

# 花生壳纳米纤维素的制备与表征

刘潇, 董海洲, 侯汉学

(山东农业大学食品科学与工程学院, 山东泰安 271018)

**摘要:** 本文以花生壳为原料, 在氢氧化钠碱解和亚氯酸钠漂白预处理基础上, 通过硫酸水解方法制备花生壳纳米纤维素。采用扫描电镜、透射电镜、红外光谱、X-射线衍射和热失重分析对花生壳纳米纤维素的表征进行研究。结果表明, 通过碱解和漂白处理, 花生壳半纤维素和木质素被大量去除, 花生壳纤维素含量由 43.84% 增加到 86.56%, 纤维素直径为 10~30  $\mu\text{m}$ ; 花生壳纳米纤维素呈棒状结构, 长度为 90~210 nm, 直径为 5~25 nm; 花生壳纳米纤维素制备过程中纤维素结构并未遭到破坏; 结晶度随制备过程逐渐增高, 花生壳纳米纤维素结晶度为 74.71%, 呈典型的纤维素 I 型晶型; 花生壳纳米纤维素的起始热分解温度较低, 当温度达到 500  $^{\circ}\text{C}$  时, 花生壳纳米纤维素的残余率大于 30%。所制备的花生壳纳米纤维素有望在可降解复合材料中得到应用。

**关键词:** 花生壳; 制备; 纳米纤维素; 表征

文章编号: 1673-9078(2015)3-172-176

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.3.029

## Preparation and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Peanut Shells

LIU Xiao, DONG Hai-zhou, HOU Han-xue

(College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China)

**Abstract:** In this study, cellulose nanocrystals were prepared from peanut shells via pretreatments including alkali hydrolysis with sodium hydroxide, bleaching with sodium chlorite, and sulfuric acid hydrolysis. The obtained cellulose nanocrystals were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, and thermogravimetric analysis. The results showed that extensive amounts of hemicellulose and lignin from peanut shells were removed by alkali hydrolysis and bleaching, so that the content of cellulose increased from 43.84% to 86.56% and the molecular diameter of cellulose was between 10 and 30  $\mu\text{m}$ . The nanocrystals were rod-shaped, between 90 and 210 nm long, with a diameter ranging from 5 to 25 nm. The molecular cellulose type I crystalline structure remained intact while the crystallinity gradually increased to 74.71% during the preparation of cellulose nanocrystals. The initial decomposition temperature of cellulose nanocrystals was low, when the temperature reached 500  $^{\circ}\text{C}$ , the residue weight of cellulose nanocrystals was more than 30%. The cellulose nanocrystals prepared from peanut shells have potential application in biodegradable composites.

**Key words:** peanut shells; preparation; cellulose nanocrystals; characterization

纳米纤维素来源于天然纤维素, 是有一维空间尺寸为纳米级别的微晶纤维素, 具有特殊的流体力学特征, 可长期稳定分散在溶剂体系形成准交替分散体系, 在水中分散形成稳定的胶体<sup>[1]</sup>。与纤维素相比, 不但具有纤维素的基本结构与性能, 而且还具有纳米颗粒的特性, 如极大的比表面积、极高的强度和模量、超强的吸附能力和较高的反应活性等<sup>[2]</sup>。纳米纤维素作

为一种生物高聚物增强材料, 在可降解生物复合材料中具有广阔的应用前景, 可明显改善材料的力学、热学、电学、光学等性能。

目前, 纳米纤维素制备方法主要为物理、化学和生物方法。其中化学方法中的酸水解是制备纳米纤维素最主要的研究方法, 硫酸和盐酸被广泛应用在纳米纤维素的制备中, 利用氢溴酸和磷酸也有报道。国内外纳米纤维素制备主要集中在以木材及棉纤维为原料, 以花生壳为原料制备纳米纤维素还未见报道。中国是花生生产大国, 年产量约 1700 万吨, 花生壳作为花生加工的废弃物, 大多用于饲料或焚烧, 绝大部分未得到有效利用, 造成极大浪费<sup>[3]</sup>。而花生壳含有大量纤维素, 是良好的天然纤维素原料<sup>[4]</sup>。利用花生壳生产

收稿日期: 2014-07-18

基金项目: 国家自然科学基金 (31371747); 国家科技支撑计划项目 (2013BAD18B10-3); 山东省自然科学基金 (ZR2012QM016)

