

木薯渣纳米纤维素的制备与表征

黄丽婕, 张晓晓, 徐铭梓, 安书香, 李春颖, 赵含宇, 徐豪

(广西大学 轻工与食品工程学院广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室, 南宁 530004)

摘要: **目的** 为了增加木薯渣的废物利用途径, 对木薯渣进行高值化利用, 制备木薯渣纳米纤维素, 并对其进行表征。**方法** 以木薯渣为原料, 对其进行酶处理和漂白处理, 随后采用高压均质法制备纳米纤维素, 再通过扫描电镜、透射电子显微镜、原子力显微镜、红外光谱、X-射线衍射仪和热稳定性分析对木薯渣进行表征分析。**结果** 木薯渣经过酶解和漂白后, 纤维素质量分数从 20.21% 增加到 77.39%, 淀粉质量分数从 50.39% 降低到 1.87%, 半纤维素质量分数从 18.38% 降低到 5.11%, 木质素质量分数从 3.69% 降低到 0.74%。**结论** 木薯渣纤维在 103.425 MPa 下均质 30 次后成功制备出了纳米纤维素, 透射电子显微镜和原子力显微镜结果表明, CNF 的直径为 10 nm 左右。淀粉酶处理、漂白和高压均质并没有改变木薯渣纤维的晶型结构, 仍为纤维素 I 型。

关键词: 木薯渣; 淀粉酶; 漂白; 纳米纤维素

中图分类号: Q539⁺.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2019)15-0016-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.15.003

Preparation and Characterization of Cassava Residue Nanocellulose

HUANG Li-jie, ZHANG Xiao-xiao, XU Ming-zi, AN Shu-xiang, LI Chun-ying, ZHAO Han-yu, XU Hao

(Key Laboratory of Clean Pulp and Paper and Pollution Control, College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare and characterize nanocellulose from cassava residue, so as to increase the way of making good use of cassava residue for its high-value utilization. Nanocellulose was prepared from cassava residue by high pressure homogenization after enzyme treatment and bleaching. The cassava residue was characterized and analyzed by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, atomic force microscopy, infrared spectroscopy, X-ray diffractometry and thermal stability analysis. After enzymatic hydrolysis and bleaching, the cellulose content increased from 20.21% to 77.39%, the starch content decreased from 50.39% to 1.87%, the hemicellulose content decreased from 18.38% to 5.11%, and the lignin content decreased from 3.69% to 0.74%. The cassava residue fibers are homogenized at 103.425 MPa for 30 times and successfully prepare nanocellulose. The results of transmission electron microscopy and atomic force microscopy indicate that, the diameter of CNF is about 10 nm. However, amylase treatment, bleaching and high pressure homogenization do not change the crystal structure of cassava residue fiber, and it is still cellulose I.

KEY WORDS: cassava residue; amylase; bleaching; nanocellulose

收稿日期: 2019-05-03

基金项目: 广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室开放基金 (ZR201806-6); 2018—2020 年广西本科高校特色专业及实验实训教学基地 (中心) 建设项目 (T3050094101)

作者简介: 黄丽婕 (1983—), 女, 博士, 广西大学副研究员, 主要研究方向为生物质可降解材料。

通信作者: 张晓晓 (1992—), 女, 广西大学硕士生, 主攻淀粉基可降解材料。

木薯(拉丁文名为 *Manihot Esculenta Crantz*, 英文名为 *Cassava*)又名树薯、南洋薯、树番薯等,属于双子叶植物纲块根作物,主要种植于热带和亚热带。木薯具有“淀粉之王”、“能源作物”和“地下粮仓”之美誉,与甘薯、马铃薯并称为世界三大薯类^[1-2]。受气候和文化因素的影响,木薯是非洲、亚洲和南美洲一些国家广泛食用的一种根茎,在生产地区具有重要的经济和社会意义。2013年,世界木薯产量达到2.767亿t^[3]。木薯原产自亚马逊河流域,于19世纪20年代引入我国。目前,我国木薯种植面积较大,主要分布在几个南方省份(海南全省及广西、广东、云南的大部分地区),其中广西产量最高^[1,4]。

