纤维素来说,纤维素内部已有部分结构被破坏,稳定性好的晶区受到影响后稳定性会降低,稳定性不好的非晶区会有部分溶解,而部分微晶结构会发生大的改变,这一切都是为了下一步把纤维素溶解出来做准备。

在低温下,NaOH/尿素混合液中的小分子可以与纤维素大分子之间通过氢键作用来形成包合物,这种包合物能够有效地将纤维素分散开,从而使纤维素溶解。进一步分析,在低温下,NaOH能够活化纤维素,并破坏纤维素的规整度,同时易于与纤维素上的羟基相结合,形成新的氢键网络;尿素分子则很容易自组装形成包合物,这种包合物

能够包含烷烃、醇类等多种物质。

2.1 FTIR分析

FTIR可以分析纤维素同素异形体的化学组成,从FTIR谱可以得到纳米纤维素中的基团种类和大致含量,从而辅助分析纳米纤维素的羟基和羟基区域以及木质素结构^[6]。

图1为KMnO₄, HCl和CH₃COOH溶液处理的纳米纤维素的FTIR谱,表1为FTIR谱表征的官能团。

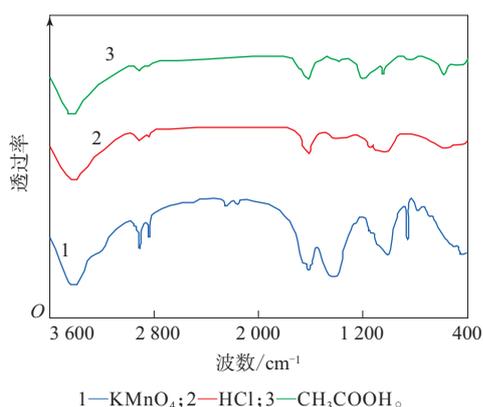


图1 KMnO₄, HCl和CH₃COOH溶液处理纳米纤维素的FTIR谱

Fig. 1 FTIR spectra of nano cellulose treated with KMnO₄, HCl and CH₃COOH solutions

表1 FTIR谱表征的官能团

Tab. 1 Functional groups characterized by FTIR spectra

官能团	波数范围/cm ⁻¹	所在物质
O—H	4 000~3 400	水
C—H	3 160~2 650	烷基化合物
C=O	1 900~1 590	羰基化合物(酮、酸、醛和酯)
C=C	1 590~1 325	芳香族化合物
C—O, C—C	1 325~900	醚、醇、酚、酯和烷烃

从图1可以看出,在波数为3 426 cm⁻¹处,有一个很强烈的峰,由表1可知,这是由于纳米纤维素中含有大量羟基而引起的,根据这个峰可以大致判断出纳米纤维素样品中还有一定量的水^[11]。在波数为2 918和2 849 cm⁻¹处的2个峰,则是由于甲基和亚甲基的C—H键的伸缩振动所引起的^[12]。在波数为1 630 cm⁻¹处的峰虽然在一定程度上受到纳米纤维素中水的影响,但更是受到木质素芳香环里碳链延伸的影响^[13],相对于其他2种溶液处

理所得的纳米纤维素,KMnO₄溶液处理所得的纳米纤维素的该峰更强,不能排除由于KMnO₄强氧化性对纳米纤维素的作用使得纳米纤维素很容易出现C=O键的特征峰。在波数为1 025 cm⁻¹处1个明显的峰,这是由于纳米纤维素中C—O—C吡喃糖环骨架的振动所引起的,而在波数为872 cm⁻¹处的峰是由于纳米纤维素中C—H键摇摆震动所引起的^[14]。相比于其他2种溶液处理的纳米纤维素的FTIR谱,KMnO₄溶液处理所得的纳米纤维素的FTIR谱十分类似,但峰值更大,这表明该纳米纤维素的结晶度更高。

2.2 SEM分析

对纳米纤维素进行SEM分析,其SEM照片如图2所示。

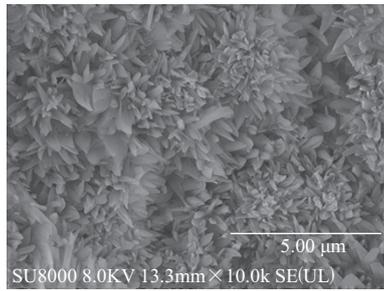
从图2(a)和(b)可以看出,KMnO₄溶液处理所得的纳米纤维素晶体大多呈海葵状发散生长,晶体的直径在100 nm左右,小的可达到70 nm左右,这些短而细的纳米纤维素晶体与硫酸(H₂SO₄)溶液处理(水解)所得的纳米纤维素晶体类似,当H₂SO₄溶液在纤维素的无定形区存在时,通过水解可以使β-1,4糖苷键分解^[15],在用KMnO₄溶液处理纤维素时是否具有同样的反应还有待研究。