作者简介: 刘潇 (1988-), 男, 硕士, 研究方向: 食品加工原理与技术

通讯作者: 董海洲 (1957-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 粮油食品加工

纳米纤维素, 不仅有效利用可再生的纤维素资源, 创造较高的经济价值, 还能实现花生壳高效和高附加值的资源化综合利用。

纳米纤维素表征性质取决于纤维素来源及其制备工艺流程, 研究分析不同纤维素来源纳米纤维素表征结构具有十分重要的意义<sup>[5]</sup>。因此, 本文以花生壳为原料, 在氢氧化钠碱解和亚氯酸钠漂白预处理去除半纤维素和木质素的基础上, 采用硫酸水解法制备花生壳纳米纤维素, 通过扫描电镜、透射电镜、红外光谱、X-射线衍射和热失重分析对花生壳纳米纤维素的表征进行分析, 旨在为花生壳纳米纤维素的进一步开发和利用提供一定的理论基础。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

花生壳, 山东农业大学农学院提供; 亚氯酸钠(分析纯), Sigma-Aldrich 公司; 浓硫酸、氢氧化钠、冰醋酸, 均为分析纯, 天津市凯通化学试剂有限公司; 透析袋, 北京索莱宝科技有限公司。

### 1.2 仪器与设备

HH-2 数显恒温水浴锅, 江苏金坛市荣华仪器制造有限公司; AY 220 电子分析天平, 日本岛津公司; KYKY-2800B 型扫描电子显微镜, 中科院北京中科科仪公司; SCIENTZ-10N 冷冻干燥机, 宁波新芝生物科技股份有限公司; KQ-250DE 型数控超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; Tecnai 20U-TWIN 透射电镜, 荷兰飞利浦公司; D8 ADVANCE 型 X-射线衍射仪, 德国 BRUKER-AXS 有限公司; Nexus 670 傅立叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; TA-60 热重分析仪, 日本岛津公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 花生壳纤维素的制备

花生壳用去离子水清洗干净, 自然晾干后粉碎(60 目)过筛, 将其置于 2% NaOH 溶液中, 料液比为 1:20 (g/mL), 在恒温水浴 100 °C 中用磁力搅拌器不断搅拌, 反应 4 h 后过滤数次直至去除碱液。碱液处理的花生壳经自然晾干后进行漂白处理, 置于 1.7% (m/V) NaClO<sub>2</sub>, 并用冰醋酸将溶液 pH 调整到 4.5, 料液比为 1:20 (g/mL), 在恒温水浴 80 °C 中用磁力搅拌器不断搅拌, 反应 4 h 后过滤数次直至滤液 pH 达到中性。漂白处理后自然晾干后即 为花生壳纤维素。

#### 1.3.2 花生壳纳米纤维素的制备

准确称量 5.00 g 花生壳纤维素(200 目)置于烧杯中, 加入 100 mL 质量分数为 64% 的硫酸, 置于 50 °C 的恒温水域中, 并用磁力搅拌器不断搅拌, 反应 30 min 加入 10 倍去离子水稀释结束反应。8000 r/min 离心 10 min, 去除上清液以除去酸, 重复离心数次直至上层液变浑浊, 将上层浑浊的悬浮液置于透析袋, 用去离子水透析数天直至透析液 pH 值为中性, 随后在冰水浴中超声处理 20 min, 真空冷冻干燥 48 h 得到花生壳纳米纤维素粉末。

#### 1.3.3 花生壳主要化学成分测定

综纤维素含量测定参照 GB 2677.10-95; 纤维素含量测定参照硝酸乙醇法<sup>[6]</sup>; 半纤维素含量为综纤维素含量减去纤维素含量; 木质素含量测定参照 GB/T 2677.8-94。

#### 1.3.4 扫描电镜 (SEM) 分析

采用扫描电子显微镜观察样品的形貌。取检测样品并进行喷金处理, 进行观测。

#### 1.3.5 透射电镜 (TEM) 分析

将纳米纤维素悬浮液 (1 wt%), 用移液枪吸取适量样液滴在铜网上, 室温下晾干, 用透射电镜观察其微观形态和粒径大小, 加速电压为 100 KV。

#### 1.3.6 花生壳纳米纤维素粒径分析

选择透射电镜图片中 100 个单独花生壳纳米纤维素, 采用 Nano Measurer 软件按顺序进行标记, 由图片标尺测量出 100 个单独花生壳纳米纤维素的尺寸, 通过 origin 8.0 对 100 组数据进行统计分析, 计算它们的长度、直径和粒径比分布。