木薯主要用来生产淀粉和生物乙醇,其过程中会产生大量的木薯残留物,如果处理不当,会造成严重的环境污染^[5]。木薯渣主要分为木薯酒精渣和木薯淀粉渣,我国每年因木薯加工淀粉产生的木薯渣约30万t,加上生产燃料乙醇等其他产生的木薯渣总计达150万t^[6]。来自淀粉和生物酒精工厂的木薯渣由剩余淀粉(质量分数为60%)、纤维(质量分数为20%)、木质素(质量分数为3%)及其他物质(质量分数为17%)^[7-8]组成。虽然木薯渣可用作动物饲料,也可发酵生产沼气、乙醇,用作植物和可食用菌的培养基,但由于其产量大、处理成本高等原因,大量的木薯渣被掩埋或露天存放,得不到有效利用,这不仅造成了资源的浪费,且污染环境。木薯渣中的纤维素含量较高,且是天然的纤维素原料,如果能够将之有效利用,木薯渣的商业价值将会大幅度提高。

木薯渣中含有大量的淀粉,因此要想提取木薯渣中的纤维素,需要先去除淀粉。淀粉酶处理是一种高效的淀粉糊化处理,其以随机方式催化淀粉内部 α -1,4-糖苷键的水解,并降低淀粉浆的粘度,反应结束后,再对酶进行高温灭活处理,整个过程不会产生任何有毒物质。天然木薯渣呈浅棕色,木质素含量较高,为了除去木薯渣中的木质素,使制得的纳米纤维素悬浮液具有较好外观(乳白色),则需要对去除淀粉后的木薯渣进行漂白处理。文中拟以木薯渣为原料制备纳米纤维素以提高其附加价值,增加木薯渣废物利用途径,为木薯渣进一步开发利用提供一定的理论基础。

1 实验

1.1 材料

材料主要有木薯渣,广西武鸣县安宁淀粉有限责任公司;中温 α -淀粉酶,食品级,北京索莱宝科技有限公司;亚氯酸钠,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;溴化钾,分析纯,成都金山化学试剂有限公司;氢氧化钠,分析纯,天津市北辰方正试剂厂;乙酸,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;磷钨酸,分析纯,天津市大茂化学试剂厂。

1.2 仪器

主要仪器有分析天平,BSA224S,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;高速中药粉碎机,QE-10A,武义县屹立工具有限公司;电热鼓风干燥箱,101-1,北京科伟永兴仪器有限公司;工业pH/ORP计,PHG-21D,上海精密科学仪器有限公司;数显电热恒温水浴锅,HH-S4,常州普天仪器制造有限公司;数显电动搅拌机,RW20,德国IKA公司;扫描电镜,F16502,荷兰PHENOM公司;透射电子显微镜,日立HT7700,日立高新技术公司;原子力显微镜,日立5100N,日立高新技术公司;傅里叶红外光谱仪,TENSOR II,德国BRUKER公司;X射线衍射仪,MiniFlex600,日本株式会社理学;同步热分析仪,STA449F5,德国NETZSCH公司;高压微射流均质机,M-110EH30,美国微流体国际公司。

2 方法

2.1 使用淀粉酶除去木薯渣中的淀粉

称取50g木薯渣(CR)放入烧杯中,然后加入500mL蒸馏水,在95℃下恒温水浴30min,使木薯渣中的淀粉完全糊化。随后降温至60℃,并用质量分数为1%的氢氧化钠调节pH至5.8,再取25mL质量分数为1%的 α -淀粉酶溶液加入烧杯中,在保持温度和pH不变的情况下酶解3h。随后对酶进行灭活处理(100℃,5min),并用蒸馏水洗涤木薯渣至pH为中性,然后将木薯渣过滤,并在65℃下干燥8h,得到淀粉酶酶解后的木薯渣(CR-A)。

2.2 木薯渣漂白

用质量浓度为10g/L的亚氯酸钠漂白CR-A纤维,并加入乙酸将pH维持在4~5。1g纤维配20mL亚氯酸钠溶液。在70℃下进行漂白处理,反应2h后再加入与之前相同量的亚氯酸钠和乙酸,继续反应2h,用蒸馏水洗涤漂白的纤维直至pH变为中性,随后在50℃下干燥12h。淀粉酶预处理和漂白后产生的物质称为漂白木薯渣(CR-A-B)。

