

葵花籽壳纳米纤维素制备工艺优化及其表征

陈珊珊¹, 陶宏江², 王亚静¹, 马中苏¹, 张丽萍^{3*}

(1. 吉林大学生物与农业工程学院, 长春 130022; 2. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130033;
3. 黑龙江八一农垦大学食品学院, 大庆 163319)

摘要: 为了充分利用葵花籽的工业生产副产物, 该文以葵花籽壳为原料, 采用硫酸水解法制备葵花籽壳纳米纤维素。通过单因素试验研究了酸解温度、酸解时间、硫酸质量分数和液料比 4 个因素对纳米纤维素得率的影响, 应用响应面法对工艺参数进行优化, 并对制备得到的纳米纤维素进行了透射电镜 (transmission electron microscopy, TEM)、红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) 和 X-射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 等分析。结果表明: 当酸解温度为 42℃、酸解时间为 83.71 min、硫酸质量分数为 59.97%、液料比为 12.33:1 时, 预测得出纳米纤维素得率为 31.67%, 验证试验纳米纤维素得率为 31.31%。制备的葵花籽壳纳米纤维素呈棒状, 直径为 10~30 nm, 长度为 150~300 nm, 仍然具有纤维素的基本化学结构, 结晶度较高, 属于典型的纤维素 I 型结晶结构。该文研究结果可以为葵花籽的综合利用提供参考。

关键词: 优化; 纳米晶体材料; 纤维素; 葵花籽壳; 纳米纤维素; 响应面法; 制备; 表征

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.15.041

中图分类号: S565.5; S38

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2015)-15-0302-07

陈珊珊, 陶宏江, 王亚静, 马中苏, 张丽萍. 葵花籽壳纳米纤维素制备工艺优化及其表征[J]. 农业工程学报, 2015, 31(15): 302-308. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.15.041 http://www.tcsae.org

Chen Shanshan, Tao Hongjiang, Wang Yajing, Ma Zhongsu, Zhang Liping. Process optimization of nanocrystalline cellulose from sunflower seed hull and its characterization[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2015, 31(15): 302-308. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.15.041 http://www.tcsae.org

0 引言

纳米纤维素 (nanocrystalline cellulose, NCC) 是指有一维空间尺寸为纳米级别 (1~100 nm) 的微晶纤维素, 它有多种不同的描述, 如纳米微晶纤维素、纤维素晶须等^[1]。其原料来源丰富, 包括有木材^[2-4]、农业副产物^[5-6]、细菌纤维素^[7-9]、被囊类动物^[10-11]等。与非纳米纤维素相比较, NCC 具有高结晶度、高强度、高杨氏模量、环境友好、成本低^[12]以及非常大的比表面积和表面活性^[13]等优异性能, 基于这些优异性能使其在各领域得到了广泛的应用, 同时也越来越多的得到了国内外研究者的关注^[14-16]。

向日葵是中国五大油料作物之一。葵花籽壳作为工业生产的副产物, 每年大约有 70 万 t 的产量^[17]。葵花籽壳含有丰富的营养物质, 目前对其综合利用主要是利用它来做燃料^[18]、做吸附剂^[19-20]、提取天然色素^[21]、提取药用价值较高的活性成分^[22]等方面。葵花籽壳中纤维素

的质量分数约有 50%^[23], 以葵花籽壳纤维素为纳米纤维素来源, 不但原材料廉价, 而且也有利于农产品的深加工以及废弃物的处理, 为葵花籽的综合利用开辟新的途径。

本文采用硫酸水解法制备纳米纤维素, 利用单因素试验研究了酸解温度、酸解时间、硫酸浓度和液料比对纳米纤维素得率的影响, 应用响应面试验法建立各因素间的数学模型, 得到纳米纤维素最佳制备工艺条件。同时对制备得到的纳米纤维素的形貌、光谱特性及晶体结构进行了分析和研究。旨在提高葵花籽壳纳米纤维素的得率, 并为葵花籽废弃物的再利用提供新的参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

葵花籽壳: 市售; 氢氧化钠 (分析纯, 北京化工厂); 次氯酸钠 (分析纯, 天津华东试剂厂); 盐酸 (分析纯, 北京鼎国生物科技有限公司); 无水乙醇 (分析纯, 北京化工厂); 硫酸 (分析纯, 北京化工厂); 去离子水 (电导率 18.2 MΩ·cm⁻¹, 自制)。

FW-177 中草药粉碎机 (天津市泰斯特仪器有限公司); JA3003A 型电子精密天平 (上海精天电子仪器有限公司); TGL-16C 台式离心机 (上海安亭科学仪器有限公司); 101A-1ET 电热鼓风干燥箱 (上海试验仪器有限公司); Avatar360 傅立叶红外光谱仪 (美国尼高力仪器公司); D/max2500pc 型 X 射线衍射仪 (日本理学公司); JEM-1011 型透射电镜 (日本电子株式会社)

收稿日期: 2015-04-10 修订日期: 2015-07-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30471586); 国家星火计划项目 (2012GA670002); 国家科技支撑计划课题 (2015BAD16B05)

作者简介: 陈珊珊, 女, 辽宁省辽阳市人, 博士生, 主要从事食品保藏与物流方向研究。长春 吉林大学生物与农业工程学院, 130022。

Email: css@jlu.edu.cn.

