



基于球磨辅助碱处理的柚皮纳米纤维素纤维提取

黄 驹,邵 帅,傅健聪,夏润涛,王晓云,彭志勤

(浙江理工大学材料科学与工程学院,杭州 310018)

摘 要: 为寻求简单、环保的纳米纤维素纤维(Cellulose nanofiber, CNF)制备方法,采用球磨辅助碱处理方法,利用低浓度碱液漂白柚皮,提取出 CNF,并表征其化学结构、结晶度、热稳定性、形貌和尺寸。结果表明:在提取过程中,柚皮中的半纤维素、木质素等杂质被逐步去除,获得的 CNF 保持天然纤维素结构;CNF 直径为 2~26 nm,长径比大,呈网状结构;CNF 的结晶度和最大失重峰对应温度分别为 70.36% 和 314 °C,结晶度和热稳定性较柚皮原料明显提升。该研究可为 CNF 大规模生产提供技术参考。

关键词: 纳米纤维素纤维;柚皮;碱处理;球磨;绿色提取

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2023) 09-0574-07

引文格式: 黄驹,邵帅,傅健聪,等. 基于球磨辅助碱处理的柚皮纳米纤维素纤维提取[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2023,49(5):574-580.

Reference Format: HUANG Ju, SHAO Shuai, FU Jiancong, et al. Ball milling assisting alkali extraction of cellulose nanofibers from pomelo peels[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2023, 49(5): 574-580.

Ball milling assisting alkali extraction of cellulose nanofibers from pomelo peels

HUANG Ju, SHAO Shuai, FU Jiancong, XIA Runtao, WANG Xiaoyun, PENG Zhiqin

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to find a simple and environmentally friendly preparation method, cellulose nanofibers (CNFs) were extracted from pomelo peels by employing sequential low concentration alkaline treatment, ball milling and bleaching. The chemical structure, crystallinity, thermal stability, morphology and size of the CNF extracted from pomelo peels were characterized. The results show that impurities such as hemicellulose and lignin are gradually removed, and the CNF retains the natural cellulose structure. The diameter of the CNF is in the range of 2 to 26 nm, with a large aspect ratio and a net structure; the crystallinity and the corresponding temperature of the maximum weight loss peak of the CNF are 70.36% and 314 °C respectively, indicating the crystallinity and thermal stability of the CNF are significantly improved compared with those of pomelo peels. The research provides technical reference for large-scale production of the CNF.

Key words: cellulose nanofiber; pomelo peel; alkaline treatment; ball milling; green extraction

0 引 言

农作物产量大幅增加在带来巨大经济效益的同

时,其废弃物给环境造成的负面影响也不容忽视。柚子为柑橘属的主要品种之一,具有独特的风味和口感,在世界范围内被广泛种植和食用,年产量高达

收稿日期: 2022-09-15 网络出版日期: 2023-04-10

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1521302); 浙江省自然科学基金项目(LY19D030001); 甘肃省科技计划资助项目(20JR5RA052)

作者简介: 黄 驹(2001—),男,湖北荆州人,本科生,主要从事功能高分子材料研究方面的研究。

通信作者: 彭志勤, E-mail: pengqiao6858@126.com

6×10^6 t, 每年废弃的柚皮量约 2×10^6 t。大量丢弃的柚皮污染环境, 柚皮中的有益成分纤维素也随之浪费。因此, 提取柚皮内的纤维素、开发高附加值的产品, 成为众多研究人员关注的重点, 其中纳米纤维素纤维(Cellulose nanofiber, CNF)的开发是一个重要的研究方向。

