

## تهیه نانوکریستال سلولز از آلفا سلولز و بهینه‌سازی شرایط ساخت آن

آذر حقیقی پشتیری<sup>۱\*</sup>، مهدی جنوبی<sup>۲</sup> و علی نقی کریمی<sup>۳</sup>

\*<sup>۱</sup>- نویسنده مسئول، دانشجوی دوره دکتری، گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، ایران

پست الکترونیک: haghghi1986@gmail.com

<sup>۲</sup>- استادیار، گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

<sup>۳</sup>- استاد، گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

تاریخ دریافت: مهر ۱۳۹۵ تاریخ پذیرش: اردیبهشت ۱۳۹۶

### چکیده

نانوکریستال سلولز (CNC) گروه جدیدی از مواد سلولزی است که طی دو دهه اخیر در حوزه‌های تحقیقاتی گوناگون کاربردهای وسیعی یافته است. این نانو ذرات اغلب از طریق هیدرولیز اسیدی ترکیبات سلولزی از قبیل چوب، پنبه، نشاسته و ... تهیه می‌شوند. هدف اصلی این تحقیق، یافتن شرایط بهینه برای ساخت سوسپانسیون کلئیدی پایدار در آب از نانوکریستال سلولز حاصل از آلفا سلولز طی روشی با بازدهی بالا می‌باشد؛ بنابراین شرایط متفاوتی از دما و زمان واکنش برای هیدرولیز اسیدی انتخاب شد. درصد بازده برای تمام سوسپانسیون‌های حاصل محاسبه گردید. ریخت‌شناسی نانوکریستال سلولز تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی محیطی (ESEM) مورد بررسی قرار گرفت و کریستالیت با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که بیشترین بازده نانوکریستال سلولز (۸۸ درصد) در زمان ۶۰ دقیقه و دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به‌دست آمد. به‌طور کلی، کریستال‌های میله‌ای شکل به‌دست‌آمده با ابعاد ۵۰-۳۵ نانومتر و کریستالیت با (۹۲ درصد) از آلفا سلولز می‌تواند آن را به منبعی مناسب و رقابتی برای تولید نانوکریستال سلولز مورد نیاز صنایع مختلف مبدل سازد.

واژه‌های کلیدی: سلولز، نانوکریستال سلولز، آلفا سلولز، هیدرولیز اسیدی، بازده، شرایط بهینه

### مقدمه

پسماند کشاورزی است و می‌تواند منافع اقتصادی بسیاری داشته باشد (Biao et al., 2011; de Mesquita et al., 2010). این ماده به‌طور چشمگیری در مطالعات علمی و بخش‌های صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است که از آن می‌شود به موارد زیر اشاره کرد: به‌عنوان پرکننده در نانوکامپوزیت‌ها، پوشش‌ها، فیلم‌ها، رنگ‌ها، بسته‌بندی، انتقال دارو، انرژی، فرآورده‌های جنگلی و صنایع غذایی. علاوه بر این، امکان استفاده از نانوکریستال سلولز در حوزه

طی دو دهه اخیر، نانوکریستال سلولز (CNC) به‌عنوان ماده‌ای زیست‌تخریب‌پذیر و زیست‌سازگار به‌طور وسیع مورد مطالعه قرار گرفته است. منابع سلولزی بسیاری از گیاهان (چوب و بازمانده‌های کشاورزی همانند پنبه، باگاس، کف و کاه گندم)، حیوانات (کیتین)، باکتری‌ها و برخی جانوران تک‌سلولی (Perez & Samain, 2012) وجود دارد؛ بنابراین نانوکریستال سلولز محصولی با ارزش از

مولکولی ۱۲۰۰۰-۱۰۰۰۰ دالتون از شرکت Sigma Aldrich خریداری شد.

تهیه نانوکریستال سلولز با استفاده از هیدرولیز اسیدی سوسپانسیون‌های نانوکریستال سلولز با استفاده از هیدرولیز اسیدی تهیه شدند. آلفا سلولز با اسید سولفوریک ۶۴ درصد (با نسبت اسید به سلولز: ۸/۷۵ ml/g) در شرایط مختلفی از دمای هیدرولیز (۸۰-۳۰ درجه سانتی‌گراد) و زمان واکنش (۳۰-۱۲۰ دقیقه) مورد واکنش قرار گرفت. محلول به‌طور مداوم همزده شد. به دنبال هیدرولیز اسیدی، برای توقف واکنش، سوسپانسیون حاصل با آب مقطر سرد رقیق‌سازی شد. برای حذف آب و اسید اضافی، سوسپانسیون به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۸۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد. رسوب حاصل با آب مقطر شسته شد و دوباره تا حصول محلول کلوئیدی کدر سانتریفیوژ شد. خالص‌سازی برای رسیدن به pH خنثی با استفاده از غشای دیالیز در مجاورت آب مقطر (و تعویض آن در هر ۲۴ ساعت) به مدت هفت روز انجام شد.

