

水葫芦的高价值利用：TEMPO-超声耦合法 高效提取纳米纤维素和纳米纤维晶

张天韵, 徐昕楠, 张思婷, 谢欣玥, 陈颖茹, 王润锴*

上海工程技术大学化学化工学院, 上海

收稿日期: 2024年4月9日; 录用日期: 2024年5月8日; 发布日期: 2024年5月28日

摘要

本研究提出了一种高价值利用深度处理后含有重金属的水葫芦的方法。即利用TEMPO-超声偶联法从水葫芦的茎中提取纳米纤维素晶体(CNC)和纳米纤维素(CNF)。这种方法通过将TEMPO介导氧化和超声相结合, 温和地分解了水葫芦纤维束, 促使纤维素纤维分解成更小的片段, 从而提高了CNC和CNF的产率。研究表明, TEMPO超声联合法制备的CNC产率为63%, 其羧基含量为1.27 mmol/g, CNF的产率为31%, 羧基含量为1.21 mmol/g。扫描电子显微镜(SEM)和傅立叶红外变换(FTIR), 分析证实了非纤维素杂质的逐步去除。CNC的平均长度为214.4 nm, 平均直径为2.72 nm, 长径比约为78.8, 而CNF的平均长度为437.8 nm, 平均直径为5.7 nm, 长径比为76.8。较高的长径比意味着CNC和CNF具有更出色的力学性能。X射线衍射(XRD)分析显示, 制备的CNC和CNF的结晶度分别为87.1%和81.2%, 这表明它们具有较高的刚性。通过热重分析(TGA), 还测定了纤维的热稳定性。这些结果表明, CNC和CNF在增强聚合物基体材料方面具有巨大的潜力。这一研究方法为深度处理后水葫芦实现高价值利用提供了可行性和潜力。

关键词

TEMPO超声偶联, 水葫芦的高价值利用, 高效化提取

High-Value Utilization of Water Hyacinth: Efficient Extraction of Nanofibrillated Cellulose and Nanofiber Crystals through TEMPO-Ultrasound Coupling Method

Tianyun Zhang, Xinnan Xu, Siting Zhang, Xinyue Xie, Yingru Chen, Runkai Wang*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai

*通讯作者。

文章引用: 张天韵, 徐昕楠, 张思婷, 谢欣玥, 陈颖茹, 王润锴. 水葫芦的高价值利用: TEMPO-超声耦合法高效提取纳米纤维素和纳米纤维晶[J]. 世界生态学, 2024, 13(2): 262-273. DOI: 10.12677/ije.2024.132035

Abstract

This study proposes a method for high-value utilization of water hyacinth containing heavy metals after deep treatment. That is, the TEMPO-ultrasonic coupling method was used to extract nanocellulose crystals (CNC) and nanocellulose (CNF) from the stems of water hyacinth. This method gently decomposes water hyacinth fiber bundles by combining TEMPO-mediated oxidation and ultrasound, promoting the decomposition of cellulose fibers into smaller fragments, thereby improving the yield of CNC and CNF. Research results show that the yield of CNC prepared by TEMPO ultrasound combined method is 63%, and its carboxyl content is 1.27 mmol/g. The yield of CNF is 31%, and its carboxyl content is 1.21 mmol/g. Scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared transform (FTIR) analysis confirmed the progressive removal of non-cellulosic impurities. The average length of CNC is 214.4 nm, the average diameter is 2.72 nm, and the aspect ratio is about 78.8, while the average length of CNF is 437.8 nm, the average diameter is 5.7 nm, and the aspect ratio is 76.8. A higher aspect ratio means that CNC and CNF have better mechanical properties. X-ray diffraction (XRD) analysis shows that the crystallinity of the prepared CNC and CNF is 87.1% and 81.2%, respectively, which indicates that they have high rigidity. The thermal stability of the fibers was also determined by thermogravimetric analysis (TGA). These results demonstrate that CNCs and CNFs have great potential in reinforcing polymer matrix materials. This research method provides feasibility and potential for high-value utilization of water hyacinth after deep treatment.

Keywords

TEMPO Ultrasonic Coupling, High-Value Utilization of Water Hyacinth, Efficient Extraction

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

随着人口的增加和工业化城市化进程的加速,城市废水排放量大幅增加,其中以氮(N)、磷(P)为代表的污染物,对自然水体的富营养化构成严重威胁,引发水质恶化和水生生态系统的严重退化[1]。为了应对水体富营养化带来的挑战,传统的水处理方法已无法满足不断提升的排放标准,这促使深度处理逐渐成为至关重要的环节。其中,水葫芦因其繁殖迅速、温度不敏感、对氮磷的去除率高等特点,被广泛应用于废水的深度脱氮除磷工艺中。有研究表明,水葫芦的最低生长温度为 14℃,并可以承受 35℃ 以上的温度范围,在最佳条件下总氮去除率可达 400 kg N/ha/yr,总磷去除率可达 65 kg P/ha/yr [2] [3]。Qin 等人研究发现,即使在极端降雨事件中水葫芦仍然展现出优异的脱氮除磷能力,且针对不同浓度梯度范围的氮磷污染均保持了高效的去除效率[4]。Singh 等在对玻璃工业废水中氮磷进行深度处理时发现水葫芦对总磷的去除率可高达 87.43%,对氨氮的去除率更是可达到 93.86% [5]。

然而,如何针对上述工艺中的水葫芦开发高值化利用方法,也已成为目前国内外研究的热点,主流的高值化利用方法有堆肥、饲料制备等。但是,在深度处理过程中,水葫芦在保持对污水中氨氮和总磷的高效去除的同时,也吸收了污水中存在的其它污染物质,如重金属等,并通过生物富集现象逐渐积累

在其根茎叶中，从而限制了其在上述方法中的应用[6] [7] [8]。因此，为了解决水葫芦中其他污染物含量较高而难以进行有效利用的问题，一些研究人员提出了将废弃的水葫芦用于生物乙醇生产的方法[9]。然而，与一些其他植物如玉米秸秆相比，水葫芦的生物乙醇生产效率相对较低[10]。有趣的是，相关文献表明水葫芦的组成特点是富含纤维素，而相对而言，木质素的含量却很低，仅占总成分的约不到10% [11] [12]。这促使本文提出一种水葫芦高值化利用方案，即通过 TEMPO (2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧化物)氧化作用及其后续的超声空化过程，使从水葫芦中高效地提取具有优良形态的纳米纤维晶(CNC)和纳米纤维素(CNF)成为可能性。