CNF 是一种直径为纳米级的纤维素, 具备较好的生物相容性、优异的机械性能及较大的比表面积, 广泛应用于氯吸附^[1]、造纸^[2]、医药^[3]、纳米发电^[4]等领域。目前, 从自然界中获取 CNF 的方法主要有生物法、化学法和物理法。生物法包括酶解法和细菌合成法, 化学法包括酸解法、TEMPO 氧化法、碱处理法, 物理法包括微射流法、高压均质法、球磨法等^[5]。生物法虽然可以提取较为纯净的 CNF, 但耗时较长。化学方法中, 酸解法所使用的酸溶液浓度较高, 易腐蚀设备; TEMPO 氧化法采用的试剂成本较高, 且具有毒性, 不符合绿色经济原则^[6-7]; 碱处理法与其他化学方法相比, 具有反应压力小、不需要复杂的反应器等优点。采用碱处理法提取 CNF 一般需要 NaOH 水溶液, NaOH 水溶液可促使细胞壁生成单水分子, 促进碱液进入原料内部^[8-10], 使得纤维素、半纤维素、木质素间相互结合的价键松散; OH^- 作为亲核试剂可破坏木质素大分子中的 $\beta\text{-O-4''}$ 醚键, 使得木质素携带羟基, 而 Na^+ 可与木质素中的羟基反应, 生成可溶性酚盐, 使裂解后木质素溶于碱液而被去除^[11]。但碱处理法所需要的 NaOH 浓度通常为 5.0%~17.5%, 碱量消耗大, 也容易腐蚀设备, 因此需要物理法进行辅助, 以减少碱的消耗^[12]。物理法中, 微射流法提取的 CNF 粒径不均, 效果不佳; 采用高压均质法提取时易造成堵塞, 产量较低; 球磨法所需设备费用及能耗均较小, 既可以通过机械粉碎减小样品尺寸, 又能通过机械-化学效应促进细胞壁内的高分子加速解聚^[13], 更适合提取 CNF。另外, 影响纤维素提取的重要因素之一是原料选择。与木质原料相比, 非木质材料中木质素含量较低^[14], 化学处理条件相应地也会更加温和^[15]。

目前, 从自然界中获取 CNF 的方法以单一的酸法或碱处理法为主, 常会因浓度高而腐蚀设备, 其他化学法因成本高、效率低或不环保等问题不适合工业化生产。因此开发简单、环境友好的 CNF 提取方法有重要研究意义和应用价值。本文采用高能球磨辅助碱处理的方法提取柚皮 CNF, 并利用傅里叶红外光谱仪、X 射线衍射仪、热重分析仪和扫描电镜对 CNF 的微观结构和宏观性质进行表征, 考察球磨辅

助对 CNF 性质的影响。本文结果为低碱量提取 CNF 以及 CNF 大规模生产提供技术参考, 同时为农业废弃物回收利用提供思路。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

材料: 度尾文旦柚柚皮(市售), NaOH(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 冰乙酸(分析纯, 汇普化工仪器有限公司), 次氯酸钠(分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司)

仪器: DHG-9140A 型鼓风干燥箱(中国上海精密实验设备有限公司)、cs-700 型高速多功能粉碎机(中国武义海纳电器有限公司)、HH-2 型数显恒温水浴锅(中国常州普天仪器制造有限公司)、2015ZSIR0055ZF 型高速冷冻离心机(中国杭州普天生物技术有限公司)、QM-QX 型球磨机(中国南京南大仪器有限公司)、Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪(美国热电公司)、ARL XTRA 型 X 射线衍射仪(瑞士 ARL 公司)、PYRIS 1 型热重分析仪(美国柏金-埃尔默公司)、SMT Pte Ltd vltra55 场发射扫描电镜(德国 Carl Zeiss 公司)和 JEM-2100 透射电镜(日本电子)。

1.2 CNF 提取

1.2.1 柚皮粉获取

去掉柚皮的黄色表皮, 清洗白色果瓢, 在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的鼓风干燥箱中干燥 24 h 后, 用高速多功能粉碎机粉碎 2 min, 获得柚皮粉, 记作 PP, 备用。

1.2.2 柚皮粉碱处理及 CNF 提取

称取 8 g PP 浸泡于 400 mL、质量分数为 2% 的 NaOH 溶液中, 溶液加热稳定于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 搅拌 4 h, 使用去离子水洗涤至 pH 值呈中性; 将洗涤后的产物 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干, 得到碱处理柚皮粉, 记作 PP-A; 将 13.5 g NaOH 和 37.5 mL 冰乙酸溶于 500 mL 水, 制成缓冲溶液; 量取 200 mL 缓冲溶液, 并浸泡 PP-A 30 min; 得到的混合液以 15000 r/min 的转速离心 10 min, 去除上清液后球磨(25 Hz)30 min; 最后使用 2% 的次氯酸钠对球磨后的产物漂白 45 min, 得到最终样品, 记作 PP-CNF。

1.3 测试与表征

1.3.1 化学结构测试

将干燥的样品研磨后与溴化钾(KBr)混合压片, 利用傅里叶红外光谱仪表征各阶段产物, 光谱范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 0.09 cm^{-1} 。

1.3.2 晶体结构测试

采用X射线衍射仪测试PP、PP-A和PP-CNF的晶体结构,辐射源为CuK α ,扫描速率为2(°)/min,扫描范围5°~90°,电压40 kV,电流40 mA。