从图2(c)可以看到,纳米纤维素表面结构有一定的破坏,表面呈现出规则形状。本研究所得的纳米纤维素晶体与H₂SO₄溶液处理所得的纳米纤维素晶体有所不同,H₂SO₄溶液处理所得的纳米纤维素晶体呈长条树枝状^[16],而本研究低温法所得的纳米纤维素晶体都是从溶液中长出来的,大多数呈块状,即纤维素的结晶度和形貌与试验条件和所用试剂有关。在使用CH₃COOH溶液处理纤维素时,纳米纤维素的表面更倾向于形成多层结构,如图2(d)所示。

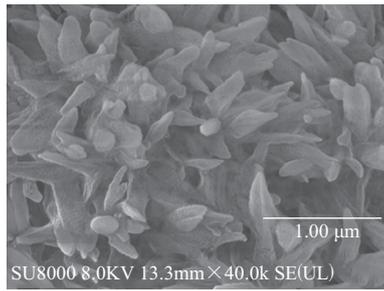
2.3 XRD分析

图3为KMnO₄和HCl溶液处理所得的纳米纤维素的XRD谱。

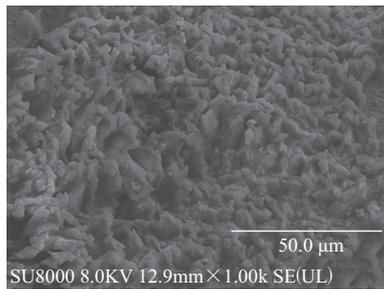
这2种溶液处理都能得到典型的纳米纤维素II型,在XRD谱中,纳米纤维素II型在12°,19°和



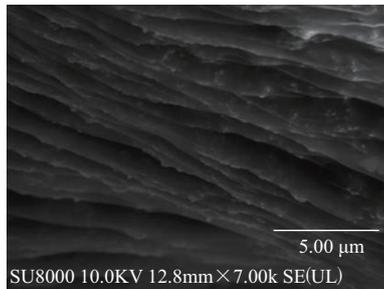
(a) KMnO_4 溶液处理纳米纤维素的结晶区域
(放大10 000倍)



(b) KMnO_4 溶液处理纳米纤维素的结晶区域
(放大40 000倍)



(c) KMnO_4 溶液处理纳米纤维素的表面
(放大1 000倍)



(d) CH_3COOH 溶液处理纳米纤维素的表面
(放大7 000倍)

图2 纳米纤维素的SEM照片

Fig. 2 SEM photos of nano cellulose

21°左右出尖锐的衍射峰^[17-18],在30°和34°左右出一些小的尖锐衍射峰,这可能是由于 KMnO_4 的强氧

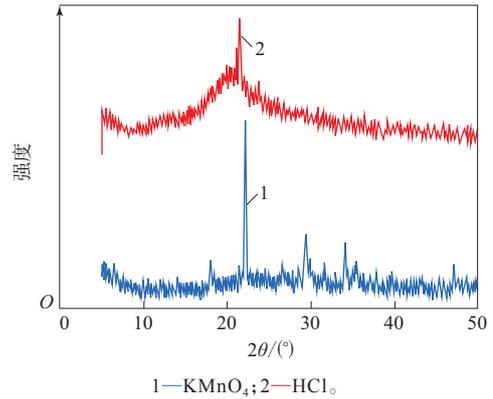


图3 KMnO_4 和 HCl 溶液处理纳米纤维素的XRD谱

Fig. 3 XRD spectra of nano cellulose treated with KMnO_4 and HCl solutions

化性所引起。而在21°左右的主衍射峰, HCl 溶液处理所得的纳米纤维素没有 KMnO_4 溶液处理所得的纳米纤维素强,原因是由酸处理所得的纳米纤维素的结晶度较小,而 KMnO_4 处理所得的纳米纤维素的结晶度较大。

根据XRD谱的衍射峰高度计算材料的结晶度,这种方法有一定的局限性,即低估了非晶区的含量,导致所得的结晶度较高^[19]。但是,这种计算方法非常普遍,本研究中也使用该方法进行计算: $A = [(I_{002} - I_{am}) / I_{002}] \times 100\%$ 。式中 A 为结晶度, I_{002} 是最大衍射峰(21°左右)的强度, I_{am} 是19°左右衍射峰的强度。