محاسبه بازده نانوکریستال سلولز حاصل از آلفا سلولز حجم کلی سوسپانسیون نانوکریستال سلولز به‌دست‌آمده از هیدرولیز اسیدی آلفا سلولز بعد از مرحله دیالیز اندازه‌گیری شد (برحسب میلی‌لیتر). سپس ۲۰ میلی‌لیتر از سوسپانسیون CNC به داخل فلاسک شیشه‌ای منتقل شد و با استفاده از پمپ خلأ و نیتروژن مایع در محیط بسته آب اضافی تا رسیدن به وزن ثابت از نمونه خارج شد. در پایان نمونه خشک شده توزین گردید و بازده تولید نانوکریستال سلولز با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$\text{رابطه (۱)} = \frac{m_0 V_1}{m_1 V_2} \times 100 (\%) \text{ بازده}$$

در این رابطه،  $m_0$  جرم نمونه خشک شده (گرم)،  $m_1$  جرم آلفا سلولز (گرم)،  $V_1$  حجم کلی سوسپانسیون CNC

تولید کاغذ و مقوا کاملاً مشهود است، زیرا نانوکریستال سلولز می‌تواند مقاومت اتصال فیبر-فیبر را افزایش دهد و از این‌رو اثر تقویت‌کنندگی قوی در کاغذ ایجاد کند. برخی دیگر از مزایای نانوکریستال سلولز که آن را بسیار مورد توجه قرار داده است شامل موارد ذیل است: ابعاد نانو، دانسیته پایین، زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، ارزان، دسترسی آسان، ماهیت تجدیدپذیری، قابلیت اصلاح شیمیایی و مکانیکی آسان (Chen *et al.*, 2009; Azizi Samir *et al.*, 2005; Dufresne, 2010; Podsiadlo *et al.*, 2005; Siro & Plackett, 2010; George & sabapathi, 2015). هیدرولیز اسیدی سلولز با اسید سولفوریک معروف‌ترین روشی است که می‌تواند منجر به حذف نواحی بی‌شکل (به دلیل حساسیت بالای آنها) و باقی ماندن نواحی کریستالی از ساختار میکروفیبریل‌ها شود (George and Sabapathi, 2015; Azizi Samir *et al.*, 2005; Beck-Candanedo *et al.*, 2005; Cranston and Gray, 2006, de Mesquita *et al.*, 2010 Habibi *et al.*, 2011 Moon *et al.*, 2010). همکاران (۲۰۰۵) اثر شرایط هیدرولیز اسیدی بر اندازه و سایر خواص میکروکریستالین سلولز را مورد بررسی قرار دادند. آنان دریافتند با افزایش نسبت اسید/خمیر و زمان واکنش، اندازه ذرات به‌شدت کاهش یافت. در این تحقیق شرایط بهینه برای تولید نانوکریستال سلولز از آلفا سلولز با هدف بیشترین بازده تولید مورد بررسی قرار گرفت. از این‌رو ویژگی‌های ریخت‌شناسی و ساختار نانوکریستال حاصل نیز بررسی شد.

## مواد و روش‌ها

### مواد

آلفا سلولز به‌دست‌آمده از خمیر لیتتر پنبه از شرکت صنایع شیمیایی پرچین (تهران، ایران) خریداری شد. اسید سولفوریک ۹۷-۹۵ درصد از شرکت J.T.Baker و غشای دیالیز (سلولز بازیافتی سلولز هیدرات) با تفکیک وزن

طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) طیف FTIR با استفاده از طیف‌سنج Thermo-Nicolet Nexus بررسی شد. نمونه‌های خشک شده با هاون ساییده و بین گلوله‌های شفاف فشرده شدند. دقت طیف ۴ cm-1، با حالت عبوری از توده ۱۲۰ اسکن و فعال در محدوده ۴۰۰-۴۰۰۰ داده‌ها با نرم‌افزار OMNIC تفصیل شدند.

### نتایج

هدف اصلی این تحقیق بهینه‌سازی شرایط مورد نیاز برای تولید نانوکریستال سلولز با بیشترین بازده همراه با حفظ ظاهر نانوکریستال‌های میله مانند بود. از میان عوامل مؤثر بر هیدرولیز اسیدی سلولز، زمان واکنش و دمای هیدرولیز به دلیل اهمیت این دو عامل بر بازده و تشکیل نانوکریستال سلولز، مورد بررسی قرار گرفتند. لازم به ذکر است که غلظت اسید سولفوریک ۶۴ درصد انتخاب شد، زیرا در غلظت‌های بالا از اسید (بالای ۷۵ درصد)، تمام سلولز حل شده و بازده تولید نانوکریستال سلولز صفر شد.

اثر زمان واکنش و دمای هیدرولیز بر بازده نانوکریستال سلولز

نتایج نشان داد که با افزایش دمای واکنش از ۳۰ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد، در مدت زمان یکسان، بازده افزایش یافت (شکل ۱)؛ اما با افزایش دما (بیش از ۶۰ درجه سانتی‌گراد) بازده نه تنها بهبود قابل توجهی نشان نداد بلکه روند کاهشی داشت. با افزایش دمای واکنش از ۳۰ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد، پیوندهای گلیکوزیدی سلولز شکسته شدند و طول و قطر فیبرهای آلفا سلولز تبدیل به ذرات نانو و در نتیجه افزایش بازده نانوکریستال سلولز می‌شود. هنگامی که دمای واکنش از ۶۰ درجه سانتی‌گراد تجاوز می‌کند، مولکول‌های سلولز در دمای بالاتر بیشتر به واحدهای گلوکز شکسته می‌شود. در این هنگام، سوسپانسیون تیره‌تر شده که منجر به کاهش بازده می‌شود. شکل ۲ نشان می‌دهد که در دمای یکسان، بازده نانوکریستال سلولز با افزایش زمان واکنش از ۳۰ تا ۶۰ دقیقه افزایش و بعد کاهش می‌یابد.