#### 1.3.7 红外光谱 (FT-IR) 分析

通过红外分析仪对样品进行红外光谱分析, 测量的波长范围为 600~4000 cm<sup>-1</sup>, 分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>, 累计扫描数为 32。

#### 1.3.8 X-射线衍射 (XRD) 分析

通过 X-射线衍射观察样品的结晶结构。取适量干燥后样品, 放入 X-射线衍射槽内, 样品测试衍射角 2θ 范围为 5~40°; 测试速率为 0.02 °/s。结晶度测试按下式计算<sup>[7]</sup>:

$$\text{CrI} = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100$$

注: CrI 为结晶度; I<sub>002</sub> 为 2θ=22.8° 衍射峰强度; I<sub>am</sub> 为 2θ=18° 衍射峰强度

#### 1.3.9 热失重分析 (TGA)

通过热重分析仪对样品进行热失重分析, 试验中选取的测试温度范围 25~500 °C, 升温速率 25 °C/min,

气体环境 N<sub>2</sub>, 气流速度 50 mL/min。

### 1.4 数据处理分析

试验结果采用 Origin 8.0 作图和 SPSS 18.0 进行统计分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 预处理对花生壳主要化学成分的影响

表 1 预处理对花生壳主要化学成分的影响

Table 1 Effect of pretreatment on the major chemical composition of peanut shells

样品	纤维素/%	半纤维素/%	木质素/%
花生壳	43.84±1.31	20.92±0.45	26.85±0.81
花生壳纤维素	86.56±1.12*	3.31±0.17*	2.35±0.37*

注: \*.同列相比, 差异显著 (P<0.05)。

由表 1 可知, 花生壳经碱解和漂白预处理后, 纤维素含量显著提高 (P<0.05), 半纤维素和木质素显著降低 (P<0.05)。这是由于碱液可削弱纤维素与半纤维素间氢键和半纤维素与木质素间酯键, 且木质素结构中的苯环和双键被亚氯酸钠氧化<sup>[8]</sup>, 从而导致半纤维素和木质素含量降低, 提高了纤维素相对含量, 为花生壳纳米纤维素的制备提供了纯度较好的纤维素原料。

### 2.2 扫描电镜分析

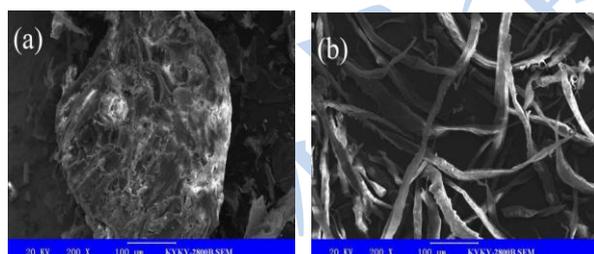


图 1 花生壳 (a) 和花生壳纤维素 (b) 的扫描电镜图

Fig.1 Scanning electron microscopy images of (a) peanut shells, and (b) peanut shell-derived cellulose

由图 1 可知, 花生壳经碱解和漂白处理, 剥离了纤维素表面的保护结构, 包括半纤维素和木质素等非结晶区域, 纤维素完全分离, 变为单独的纤维素束状结构<sup>[9]</sup>, 花生壳由直径约 200 μm 减小到 10~30 μm 之间。

### 2.3 透射电镜分析

由图 2 可知, 花生壳纳米纤维素呈棒状结构, 颗

粒较小。这是由于花生壳纤维素通过硫酸水解, 氢离子破坏无定形区中的氢键, 使无定形区先水解破裂生成葡萄糖等水溶性物质, 且结晶区中晶形不完美的部分也会发生水解, 保留了完整的纤维素结晶区域, 花生壳纤维素由微米尺寸减小到纳米尺寸。从图 2 还可以看出花生壳纳米纤维素有少量的团聚, 这主要是由于纳米纤维素表面羟基丰富, 容易形成氢键, 通过氢键相互作用而团聚。

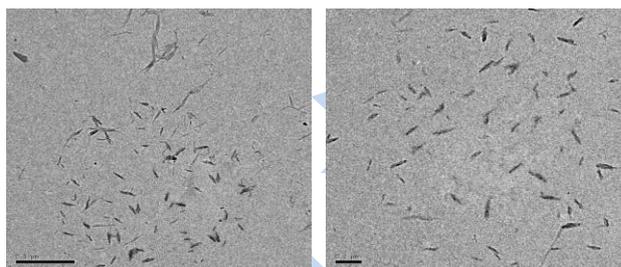


图 2 花生壳纳米纤维素透射电镜图

Fig.2 Transmission electron microscopy images of peanut shell-derived cellulose nanocrystals