*通信作者: 张丽萍, 女, 辽宁省桓仁县人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事农畜产品分离与重组方向研究。大庆 黑龙江八一农垦大学食品学院, 163319。Email: zlp77@126.com

社)；FD-1C-80 型冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 葵花籽壳纤维素提取^[24]

将葵花籽壳水洗，脱脂，烘干，粉碎后过 80 目筛，存放于干燥处备用。处理好的葵花籽壳按质量体积比 1:10 分散于蒸馏水中，煮沸 10 min，过滤。将所得滤渣按料液质量体积比 1:10 加入质量分数为 3%NaOH 溶液，调节 pH 值为 12，置于 80℃的水浴浸提 4 h，过滤，水洗滤渣至中性。按料液质量体积比 1:10 加入质量分数为 10%HCl 溶液，调节 pH 值为 1~2，置于 60℃水浴浸提 2 h。取出过滤，水洗滤渣至中性，滤渣按料液比 1:10 加入次氯酸钠，再用质量分数为 10%HCl 调节料液 pH 值为 4~5，于 80℃水浴中不断搅拌 2 h 使其脱色，之后水洗滤渣至中性。用体积分数 75%的乙醇脱水，在 50℃下干燥，粉碎得葵花籽壳纤维素。

1.2.2 葵花籽壳纳米纤维素(NCC)制备

定量称取上述葵花籽壳纤维素，分散于一定浓度(按质量分数计)的硫酸水溶液中，恒温加热同时不断搅拌一定时间，之后加入大量去离子水终止反应，以 10 000 r/min 的速度离心分离提纯样品，得到乳白色纳米纤维素悬浮液，将此悬浮液装入透析袋中，用去离子水透析数天直至 pH 值呈中性，之后超声振荡 20 min，真空冷冻干燥后即得葵花籽壳纳米纤维素粉末。

1.2.3 纳米纤维素得率的测定

测量纳米纤维素悬浮液的总体积，量取 50 mL 于已恒质量的称量瓶中，在 105℃烘箱中烘干至恒质量，取出放入干燥器内冷却 30 min，然后称质量，按下面公式计算得率 Y (%)。

$$Y = \frac{(m_1 - m_2) \cdot v_1}{m \cdot v_2} \times 100$$

式中： m_1 为干燥后样品与称量瓶总质量，g； m_2 为称量瓶的质量，g； m 为纤维素原料的质量，g； v_1 为纳米纤维素悬浮液的总体积，mL； v_2 为量取的纳米纤维素悬浮液体积，mL。

1.2.4 纳米纤维素制备单因素试验

取一定量的葵花籽壳纤维素，按 1.2.2 节工艺条件制备纳米纤维素，选择某一因素进行试验时，其他因素均选取水平 3 的相应参数，见表 1。以纳米纤维素得率(Y)为指标进行单因素试验分析。

表 1 单因素试验因素水平表

Table 1 Factors and its levels of single factor experiment

水平 Levels	酸解温度 Acid hydrolysis temperature/℃	硫酸质量分数 Sulfuric acid concentration/%	酸解时间 Acid hydrolysis time/min	液料比 Ratio of liquid to material/ (mL·g ⁻¹)
1	30	56	30	8:1
2	35	58	60	10:1
3	40	60	90	12:1
4	45	62	120	14:1
5	50	64	150	16:1

1.2.5 纳米纤维素制备工艺优化试验

根据单因素试验结果，选取硫酸质量分数、酸解时间、酸解温度以及液料比为自变量，以 NCC 得率 Y 为响应值，利用 Design-Expert 软件设计 4 因素 3 水平响应面试验，试验结果拟合为二次回归模型，因素水平设计见表 2。

表 2 响应面分析因素水平表

Table 2 Factor and its levels of response surface analysis

水平 Levels	酸解温度 Acid hydrolysis temperature/℃	硫酸质量分数 Sulfuric acid to concentration/%	酸解时间 Acid hydrolysis time/min	液料比 Ratio of liquid material/ (mL·g ⁻¹)
-1	30	56	30	8:1
0	40	60	90	12:1
1	50	64	150	16:1

1.2.6 纳米纤维素透射电镜(TEM)

用移液枪吸取少量纳米纤维素悬浮液(1%)滴在铜网上，室温下干燥，用透射电镜观察其微观形态和粒径分布情况，加速电压 100 kV。

1.2.7 纳米纤维素粒径分析

从透射电镜照片中选取 100 个单独纳米纤维素，利用 Nano Measurer 软件对选出的纳米纤维素进行标记，用图片标尺测量纳米纤维素的直径和长度尺寸，通过 Origin 软件来完成数据统计分析及制图。

1.2.8 纳米纤维素红外光谱测定(FT-IR)

用 Avatar360 傅立叶红外光谱仪(KBr 压片法)记录样品的红外光谱图，扫描范围 4 000~400 cm⁻¹。

1.2.9 纳米纤维素 X-射线衍射测定(XRD)

用 D/max2500pc 型 X 射线衍射仪进行测定，Cu 靶，K α 射线，管压 40 kV，电流 250 mA，扫描范围 5°~40°，步进扫描，步长 0.02°，扫描速度 2°/min，积分时间 0.2 s，用峰法将无定型区散射与各晶面的衍射峰分开，根据各峰的峰面积计算结晶度 X_c。

1.3 统计分析

试验采用 SPSS17.0、Nano Measurer、Origin 等软件进行数据处理与统计工具，以 $P \leq 0.05$ 的 Duncan 新复极差法进行显著性分析。