بعد از مرحله دیالیز (میلی‌لیتر)، ۷۲ حجمی از سوسپانسیون CNC که با استفاده از پمپ خلأ خشک شد (۲۰ میلی‌لیتر).

ارزیابی ویژگی‌های نانوکریستال سلولز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

میکروسکوپ الکترونی عبوری با استفاده از ریختن قطره‌ای رقیق شده (۰/۰۱ درصد وزنی در آب) از محلول نانوکریستال سلولز به داخل شبکه مسی با پوشش کربن و مش ۳۰۰ و با شدت ولتاژ ۲۰۰ کیلوولت انجام شد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی محیطی (ESEM)

مشاهدات ریخت‌شناسی نانوکریستال سلولز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی محیطی (ESEM, Mod. XL30, FEI)، با شدت ولتاژ ۲۵ کیلوولت، فشار ۰/۶ تور و استفاده از دو آشکارساز GSE و BSE انجام شد.

پراش پرتو ایکس (XRD)

پراش پرتو ایکس با استفاده از پراش‌سنج پرتو ایکس ARL X'TRA، آشکارساز Si-Li، تابش Cu-K با ولتاژ ۴۵ کیلوولت و ۴۰ میلی‌آمپر انجام شد. نمونه‌ها در محدوده زاویه پراش ۵ تا ۶۰ درجه (۲θ) بررسی شدند.

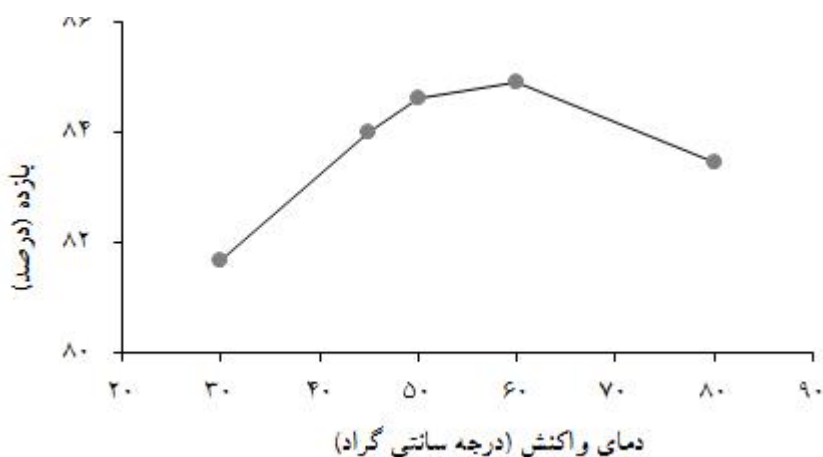
کریستالیت (CI) نانوکریستال سلولز با استفاده از روش سگال مطابق رابطه زیر محاسبه شد (Segal et al., 1959).

$$\text{CI (\%)} = \frac{I_{200} - I_{Am}}{I_{200}} \times 100 \quad \text{رابطه (۲)}$$

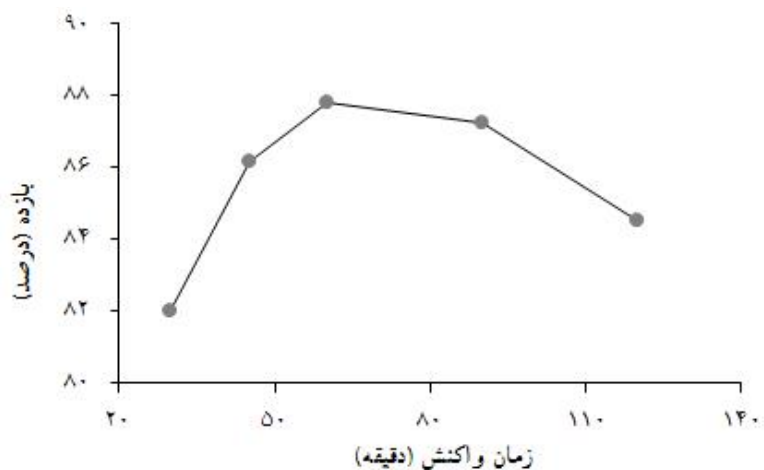
که در آن CI درصد کریستالیت، ۱۲۰۰ بیشترین شدت بازتابش نزدیک زاویه  $2\theta = 22/6^\circ$  و  $I_{Am}$  کمترین شدت نزدیک زاویه  $2\theta = 18/3^\circ$  می‌باشد.

به تدریج کاهش یافته و واکنش بین فیبرها و سولفوریک اسید کند می‌شود (Fan & Li, 2012; Liu et al., 2015). شکل ۳ بازده نانوکریستال‌های تولید شده تحت ترکیب شرایط مختلفی از دما و زمان واکنش (جدول ۱) را نشان می‌دهد. مطابق تصویر بیشترین بازده (۸۸ درصد) در نمونه CNC2 تهیه شده در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه می‌باشد.