### 2.4 花生壳纳米纤维素粒径分析

由图 3 可知, 花生壳纳米纤维素长度在 90~210 nm 之间, 直径在 5~25 nm 之间, 此研究结果与 Johar N 制备的稻壳纳米纤维素 (长度约 200 nm, 直径 15~20 nm) 相似<sup>[10]</sup>, 然而与 Li R 制备的桑皮纳米纤维素 (长度 400~500 nm, 直径 20~40 nm) 存在差异<sup>[11]</sup>; 74% 频率分布的花生壳纳米纤维素粒径比 (长度/直径) 大于 10, 近年来研究报道了粒径比大于 10 的纳米纤维素可以在复合材料中起到显著的增强作用<sup>[12]</sup>, 因此, 花生壳纳米纤维素在可降解复合材料中有十分广泛的应用价值。

### 2.5 红外光谱分析

由图 4 可知, 3340 cm<sup>-1</sup> 处是 -OH 的伸缩振动峰, 2903 cm<sup>-1</sup> 是 H-C-H 伸缩振动峰<sup>[13]</sup>; 纤维素结构中具有大量羟基, 吸水性很强, 1630~1645 cm<sup>-1</sup> 出现的吸收峰是由于纤维素吸附的水造成; 1735 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是半纤维素中的乙酰基和糖醛酯基团或是木质素的阿魏酸和对羟基苯丙烯酸的特征峰, 花生壳经碱解和漂白处理后, 该特征峰消失 (图 4b, 4c), 说明半纤维素和木质素被去除; 图谱中均存在 1060 cm<sup>-1</sup> 和 897 cm<sup>-1</sup> 两个吸收峰, 分别归属于纤维素分子的 C-O 伸缩振动峰和 C-H 摇摆振动吸收峰, 且在花生壳纳米纤维素的制备中并没有产生新的官能团, 说明制备花生壳纳米纤维素过程中, 纤维素化学结构并未被破坏或改

变, 仍然保持着纤维素的基本化学结构。

## 2.6 X-射线衍射分析

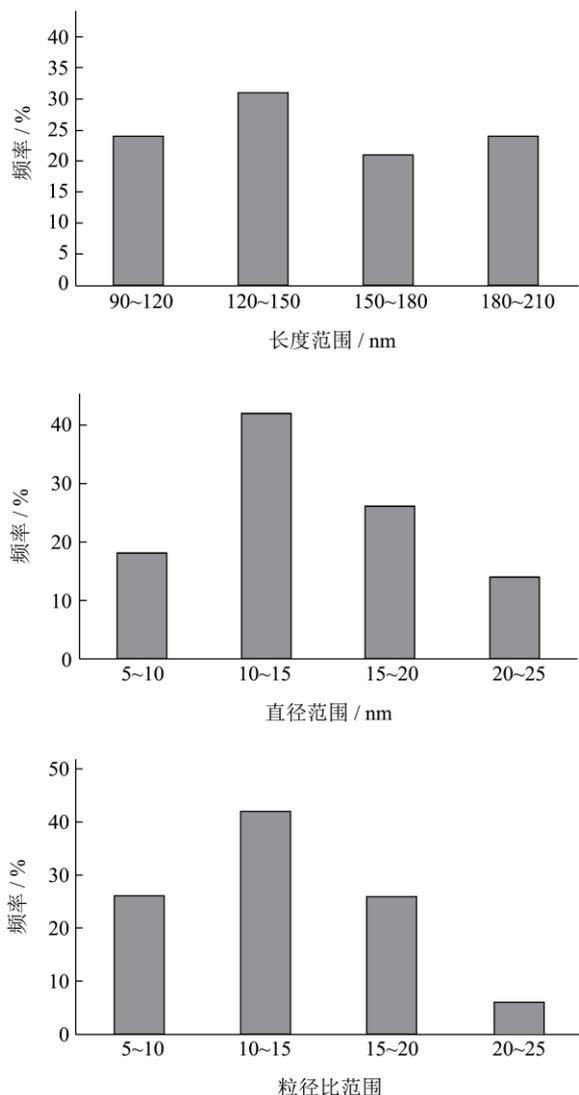


图3 花生壳纳米纤维素的长度、直径和粒径比分布图

Fig.3 Distribution of length, diameter, and aspect ratio of peanut shell-derived cellulose nanocrystals