近年来，国内外对于 CNC 和 CNF 的研究热度呈现持续上升的趋势，这主要源于它们具备出色的生物相容性和可降解性、高比表面积、卓越的机械强度以及官能团可调控性等突出优势[13] [14]。CNC 因其优异的电学和光学性能，在能源、环境等领域具有广泛的应用前景。在环境领域，Boruah 等人利用 CNC 的亲水性和良好的机械强度以及出色的生物相容性，制备了 CNC/聚偏二氟乙烯(PVDF)高性能薄膜。通过添加 CNC，成功地提高了 PVDF 膜的防污能力和水通量[15]。Xi 等人利用 CNC 的大比表面积、官能团的调控性制备了 CNC-PEI-Fe (III)吸附剂，显示出了对 As (III)/As (V)的高效去除[16]。在能源领域，Fan 等人利用 CNC 的光学和电性能，成功制备了彩色纤维素纳米晶(CNC)/聚苯胺(PANI)薄膜。这种薄膜的颜色随湿度、pH 值和有机溶剂的变化而变化，可应用于数据加密的电致变色器件[17]。而 CNF 因其卓越的高韧性、高机械性能以及显著的高比表面积，在包装薄膜、食品稳定剂等领域具有广泛的应用前景[18]。在包装薄膜领域，Li 等经过研究证实，通过将玉米秸秆芯(CSC)与 CNF 结合制备的 CSC/CNF 复合材料，在力学性能方面表现出色，具有有效的水蒸气阻隔性能、卓越的紫外线阻隔性能以及令人满意的细菌阻隔性能[19]。在食品稳定剂领域，以 Costa 等人的研究为例，他们发现从香蕉皮中提取得到的 CNF 能够通过强颗粒吸附作用结合到油滴界面，从而抑制脂质的消化过程。由于形成较大的油滴，这有助于减少三酰基甘油分子暴露于脂肪酶的作用。此外，在稳定乳液方面，与壳聚糖或纤维素晶体稳定的乳液相比，CNF 稳定的乳液表现出最低的脂质消化情况[20]。这些研究的成果为未来在不同领域进一步研究和应用 CNC 与 CNF 提供了坚实的理论基础。此外，CNC 及 CNF 可以来源于多种植物，其物理化学性质易受其来源影响，纤维素的结晶度越高，长径比越大，会使其刚性和强度更好[21] [22] [23]。例如从棉花中提取 CNC 的长度为 70~300 nm，宽度为 5~11 nm，结晶度为 74~91% [24]。从硬木中提取 CNC 的长度为 140~150 nm，宽度为 4~5 nm，结晶度为 43~65% [14]。从松针中提取 CNF 的宽度为 30~70 nm，结晶度为 61.9%~61.4% [25]。

目前，针对 CNC 的提取主要为硫酸水解法，但这种酸性提取法可能对环境造成污染，主要是因为处理废酸相对困难。此外，因为降解过度，CNC 的产率非常有限，通常小于 30% [26]。而在 CNF 的提取方法方面，目前主要采用机械法，即在高剪切力或高压力的条件下对纤维素原料进行处理，以实现纤维素纤维的分散和分离。然而，在这种处理方法在加工过程中，可能会导致纤维素的内部结构遭到破坏，导致其长度和直径减小[27]。TEMPO 介导氧化法是一种通过使用 TEMPO 自由基将额外的羧基(COOH)基团引入纤维，从而使单个纤维在水中形成分散体的方法。通过将纤维素纤维暴露于 TEMPO 和 NaClO 的氧化条件下，分离出 CNC 和 CNF。这种方法能够高效地分离出尺寸均匀的 CNC、CNF，同时不需要使用有毒害的化学试剂和高温高压反应条件，具有绿色环保和经济性的优点[28]。然而，TEMPO 氧化在去除或分解无定形区域方面无效，因其仅专注于氧化纤维素结构中的羟基[29]。因此，本文采用了超声辅助 TEMPO 介导氧化方法，通过空化效应创造了高温高压的局部区域，促进了纳米纤维的分离，为纤维束分解的无定形区域提供了一种温和的机械分解方式。这种将有效的机械处理与 TEMPO 介导的氧化相结合，可以促进纤维素纤维分解成更小的片段，增加 CNC 与 CNF 的产率并提高其结晶度[30]。

本研究利用 TEMPO-超声偶联法，成功制备了 CNC 与 CNF。为了确定产物的形态、结晶度和表面

官能团,本研究运用了多种表征方法,包括扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射仪(XRD)和红外光谱(FTIR)。此外,本文还对CNC的产率、羧基含量和热稳定性进行了分析。实验结果表明,通过TEMPO超声偶联法成功高效地从水葫芦中提取出了针状的CNC和网状的CNF。结果表明,CNC和CNF的产率分别为63%和31%,结晶度分别为87.1%和81.2%。此外,本研究还成功地将纤维素分子中C6位置的羟基转化为羧基。上述结果证实,TEMPO-超声偶联法可同步高效地提取出品质优异的CNC和CNF,并克服深度处理后的水葫芦中因其他污染物质的生物富集而带来的应用限制,使水葫芦的高值化利用得以实现。

2. 实验

2.1. 材料与药品

水葫芦(*Eichhornia crassipes*)在阳光下干燥。在进行化学处理之前,用蒸馏水多次清洗粗茎,以去除其中的杂质,切碎并磨成小块,在60℃下完全干燥,记为水葫芦原纤维(WHF-R)以备用。氢氧化钠、次氯酸钠溶液和溴化钠粉末、TEMPO颗粒、亚氯酸钠粉末均购于中国阿拉丁公司。化学品均为分析级,无需进一步纯化即可使用。

2.2. 碱处理过程

取干燥的水葫芦并将其置于4%浓度的NaOH溶液中,在75℃的温度下处理3小时。使用去离子水(DW)对过滤后的纤维进行洗涤并重复两次,以除去任何残留的提取物和杂质,直到洗涤后的含纤维素溶液的pH值达到7。最后,对处理后的纤维进行干燥处理,得到碱处理后的水葫芦纤维(WHF-A)。这一过程有助于净化和准备纤维以进行后续的处理。

将碱性处理过的纤维浸泡在2 wt%的NaClO₂溶液中,加入醋酸(CH₃COOH)调节pH为3.8~4.5,在80℃下连续机械搅拌120 min漂白。经过过滤得到漂白的水葫芦纤维(WHF-B),并用去离子水(DW)彻底冲洗直到pH=7。为了确保完全去除杂质,在相同条件下重复上述过程三次后干燥储存。