هنگامی که زمان واکنش ۶۰ دقیقه بود، بازده نانوکریستال سلولز به حداکثر مقدار خود یعنی ۸۷/۸۱ درصد رسید. علت آن نفوذ محلول اسیدی به درون فیبرهای آلفا سلولز و افزایش شکست پیوندهای گلیکوزیدی و در نتیجه تبدیل فیبرها به ذرات نانو است. هنگامی که زمان واکنش از ۶۰ دقیقه تجاوز می‌کند، بازده به‌طور متوسط رو به کاهش می‌گذارد، زیرا غلظت اسید سولفوریک به‌عنوان محرک واکنش



شکل ۱- اثر دمای واکنش بر بازده نانوکریستال سلولز در مدت زمان ۳۰ دقیقه

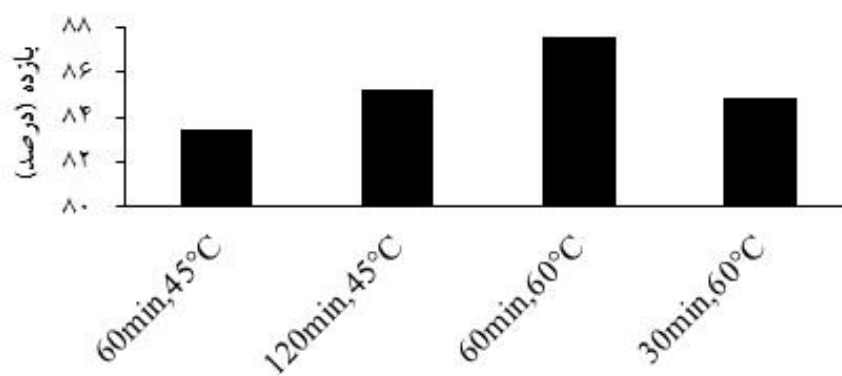


شکل ۲- اثر زمان واکنش بر بازده نانوکریستال سلولز در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد

جدول ۱- شرایط واکنش به‌کاررفته برای هیدرولیز آلفا سلولز

CNC-3	CNC-2	CNC-1	CNC-0	کد تیمارها
۳۰	۶۰	۱۲۰	۶۰	زمان واکنش (دقیقه)
۶۰	۶۰	۴۵	۴۵	دمای هیدرولیز (درجه سانتی‌گراد)

تهیه نانوکریستال سلولز از آلفا سلولز ...



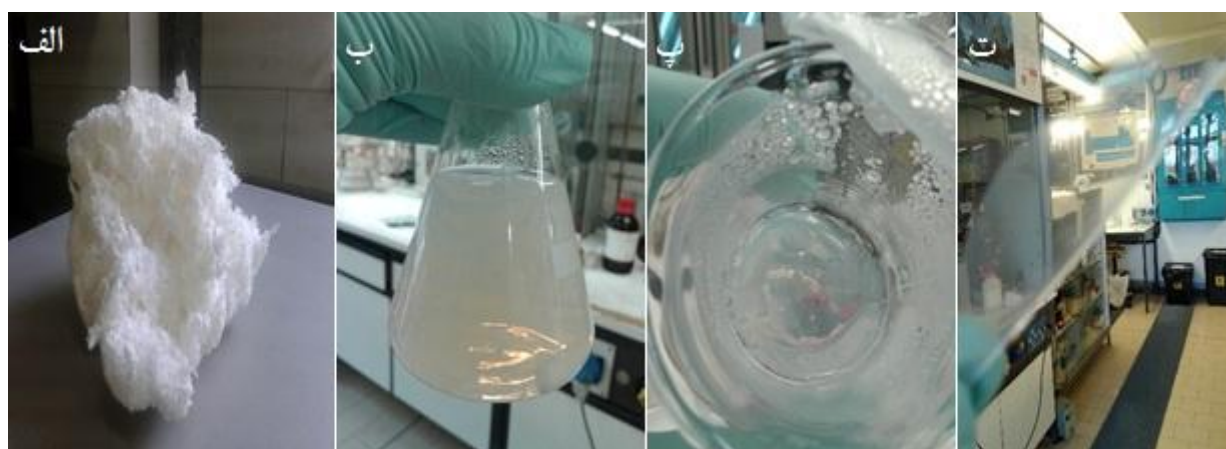
### شرایط هیدرولیز

شکل ۳- بازده نانوکریستال سلولز در شرایط مختلفی از دما و زمان واکنش

پ) و فیلم جامد نانوکریستال سلولز با تبخیر سوسپانسیون آبدار در دمای اتاق (۴ ت) را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر مشخص است، سوسپانسیونی پایدار از نانوکریستال سلولز همراه با فیلم جامد و شفاف به‌دست آمده است.