2.3 制备纳米纤维素

使用高压微射流均质机均化CR-A-B纤维,以制备纳米纤维素。均质压力设定为103.425MPa,样品均质次数为30,收集样品悬浮液进行分析。

2.4 测试与表征

2.4.1 木薯渣、酶解木薯渣和漂白木薯渣主要化学成分测定及物理外观表征

参照《制浆造纸分析与检测》^[9]测定样品中的纤维素、半纤维素和木质素含量。

参照 GB/T 5009.9—2008《酶水解法》^[10]测定样品中淀粉含量。

2.4.2 扫描电镜分析

用扫描电镜 (SEM) 观察木薯渣纤维在经过淀粉酶酶解和亚氯酸钠漂白后, 其表面形态的变化。将 CR, CR-A 和 CR-A-B 放在 65 °C 下烘干, 然后将 CR, CR-A 和 CR-A-B 用粉碎机粉碎后过 100 目筛, 将样品置于电镜载物台导电胶上, 并用氮气吹掉多余的粉末, 对样品进行喷金处理, 随后用扫描电镜观察纤维的微观形貌, 测试电压为 10 kV。

2.4.3 透射电子显微镜分析

用蒸馏水将纳米纤维素的浓度稀释, 稀释至固含量 (质量分数) 为 0.008%, 磁力搅拌 4 h 使纳米纤维素在水中均匀分散, 用移液枪吸取 1 滴分散液滴在铜网上, 静置一段时间。待分散液中的水分挥发完后, 在铜网上滴加 1 滴配制好的磷钨酸染色剂对纳米纤维素进行染色, 染色 0.5 h, 随后用滤纸吸取多余的染色剂, 并使用透射电子显微镜 (TEM) 观察纳米纤维素的表观形貌和尺寸大小, TEM 加速电压为 80 kV。

2.4.4 原子力显微镜分析

取适量纳米纤维素悬浮液, 用蒸馏水将其浓度稀释至固含量为 0.008%, 磁力搅拌 4 h, 用移液枪吸取适量纳米纤维素悬浮液滴在硅片上, 室温下自然风干, 随后用双面胶将硅片粘在铁片上。原子力显微镜 (AFM) 测试频率为 0.55 Hz, 悬臂弹性常数为 26 N/m, 选择轻敲模式进行测试。

2.4.5 红外光谱分析

样品测试之前要先粉碎过 200 目筛, 然后放于 65 °C 烘箱干燥。样品与溴化钾的质量比为 1:100, 研磨混合均匀后进行压片, 然后放在红外光谱仪中进行测试, 扫描波数范围为 400~4000 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹。

2.4.6 热稳定性分析

用同步热分析仪对样品进行热失重分析以测定样品的热稳定性。在测试前, 将样品粉碎过 100 目筛并烘干至恒重。测试气体环境为 N₂, 气体流速为 20 mL/min, 升温速度为 10 °C/min, 温度范围为 25~700 °C。

2.4.7 X 射线衍射分析

在室温下使用 X 射线衍射仪 (XRD) 测定纤维的结晶度, 测试前将样品粉碎过 100 目筛, 然后放于 65 °C 烘箱干燥。扫描范围 2θ=5°~50°, 扫描速度为 5 (°)/min, 样品的结晶度按式 (1) 计算^[11]。

$$C = \frac{I_2 - I_1}{I_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C 为结晶度指数; I₂ 为最大衍射峰强度, 代表结晶区和无定形区; I₁ 为 2θ=18°处衍射峰强度, 代表无定形区。

2.5 结果分析与讨论

2.5.1 酶解和漂白对木薯渣主要化学成分和颜色的影响

由于木薯渣含有大量的淀粉、半纤维素和少量木质素, 因此提取木薯渣纤维素分 2 步进行, 即去除淀粉和去除木质素。先去除淀粉, 淀粉酶处理可以使纤维结构变得蓬松, 便于后续的漂白处理。淀粉酶用于预处理中, 可去除木薯渣中的淀粉组分, 同时也可部分去除木薯渣中的非淀粉成分, 此外, 漂白处理可以从纤维素微纤维周围的基质中溶解, 并消除木质素和其他非纤维素^[12]。

不同处理阶段木薯渣的化学成分含量见表 1。原木薯渣含有质量分数为 50.39% 的淀粉、质量分数为 20.21% 的纤维素、质量分数为 18.38% 的半纤维素及质量分数为 3.69% 的木质素。由表 1 可以看出 α-淀粉酶对去除木薯渣中的淀粉是十分有效的, 酶处理后, CR-A 中的淀粉、半纤维素和木质素的质量分数分别从 50.39%, 18.38% 和 3.69% 降到了 2.49%, 10.28% 和 2.63%, 而纤维素的质量分数从 20.21% 升高到 42.56%。α-淀粉酶是内切酶, 只对 α-1,4 糖苷键起作用, 因此在 α-淀粉酶催化水解过程中, 其可跨越 α-1,6 糖苷键, 直接随机地水解 α-1,4 糖苷键, 可切断任意位置的 α-1,4 糖苷键。α-淀粉酶水解淀粉的主要产物为葡萄糖、麦芽糖和糊精^[13]。