2 结果与分析

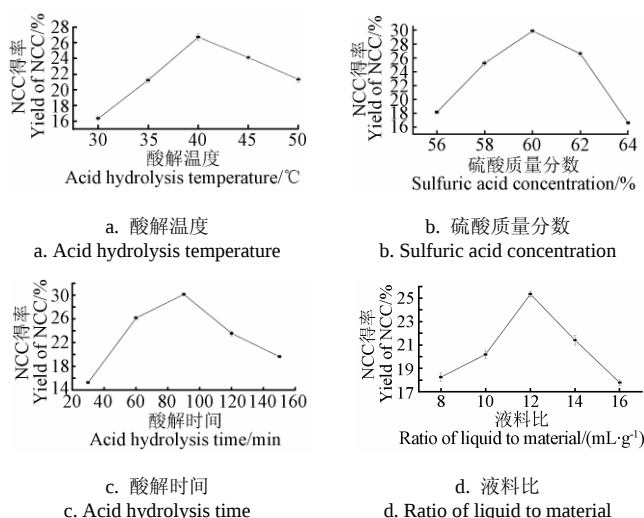
2.1 单因素试验结果与分析

2.1.1 酸解温度对 NCC 得率的影响

酸解温度对 NCC 得率的影响见图 1a。随着酸解温度的升高，NCC 的得率先增大后减小，当酸解温度为 40℃时，NCC 得率达到最大值 26.72%。这是因为温度较低时，酸水解反应不充分，使 NCC 得率较低，随着温度的逐渐升高，当温度达到 40℃时，酸水解反应较充分，可以促进纤维素分子的糖苷键发生断裂，使其聚合度下降，释放更多的纤维素单晶，但是温度过高时，使纤维素分子过度的发生水解反应生成葡萄糖，甚至会有纤维素分子被碳化的情况出现，因此，导致了 NCC 得率下降。综上，酸解温度为 40℃比较适合。

2.1.2 硫酸质量分数对 NCC 得率的影响

不同硫酸质量分数对 NCC 得率的影响见图 1b。NCC 的得率随着硫酸质量分数的增大而呈现出先增大后减小的趋势, 当硫酸质量分数为 60% 时, NCC 得率达到最大值 29.89%。这是因为纤维素在硫酸溶液中发生酸水解反应的同时伴有溶胀反应, 当硫酸质量分数较低时, 由于纤维素溶胀率较低, 使水解反应不够充分, 造成水解后的部分粒子尺寸较大, 因此 NCC 得率较少。当硫酸质量分数增大到 60% 时, 此时, 纤维素的溶胀率较好, 水解反应充分, 因此 NCC 得率达到最大值。当硫酸质量分数继续增大时, 由于纤维素在硫酸溶液中过度水解生成了葡萄糖, 因此 NCC 得率降低, 当硫酸质量分数达到 64% 时, 纤维素碳化严重。综上, 选取硫酸质量分数为 60% 较为合适。



注: 各单因素试验中, 其他因素固定在水平为: 硫酸质量分数 60%, 酸解温度 40℃, 酸解时间 90min, 液料比 12:1。

Note: In each single factor test, other factors fixed at the level as follows: sulfuric acid concentration 60%, acid hydrolysis temperature 40℃, acid hydrolysis time 90 min, ratio of liquid to material 12:1.

图 1 单因素条件对纳米纤维素 NCC 得率的影响

Fig.1 Effect of factors conditions on yield of nanocrystalline cellulose NCC

2.1.3 酸解时间对 NCC 得率的影响

酸解时间对 NCC 得率的影响见图 1c。NCC 的得率随着酸解时间的延长呈现出先增大后减小的趋势, 当酸解时间为 90 min 时, NCC 得率达到最大值 30.09%。这是因为酸解时间较短, 纤维素与硫酸接触不充分, 水解反应不完全, 而酸解时间较长时, 又使部分得到 NCC 进一步发生水解反应而生成葡萄糖。综上, 选择酸解时间 90 min 比较适合。

2.1.4 液料比对 NCC 得率的影响

液料比对 NCC 得率的影响见图 1d。随着液料比的增加, NCC 得率也随之增大, 当液料比为 12:1 时, NCC 得率达到最大值 25.33%, 当液料比继续增加时, NCC 得率则随之下降。这是因为液料比较小时, 由于溶液中纤维素较多, 而硫酸溶液相对较少, 使纤维素与硫酸发生水解反应的作用点较少, 从而使水解反应不够充分, NCC 得率较低。当液料比较大时, 由于硫酸溶液相对较多,

加快水解反应速度, 使纤维素过度水解成葡萄糖, 因此, NCC 得率较低。综上, 选择液料比为 12:1 较为适合。

2.2 响应面优化试验结果与分析

2.2.1 试验结果

根据以上单因素试验结果, 利用 Design-Expert 软件, 采用 Box-Behnken 响应面法设计 4 因素 3 水平试验, 试验设计及结果见表 3。