ریخت‌شناسی و ابعاد نانوکریستال سلولز

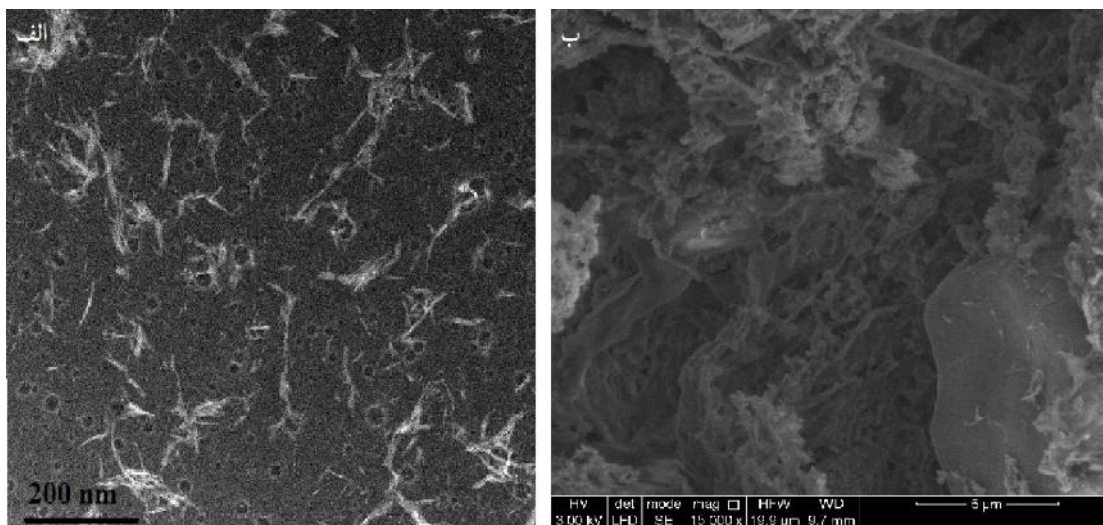
شکل ۴ تصویر ظاهری آلفا سلولز (۴ الف)، سوسپانسیون نانوکریستال سلولز بعد از هیدرولیز و فرایند سانتریفیوژ با غلظت ۱/۲ درصد (۴ ب)، ژل سفید نانوکریستال سلولز (۴



شکل ۴- تصویر ظاهری از: الف) آلفا سلولز، ب) سوسپانسیون نانوکریستال سلولز، پ) ژل، ت) فیلم نانوکریستال سلولز

نانومتر و قطری حدود ۲۰-۵ نانومتر (شکل ۵ الف)، بیانگر این است که نانوکریستال سلولز با موفقیت از آلفا سلولز تهیه شده است. به‌علاوه، مطابق (شکل ۵ ب) این نانوکریستال‌ها با ابعاد یکنواخت می‌توانند شبکه‌ای عالی تشکیل دهند.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی محیطی (ESEM) از نانوکریستال سلولز در شکل ۵ نشان داده شده است. نانوکریستال‌های میله مانند با طولی در محدوده ۳۵ تا ۵۰



شکل ۵- الف) میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و ب) میکروسکوپ الکترونی روبشی محیطی (ESEM)

نشان می‌دهد. نتایج آشکار کرد که طیف FTIR حاصل از نانوکریستال‌های سلولز بسیار شبیه طیف به‌دست‌آمده از آلفا سلولز است و شرایط مختلف از دما و زمان واکنش ساختار شیمیایی قطعات ریزشده سلولز را حفظ کرده است. به‌طورکلی، پیک‌هایی در محدوده ۳۳۳۰، ۲۸۹۰، ۱۴۰۰ و ۹۰۰ بر سانتی‌متر مربع، در تمامی نمونه‌ها بیانگر سلولز نوع یک است (Ziaul Karim et al., 2014).