表 1 CR, CR-A 和 CR-A-B 的化学成分含量
Tab.1 Chemical composition contents of the CR, CR-A and CR-A-B

样品	淀粉质量分数/%	纤维素质量分数/%	半纤维素质量分数/%	木质素质量分数/%	其他成分质量分数/%
CR	50.39	20.21	18.38	3.69	7.33
CR-A	2.49	42.56	10.28	2.63	42.04
CR-A-B	1.87	77.39	5.11	0.74	14.89

通过亚氯酸钠漂白处理进一步去除了 CR-A 中的淀粉、半纤维素和木质素, CR-A-B 中淀粉、半纤维素和木质素的质量分数分别为 1.87%、5.11% 和 0.74%, 淀粉和木质素基本上被完全去除, 纤维素的质量分数从 42.56% 升高到 77.39%。亚氯酸钠可以氧化木质素结构中的苯环和双键, 进而分解木质纤维素结构, 去除木质素^[14]。

木薯渣纤维在不同处理阶段的物理外观见图 1。图 1a—c 分别为 CR, CR-A 和 CR-A-B 的物理外观图片。当用淀粉酶处理后, 由浅棕色变为棕色, 这是因为酶处理使木质素暴露在纤维素的外面。用亚氯酸钠

漂白 CR-A 纤维后，纤维完全变成了白色。每次处理后样品颜色的变化都证实了木薯渣中化学组分的变化。

2.5.2 扫描电镜分析

CR, CR-A, CR-A-B 的扫描电镜图片分别见图 2a—c。由图 2a 中可观察到木薯渣含有颗粒和纤维状结构，这分别归因于淀粉、木质素和半纤维素与纤维素纤维的交联基质^[15]。木薯渣中有大量淀粉颗粒存在，一部分淀粉处于游离态，另一部分淀粉在木质素、

半纤维素和纤维素纤维形成的网络中。由于蜡、脂类和淀粉颗粒组分分布在纤维素周围，因此，CR 纤维表面粗糙。用淀粉酶处理木薯渣后，木薯渣纤维表面变得较为平整、光滑，且木薯渣纤维结构变得比较松散，看不到淀粉颗粒的存在，这表明木薯渣纤维外部的非纤维层（例如淀粉）被去除。CR-A 纤维经亚氯酸钠漂白后，CR-A-B 纤维中出现了大量的网状结构，纤维尺寸变小，纤维表面变得更加光滑，表明非纤维素组分被进一步去除。