2.3. CNC的提取

首先,将经预处理的1 g WHF-B、0.016 g TEMPO、0.16 g NaBr和15 mL NaClO混合于500 mL烧杯中,在25℃下搅拌反应8 h,加入0.5 M的NaOH溶液以保持pH=10。反应结束后,向烧杯中加入15 mL乙醇以停止氧化反应。接下来,为去除多余的酸、无机盐和TEMPO等杂质,使用离心分离机在10000 rpm/min下进行离心分离15 min,重复3次,以将固体沉淀物分离出来。随后进行超声处理,持续90 min,以将其重新分散在水中。使用离心分离机在3500 rpm/min下对超声后的部分进行离心操作,持续30 min,使上清液中的CNC与底部的CNF分离。最后,对样品进行冷冻干燥处理。

2.4. CNC和CNF的产量及羧基官能团丰度检测

CNC的产量是通过重量分析法进行测量的。具体而言,将最终干燥的CNC样品的重量标记为M₂,将最初干燥的水葫芦纤维的干重确定为M₁。为了进行误差分析,通过对三次平行测量的平均值进行计算,得出了CNC的最终产量。下面列出了CNC样品的产量数据:

$$\text{yield}(\%) = \frac{M_2}{M_1} \times 100\% \quad (1)$$

为了测定CNC的羧基含量,首先将含有0.1 wt%的CNC悬浮液10 g与1 mol/mL的NaOH溶液10 mL混合,在室温下搅拌30 min。然后,使用1 mol/mL的盐酸(HCl)溶液滴定混合物。羧酸含量可以使用以

下公式计算:

$$\text{COOH Content} = \frac{10 \times C(\text{NaOH}) - (V \times C(\text{HCl}))}{W} \text{ (mmol/g CNC)} \quad (2)$$

其中 C 代表了 NaOH 和 HCl 的浓度(以 mol/L 为单位), V 代表了达到滴定终点所需的 HCl 体积(以 mL 为单位), W 代表了干燥样品的质量(以 g 为单位)。最终结果由三次平行测量的平均值计算得出。

2.5. 表征

本研究使用了 SEM (德国 ZEISS Gemini SEM 300)对 WHF-R 和 WHF-B 进行表面观测。首先, 将称量前的样品放置在干燥器中, 在室温条件下过夜, 以确保样品的干燥。接着, 将样品安装在导电碳带上, 进行金层涂覆处理。最后, 在 10 kv 的束流条件下对样品进行了扫描电子显微镜图像的拍摄。

为了对 T-CNF 和 T-CNC 表面形貌进行观察, 本研究使用了 TEM (jeol_1230)。首先, 将悬浮液滴(浓度为 0.01% w/v)滴在碳涂层的电子显微镜网格上, 并让其自然干燥。接着, 对样品进行磷钨酸染色处理(染色剂浓度约为 2 wt%), 染色时间为 30 秒。为了得到样品尺寸的测量结果, 本文直接从 TEM 显微照片中进行测量, 并对 50 次测量的结果进行平均, 以获得更加可靠的数据。

本文通过使用 FTIR 美国(Thermo Nicolet 380)对 WHF 的表面官能团转化情况进行了分析, 在 4000 至 650 cm^{-1} 波长范围内对 T-CNC 和 T-CNF 的化学成分进行了衰减全反射模式下的扫描, 并在吸收模式下记录光谱。每个样本进行了 32 次扫描。

本研究使用 XRD (日本理学 SmartLab-SE)来测定水葫芦纤维, T-CNC 和 T-CNF 样品的结晶度(CrI), 这是一种非常常见的技术。XRD 通过测量样品中的晶格衍射峰的强度和位置来确定结晶度, 目前已被广泛用于纤维素材料的结晶度分析[31]。在进行 XRD 测试时, 使用 Cu $K\alpha$ 射线($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)进行衍射, 扫描范围为 $2\theta = 5\text{--}50^\circ$ 。根据(002)晶格衍射峰的最大强度(I_{002})和样品非晶部分的最小强度(I_{AM})之间的比率来计算 CrI 。如下所述:

$$CrI(\%) = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \times 100\%$$

为测试水葫芦纤维和 T-CNC 和 T-CNF 的热稳定性, 本研究使用了 TGA (德国 Netzsch TG 209 F3 Tarsus)进行热重分析。样品重量约为 20 mg, 测试温度以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率从环境温度到 600°C 在氮气氛围下进行测试, 氮气流速为 20 mL/min。

3. 结果与讨论

3.1. 水葫芦纤维的表面形貌表征

图 1 显示了对未经处理和处理后的水葫芦纤维表面微观形态的结果。WHF-R 主要由微原纤维构成, 在纤维长度方向上表面相当粗糙, 含有半纤维素、木质素以及其他非纤维素物质和萃取物, 呈现出各种小颗粒和薄片(图 1(a, b))。经过化学处理后, 纤维被纯化, 并形成了宽度约为 15~25 μm 的良好均匀结构, 相比原始纤维, 表面更加光滑(图 1(c, d))。这一处理结果有助于半纤维素和萃取物的溶解, 以及木质素的氧化降解, 以有效地去除非纤维素物质。值得注意的是, 在这碱处理和漂白处理后过, 纤维素分子均未发生溶解。

通常情况下, 纤维素纤维主要存在于植物细胞壁中, 其中纤维素与其他非纤维素物质(如木质素、半纤维素和提取物)紧密结合, 形成纤维素-木质素-半纤维素复合材料。各种纤维的化学成分受到其类型、种类和栽培环境等因素的显著影响[32]。由于其灵活性和快速的生长速度, 相较于其他农作物如菠萝叶、

甘蔗渣和柳枝稷，水葫芦含有较少的木质素和更多的纤维素[33]。

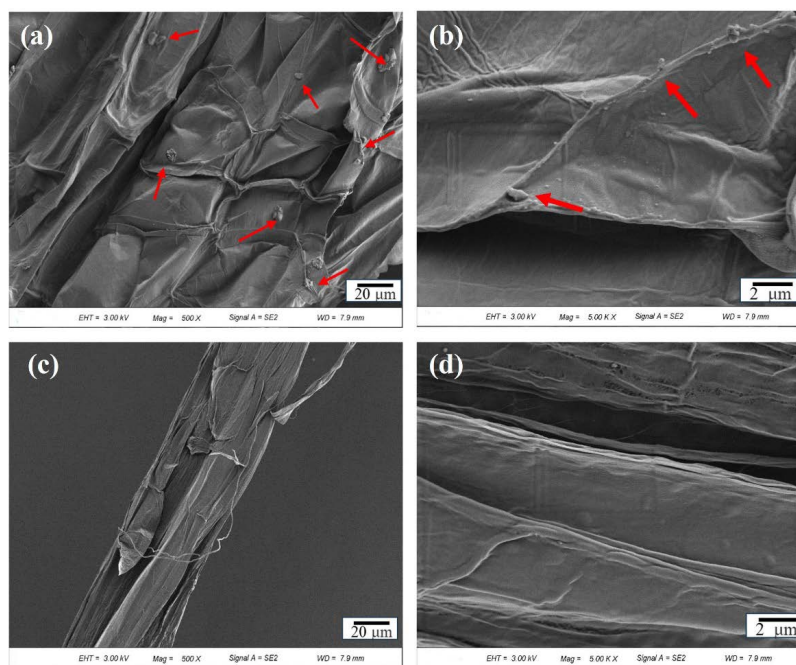


Figure 1. SEM images of WHF-R (a, b) and WHF-B (c, d)