1.3.3 热稳定性测试

室温下,称取10 mg样品,放入热重分析仪(氮气氛围),升温速率20 °C/min,温度30~600 °C。

1.3.4 形貌观察

分别称取PP、PP-A和PP-CNF样品10 mg,并充分分散于乙醇溶液中,再滴加至干净的硅片上,待样品充分晾干后,镀金60 s,采用场发射扫描电镜观察各阶段产物样品的形貌。

1.3.5 透射电镜观察

将充分分散的PP-CNF样品滴加在微栅上,红外灯照射后,使用透射电镜扫描,获取TEM图像;将图像导入软件Nano Measurer 1.2,进行图像分析,得到CNF样品直径分布情况。

2 结果与讨论

2.1 化学结构分析

PP、PP-A及PP-CNF的FTIR谱图如图1所示。由图1可以看出,PP-CNF与PP的红外吸收峰位置大致相同,但峰的强度稍有差异,说明碱处理结合球磨法所获得的CNF保持了较好的柚皮纤维素的化学结构,没有发生衍生化反应;所有样品的光谱在3500~3200 cm⁻¹处均有较宽的吸收谱带,是由羟基的伸缩振动所产生的^[16]。在波数2927 cm⁻¹处的吸收峰是由纤维素多糖基团上亚甲基的C-H伸缩振动所产生的^[17],位于1157 cm⁻¹和1102 cm⁻¹附近的吸收峰分别由纤维素分子链中葡萄糖环骨架和吡喃糖的C—O—C伸缩振动^[18]所产生的,1035 cm⁻¹处的吸收峰归属于纤维素主链中存在的仲醇和醚的—C—O—C—基团伸缩振动^[19],以上3个峰均为纤维素的红外特征吸收峰。894 cm⁻¹和1430 cm⁻¹处的吸收峰分别由 β -1,4糖苷键上的C—O—C不对称伸缩振动和—CH₂基团的不对称弯曲振动所产生,这两处吸收峰反映的纤维素结晶区是化学处理后纤维素存在的明确标志^[20-21]。对比PP的FTIR谱图,PP-A、PP-CNF在以上位置处的吸收峰强度逐渐增强,表明随着处理步骤的进行,PP中的非纤维素成分被逐步去除。

1732 cm⁻¹和828 cm⁻¹处的吸收峰分别与果胶中的甲基酯化羧基^[22]、半纤维素中的乙酸基和羧基上的非共轭羰基(C=O)伸缩振动^[23]、 β -D-葡萄

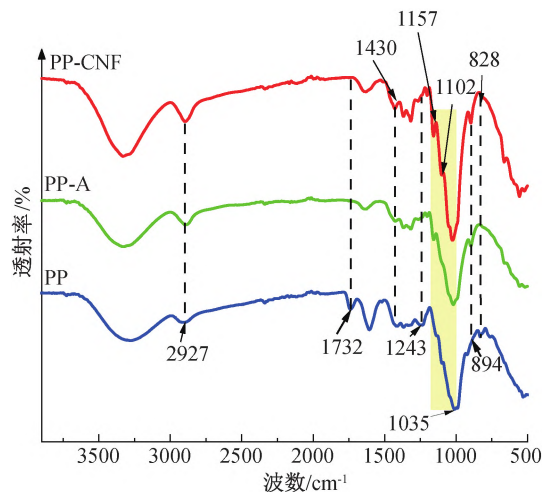


图1 不同处理阶段的样品的FTIR谱图

糖苷有关^[24]。这两个峰均在碱处理后消失,说明果胶和半纤维素被成功脱除,其原因可能是:a)在碱处理过程中,OH⁻渗透到PP内部的大分子结构中,羟基离子使纤维素溶胀,破坏纤维素和非纤维素分子间的氢键,使果胶和半纤维素溶解^[25];b)NaOH可与果胶和半纤维素反应,破坏酯基结构,使其溶于水而被去除掉^[26]。1243 cm⁻¹处的吸收峰是由醚键的平面外伸缩振动所产生的,是木质素的特征峰^[27],由于木质素与纤维素、半纤维素连接的共价键对碱溶液较为敏感,经碱处理后,共价键遭到破坏^[28],峰强度明显降低。此外,在碱洗过程中,OH⁻可作为亲核试剂破坏木质素大分子中的 β -O-4'醚键,Na⁺可与木质素中的羟基反应,生成可溶性酚盐^[11];同时,在木质素中引入的亲水基团,使裂解后的木质素溶于碱液而被除去。在球磨辅助处理后,该处的吸收峰强度进一步减弱,这与Mzimela等^[29]的报道结果一致;该现象表明球磨通过辅助漂白能促使木质素分子键的断裂,因而有利于木质素的去除。