表 3 响应面法试验设计及试验结果

Table 3 Design and results of response surface methodology experiment

试验号 No.	因素 Factors				NCC 得率 Yield of NCC/%	
	酸解温度 Acid hydrolysis temperature $X_1/^\circ\text{C}$	硫酸质量分数 Sulfuric acid concentration $X_2/\%$	酸解时间 Acid hydrolysis time X_3/min	液料比 Ratio of liquid to material $X_4/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	实际值 Actual value	预测值 Predictive value
1	40	60	90	12	31.48	31.35
2	50	60	30	12	24.45	24.01
3	30	60	30	12	20.76	20.48
4	40	64	90	16	20.88	20.75
5	40	64	30	12	22.24	22.77
6	40	56	30	12	18.61	18.68
7	50	56	90	12	23.55	23.62
8	40	64	150	12	16.10	16.02
9	40	56	150	12	21.01	20.47
10	50	60	150	12	21.75	22.09
11	40	60	30	8	19.83	20.12
12	30	60	90	8	16.65	16.37
13	50	64	90	12	21.57	21.51
14	40	60	90	12	31.62	31.35
15	50	60	90	16	22.57	22.84
16	40	60	30	16	23.43	23.27
17	50	60	90	8	24.39	24.22
18	30	60	90	16	22.37	22.53
19	40	60	90	12	31.22	31.35
20	40	60	150	16	20.37	20.03
21	30	56	90	12	17.59	17.61
22	40	60	150	8	18.28	18.40
23	40	56	90	8	18.36	18.55
24	40	60	90	12	31.31	31.35
25	30	64	90	12	19.46	19.35
26	40	56	90	16	21.38	21.58
27	40	60	90	12	31.13	31.35
28	40	64	90	8	19.14	19.00
29	30	60	150	12	16.94	17.44

2.2.2 模型的建立及检验

利用 Design-Expert 软件将表 3 中的试验数据进行多元回归拟合, 得到回归模型。对该模型进行方差分析及显著性检验, 结果见表 4。由表 4 可知, 回归模型的 $P < 0.0001$, 表明模型差异极显著; 失拟项 $P = 0.0777 > 0.05$, 表明失拟不显著。本试验模型的相关系数 $R^2 = 0.9969$, 校正相关系数 $R^2_{\text{Adj}} = 0.9937$, 说明该模型与实际试验拟合程度良好, 试验误差小, 该模型能够很好地对响应值 NCC 得率进行分析和预测。

表 4 Box-Behnken 设计分析
Table 4 Analysis of variance for Box-Behnken design

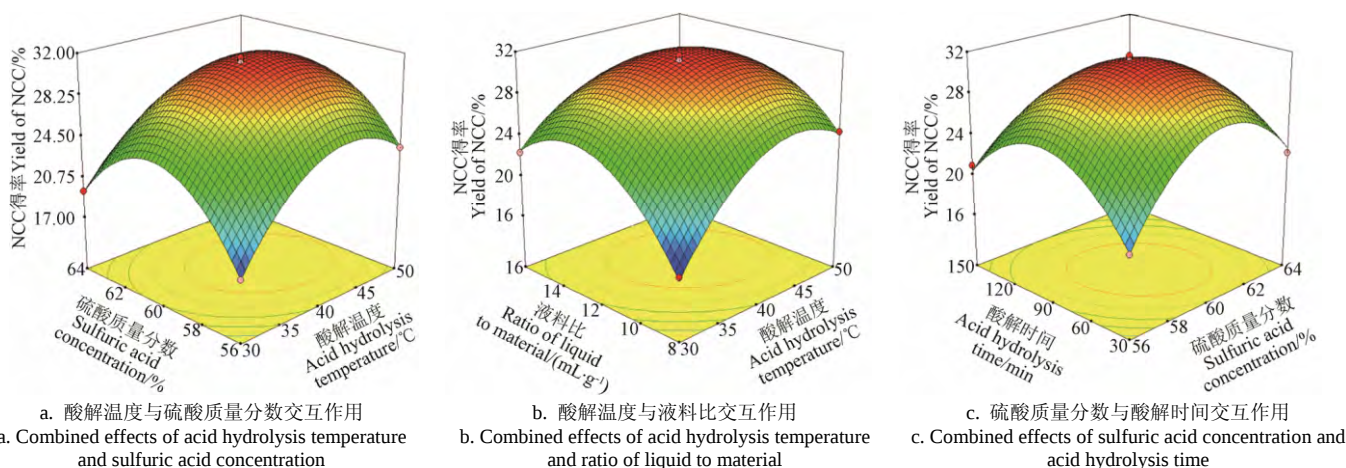
变异来源 Sources	平方和 Sum of squares	自由度 df	均方 Mean square	F 值 F value	P 值 P value
模型 Model	621.89	14	44.42	318.52	<0.0001
X_1	50.06	1	50.06	358.97	<0.0001
X_2	0.10	1	0.10	0.74	0.4053
X_3	18.43	1	18.43	132.13	<0.0001
X_4	17.16	1	17.16	123.05	<0.0001
X_1X_2	3.71	1	3.71	26.57	0.0001
X_1X_3	0.31	1	0.31	2.25	0.1559
X_1X_4	14.21	1	14.21	101.91	<0.0001
X_2X_3	18.23	1	18.23	130.74	<0.0001
X_2X_4	0.41	1	0.41	2.94	0.1086
X_3X_4	0.57	1	0.57	4.09	0.0627
X_1^2	140.64	1	140.64	1008.47	<0.0001
X_2^2	247.45	1	247.45	1774.32	<0.0001
X_3^2	210.11	1	210.11	1506.60	<0.0001
X_4^2	175.83	1	175.83	1260.77	<0.0001
剩余 Residual	1.95	14	0.14		
失拟 Lack of fit	1.80	10	0.18	4.58	0.0777
误差 Pure error	0.16	4	0.039		
总回归 Cor total	623.84	28			