KMnO_4 与 HCl 溶液处理所得的纳米纤维素的结晶度分别为73.8%和66.5%(CH_3COOH 溶液处理所得的纳米纤维素的结晶度很低)。对比得出,低温 NaOH /尿素混合液溶解大蒜皮后加 KMnO_4 溶液处理所得的纳米纤维素的结晶度较高,酸降解大蒜皮所得的纳米纤维素的结晶度为63%,而 NaOH 溶液漂白竹子所得的纤维素的结晶度为60.9%^[12]。这是因为采用 HCl 和 CH_3COOH 溶液处理纳米纤维素时,直接破坏了溶解体系中酸的平衡,而 KMnO_4 溶液处理时只破坏了溶解体系中的尿素,从本质上来说酸平衡对于溶解体系的稳定性更为重要。

2.4 TG分析

图4为 KMnO_4 , HCl 和 CH_3COOH 溶液处理所得的纳米纤维素的TG曲线,图5为 KMnO_4 溶液处

理所得的纳米纤维素的微熵热重(DTG)曲线。

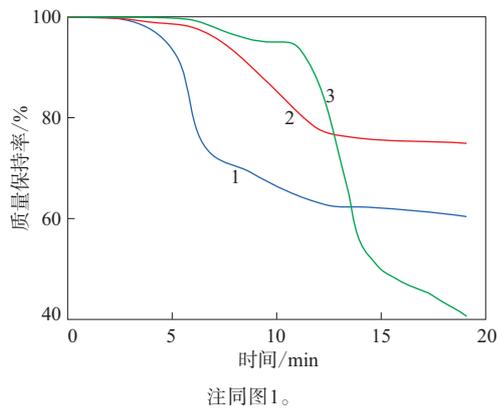


图4 KMnO_4 , HCl 和 CH_3COOH 溶液处理纳米纤维素的TG曲线

Fig. 4 TG curves of nano cellulose treated with KMnO_4 , HCl and CH_3COOH solutions

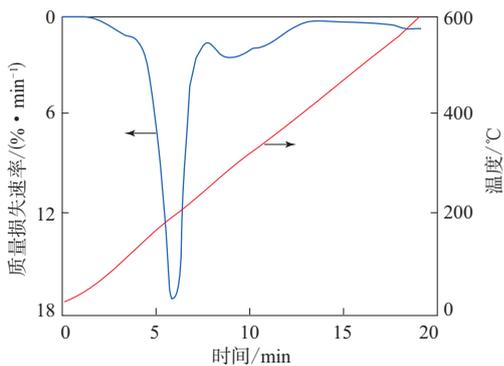


图5 KMnO_4 溶液处理纳米纤维素的DTG曲线

Fig. 5 DTG curves of nano cellulose treated with KMnO_4 solutions

在纳米纤维素的TG分析时,以 $30\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温,过程反应为放热反应,例如脱水和交联反应,这在低温条件下更有利^[20]。

从图5可以看出, KMnO_4 溶液处理所得的纳米纤维素的 DTG 最大质量损失点在 5.75 min ,即 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。 HCl 和 CH_3COOH 溶液处理所得的纳米纤维素的 DTG 最大质量损失点都在 10 min 左右,即 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,而它们还有1个轻小质量损失点在 7 min 左右,即 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。这说明 KMnO_4 溶液与 HCl 和 CH_3COOH 溶液处理所得的纳米纤维素的内部结构不一样,在结晶度上, KMnO_4 处理所得的纳米纤维素确实比酸处理所得的纳米纤维素高,但这种

纤维素结晶中的结晶水容易从分子中脱落,侧面反应出受 KMnO_4 的影响,纳米纤维素的吸水能力增强,但其晶体的高温稳定性较差。

3 结论

在低温下用 NaOH /尿素混合液提取出大蒜皮里的纤维素后,加入质量分数为 0.05 的 KMnO_4 溶液使纤维素结晶析出,所得纳米纤维素的结晶度较高,达到 73.8% 。结合纳米纤维素的TG分析可以推测, KMnO_4 溶液处理所得的纳米纤维素具有较好的力学性能。但 KMnO_4 溶液处理所得的纳米纤维素的XRD谱有一定量的杂峰, KMnO_4 的强氧化性是否对纤维素的 XRD 性能(比如化学性能)有影响则需要进一步的探究。

参考文献:

- [1] GÓMEZ C H, SERPA A, VELÁSQUEZ-COCK J, et al. Vegetable nanocellulose in food science: A review[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 57: 178–186.
- [2] KALLEL F, BETTAIE F, KHIARI R, et al. Isolation and structural characterization of cellulose nanocrystals extracted from garlic straw residues[J]. Industrial Crops and Products, 2016, 87: 287–296.
- [3] MALUCELLI L C, LACERDA L G, DZIEDZIC M, et al. Preparation, properties and future perspectives of nanocrystals from agro-industrial residues: A review of recent research[J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2017, 16 (1): 131–145.
- [4] GONZALO A, BIMBELA F, SANCHEZ J L, et al. Evaluation of different agricultural residues as raw materials for pulp and paper production using a semichemical process[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 156: 184–193.
- [5] MOON R J, MARTINI A, NAIRN J, et al. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40 (7): 3941–3994.
- [6] ACHABY M E, MIRI N E, ABOULKAS A, et al. Processing and properties of eco-friendly bio-nanocomposite films filled with cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 96: 340–352.
- [7] MORIANA R, VILAPLANA F, MONICA E K. Cellulose nanocrystals from forest residues as reinforcing agents for composites: A study from macro-to-nano-dimensions[J].

- Carbohydrate Polymers, 2016, 139: 139–149.
- [8] HERNANDEZ C C, FERREIRA F F, ROSA D S. X-ray powder diffraction and other analyses of cellulose nanocrystals obtained from corn straw by chemical treatments[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 193, 39–44.
- [9] LIU C, LI B, DU H H, et al. Properties of nanocellulose isolated from corncob residue using sulfuric acid, formic acid, oxidative and mechanical methods[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 151: 716–724.
- [10] PELISSARI F, SOBRAL P A, MENEGALLI F. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels[J]. Cellulose, 2014, 21 (1): 417–432.
- [11] ILYAS R A, SAPUAN S M, ISHAK M R, et al. Effect of delignification on the physical, thermal, chemical, and structural properties of sugar palm fibre[J]. Bioresources, 2017, 12 (4): 8734–8754.
- [12] SAURABH C K, MUSTAPHA A, MASTI M M, et al. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from *Gigantochloa scortechinii* as a reinforcement material[J]. Journal of Nanomaterials, 2016, 172: 1–8.
- [13] ILYAS R A, SAPUAN S M, ISHAK M R. Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from sugar palm fibers (*Arenga pinnata*) [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 181: 1038–1051.
- [14] ROSA M F, MEDEIROS E S, MALMONGE J A, et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 81: 83–92.
- [15] WANG Q, YU D G, ZHANG L L, et al. Electrospun hypromellose-based hydrophilic composites for rapid dissolution of poorly water-soluble drug[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 174: 617–625.
- [16] LEITE A L M P, ZANON C D, MENEGALLI F C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from cassava root bagasse and peelings[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 157, 962–970.
- [17] RAYMOND S, KVICK A, CHANZY H. The structure of cellulose II: A revisit[J]. Macromolecules, 1995, 28 (24): 8422–8425.
- [18] XING L D, GU J, ZHANG W W, et al. Cellulose I and II nanocrystals produced by sulfuric acid hydrolysis of Tetra pak cellulose I[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 192: 184–192.
- [19] PARK S, BAKER J O, HIMMEL M E, et al. Cellulose crystallinity index: Measurement techniques and their impact on interpreting cellulose performance[J]. Biotechnol Biofuels, 2010, 3: 10.
- [20] DEMIRBAS A, ARIN G. An overview of biomass pyrolysis[J]. Energy Sources, 2002, 24 (5): 471–482.

收稿日期: 2021-03-05

Nano Garlic Skin Cellulose Extracted by Low Temperature Method and Its Characterization

WANG Chuansheng, LIU Zhuangyu, BIAN Huiguang
(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: The cellulose in garlic skin was extracted by sodium hydroxide (NaOH) /urea mixture at low temperature, and then nano cellulose was precipitated by adding potassium permanganate (KMnO₄) solution with a mass fraction of 0.05. The nano cellulose was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction spectroscopy. The results showed that the crystallinity of nano cellulose extracted by this method was relatively high, reaching 73.8%. Combined with the thermogravimetric analysis of nano cellulose, it could be inferred that the nano cellulose treated with KMnO₄ solution had excellent mechanical properties.

Key words: nano cellulose; garlic skin; crystallinity; low temperature extraction; NaOH; urea; KMnO₄; precipitation