2.2 结晶度分析

PP、PP-A及PP-CNF的XRD谱图如图2所示。由图2可知,所有的试样均在15.8°、22.6°和35°处有明显的衍射峰,分别对应I型纤维素的(110)、(200)、(004)晶面^[18],表明本文所提取的CNF晶型未发生改变。自然界中纤维素三级结构分为结晶区与无定形区,结晶度是结晶所占区域的百分比,纤维素的结晶度与纤维素结晶区中分子间的氢键和范德华力密切相关^[30]。高结晶度的CNF能够更好地改善纳米复合材料的力学性能,结晶度越高,复合材料的抗裂纹能力越强^[31]。结晶度 I_{cr} 可采用Segal法^[32]计算,如式(1)所示:

$$I_{cr}/\% = \frac{I_{(200)} - I_{(am)}}{I_{(am)}} \times 100 \quad (1)$$

其中: $I_{(200)}$ 指晶面(200)对应的衍射峰强度, $I_{(am)}$ 指无定形区即 2θ 为 18° 时的衍射峰强度。

经计算得到 PP、PP-A 及 PP-CNF 结晶度分别为 7.98%、54.60% 和 70.36%, 结晶度逐步提高, 表明 PP 中的半纤维素、木质素及纤维素的非晶区等无定形部分被逐步去除, 结晶区的纤维素被较好地保留下来。

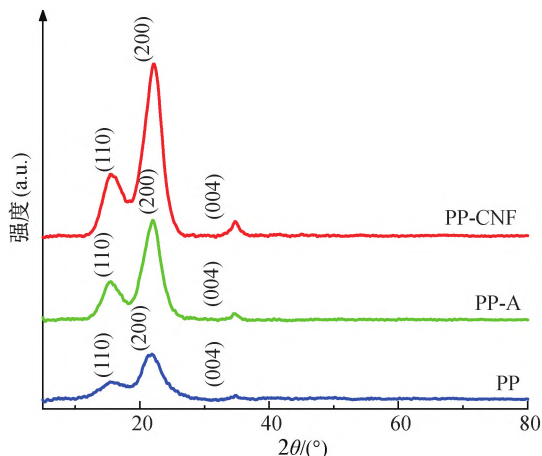
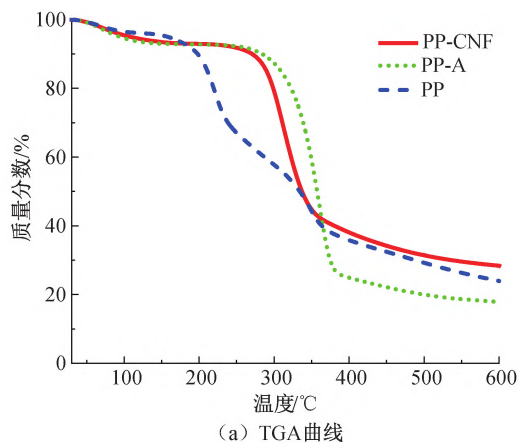