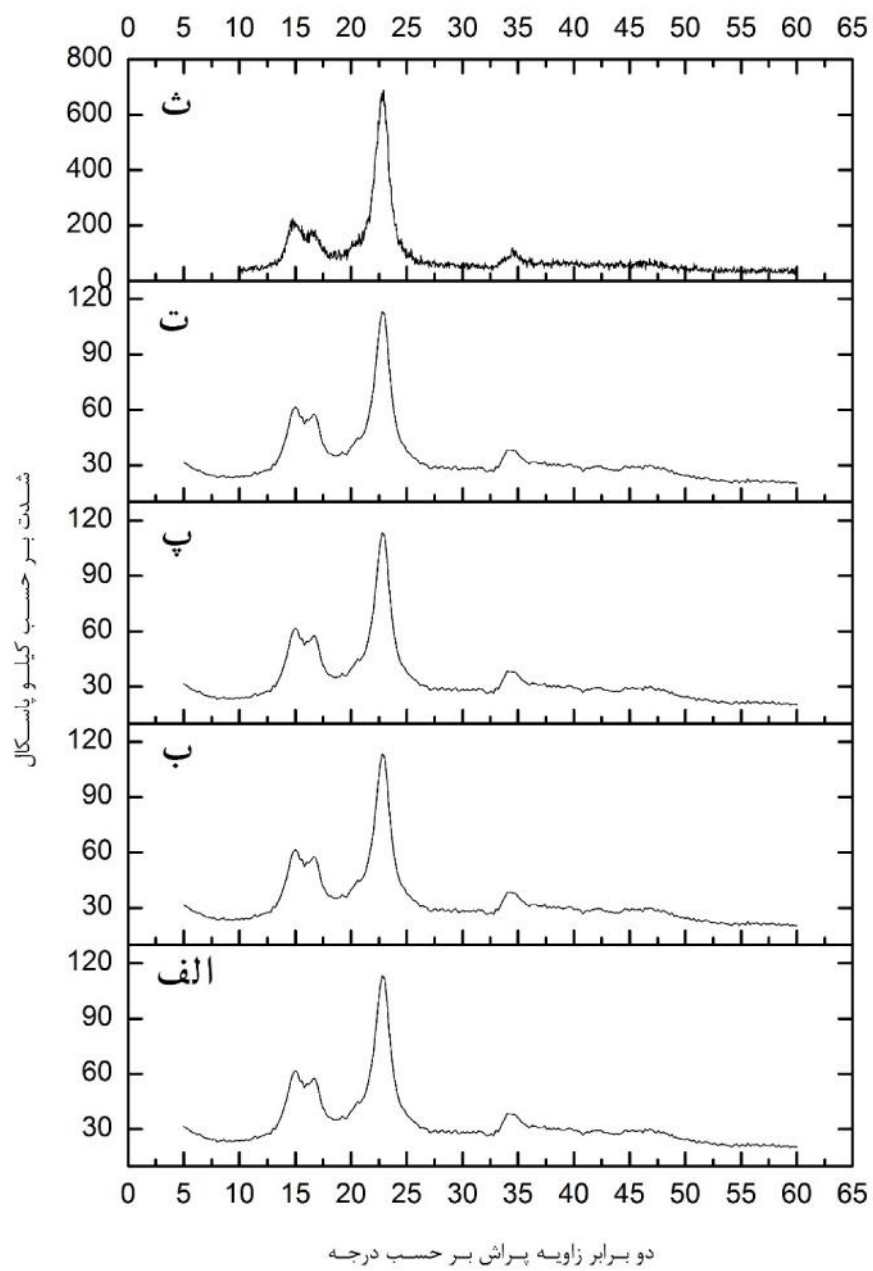
مطابق شکل ۷ برخی گروه‌های مشخص مربوط به ساختار فیزیکی و شیمیایی به شرح زیر است: لرزش تابی شکل گروه C-H در ۹۲۹ و ۸۹۴ بر سانتی‌متر (Ziaul Karim et al., 2014)، لرزش کششی C=O و C-C در محدوده ۱۱۱۰ و ۱۱۷۰ بر سانتی‌متر (Chowdhury et al., 2012; Biao et al., 2011; Ziaul Karim et al., 2014)، لرزش دگرذیسی C-H گروه CH<sub>2</sub> در محدوده ۱۲۷۸، ۱۴۲۹ و ۱۴۳۷ بر سانتی‌متر به دلیل جاذبه بین مولکولی هیدروژن در اتم C6 (Ziaul Karim et al., 2014, Oh et al., 2005 and Biao et al., 2011)، لرزش دگرذیسی C-H در ناحیه ۲۹۰۰ بر سانتی‌متر، پیک پهن حاصل از لرزش کششی گروه O-H در ناحیه ۳۰۰۰ تا ۳۶۰۰ بر سانتی‌متر و در نهایت دو پیک ریز از گروه O-H در نمونه‌های نانوکریستال سلولز در نواحی ۳۸۵۰ و ۳۷۴۰ بر سانتی‌متر.

کریستالیت و پراش پرتو ایکس

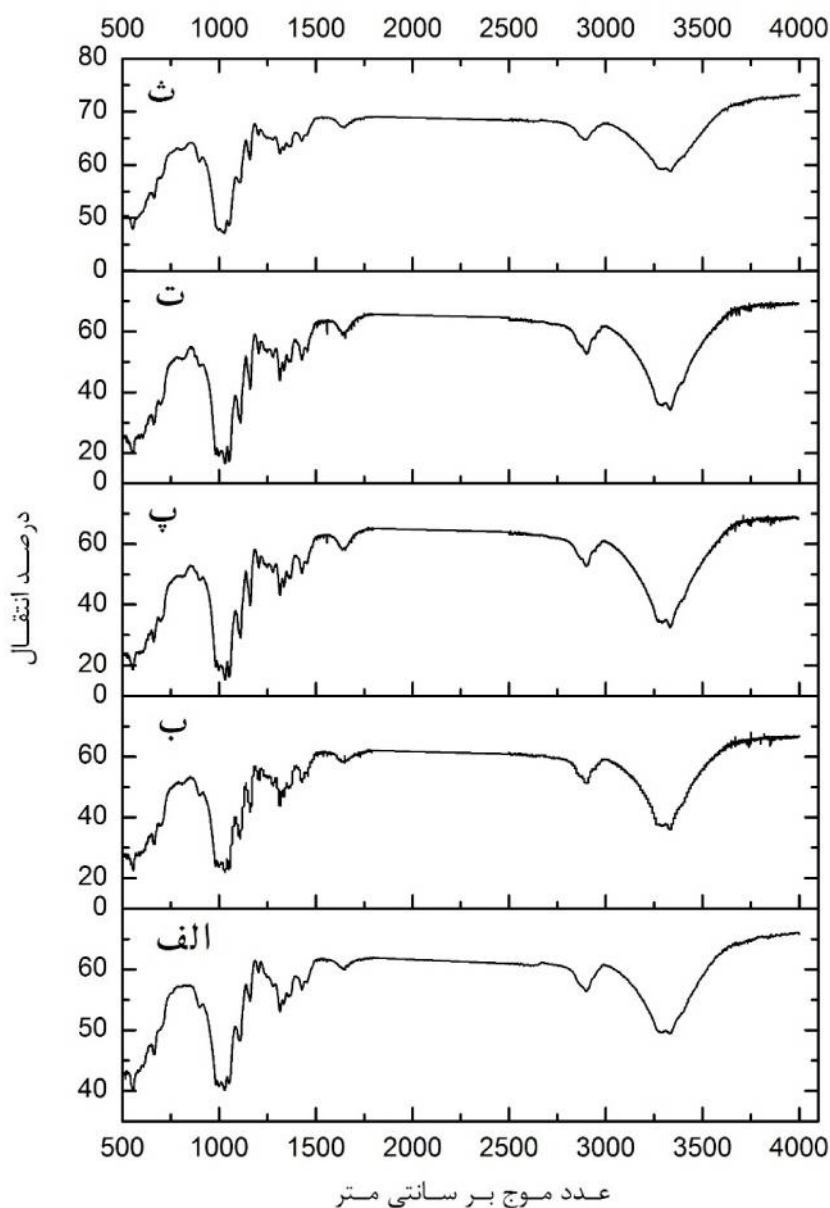
شکل ۶ الگوی پراش پرتو ایکس نانوکریستال‌های حاصل از هیدرولیز اسیدی آلفا سلولز در شرایط هیدرولیز اسیدی مختلف را نشان می‌دهد. در این تصاویر چهار پیک اصلی در نقاط  $2\theta = 14.7^\circ$  و  $16.5^\circ$ ،  $22.6^\circ$ ،  $34.2^\circ$  و  $34.2^\circ$  مشاهده می‌شود که مربوط به الگوی سلولز نوع یک می‌باشد (Liu et al., 2015; Wada, Heux & Sugiyama, 2004; Klemm et al., 2005). تیزترین پیک پراش در نقطه  $2\theta = 22.6^\circ$  دیده شد. کریستالیت (CI) طبق رابطه Segal برای نمونه‌های آزمایشی CNC0، CNC1، CNC2 و CNC3 به ترتیب ۸۴٪، ۸۹٪، ۹۲٪ و ۸۸٪ محاسبه شد. همان‌طور که انتظار می‌رفت، تمام نمونه‌های نانوکریستال سلولز کریستالیت بالایی را همانند آلفا سلولز (به‌عنوان منبع اولیه) نشان دادند؛ بنابراین می‌توان بیان کرد که ساختار کریستال با هیدرولیز اسیدی بدون تغییر باقی‌مانده است. به‌طوری‌که بیشترین مقدار کریستالیت در نمونه CNC2 مشاهده شد که نشان‌دهنده بهینه شرایط هیدرولیز به‌کاررفته برای تولید آن (دمای واکنش ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه) و حذف نواحی بی‌شکل از ساختار سلولز است.

طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

طیف FTIR به‌دست‌آمده از آلفا سلولز و نمونه‌های نانوکریستال سلولز (شکل ۷) تعدادی از پیک‌های جذب را



شکل ۶- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های الف (آلفا سلولز، ب) CNC0، پ) CNC1، ت) CNC2، ث) CNC3



شکل ۷- طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه نمونه‌های الف) آلفا سلولز، ب) CNC0، پ) CNC1، ت) CNC2، ث) CNC3

### بحث

بازده نانوکریستال سلولز با افزایش دو عامل ذکر شده، ابتدا افزایش و بعد کاهش یافت. در حقیقت، در شرایط واکنش با اسید سولفوریک ۶۴ درصد با نسبت ۸/۷۵ میلی‌لیتر بر گرم از اسید به سلولز در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه، بیشترین مقدار بازده و کریستالینه مشاهده شد

در این تحقیق، برای دستیابی به نانوکریستالی با بیشترین بازده و کریستالینه همراه با کمترین تخریب ساختار شیمیایی سلولز، به بررسی برخی از عوامل مؤثر بر هیدرولیز اسیدی مانند دما و زمان واکنش پرداخته شد. نتایج نشان داد که



- George, J., Sabapathi, S.N., 2015, Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications, *Nanotechnology, Science and Applications* 2015(8): 45-54
- Habibi, Y., Lucia L. A., Rojas OJ (2010) Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chem Rev* 110(6): 3479-3500.
- Hasan Sadeghifar • Ilari Filpponen • Sarah P. Clarke • Dermot F. Brougham • Dimitris S. Argyropoulos, 2011, Production of cellulose nanocrystals using hydrobromic acid and click reactions on their surface) *J Mater Sci*, DOI 10.1007/s10853-011-5696-0
- Huang Biao, Tang Li-rong, Dai Da-song, Ou Wen, Li Tao and Chen Xue-rong (2011). Preparation of Nanocellulose with Cation-Exchange Resin Catalysed Hydrolysis, *Biomaterials Science and Engineering*, Prof. Rosario Pignatello (Ed.), ISBN: 978-953-307-609-6, InTech
- Klemm, D., B. Heublein, H.P. Fink and A. Bohn, 2005. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 44(22): 3358-3393
- Md. Ziaul Karim, Zaira Zaman Chowdhury, Sharifah Bee Abd Hamid \* and Md. Eaquab Ali Statistical Optimization for Acid Hydrolysis of Microcrystalline Cellulose and Its Physicochemical Characterization by Using Metal Ion Catalyst *Materials* 2014, 7, 6982-6999; doi:10.3390/ma7106982
- Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youngblood, J., (2011) Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. *Chem Soc Rev* 40(7): 3941 -3994.
- Perez, S. and Samain, D. (2010) Structure and engineering of celluloses. *Advances Carbohydrate Chemistry Biochemistry*, 64, 25-116 References
- Sang Youn Oh,<sup>a</sup> Dong Il Yoo,<sup>a,\*</sup> Younsook Shinb and Gon Seoc. FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide 2005 *Carbohydrate Research* 340 (2005) 417-428
- Wada, M., Heux, L., & Sugiyama, J. (2004). Polymorphism of cellulose I family: reinvestigation of cellulose IVI. *Biomacromolecules*, 5 (4), 1385-1391.
- Xiao Liu, Haizhou Dong and Hanxue Hou, 2015. Optimization of Preparation of Cellulose Nanocrystals from Peanut Shells Using Response Surface Methodology, *Advance Journal of Food Science and Technology* 7(6): 466-473
- Yiying Yue A Thesis Submitted to the Graduate Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College in Partial