图 1. WHF-R (a, b)及 WHF-B (c, d)的扫描电镜图

3.2. CNC 和 CNF 的形貌表征

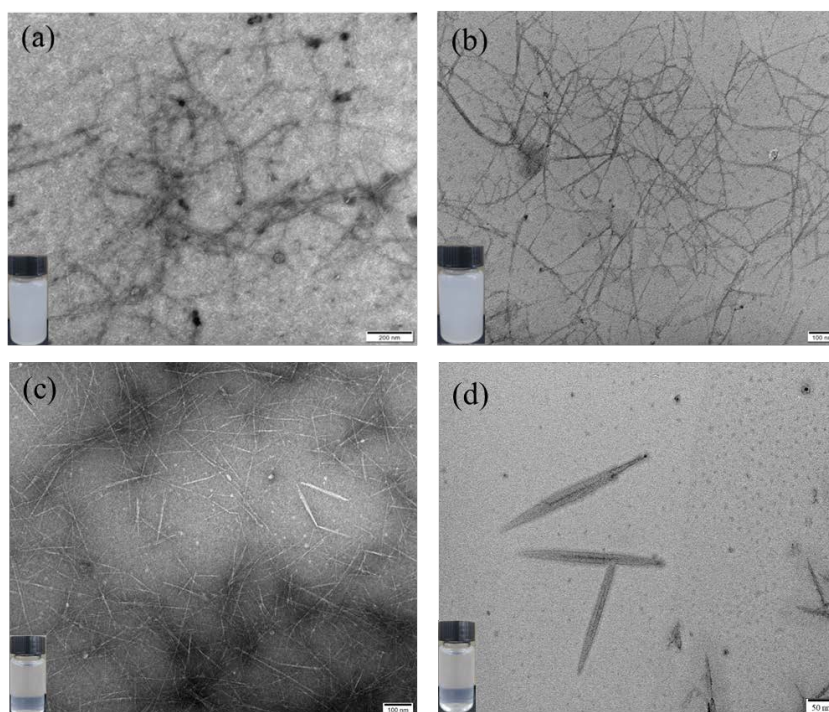


Figure 2. Transmission electron microscope images of T-CNF (a, b) and T-CNC (c, d)

图 2. T-CNF (a, b)及 T-CNC (c, d)的透射电镜图

本文采用 TEM 技术对 WHF-R 制备的 T-CNF 和 T-CNC 的形貌特征进行了测量和验证。如图 2 所示, CNF 和 CNC 均呈现出良好的分散状态, 没有出现团聚现象。这一现象可以归因于 CNC 和 CNF 中引入的羧基, 增加了它们的电负性, 从而增强了相互间的斥力效应[34]。图 2(a)和(b)展示了 CNF 的纤维网状结构, 而图 2(c)和(d)则显示了针状的 CNC, 其具有单独的纳米晶体结构。结果表明, TEMPO 介导氧化后经过超声, 导致更多的氢键断裂, 从而释放纤维素结构中更多的晶体, 产生尺寸更小的 CNC, 并且同时得到了 CNF。图 2(a)和(c)的插图显示, 0.1 wt% 的 CNF 和 CNC 悬浮液是均匀且稳定的。TEMPO 氧化后, CNF 和 CNC 水性分散体的稳定性取决于纤维素表面羧化的程度。

3.3. 红外表征分析

图 3 展示了 WHF-R、WHF-A、WHF-B 以及 CNC 的 FTIR 光谱。在光谱分析中, 各波段在 3337、2923、1630、1430、1320、1035 cm^{-1} 附近都展现了相似的波段, 这种现象与天然 I 型纤维素的特性密切相关[35] [36]。在原纤维的 1750 cm^{-1} 和 1250 cm^{-1} 位置, 观察到的波峰分别对应木质素和半纤维素中的羰基单元(C=O)的伸缩振动以及木质素中芳香醚键的 C-O-C 振动。而在 1030~1160 cm^{-1} 范围内出现的波段, 可以归因于 Pyranose 环骨架的 C-O 拉伸和 C-H 摆动振动。同时, 在 1430 cm^{-1} 和 1320 cm^{-1} 范围内的波峰, 可以归因于 CH_2 的对称弯曲以及多糖分子中芳香环的 C-H 和 C-O 基团的弯曲振动。3337 cm^{-1} 和 1630 cm^{-1} 区域的波段分别可以归因于纤维素 O-H 的拉伸振动和弯曲振动。最后, 2923 cm^{-1} 的波峰对应于 C-H 键的拉伸振动。值得注意的是在 CNC 的光谱中 1750 cm^{-1} 出现了一个波段, 这一现象源于 TEMPO 氧化反应引入的羰基基团, 从而导致所观察到的波段。这个结果明确显示了纤维素分子中 C6 位置的羟基被转化为羧酸盐离子。通过在光谱中仅观察到一个小峰, 可以推测这一反应仅对 C6 伯羟基进行了有选择性的氧化[37]。

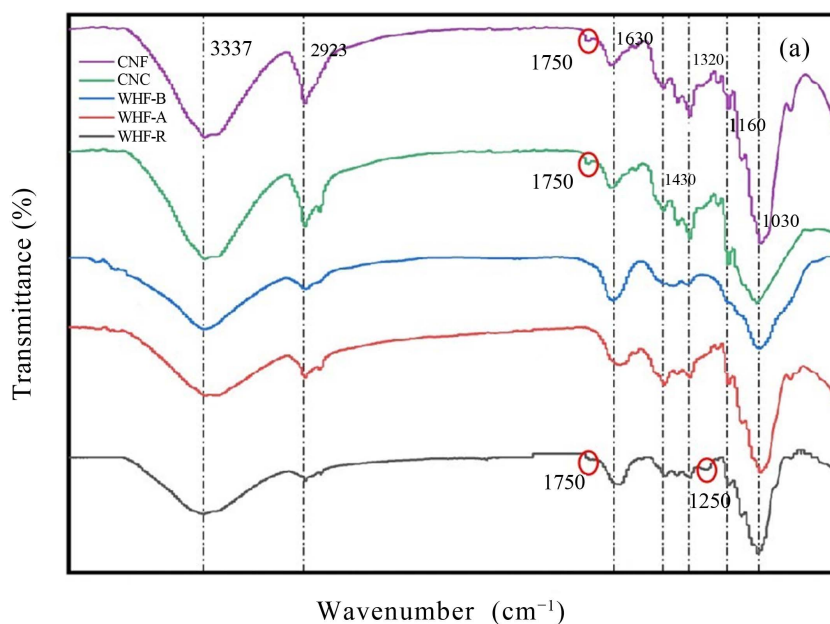


Figure 3. Fourier transform infrared images of WHF-R (a), WHF-A (b), WHF-B (c) and CNC (d)