图2 不同处理阶段的样品的 XRD 谱图

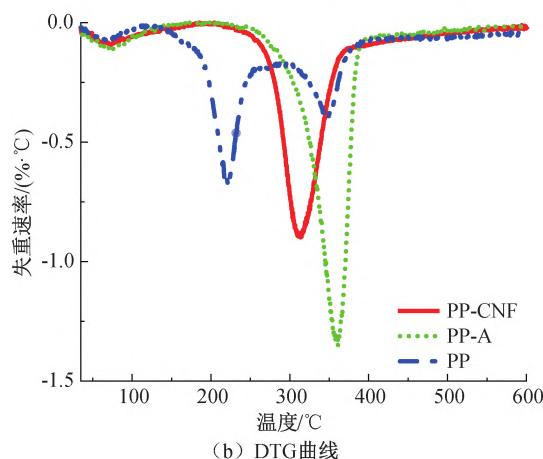
2.3 热稳定性分析

PP、PP-A 及 PP-CNF 的 TGA 图和 DTG 图如图 3 所示。由图 3(a)可见, PP 的残渣剩余率介于 PP-A 和 PP-CNF 之间。这是因为 PP 的成分较为复杂, 可能含有蜡质、灰分、木质素等难以燃烧且具有一定阻燃效果的成分。与 PP-A 相比, PP-CNF 的残渣剩余率较高, 这与文献[33]结果一致; 其原因是 PP-CNF 具有较多结晶域的纤维素, 提高了热稳定性。图 3(b)显示, PP、PP-A 和 PP-CNF 的主要失重温度范围分别为 $150 \sim 330^\circ\text{C}$ 、 $310 \sim 370^\circ\text{C}$ 和 $280 \sim 330^\circ\text{C}$ 。PP 有两个主要的最大失重峰, 第一个最大失重峰(220°C)是果胶的存在引起的^[34-35], 经碱煮去除了果胶, 故 PP-A 及 PP-CNF 均无此失重峰, 与 FTIR 结果一致; 第二个最大失重峰是结晶纤维素链的糖苷键断裂引起的^[16], 所有的样品均有此峰, PP、PP-A 及 PP-CNF 的最大失重峰对应温度(即分解速率最大对应的温度)分别为 362°C 、 370°C 和 314°C 。结合 FTIR 和 XRD 分析结果可知, 最大分解速率对应的温度高于 PP 而低于 PP-CNF, 其原因是碱洗去除了非晶区域的半纤维素、部分木质素等胶质, 得到的产物主要是纤维素和木质素的混合物; 相对于 PP, PP-A 具有较低降解温度的非晶区域较少, 最大分解速率对应的温度比 PP 略高; 相对于

PP-CNF, PP-A 中还含有木质素, 木质素具有较多的苯环, 易形成能使纤维素不易被热分解的炭保护层; 而 PP-CNF 因去除了木质素及纤维素非晶区, 其表面未能形成起保护作用的炭层, CNF 长链结构直接暴露于热环境中, 只需较少活化能就能使其降解^[16,36-38]。以上结果进一步表明球磨辅助碱处理法提取的 CNF 纯度高。



(a) TGA 曲线



(b) DTG 曲线

图3 不同处理阶段的样品的 TGA 图和 DTG 图

2.4 形貌分析

在植物细胞壁中, 木质素位于外细胞壁, 主要通过 R-苄基醚键与半纤维素结合, 填充纤维素骨架, 提高植物细胞壁的机械强度, 从而保护纤维素不被降解; 而非晶结构的半纤维素则位于纤维素内部和纤维素与木质素之间, 与纤维素通过氢键连接^[25]; 木质素和纤维素通过醚键连接, 半纤维素、纤维素与木质素互相缠结^[39]。SEM 图显示柚皮原料的表面较为致密, 有紧皱凸起(见图 4(a)), 经碱煮后, 产物的表面相对变平滑, 紧皱凸起减少, 出现少数纤维状附着(见图 4(b))与 Abdulwahab 等^[40]的报道结果相一致, CNF 的表面变化, 主要是因为碱处理破坏了原来较规整的细胞壁, 除掉了部分木质素和半纤维素, 部分 CNF 被解离开来。从 PP-CNF 的 SEM

图(见图 4(c))中可以清晰地看到很多细长的纤维,与文献[41-44]显示的柚皮 CNF 的形貌不同。产生这种现象的原因,一方面是因为漂白进一步去除了木质素等杂质,留下了较为纯净的 CNF^[20];另一方

面是因为球磨带来的机械化学效应有助于纤维素纤维从细胞壁解离,使之进一步细纤化。从 SEM 图(见图 4(c))还可以看出,细长的纳米纤维相互缠绕,形成了相对平整的网状结构。