由表 4 回归方程系数显著性检验可知, 该模型中 X_1 、 X_3 、 X_4 、 X_1^2 、 X_2^2 、 X_3^2 、 X_4^2 、 X_1X_4 、 X_2X_3 项对 NCC 得率的影响极为显著, X_1X_2 项对 NCC 得率的影响显著。从 F 值可以看出各因素对 NCC 得率的影响顺序为: $X_1 > X_3 > X_4 > X_2$, 即酸解温度 > 酸解时间 > 液料比 > 硫酸浓度。根据方差分析和回归方程系数显著性检验结果, 将差异不显著因子剔除后的回归方程为:

$$Y = 31.35 + 2.04X_1 - 1.24X_3 + 1.20X_4 - 0.96X_1X_2 - 1.89X_1X_4 - 2.13X_2X_3 - 4.66X_1^2 - 6.18X_2^2 - 5.69X_3^2 - 5.21X_4^2$$

2.2.3 响应面交互作用分析

为了更直观地反应各因素间交互作用对 NCC 得率的影响, 作出响应值 NCC 得率与酸解温度、酸解时间、硫酸质量分数和液料比构成的三维空间响应面图, 见图 2。由图可知, 在本试验所选择的范围内存在极值, 既响应面最高点, 也是等值线最小椭圆的中心点。



注: 交互作用分析, 其他因素固定在 0 水平。
Note: Interaction analysis, other factors fixed 0 level.

图 2 各两因素交互作用对 NCC 得率影响的曲面图

Fig.2 Response surface showing effects of four variables on yield of NCC

图 2a 是酸解温度与硫酸质量分数间的交互作用响应面 3D 图, 由图 2a 和表 4 可知, 酸解温度与硫酸质量分数二者之间的交互作用较强 ($P < 0.0001$)。由响应面最高点和等值线可知, 当硫酸质量分数固定在 60% 时, NCC 得率呈现先升高后降低的趋势; 当温度固定在 40℃ 时, NCC 得率同样呈现先升高而后降低趋势。这是因为硫酸质量分数的增大和酸解温度的升高会加速纤维素分子中的糖苷键断裂, 使其聚合度降低, 粒径减小, NCC 得率增加, 但是过高的浓度和温度会使部分得到的纳米纤维素分子进一步水解成葡萄糖, 甚至会出现过高硫酸质量分数碳化纤维素分子的情况, 因此导致 NCC 得率下降。

图 2b 是酸解温度与液料比间的交互作用响应面 3D 图, 由图 2b 和表 4 可知, 酸解温度与液料比二者之间的交互作用较强 ($P < 0.0001$)。当液料比固定在 12:1 时, NCC 得率呈现出先升高后降低的趋势; 当酸解温度固定在 40℃ 时 NCC 得率同样呈现出先升高后降低的趋势。这是因为液料比的增加和酸解温度的升高, 促进了纤维素发生水解反应, 但是过大的液料比和过高的温度会使纤

维素过分水解而生成葡萄糖, 因此使 NCC 得率下降。

图 2c 是硫酸质量分数与酸解时间的交互作用响应面 3D 图, 由图 2c 和表 4 可知, 硫酸质量分数与酸解时间二者之间的交互作用较强 ($P < 0.0001$)。当酸解时间固定在 90 min 时, NCC 得率呈现出增大后减小的趋势; 当硫酸质量分数固定在 60% 时, NCC 得率也呈现出先增大后减小的趋势。这是因为适当的酸解时间和硫酸质量分数会促进纤维素水解, 从而得到纳米纤维素, 但是纤维素长时间在较高浓度的硫酸水溶液中会发生均相水解反应, 其反应的主要产物为葡萄糖, 因此导致 NCC 得率下降。

2.2.4 回归方程综合寻优与试验验证

本试验以 NCC 得率为寻优目标, 利用软件 Design expert 进行综合寻优, 得到优化结果为酸解温度 42℃、酸解时间 83.71 min、硫酸质量分数 59.97%、液料比 12.33:1, 预测得出 NCC 得率为 31.67%。将上述各因素水平调整为较易操作的水平进行验证试验, 结果得到 NCC 得率为 30.98%、31.12%、31.83%, 平均值 31.31%, 可见验证试验值与模型预测值比较接近, 重现性良好。结果

表明, 该模型的预测结果良好。

2.3 NCC 透射电镜分析

图 3 是葵花籽壳纳米纤维素透射电镜照片, 由图可知, 硫酸水解制备的 NCC 呈棒状结构, 颗粒较小且较均匀, 直径约为 10~30 nm, 长度约为 150~300 nm, 这是因为适当条件下硫酸能够有效地水解葵花籽壳纤维素, 使其由原来的微米甚至更大尺寸减小到纳米尺寸。从图 3 中可以看到 NCC 有团聚现象, 这是因为纤维素分子含有大量的羟基基团, 由于 NCC 粒径尺寸非常小, 比表面积较大, 使得 NCC 粒子之间接触面积增大, 因此在 NCC 分子中很容易形成氢键, 所以导致 NCC 出现了团聚的情况。