图 3. WHF-R (a), WHF-A (b), WHF-B (c)和 CNC (d)的傅里叶红外图

3.4. X 射线衍射分析

图 4 展示了 WHF-R、WHF-A、WHF-B、CNC 以及 CNF 的 XRD 图。研究结果清晰地显示了所有样

品在 15.2° 和 22.7° 位置上都呈现出两个显著的主峰, 这些峰分别位于(110)和(200)晶体面, 进一步印证了纤维素 I 型晶体结构的关键特征[38] [32]。本研究中, 原始纤维的结晶度(CrI 值)较低, 约为 45.3%。而在经历了碱处理的纯化纤维中, CrI 值提升至 63.2%。随着经过漂白处理, CrI 值增加至 71.9%。这种显著的提升主要源于成功地减少了由半纤维素和木质素化合物所构成的大量无定形成分[39]。通过 TEMPO 及其后续超声空化方法制备的 CNC 和 CNF, 利用超声波的作用以及水合氢离子, 得以渗透至纤维素的无定形区域, 从而引发糖苷键的断裂, 进一步释放出更多的单一晶体[23]。由此, CNC 和 CNF 的结晶度显著提升至 87.1%和 81.2%。因此, CNC、CNF 结晶度的提升预示着纳米纤维素的潜在力学行为和增强能力有望得到提升[40]。

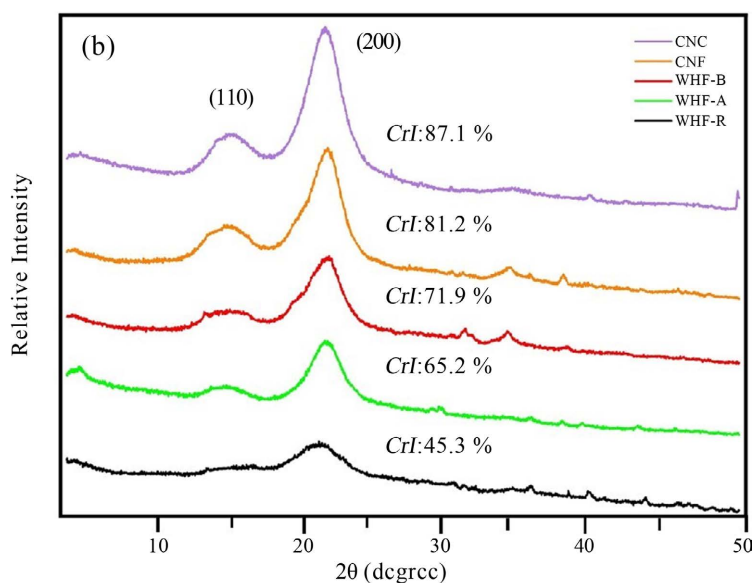


Figure 4. X-ray diffraction results of WHF-R (a), WHF-A (b), WHF-B (c) and CNC (d)
图 4. WHF-R (a), WHF-A (b), WHF-B (c)和 CNC (d)的 X 射线衍射结果

3.5. 材料的热重分析

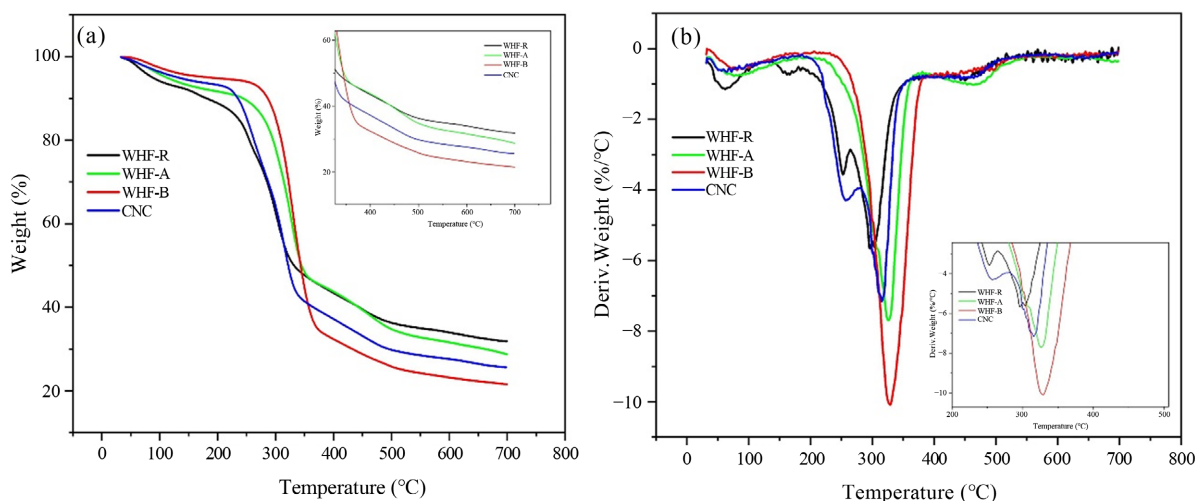


Figure 5. Thermogravimetric and differential thermogravimetric curves of WHF-R (a), WHF-A (b), WHF-B (c) and CNC (d)
图 5. WHF-R (a), WHF-A (b), WHF-B (c)和 CNC (d)的热重和微分热重曲线图

图 5 展示了 WHF-R、WHF-A、WHF-B, CNC 的热重(TG)和微分热重(DTG)曲线。如图 5(a), 在约 100℃左右, 由于吸收的水分蒸发, 所有样品的重量都略微下降[23]。由于 WHF-R 中含有蜡、果胶、半纤维素和木质素等成分, 它们的分解温度相对较低, 导致在主峰前出现了一个肩带。所有纤维素样品的起始分解温度都高于原始纤维, 因为经过处理后除去了热稳定性较低的非纤维素物质。对于 TEMPO 法提取的 CNC 表现出相似的曲线。其热稳定性显著下降, 这可以归因于引入不稳定的羧酸钠基团[41]。此外, 在 600℃下, 由于纤维素的纯化, 纤维素提取后的残留率降低。CNC 的高残留率是由于在低温下形成脱水和交联反应, 使 CNC 容易碳化[42]。