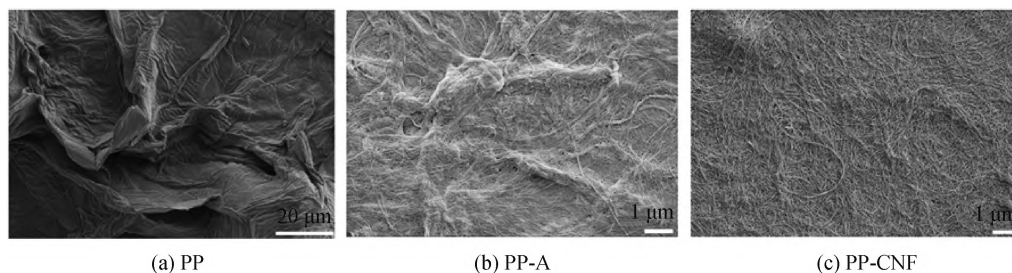


图 4 PP、PP-A 和 PP-CNF 样品 SEM 图

2.5 透射电镜观察和直径分析

PP-CNF 的 TEM 图及直径分布如图 5 所示。由图 5 可知,提取的 CNF 呈互相缠绕的网状分布,

中间有大小不一的孔;纤维直径在 2~26 nm,且大多集中在 4~8 nm,长度在微米级,长径比大。

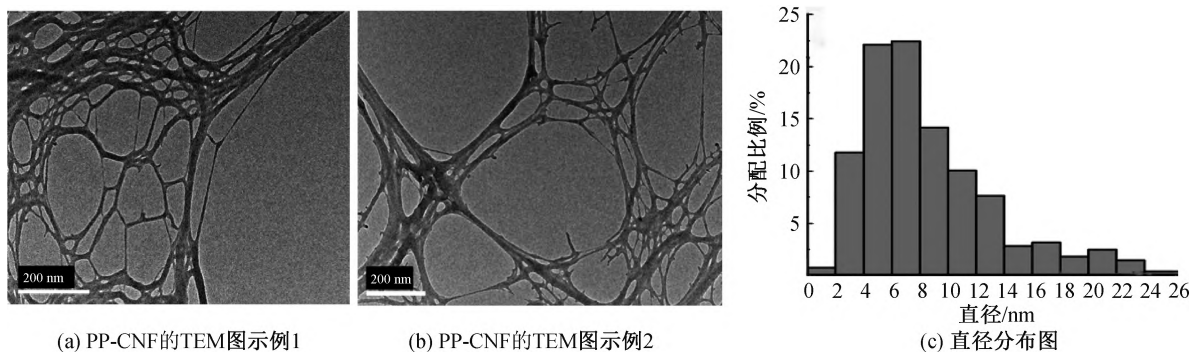


图 5 PP-CNF 的 TEM 图和直径分布图

不同原料和不同处理方式提取 CNF 的直径见表 1。由表 1 可知,Shrestha 等^[7]和 Guan 等^[8]提取的 CNF 的直径及其分布与本文提取的 CNF 较为接近,但选用的试剂和用量较多;Verma 等^[45]和 Rashid 等^[46]使用碱量少,但所获得 CNF 直径分布

较宽,而 Kumar 等^[47]提取物的直径分布更宽。综上所述,本文采用的方法具有化学试剂使用浓度低、提取工艺简单,且制得的 CNF 直径较小、分布相对集中的特点。

表 1 不同原料和不同处理方式提取 CNF 的直径

原料	主要化学试剂及用量	直径	文献
柚皮	2% NaOH(100 °C, 4 h), 2% NaClO(45 min)	2~26 nm	本文
报纸	5% NaOH, 10% H ₂ O ₂ , 10% 硅酸钠(60 °C, 1.5 h), 质量分数 61% H ₂ SO ₄ (45 °C, 1 h)	10~30 nm	Guan 等 ^[8]
香蕉假茎	17.5% NaOH(100 °C, 5 h), 质量分数 60% H ₂ SO ₄ (50 °C, 5 h), 二甲基亚砜(DMSO)(80 °C, 3 h)	(18.79±5.3) nm	Shrestha 等 ^[7]
竹片	8% NaOH, 6% NaClO	10 μm	李卫林等 ^[9]
甘蔗渣	2% NaClO ₂ 、质量分数 4% NaOH(70 °C, 3 h), DMSO(80 °C, 3 h), 64%(W/V) H ₂ SO ₄ (50 °C, 45 min)	20~60 nm	Verma 等 ^[45]
谷壳	20% H ₂ O ₂ (45 °C, 7 h), 3% NaOH(45 °C, 8 h), 65% H ₂ SO ₄ (45 °C, 1.5 h)	10~48 nm	Rashid 等 ^[46]
漂白软木浆	10% NaOH(80 °C, 3 h), 6% NaI(50 °C, 5 h), 5% NaClO ₂ (24 h)	10~95 nm	Kumar 等 ^[47]

3 结 论

本文采用球磨辅助的低浓度碱液处理柚皮,成

功提取了柚皮 CNF,并通过 FTIR、XRD、TG 和 SEM 等对其进行表征,主要结论如下:

a)采用本文的提取方法不会破坏柚皮 CNF 的

化学结构和晶型;随着处理步骤的进行,半纤维素、木质素等胶质被去除,所得 CNF 的结晶度和热稳定性相对于柚皮原料均明显提高。

b)提取的 CNF 呈相互缠结的网状结构,直径为 2~26 nm,大多集中在 4~8 nm,长径比大。

本文提出的 CNF 提取方法绿色环保,简单高效,可为大规模提取农业废弃物中的 CNF 提供参考。

参考文献:

- [1] 高天亮, 赵传山, 李霞, 等. CNF/活性炭纸基材料对水中余氯去除性能研究[J]. 中国造纸, 2022, 41(1): 6-14.
- [2] Campano C, Lopez-Exposito P, Blanco A, et al. Hairy cationic nanocrystalline cellulose as retention additive in recycled paper[J]. Cellulose, 2019, 26(10): 6275-6289.
- [3] Auvinen V V, Merivaara A, Kiiskinen J, et al. Effects of nanofibrillated cellulose hydrogels on adipose tissue extract and hepatocellular carcinoma cell spheroids in freeze-drying[J]. Cryobiology, 2019, 91: 137-145.
- [4] 武世豪, 李程龙, 李刚, 等. 基于纤维素纳米纤维的摩擦纳米发电机[J]. 中国造纸学报, 2021, 36(4): 105-110.
- [5] 罗显星. NaOH/Urea 体系下纳米纤维素纤维的制备及应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [6] Kuutti L, Pajari H, Rovio S, et al. Chemical recovery in TEMPO oxidation [J]. BioResources, 2016, 11 (3): 6050-6061.
- [7] Shrestha P, Sadiq M B, Anal A K. Development of antibacterial biocomposites reinforced with cellulose nanocrystals derived from banana pseudostem [J]. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, 2021, 2: 100112.
- [8] Guan Y, Li W Q, Gao H, et al. Preparation of cellulose nanocrystals from deinked waste newspaper and their usage for papermaking [J]. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, 2021, 2: 100107.
- [9] 李卫林, 林维晟, 杨雯, 等. 碱煮氧化工艺制备竹纤维及结构性能表征[J]. 林产工业, 2021, 58(1): 6-10.
- [10] Dongre M, Suryawanshi V B. Analysis of cellulose based nanocomposites & potential applications [J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 45: 3476-3482.
- [11] 赵波, 张轶, 任海伟. 响应面法优化硝酸-乙醇法制备白酒糟微晶纤维素工艺[J]. 纤维素科学与技术, 2017, 25(4): 23-30.
- [12] Varshney, S, Mishra, N, Gupta, MK. Progress in nanocellulose and its polymer based composites: A review on processing, characterization, and applications [J]. Polymer Composites, 2021; 42: 3660-3686.
- [13] Gao C F, Xiao W H, Ji G Y, et al. Regularity and mechanism of wheat straw properties change in ball milling process at cellular scale [J]. Bioresource Technology, 2017, 241: 214-219.
- [14] Kalia S, Boufi S, Celli A, et al. Nanofibrillated cellulose; Surface modification and potential applications[J]. Colloid and Polymer Science, 2014, 292(1): 5-31.
- [15] Kępa K, Chaléat C M, Amiralian N, et al. Evaluation of properties and specific energy consumption of spinifex-derived lignocellulose fibers produced using different mechanical processes[J]. Cellulose, 2019, 26 (11): 6555-6569.
- [16] Kumar R, Kumari S, Surah S S, et al. A simple approach for the isolation of cellulose nanofibers from banana fibers[J]. Materials Research Express, 2019, 6 (10): 105601.
- [17] 钟源, 王克冰, 刘玉玲, 等. 沙柳纤维素的提取与表征 [J]. 广州化工, 2021, 49(9): 69-72.
- [18] Lu Q L, Cai Z H, Lin F C, et al. Extraction of cellulose nanocrystals with a high yield of 88% by simultaneous mechanochemical activation and phosphotungstic acid hydrolysis [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(4): 2165-2172.
- [19] Dinh Vu N, Thi Tran H, Dinh Bui N, et al. Lignin and cellulose extraction from Vietnam's rice straw using ultrasound-assisted alkaline treatment method [J]. International Journal of Polymer Science, 2017, 2017: 1-8.
- [20] Hafid H S, Omar F N, Zhu J Y, et al. Enhanced crystallinity and thermal properties of cellulose from rice husk using acid hydrolysis treatment [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 260: 117789.
- [21] Ravindran L, Sreekala M S, Thomas S. Novel processing parameters for the extraction of cellulose nanofibres (CNF) from environmentally benign pineapple leaf fibres (PALF): Structure-property relationships [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 131: 858-870.
- [22] Liew S Q, Ngoh G C, Yusoff R, et al. Acid and deep eutectic solvent (DES) extraction of pectin from pomelo (Citrus grandis (L.) Osbeck) peels [J]. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 2018, 13: 1-11.
- [23] 刘婧, 李彦勋, 陈昆平, 等. 响应面法优化油茶果壳纤维素的提取工艺研究[J]. 广东化工, 2021, 48(20):