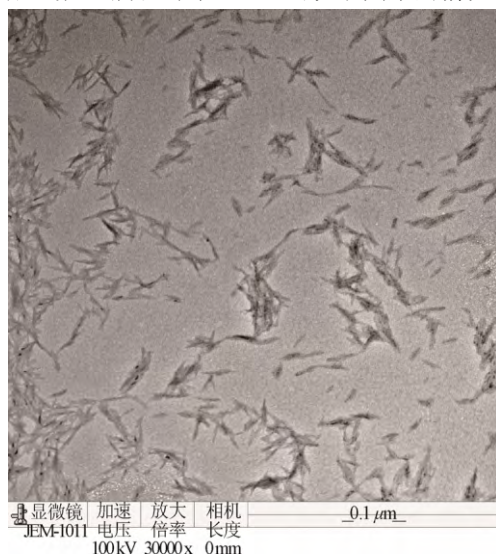


图 3 NCC 透射电镜图

Fig.3 TEM photographs of NCC

2.4 NCC 粒径分析

图 4 是葵花籽壳纳米纤维素的直径和长度分布图。由图可知, NCC 直径分布范围在 10~30 nm 之间, 其中 46.28% 频率分布在 20~25 nm 范围内。NCC 长度范围在 150~300 nm 之间, 其中 45.86% 频率分布在 250~300 nm 范围内。由结果可知, 硫酸水解法制备得到的葵花籽壳纳米纤维素有一维达到了纳米级别。

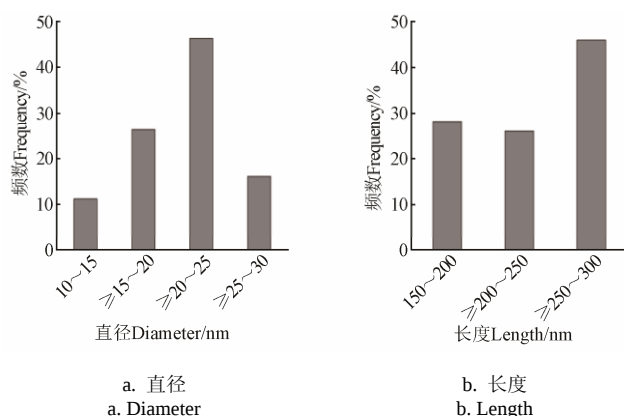


图 4 NCC 直径和长度分布图

Fig.4 Distribution of diameter and length of NCC

2.5 NCC 红外光谱分析

图 5 是葵花籽壳纤维素和 NCC 红外光谱图。由图

可知, 3 410 cm^{-1} 附近有强的吸收峰出现, 它是由纤维素分子中羟基的 O-H 伸缩振动所产生; 2 900 cm^{-1} 附近的吸收峰对应的是亚甲基的 C-H 对称伸缩振动吸收; 1 644 cm^{-1} 处的吸收峰对应的是 C=C 双键的伸缩振动吸收; 1 164 cm^{-1} 附近的吸收峰对应于纤维素分子 C-C 骨架的伸缩振动吸收; 1 060 cm^{-1} 附近的吸收峰对应的是纤维素分子中醇羟基的 C-O 伸缩振动吸收; 895 cm^{-1} 处的吸收峰对应于葡萄糖糖苷键 O-H 的伸缩振动, 是纤维素脱水葡萄糖单元间 β -糖苷键的特征峰^[25]。对比葵花籽壳纤维素和 NCC 光谱图可知, 它们的特征峰并没有发生明显的变化, 没有新的官能团产生, 说明由葵花籽壳纤维素制备得到的 NCC, 在其制备过程中没有发生化学结构的破坏和改变, 仍然保持着纤维素分子的基本化学结构。

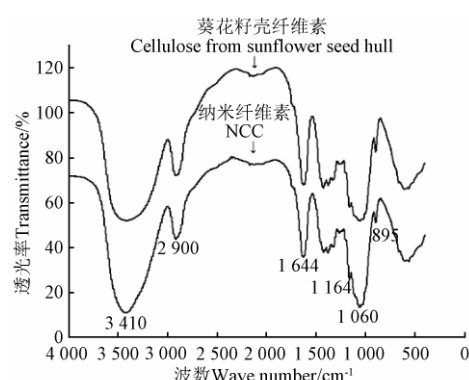


图 5 葵花籽壳纤维素和 NCC 红外光谱图

Fig.5 FT-IR spectrum of cellulose from sunflower seed hull and NCC

2.6 NCCX-射线衍射分析

图 6 是 NCC 和葵花籽壳纤维素 X-射线衍射图。

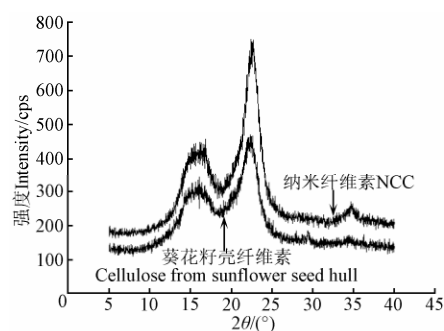


图 6 NCC 和葵花籽壳纤维素 XRD 图

Fig.6 X-ray diffraction of NCC and cellulose from sunflower seed hull

通过 X-射线衍射图来分析晶型结构以及结晶度的变化情况, 由图可知, 葵花籽壳纤维素和 NCC 的衍射峰位置没有发生变化, 分别在 $2\theta=16.26^\circ$ 、 22.56° 处出现较强的峰, 代表典型的纤维素特征衍射峰, 在 22.56° 强衍射峰处没有出现双峰, 这说明葵花籽壳纤维素和 NCC 的晶体类型并没有改变, 属于典型的纤维素 I 型结晶结构, 晶区与非晶区两相共存的状态^[26]。由 X-射线衍射图结合