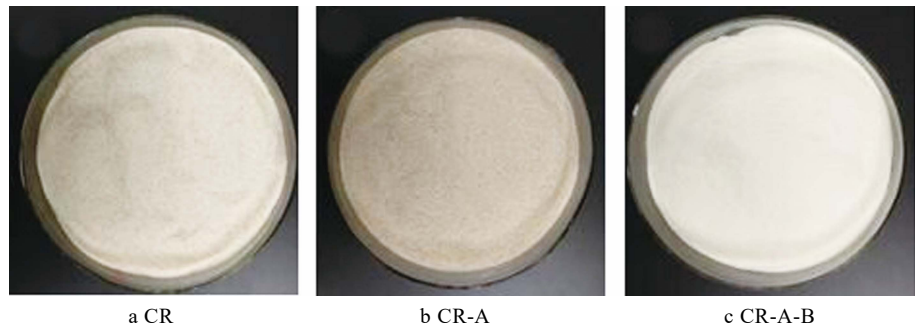


图 1 木薯渣纤维的物理外观
Fig.1 Physical appearance of cassava residue fibers

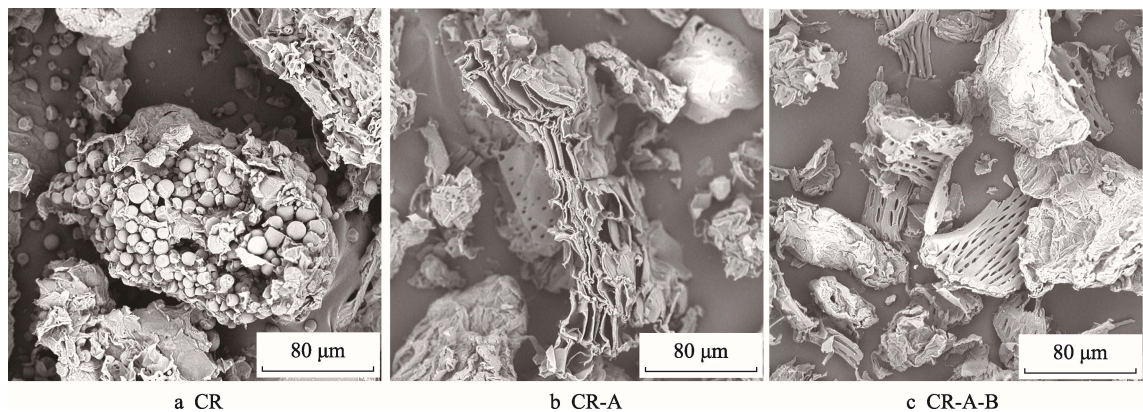


图 2 木薯渣纤维的扫描电镜
Fig.2 Scanning electron micrograph of cassava residue fibers

2.5.3 透射电镜分析

CNF 的透射电镜见图 3。由图 3 可知，高压均质法制备出的纳米纤维素呈纤丝状，长径比较大，纳米纤维素尺寸分布较为均匀，大多数纳米纤维素直径在 10 nm 左右，表明均质 30 次后成功制备出了纳米纤维素。来自高压均质处理的剪切力和冲击力促进了纤维素纤维的原纤化，从而导致纤维素纳米纤维的产生^[16]。图 3 中纳米纤维素出现了比较明显的团聚现象，纳米纤维素以较粗纤丝聚集体的形式存在，纳米纤维素与其聚集集体相互缠绕搭建成三维网络结构，这主要是由于纳米纤维素表面含有丰富的羟基，容易形成氢键，纤维素间的氢键和范德华力作用造成了纳米纤维素纤丝束团聚体的形成^[17]。

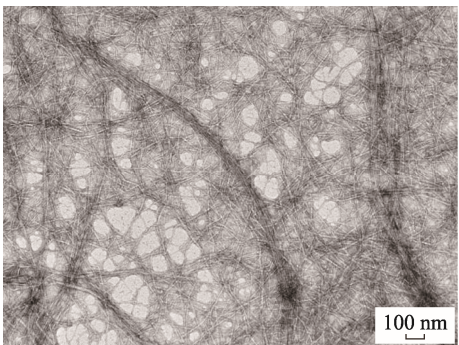


图 3 CNF 的透射电镜
Fig.3 Transmission electron micrograph of CNF

2.5.4 原子力显微镜分析

原子力显微镜可以评价纳米材料的分散性能，

测定环境控制条件下的形貌和物理性能。CNF 的原子力显微镜图见图 4, 图 4a—c 分别是纳米纤维素的相位、形貌和形貌-3D 图。原子力显微镜可观察到纳米纤维素的一些物理特性。从图 4 中可以看出,