- 15-18.
- [24] 岳盼盼, 付亘恣, 胡亚洁, 等. 木质纤维生物质半纤维素分离研究进展[J]. 中国造纸, 2019, 38(06): 73-78.
- [25] 李卫林, 张乐忠, 张霞, 等. 丝瓜络微纤维的提取及表征[J]. 包装工程, 2020, 41(23): 31-36.
- [26] Sun S F, Yang J, Wang D W, et al. Enzymatic response of ryegrass cellulose and hemicellulose valorization introduced by sequential alkaline extractions [J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2021, 14(1): 72.
- [27] Husin M, Li A R, Ramli N, et al. Preparation and characterization of cellulose and microcrystalline cellulose isolated from waste *Leucaena leucocephala* seeds [J]. *International Journal of Advanced and Applied Sciences*, 2017, 4(3): 51-58.
- [28] Elseify L A, Midani M, Hassanin A H, et al. Long textile fibres from the midrib of date palm: Physiochemical, morphological, and mechanical properties [J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 151: 112466.
- [29] Mzimela Z N T, Linganisio L Z, Revaprasadu N, et al. Comparison of cellulose extraction from sugarcane bagasse through alkali [J]. *Materials Research*, 2018, 21(6): e20170750.
- [30] Megashah L N, Ariffin H, Zakaria M R, et al. Modification of cellulose degree of polymerization by superheated steam treatment for versatile properties of cellulose nanofibril film [J]. *Cellulose*, 2020, 27(13): 7417-7429.
- [31] Widiarto S, Pramono E, Suharso, et al. Cellulose nanofibers preparation from cassava peels via mechanical disruption [J]. *Fibers*, 2019, 7(5): 44.
- [32] Segal L, Creely J J, Martin A E Jr, 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.
- [33] 付瑞敏, 王丁, 于烽, 等. 沙枣籽中微晶纤维素的分离和特征分析[J]. 食品科技, 2021, 46(9): 260-265.
- [34] Pfaltzgraff L A, De Bruyn M, Cooper E C, et al. Food waste biomass: A resource for high-value chemicals [J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(2): 307-314.
- [35] Chen H B, Chiou B S, Wang Y Z, et al. Biodegradable pectin/clay aerogels [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(5): 1715-1721.
- [36] Zhang H, Chen Y, Wang S S, et al. Extraction and comparison of cellulose nanocrystals from lemon (*Citrus limon*) seeds using sulfuric acid hydrolysis and oxidation methods [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 238: 116180.
- [37] Mokheena T C, John M J. Esterified cellulose nanofibres from saw dust using vegetable oil [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 148: 1109-1117.
- [38] Ilangoan M, Guna V, Prajwal B, et al. Extraction and characterisation of natural cellulose fibers from *Kigelia Africana* [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 236: 115996.
- [39] Zhang J, Choi Y S, Yoo C G, et al. Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interactions during fast pyrolysis [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(2): 293-301.
- [40] Abdulwahab O T, Ghazali A, Khalil H, et al. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from oil palm fronds using chemo-mechanical process [J]. *Wood and Fiber Science*, 2016, 48(4): 260-270.
- [41] 李昊, 何传波, 熊何健, 等. 超声辅助碱性过氧化氢法提取砀山蜜柚幼果纤维素的工艺优化及结构表征[J]. 食品工业科技, 2022, 43(8): 249-257.
- [42] Liu Y, Liu A L, Ibrahim S A, et al. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from pomelo peel [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 111: 717-721.
- [43] 刘爱璐, 黄文. 碱性过氧化氢法提取柚皮纤维素的工艺研究[J]. 天然产物研究与开发, 2017, 29(10): 1779-1784.
- [44] 曾小峰, 彭雪娇, 谈安群, 等. 柚皮微晶纤维素的制备及其结构特性研究[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(9): 98-103.
- [45] Verma C, Chhajed M, Gupta P, et al. Isolation of cellulose nanocrystals from different waste bio-mass collating their liquid crystal ordering with morphological exploration [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 175: 242-253.
- [46] Rashid S, Dutta H. Characterization of nanocellulose extracted from short, medium and long grain rice husks [J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 154: 112627.
- [47] Kumar V, Pathak P, Bhardwaj N K. Micro-nanofibrillated cellulose preparation from bleached softwood pulp using chemo-refining approach and its evaluation as strength enhancer for paper properties [J]. *Applied Nanoscience*, 2021, 11(1): 101-115.

(责任编辑:张会巍)