Jade 软件可计算出葵花籽壳纤维素和 NCC 的结晶度, 分别为 47.21% 和 65.85%, 这是因为酸水解制备 NCC 的过程中, 因为酸解条件控制得当, 所以纤维素的结晶区没有受到严重的破坏, 但是由于非晶区结构相对比较松散, H^+ 较容易进入, 而且非晶区的可及性和反应活性要比结晶区大, 因此在水解反应时, 非晶区的纤维素会全部参加反应而使糖苷键断裂, 迅速水解为葡萄糖等水溶性物质, 从而相对的提高了结晶纤维素的含量, 因此导致 NCC 的结晶度有明显的提高。

3 结 论

1) 采用硫酸水解法制备葵花籽壳纳米纤维素, 通过单因素试验确定影响其得率的各因素及水平值, 采用 Box-Behnken 响应面法设计 4 因素 3 水平试验, 试验得到各因素对 NCC 得率影响大小顺序为: 酸解温度 > 酸解时间 > 液料比 > 硫酸质量分数。以 NCC 得率为目标值, 得到最佳制备条件为酸解温度 42°C 、酸解时间 83.71 min、硫酸质量分数 59.97%、液料比 12.33: 1, 预测得出 NCC 得率为 31.67%。在此条件下验证试验得到 NCC 得率为 31.31%, 表明工艺优化科学合理, 可以为葵花籽壳纳米纤维素的制备提供依据。

2) 对葵花籽壳纳米纤维素进行表征, 根据表征结果可知, 所得纳米纤维素呈棒状, 直径为 10~30 nm, 长度为 150~300 nm; 其化学结构没有发生改变, 仍然具有纤维素的基本化学结构; 结晶度为 65.85%, 较葵花籽壳纤维素有所提高, 晶体类型没有发生改变, 属于典型的纤维素 I 型结晶结构。

3) 以葵花籽壳为原料, 可以制备出得率高、性能好的纳米纤维素。这种纳米纤维素有望在食品包装材料中得到应用。

参 考 文 献

- [1] 宋孝周, 吴清林, 傅峰, 等. 农作物与其剩余物制备纳米纤维素研究进展[J]. 农业机械学报, 2011, 42(11): 106—112. Song Xiaozhou, Wu Qinglin, Fu Feng, et al. Research progress of nanocrystalline cellulose prepared from crops and agricultural residues[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(11): 106—112. (in Chinese with English abstract)
- [2] Abraham E, Deepa B, Pothan L A, et al. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(4): 1468—1475.
- [3] Plackett D, Anturi H, Hedenqvist M, et al. Physical properties and morphology of films prepared from microfibrillated cellulose and microfibrillated cellulose in combination with amylopectin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(6): 3601—3609.
- [4] Oksman K, Etang J A, Mathew A P, et al. Cellulose nanowhiskers separated from a bio-residue from wood bioethanol production[J]. Biomass and Bioenergy, 2011, 35(1): 146—152.
- [5] Abraham E, Deepa B, Pothan L A, et al. Physicomechanical properties of nanocomposites based on cellulose nanofibre and natural rubber latex[J]. Cellulose, 2013, 20(1): 417—427.
- [6] Morán J, Alvarez V, Cyrus V, et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers[J]. Cellulose, 2008, 15(1): 149—159.
- [7] Niimura H, Yokoyama T, Kimura S, et al. AFM observation of ultrathin microfibrils in fruit tissues[J]. Cellulose, 2010, 17(1): 13—18.
- [8] Blaker J J, Lee K Y, Mantalaris A, et al. Ice-microsphere templating to produce highly porous nanocomposite PLA matrix scaffolds with pores selectively lined by bacterial cellulose nano-whiskers[J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(13): 1879—1888.
- [9] Gatenholm P, Klemm D. Bacterial nanocellulose as a renewable material for biomedical applications[J]. Mrs Bulletin, 2010, 35(3): 208—213.
- [10] Mathew A P, Thielemans W, Dufresne A. Mechanical properties of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(6): 4065—4074.
- [11] Janardhnan S, Sain M M. Isolation of cellulose microfibrils an enzymatic approach[J]. Bioresources, 2006, 1(2): 176—188.
- [12] Rosa M F, Medeiros E S, Maimonge 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(1): 83—92.
- [13] Henriette M C, de Azeredo, Nanocomposites for food packaging applications[J]. Food Research International, 2009, 42(9): 1240—1253.
- [14] Xiong Rui, Zhang Xinxing, Tian Dong, et al. Comparing microcrystalline with spherical nanocrystalline cellulose from waste cotton fabrics[J]. Cellulose, 2012, 19(4): 1189—1198.
- [15] Mihindukulasuriya S D F, Lim L T. Nanotechnology development in food packaging: A review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2014, 40(2): 149—167.
- [16] 刘潇, 董海洲, 侯汉学. 花生壳纳米纤维素的制备及其对淀粉膜性能的影响[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(1): 112—116. Liu Xiao, Dong Haizhou, Hou Hanxue. The preparation of peanut shell nanocellulose and the effects on the properties of starch films[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2015, 30(1): 112—116. (in Chinese with English abstract)
- [17] 刘清, 师建芳, 赵威, 等. 向日葵副产物资源的综合利用[J]. 农业工程学报, 2011, 27 (增刊 2): 336—340. Liu Qing, Shi Jianfang, Zhao Wei, et al. Integrated utilization of sunflower by-products[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2011, 27(Suppl.2): 336—340. (in Chinese with English abstract)
- [18] Raclavska H, Juchelkova D, Roubicek V, et al. Energy utilisation of biowaste-Sunflower-seed hulls for co-firing with coal[J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(1): 13—20.
- [19] Johann F O, Verónica S, José L, et al. Sunflower seed shells: A novel and effective low-cost adsorbent for the removal of the diazo dye Reactive Black 5 from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147(3): 900—905.
- [20] Thinakaran N, Baskaralingam P, Pulikesi M, et al. Removal of acid violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sunflower seed hull[J]. Journal of Hazardous Material, 2008, 151(2/3): 316—322.
- [21] 张海悦, 王蕾. 葵花籽壳色素的提取及稳定性研究[J]. 中国酿造, 2009, 208(7): 72—74.