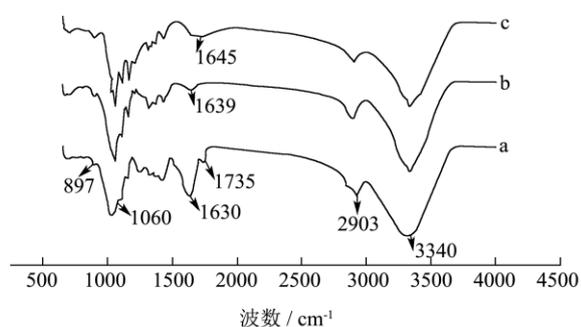


图4 花生壳(a)、花生壳纤维素(b)和花生壳纳米纤维素(c)的红外光谱图

Fig.4 Fourier transform infrared spectra of (a) peanut shells, (b) peanut shell-derived cellulose, and (c) peanut shell-derived cellulose nanocrystals

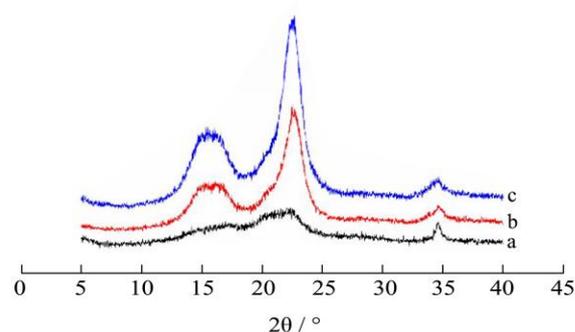


图5 花生壳(a)、花生壳纤维素(b)和花生壳纳米纤维素(c)的X-射线衍射图

Fig.5 X-ray diffraction patterns of (a) peanut shells, (b) peanut shell-derived cellulose, and (c) peanut shell-derived cellulose nanocrystals

由图5可知, 检测样品衍射峰位置基本一致, 在 $2\theta=16^\circ$ ,  $22^\circ$ 和 $35^\circ$ 均出现衍射峰, 且在 $22^\circ$ 处的主衍射峰未出现双峰, 证明纤维素为典型的I型结晶结构<sup>[10]</sup>。说明制备花生壳纳米纤维素过程中纤维素的晶型没有遭到破坏。由图5还可以看出,  $22^\circ$ 处的主衍射峰强度随制备过程越来越强, 说明结晶程度随制备过程越来越好。

花生壳中纤维素为结晶结构, 而半纤维素和木质素为非结晶结构。纤维素结晶结构中大分子排列整齐密实, 这是由于相邻分子间通过氢键和范德华力作用。X-射线衍射图可计算花生壳纤维素和纳米纤维素的结晶度。花生壳、花生壳纤维素和花生壳纳米纤维素结晶度逐渐增大, 分别为32.04%、69.37%和74.71%, 这是由于碱解和漂白处理大量去除了半纤维素和木质素的非结晶区域, 增大了花生壳纤维素的结晶度; 硫酸水解过程中, 氢离子进入纤维素无定形区破坏氢键, 使无定形区水解破裂生成葡萄糖等水溶性物质, 且结晶区域中不完美的结构也发生水解, 使花生壳纳米纤维素的结晶度得到有效提高。结晶度提高有助于增强纤维的硬度和强度, 提高其在可降解复合材料中的机械性能和增强作用<sup>[11]</sup>。

## 2.7 热失重分析

由图6可知, 在温度低于 $100^\circ\text{C}$ 时, 均出现了小的热失重现象, 这是由于水分蒸发或纤维素提取中残留小分子挥发造成的。从图6还可以看出, 在温度大于 $200^\circ\text{C}$ 时, 纤维素开始起始热分解过程, 主要包括纤维素中糖基的解聚、脱水和分解过程。花生壳纤维素、花生壳和花生壳纳米纤维素的起始热分解温度逐

渐降低,分别为 233 °C、219 °C 和 206 °C,这是由于纤维素的热分解温度高于半纤维素和木质素,且纳米纤维素分子接枝了磺酸基,磺酸基团降低了花生壳纳米纤维素起始热分解温度;在温度大于 390 °C 时,开始第二阶段热分解过程,这主要是纤维素分解为气态产物和残余烧焦物;当温度达到 500 °C 时,花生壳纳米纤维素的残余率大于 30%,显著高于花生壳和花生壳纤维素,这是由于磺酸基团能起到阻燃作用,使得其残余率较高<sup>[4]</sup>。