在 DTG 图像中, 还有一个值得注意的现象(图 5(b)), CNC 的导数曲线都很宽, 且在 250℃和 350℃附近各有两个峰。在约 250℃附近的峰可能是由于不稳定的无氢葡萄糖酸钠单元的分解[43], 而在约 350℃附近的峰则是由于纤维素分子链的分解。

3.6. CNC 和 CNF 的产率及羧基官能团含量分析

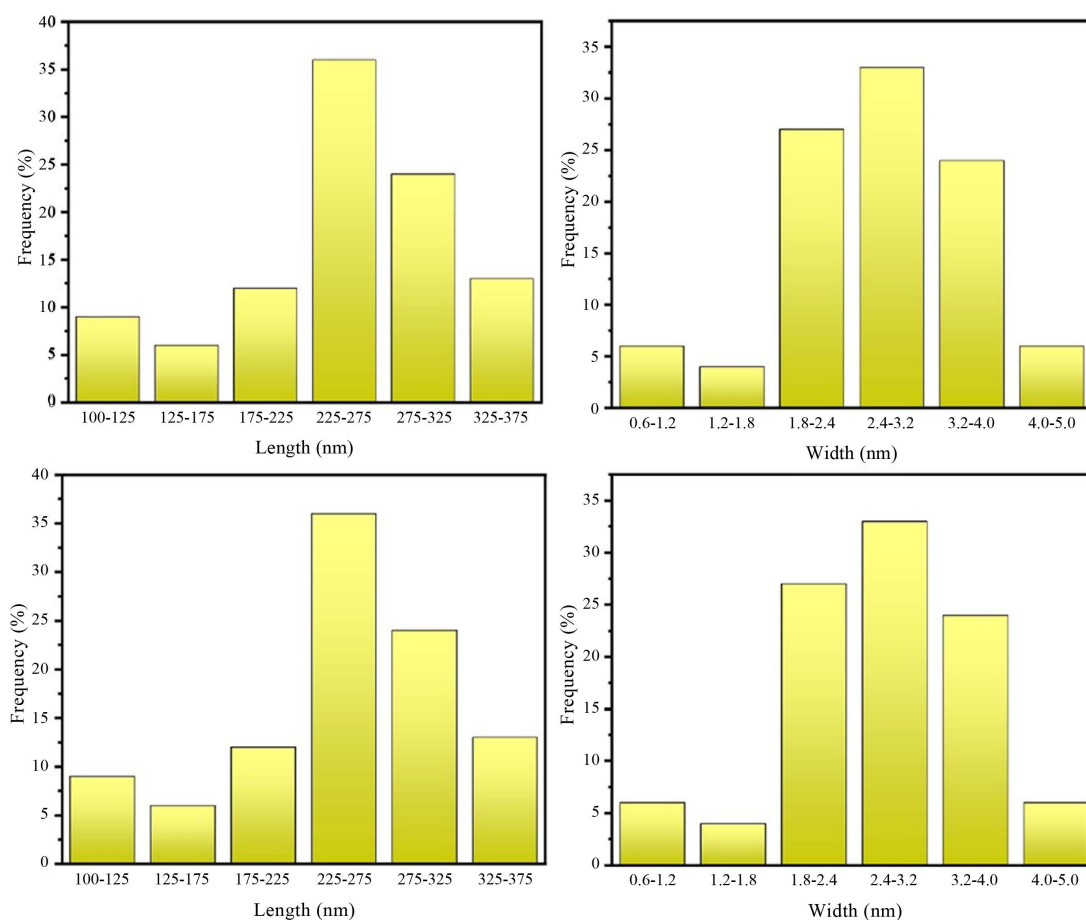


Figure 6. Distribution of length (L) and width (D) of T-CNF (a, b) and T-CNC (c, d)

图 6. T-CNF (a, b)和 T-CNC (c, d)长度(L)和宽度(D)分布情况

表 1 中列出了使用 TEMPO-超声偶联法提取 CNC 和 CNF 的产率以及羧基含量。研究结果表明, 在 TEMPO 与超声结合的方法中, CNC 的产率显著提高至 63%, 同时还得到了 31%的 CNF。此外, CNC 的羧基含量为 1.27 mmol/g, CNF 的羧基含量为 1.21 mm/g。这表明 TEMPO 成功地将纤维素分子中 C6 位置的羟基转化为羧基。

图 6 展示了 CNF 和 CNC 的长度(L)和宽度(D)分布情况。我们采用数字图像分析,利用至少 130 个纳米原纤维的 TEM 图像来确定相应纳米原纤维的尺寸。数据显示, CNF 的长度相对较长,分布在 140~650 nm 之间,而宽度分布在 3~9 nm 之间。平均长度为 437.8 nm,平均宽度为 5.7 nm。至于 CNC 的结构,长度分布在 100~375 nm 之间,宽度分布在 0.6~5 nm 之间,平均长度为 214.4 nm,平均宽度为 2.72 nm。与传统的硫酸水解法相比,TEMPO 法制备的 CNC 具有更大的长径比[44]。这种高长径比将为纳米纤维晶的复合材料应用提供有前景的增强能力,进一步拓展其应用前景。

Table 1. Yield and carboxyl content of CNC and CNF extracted by TEMPO method

表 1. TEMPO 法提取 CNC 和 CNF 的产率以及羧基含量

样品	产率(%)	羧基含量(mmol/g Cellulose)
T-CNF	31%	1.21
T-CNC	63%	1.27

4. 结论

本研究设计了一种简单且环保高效的方法,利用经过深度处理的水葫芦作为原料,经过 TEMPO 氧化和超声空化等步骤,高效地分离出 CNC 和 CNF。本研究制备的 CNC 产率为 63%,羧基含量 1.27 mmol/g, CNF 的产率为 31%,羧基含量为 1.21 mmol/g。其中 CNC 呈现出针状结构,平均长度(L)为 214.4 nm,平均直径(D)为 2.72 nm,因此其长径比(L/D)约为 78.8。其羧酸盐含量达到 1.27 mmol/g。CNF 则呈现出网状结构,平均长度(L)为 437.8 nm,平均直径(D)为 5.7 nm,长径比(L/D)为 76.8,预示着纳米纤维素的潜在力学行为和增强能力有望得到提升。X 射线衍射分析表明 CNC 和 CNF 均具有 I 型纤维素的晶体结构,其结晶度分别为 87.1%和 81.2%。TGA 的结果与水葫芦纤维的理化性质及其在 SEM、FTIR 和 XRD 的分析结果相一致。综上所述,本方法不仅成功地实现了水葫芦资源的有效利用,同时也实现了高产率的 CNC 和 CNF 的制备,这些纳米纤维富含羧基官能团。这为未来 CNC 产业化生产提供了潜在的途径。