(به ترتیب ۸۸ درصد و ۹۲ درصد). نانوکریستال‌های سلولز حاصل دارای شکلی میله‌مانند با قطری حدود ۲۰-۵ نانومتر و طولی حدود ۵۰-۳۵ نانومتر بودند. به‌طور کلی مقادیر بالای کریستالیت نانوکریستال سلولز حاصل از آلفا سلولز، علاوه بر افزایش سختی، استحکام و مقاومت، آن را به منبعی مناسب و رقابتی نسبت به سایر منابع سلولزی موجود تبدیل می‌کند.

### منابع مورد استفاده

- Avisha Chowdhury, Avijit Bhowal, and Siddhartha Datta, Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Studies for Removal of Copper (II) from Aqueous Solution by Onion and Garlic Skin, *WATER* 4, 37-51, October 21 2012
- Azizi Samir, M. A., Alloin, F., Dufresne, A., 2005, Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field, *Biomacromolecules*, 6(2):612-26.
- Beck-Candanedo S, Roman M, Gray DG (2005) Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules* 6(2): 1048-1054.
- Chen, G., Dufresne, A., Huang, J., Chang, P. R., 2009. A novel thermoformable bionanocomposite based on cellulose nanocrystal-graft-poly (-caprolactone), *Macromolecular Materials and Engineering*, 294(1): 59-67
- Cranston E. D., and Gray, D. G. (2006) Morphological and optical characterization of polyelectrolyte multilayers incorporating nanocrystalline cellulose. *Biomacromolecules* 7(9): 2522-2530.
- de Mesquita, J. P., Donnici, C. L. & Pereira, F. V. (2010). Biobased nanocomposites from layer-by-layer assembly of cellulose nanowhiskers with chitosan, *Biomacromolecules*, Vol. 11, pp. 473-480.
- Dong X, Revol J, Gray D (1998) *Cellulose* 5:19
- Fan, J.S. and Y.H. Li, 2012. Maximizing the yield of nanocrystalline cellulose from cotton pulp fiber. *Carbohydr. Polym.*, 88(4): 1184-1188.
- Fernando Navarro 2010, Cellulose Nanocrystals: Size Characterization and Controlled Deposition by Inkjet Printing. Dissertation submitted to the faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy In Macromolecular Science and Engineering.

crystalline cellulose from bamboo fibers by controlled cellulose hydrolysis, Journal of Fiber Bioengineering & Informatics 5:3 263–271  
-Zhang, Y., Lu, X-B., Gao, Ch., Lv, W-J., Yao, J-M., 2012. Preparation and characterization of nano crystalline cellulose from bamboo fibers by controlled cellulose hydrolysis, Journal of Fiber Bioengineering & Informatics 5:3 263–271

Fulfillment of the Requirements for the degree of Master of Science in The School of Renewable Natural Resources B.S., Heilongjiang Institute of Science and Technology, 2007 August 2011 A comparative study of cellulose i and ii fibers and nanocrystals  
-Zhang, Y., Lu, X-B., Gao, Ch., Lv, W-J., Yao, J-M., 2012. Preparation and characterization of nano

## Preparation of Cellulose Nanocrystals from $\alpha$ -Cellulose and Optimization of its Isolation

A. Haghghi Poshtiri<sup>1\*</sup>, M. Jonoobi<sup>2</sup> and A.N. Karimi<sup>3</sup>

1\*- Corresponding Author, Ph.D. Student in Wood and Paper Sciences and Technology Department, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Iran, Email: haghghi1986@gmail.com

2-Assistant Professor, Department of Wood and Paper Sciences, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Iran

3-Professor, Department of Wood and Paper Sciences, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Iran

Received: Sep., 2016

Accepted: April, 2017

### Abstract

Cellulose nanocrystals (CNC) are new class of cellulose materials that find wide applications in various research areas over the past two decades. These nanoparticles are usually made by acid hydrolysis of cellulose substances such as wood, cotton, starch etc. The main aim of this study was to find the optimal conditions for obtaining an aqueous stable colloid suspension of cellulose nanocrystal (CNC) from  $\alpha$ -cellulose with a high-yield procedure. Therefore various conditions of acid hydrolysis were evaluated varying the reaction temperature and time. The percentage of yield was calculated for all suspensions. The morphology of the prepared CNC was characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM), Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM) and the crystallinity was measured by X-ray diffraction (XRD). The results showed that highest yield of CNC (88%), was achieved applying the reaction condition of 60 minutes at 60 °C. Generally, rod-like shape crystals from  $\alpha$ -cellulose with an average size of 35-50 nm and high crystallinity (92%) can be produced as convenient and competitive source for the production of cellulose nanocrystal for various industries.

**Keywords:** Cellulose, cellulose nanocrystal,  $\alpha$ -cellulose, acid hydrolysis, yield, optimal conditions.