- Zhang Haiyue, Wang Lei. Extraction and stability of pigment from sunflower shell[J]. China Brewing, 2009, 208(7): 72—74. (in Chinese with English abstract)
- [22] 段林东, 王秀群. 向日葵籽壳氯原酸的提取及其抑菌效果的研究[J]. 西南农业大学学报: 自然科学版, 2006, 28(1): 124—126.
- Duan Lindong, Wang Xiuqun. Extraction and antibiotic effect of chlorogenic acid from sunflower shell mea[J]. Journal of Southwest Agricultural University: Natural Science, 2006, 28(1): 124—126. (in Chinese with English abstract)
- [23] 朱洪梅, 于燕, 孟娜. 葵花子皮中水溶性膳食纤维初步研究[J]. 中国农学通报, 2013, 29(3): 209—214.
- Zhu Hongmei, Yu Yan, Meng Na. A preliminary study on water-soluble dietary fiber of melon seed skins[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2013, 29(3): 209—214. (in Chinese with English abstract)
- [24] Wang Zhe, Sun Xiuxiu, Lian Zixuan, et al. The effects of ultrasonic/microwave assisted treatment on the properties of soy protein isolate/microcrystalline whean-bran cellulose film[J]. Journal of Food Engineering, 2013, 114(2): 183—191.
- [25] Siro I, Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review[J]. Cellulose, 2010, 17(3): 459—494.
- [26] Johar N, Ahmad I, Dufresne A. Extraction preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk[J]. Industrial Crops and Products, 2012, 37(1): 93—99.

Process optimization of nanocrystalline cellulose from sunflower seed hull and its characterization

Chen Shanshan¹, Tao Hongjiang², Wang Yajing¹, Ma Zhongsu¹, Zhang Liping^{3*}

(1. College of Biological & Agricultural Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China;

2. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

3. College of Food Science, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China)

Abstract: Nanosized single crystal cellulose is often called whisker. Nano-whisker or nanofibrils can be prepared from various sources, such as natural fibers, agricultural by-products, and marine animals. Nano-whiskers are characterized by excellent mechanical properties, high specific surface area, high length-diameter ratio, environmental friendliness, and low cost. Because of these properties, nano-whiskers are used in many fields and attract growing attention by researchers in the world. In China, the agricultural product processing industry yields abundant cellulose waste. Thus, it becomes meaningful to find out a better resolution to ‘agricultural cellulose waste’. In this study, nano-cellulose was prepared by a sulphuric acid hydrolysis method and with shells of sunflower seeds as raw material. The effects of four factors (e.g. acid hydrolysis temperature, sulfuric acid concentration, acid hydrolysis time, and liquid to material) on nano-cellulose yield were investigated by single-factor tests. The preliminary results showed that the optimal conditions were: acid hydrolysis temperature at 40°C; sulfuric acid concentration at 60%; hydrolysis time at 90 min; liquid to material ratio at 12:1. The results of single-factor tests showed that the nano-crystalline cellulose (NCC) yield was maximized to 26.72% at the acid hydrolysis temperature 40°C. The yield of NCC was maximized to 29.89% at the sulfuric acid concentration of 60%, to 30.09% at the acid hydrolysis time of 90 min, or to 25.33% at the liquid to material of 12:1. Based on the single-factor test, the process parameters were optimized by a response surface method. A quadratic polynomial model was built, and then its effectiveness and the interactions between different factors were analyzed. Also the microstructure of the nano-cellulose as-prepared was investigated by transmission electron microscopy (TEM), particle size distribution, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray diffraction (XRD). Results showed that the importance degrees of all factors on yield of NCC rank as follows: Acid hydrolysis temperature > acid hydrolysis time > liquid to material > sulfuric acid concentration. The optimal process conditions were as follows: acid hydrolysis temperature at 42°C, acid hydrolysis time at 83.71 min, sulfuric acid concentration at 59.97%, and liquid to material ratio at 12.33:1. Under these conditions, the highest yield of NCC was 31.67%, which was validated to be 31.31%. SEM and particle size distribution analysis showed that the NCC from shells of sunflower seeds was rod-like and partially aggregated. The diameter was measured to be 10 - 30 nm, and length was 150 - 300 nm. FT-IR showed that NCC still possessed the basic chemical structure of cellulose and did not have functional group variation. XRD showed that NCC possess a typical cellulose I crystal structure and their crystallinity degree was obviously higher the crystallinity degree. This study provided some reference for the comprehensive utilization of sunflower seeds.

Key words: optimization; nano-crystalline materials; cellulose; sunflower seed hull; response surface methodology; preparation; characterization