参考文献

- [1] John, M., Häkkinen, A. and Louhi-Kultanen, M. (2020) Purification Efficiency of Natural Freeze Crystallization for Urban Wastewaters. *Cold Regions Science and Technology*, **170**, Article 102953. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2019.102953>
- [2] Li, F., He, X., Srishti, A., Song, S., Tan, H.T.W., Sweeney, D.J. and Wang, C.-H. (2021) Water Hyacinth for Energy and Environmental Applications: A Review. *Bioresource Technology*, **327**, Article 124809. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124809>
- [3] Wang, X., Shi, L., Lan, C.Q., Delatolla, R. and Zhang, Z. (2013) Potential of Water Hyacinth for Phytoremediation in Low Temperature Environment. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **32**, 976-981. <https://doi.org/10.1002/ep.11853>
- [4] Qin, H., Diao, M., Zhang, Z., Visser, P.M., Zhang, Y., Wang, Y. and Yan, S. (2020) Responses of Phytoremediation in Urban Wastewater with Water Hyacinths to Extreme Precipitation. *Journal of Environmental Management*, **271**, Article 110948. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110948>
- [5] Singh, J., Kumar, P., Eid, E.M., Taher, M.A., El-Morsy, M.H.E., Osman, H.E.M. and Kumar, V. (2023) Phytoremediation of Nitrogen and Phosphorus Pollutants from Glass Industry Effluent by Using Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms): Application of RSM and ANN Techniques for Experimental Optimization. *Environmental Science and Pollution Research*, **30**, 20590-20600. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23601-9>
- [6] Amalina, F., Razak, A.S.A., Krishnan, S., Zularisam, A.W. and Nasrullah, M. (2022) Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) for Organic Contaminants Removal in Water—A Review. *Journal of Hazardous Materials Advances*, **7**, Article 100092. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100092>
- [7] Madikizela, L.M. (2021) Removal of Organic Pollutants in Water Using Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*). *Journal of Environmental Management*, **295**, Article 113153. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113153>

- [8] Rezania, S., Ponraj, M., Talaiekhazani, A., Mohamad, S.E., Md Din, M.F., Taib, S.M., Sairan, F.M. (2015) Perspectives of Phytoremediation Using Water Hyacinth for Removal of Heavy Metals, Organic and Inorganic Pollutants in Wastewater. *Journal of Environmental Management*, **163**, 125-133. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.08.018>
- [9] Tirva, D., Tiwari, D., Chalotra, A. and Rawat, M. (2022) Bio Ethanol Production from Water Hyacinth. *Materials Today: Proceedings*, In Press. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.11.054>
- [10] Zhu, Q., Gao, D., Yan, D., Tang, J., Cheng, X., El Sayed, I.E.T. and Xin, J. (2023) Highly Efficient One-Pot Bioethanol Production from Corn Stalk with Biocompatible Ionic Liquids. *Bioresource Technology Reports*, **22**, Article 101461. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101461>
- [11] Abdel-Fattah, A.F. and Abdel-Naby, M.A. (2012) Pretreatment and Enzymic Saccharification of Water Hyacinth Cellulose. *Carbohydrate Polymers*, **87**, 2109-2113. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.10.033>
- [12] Ajithram, A., Winowlin Jappes, J.T., Chithra, G.K. and Daphne, R. (2023) Serious Environmental Threat Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) Plant Natural Fibress: Different Extraction Methods and Morphological Properties for Polymer Composite Applications. *Materials Today: Proceedings*, In Press. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.431>
- [13] Cantero, D.A., Bermejo, M.D. and Cocero, M.J. (2015) Governing Chemistry of Cellulose Hydrolysis in Supercritical Water. *ChemSusChem*, **8**, 1026-1033. <https://doi.org/10.1002/cssc.201403385>
- [14] Seta, F.T., An, X., Liu, L., Zhang, H., Yang, J., Zhang, W. and Liu, H. (2020) Preparation and Characterization of High Yield Cellulose Nanocrystals (CNC) Derived from Ball Mill Pretreatment and Maleic Acid Hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*, **234**, Article 115942. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115942>
- [15] Boruah, P., Gupta, R. and Katiyar, V. (2023) Fabrication of Cellulose Nanocrystal (CNC) from Waste Paper for Developing Antifouling and High-Performance Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Membrane for Water Purification. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, **5**, Article 100309. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2023.100309>
- [16] Xi, C., Wang, R., Rao, P., Zhang, W., Yan, L., Li, G. and Zhou, X. (2020) The Fabrication and Arsenic Removal Performance of Cellulose Nanocrystal-Containing Absorbents Based on the "Bridge Joint" Effect of Iron Ions. *Carbohydrate Polymers*, **237**, Article 116129. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116129>
- [17] Fan, J., Xu, M., Xu, Y.-T., Hamad, W.Y., Meng, Z. and MacLachlan, M.J. (2023) A Visible Multi-Response Electrochemical Sensor Based on Cellulose Nanocrystals. *Chemical Engineering Journal*, **457**, Article 141175. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.141175>
- [18] Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D. and Dorris, A. (2011) Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, **50**, 5438-5466. <https://doi.org/10.1002/anie.201001273>
- [19] Li, Z., Guan, J., Yan, C., Chen, N., Wang, C., Liu, T. and Shao, Z. (2023) Corn Straw Core/Cellulose Nanofibers Composite for Food Packaging: Improved Mechanical, Bacteria Blocking, Ultraviolet and Water Vapor Barrier Properties. *Food Hydrocolloids*, **143**, Article 108884. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.108884>
- [20] Costa, A.L.R., Gomes, A., Furtado, G.D.F., Tibolla, H., Menegalli, F.C. and Cunha, R.L. (2020) Modulating *in vitro* Digestibility of Pickering Emulsions Stabilized by Food-Grade Polysaccharides Particles. *Carbohydrate Polymers*, **227**, Article 115344. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115344>
- [21] Babaei-Ghazvini, A. and Acharya, B. (2023) Crosslinked Poly (Vinyl Alcohol) Composite Reinforced with Tunicate, Wood, and Hybrid Cellulose Nanocrystals: Comparative Physicochemical, Thermal, and Mechanical Properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, **227**, 1048-1058. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.11.281>
- [22] Babaei-Ghazvini, A., Cudmore, B., Dunlop, M.J., Acharya, B., Bissessur, R., Ahmed, M. and Whelan, W.M. (2020) Effect of Magnetic Field Alignment of Cellulose Nanocrystals in Starch Nanocomposites: Physicochemical and Mechanical Properties. *Carbohydrate Polymers*, **247**, Article 116688. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116688>
- [23] Meng, F., Wang, G., Du, X., Wang, Z., Xu, S. and Zhang, Y. (2019) Extraction and Characterization of Cellulose Nanofibers and Nanocrystals from Liquefied Banana Pseudo-Stem Residue. *Composites Part B: Engineering*, **160**, 341-347. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.08.048>
- [24] Wei, L., Rui, W. and Shouxin, L. (2011) Nanocrystalline Cellulose Prepared from Softwood Kraft Pulp via Ultrasonic-Assisted Acid Hydrolysis. *BioResources*, **6**, 4271-4281. <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=a9h&AN=69914688&lang=pt-br&site=ehost-live>
<https://doi.org/10.15376/biores.6.4.4271-4281>
- [25] Xiao, S., Gao, R., Lu, Y., Li, J. and Sun, Q. (2015) Fabrication and Characterization of Nanofibrillated Cellulose and Its Aerogels from Natural Pine Needles. *Carbohydrate Polymers*, **119**, 202-209. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.11.041>
- [26] Noremylia, M.B., Hassan, M.Z. and Ismail, Z. (2022) Recent Advancement in Isolation, Processing, Characterization and Applications of Emerging Nanocellulose: A Review. *International Journal of Biological Macromolecules*, **206**, 954-976. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.03.064>