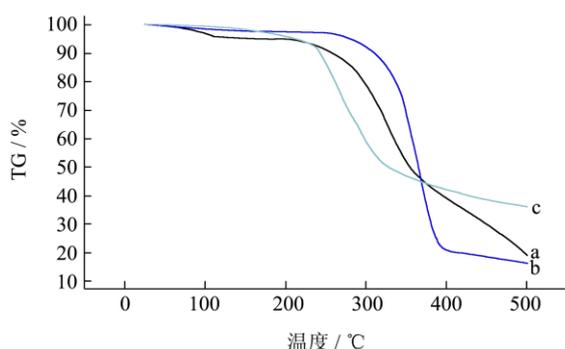


图 6 花生壳 (a)、花生壳纤维素 (b) 和花生壳纳米纤维素 (c) 的热失重图

Fig.6 Thermogravimetric curves of (a) peanut shells, (b) peanut shell-derived cellulose, and (c) peanut shell-derived cellulose nanocrystals

### 3 结论

3.1 碱解和漂白可大量去除花生壳的半纤维素和木质素,花生壳纤维素含量由 43.84% 增加到 86.56%。扫描电镜分析表明,预处理花生壳原料后,花生壳纤维素由直径约 200  $\mu\text{m}$  减小到 10~30  $\mu\text{m}$  之间。

3.2 通过对所得花生壳纳米纤维素进行相关表征分析,所得纳米纤维素成棒状结构,长度为 90~210 nm,直径为 5~25 nm,达到纳米尺寸级别;以纤维素 I 型的形式存在,结晶度为 74.71%;其起始热分解温度为 206 °C,低于花生壳和花生壳纤维素,且在 500 °C 时花生壳纳米纤维素残余率大于 30%,高于花生壳和花生壳纤维素。

3.3 花生壳纳米纤维素有望在可降解复合材料中得到应用。

### 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 Xiao-zhou, WU Qing-lin, 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  
[2] 吴虹,温棚,崔秀秀,等.静电纺抗菌纳米纤维膜的制备及纺丝条件对其形貌的影响[J].现代食品科技,2013,29(12): 2937-2941  
WU Hong, WEN Peng, CUI Xiu-xiu, et al. Preparation of electrospun antimicrobial nanofiber film and the effect of electrospinning condition on its morphology [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(12): 2937-1941  
[3] Wilson K, Yang H, Seo C W, et al. Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells [J]. Bioresource Technology 2006, 97(18): 2266-2270  
[4] Guler C, Copur Y, Tascioglu C. The manufacture of particleboards using mixture of peanut hull (*Arachis hypogaea L.*) and European Black pine (*Pinus nigraArnold*) wood chips [J]. Bioresource Technology 2008, 99(8): 2893-2897  
[5] Silv ério H A, Flauzino Neto W P, Dantas N O, et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites [J]. Industrial Crops and Products, 2013, 44: 427-436  
[6] 杨淑蕙.植物纤维化学(第三版)[M].北京:中国轻工业出版社,2001  
YANG Shu-hui. Chemistry of plant fiber (3rd edition) [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2001  
[7] Segal L, Creely J J, Martin A E, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer [J]. Textile Research Journal 1959, 29(10): 786-794  
[8] 林姐,彭红,余紫苹,等.半纤维素分离纯化研究进展[J].中国造纸,2011,30(1):60-64  
LIN Da, PENG Hong, YU Zi-ping, et al. Research progress in separation and purification of hemicellulose [J]. China Pulp & Paper, 2011, 30(1): 60-64  
[9] Sheltami R M, Abdullah I, Ahmad I, et al. Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*) [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(2): 772-779  
[10] 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  
[11] Li R, Fei J, Cai Y, et al. Cellulose whiskers extracted from mulberry: a novel biomass production [J]. Carbohydrate Polymers 2009, 76(1): 94-99

- [12] Jiang B, Liu C, Zhang C, et al. The effect of non-symmetric distribution of fiber orientation and aspect ratio on elastic properties of composites [J]. *Composites Part B*, 2007, 38(1): 24-34
- [13] 任海伟,李金平,张轶,等.白酒丢糟制备微晶纤维素工艺优化及结构特性[J].现代食品科技,2013,29(10): 2461- 2468  
REN Hai-wei, LI Jin-ping, ZHANG Yi, et al. Optimization of preparation conditions and structural properties of microcrystalline cellulose from distillers grains [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2013, 29(10): 2461-2468
- [14] Santos R M, Flauzino Neto W P, Silv rio H A, et al. Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste [J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, 50: 707-714

现代食品科技