- [27] Jiang, H., Wu, S. and Zhou, J. (2023) Preparation and Modification of Nanocellulose and Its Application to Heavy Metal Adsorption: A Review. *International Journal of Biological Macromolecules*, **236**, Article 123916. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123916>
- [28] Indarti, E., Marwan, Rohaizu, R. and Wanrosli, W.D. (2019) Silylation of TEMPO Oxidized Nanocellulose from Oil Palm Empty Fruit Bunch by 3-Aminopropyltriethoxysilane. *International Journal of Biological Macromolecules*, **135**, 106-112. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.161>
- [29] Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y. and Isogai, A. (2007) Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules*, **8**, 2485-2491. <https://doi.org/10.1021/bm0703970>
- [30] Hoo, D.Y., Low, Z.L., Low, D.Y.S., Tang, S.Y., Manickam, S., Tan, K.W. and Ban, Z.H. (2022) Ultrasonic Cavitation: An Effective Cleaner and Greener Intensification Technology in the Extraction and Surface Modification of Nanocellulose. *Ultrasonics Sonochemistry*, **90**, Article 106176. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.106176>
- [31] Park, S., Baker, J.O., Himmel, M.E., Parilla, P.A. and Johnson, D.K. (2010) Cellulose Crystallinity Index: Measurement Techniques and Their Impact on Interpreting Cellulase Performance. **3**, Article No. 10. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-3-10>
- [32] Pakutsah, K. and Aht-Ong, D. (2020) Facile Isolation of Cellulose Nanofibers from Water Hyacinth Using Water-Based Mechanical Defibrillation: Insights into Morphological, Physical, and Rheological Properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, **145**, 64-76. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.172>
- [33] Tanpichai, S., Biswas, S.K., Witayakran, S. and Yano, H. (2019) Water Hyacinth: A Sustainable Lignin-Poor Cellulose Source for the Production of Cellulose Nanofibers. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **7**, 18884-18893. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04095>
- [34] Ovalle-Serrano, S.A., Gómez, F.N., Blanco-Tirado, C. and Combariza, M.Y. (2018) Isolation and Characterization of Cellulose Nanofibrils from Colombian Figue decortication by-Products. *Carbohydrate Polymers*, **189**, 169-177. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.031>
- [35] An, X., Wen, Y., Cheng, D., Zhu, X. and Ni, Y. (2016) Preparation of Cellulose Nano-Crystals through a Sequential Process of Cellulase Pretreatment and Acid Hydrolysis. *Cellulose*, **23**, 2409-2420. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0964-4>
- [36] Phanthong, P., Guan, G., Ma, Y., Hao, X. and Abudula, A. (2016) Effect of Ball Milling on the Production of Nanocellulose Using Mild Acid Hydrolysis Method. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **60**, 617-622. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.11.001>
- [37] Rohaizu, R. and Wanrosli, W.D. (2017) Sono-Assisted TEMPO Oxidation of Oil Palm Lignocellulosic Biomass for Isolation of Nanocrystalline Cellulose. *Ultrasonics Sonochemistry*, **34**, 631-639. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06.040>
- [38] Kouadri, I. and Satha, H. (2018) Extraction and Characterization of Cellulose and Cellulose Nanofibers from Citrullus Colocynthis Seeds. *Industrial Crops and Products*, **124**, 787-796. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.08.051>
- [39] Cheng, Q., Wang, S., Rials, T.G. and Lee, S.-H. (2007) Physical and Mechanical Properties of Polyvinyl Alcohol and Polypropylene Composite Materials Reinforced with Fibril Aggregates Isolated from Regenerated Cellulose Fibers. *Cellulose*, **14**, 593-602. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9141-0>
- [40] Bhatnagar, A. and Sain, M. (2005) Processing of Cellulose Nanofiber-Reinforced Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **24**, 1259-1268. <https://doi.org/10.1177/0731684405049864>
- [41] Fukuzumi, H., Saito, T., Okita, Y. and Isogai, A. (2010) Thermal Stabilization of TEMPO-Oxidized Cellulose. *Polymer Degradation and Stability*, **95**, 1502-1508. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.015>
- [42] Shen, D.K. and Gu, S. (2010) Corrigendum to “The Mechanism for Thermal Decomposition of Cellulose and Its Main Products” [Biore. Technol. 100 (2009) 6496–6504]. *Bioresource Technology*, **101**, 6879. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.002>
- [43] Cao, X., Ding, B., Yu, J. and Al-Deyab, S.S. (2012) Cellulose Nanowhiskers Extracted from TEMPO-Oxidized Jute Fibers. *Carbohydrate Polymers*, **90**, 1075-1080. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.06.046>
- [44] Zhang, Y., Zhang, Y., Xu, W., Wu, H., Shao, Y., Han, X. And Li, Z. (2023) Preparation Methods of Cellulose Nanocrystal and Its Application in Treatment of Environmental Pollution: A Mini-Review. *Colloid and Interface Science Communications*, **53**, Article 100707. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2023.100707>