纳米纤维素交叉重叠在一起, CNF 的直径大多数都在 10 nm 左右, 尺寸分布比较均匀, 原子力显微镜观察结果与 CNF 的透射电子显微镜分析结果相符合。

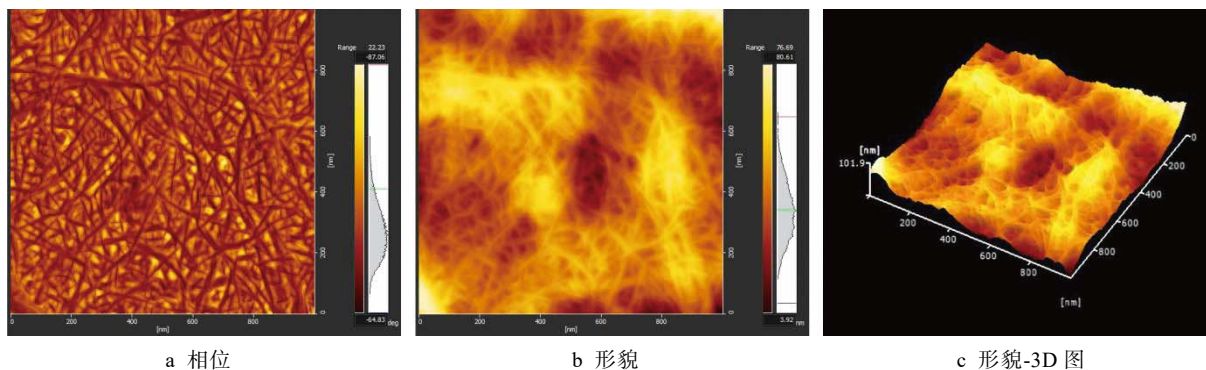


图 4 CNF 的原子力显微镜图
Fig.4 Atomic force microscopy of CNF

2.5.5 红外光谱分析

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 可用于分析预处理后木质纤维素材料中化学键的性质, 通过识别每个样品中的官能团来研究其化学结构。CR, CR-A, CR-A-B, CNF 的 FTIR 光谱见图 5。由图 5 可知, 在所有样品的曲线中, 都能看到 3414 cm^{-1} 附近的宽峰, 其属于—OH 伸缩振动峰, 代表纤维素分子存在—OH 基团、分子内氢键和分子间氢键^[18]。 2905 cm^{-1} 处为 C—H 的吸收峰, 这归因于烷基和纤维素、半纤维素和木质素中的脂肪族氢。 1637 cm^{-1} 处非常明显的吸收峰主要与吸收水的 OH 基团弯曲振动有关。 1318 cm^{-1} 处的峰表示纤维素的 C—H 弯曲振动。 1256 cm^{-1} 处的峰代表半纤维素组分或木质素中芳基-芳基醚化合物的 C—O 伸缩振动^[19]。与 CR 和 CR-A 在 1256 cm^{-1} 处的吸收峰相比, CR-A-B 和 CNF 对应吸收峰的强度明显较弱, 表明木质素和半纤维素含量降低, 这

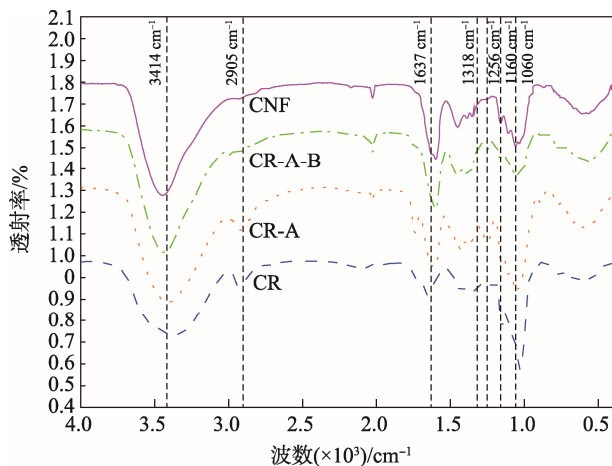


图 5 木薯渣纤维的红外光谱
Fig.5 FTIR spectra of cassava residue fiber

是因为酶处理和漂白处理去除了木薯渣中的大部分木质素和半纤维素, 这与木薯渣中化学成分的变化相一致。 1160 cm^{-1} 和 1060 cm^{-1} 处的峰与纤维素中的 β -(1,4)糖苷键和 C—O—C 伸缩振动有关^[15]。这些峰在 CR, CR-A, CR-A-B 和 CNF 的光谱中均能清晰地观察到, 表明其纤维素含量较高。此外, 与 CR-A-B 曲线相比, CNF 曲线没有出现新的吸收峰, 因此, 可得出在机械均质过程中没有产生新的官能团。

2.5.6 X 射线衍射分析

CR, CR-A, CR-A-B, CNF 的 XRD 图谱见图 6, 由样品的 XRD 图谱得出的结晶度指数见表 2。纤维素纤维被无定形非纤维素多糖基质包围, 例如半纤维素、木质素、果胶、蛋白质和提取物, 因此, 在除去半纤维素、木质素和其他杂质后, 所得纤维素纤维的结晶度增加^[20]。A 型淀粉的 X 射线衍射图谱在 2θ 为 15.1° , 17.1° , 18.0° 和 23.2° 处有较强的衍射峰, 天然木薯淀粉在 2θ 为 15° , 17° , 18° 和 23° 处出现强的吸收峰, 因此, 天然木薯淀粉为 A 型淀粉^[21]。由图 6 可知, CR 的 XRD 曲线在 2θ 为 15° , 17° 和 18° 处都出现了比较强的衍射峰, 而这些衍射峰在 CR-A, CR-A-B 和 CNF 的 XRD 曲线中并没有出现, 这是因为酶处理去除了木薯渣中的大部分淀粉颗粒, 导致淀粉颗粒衍射峰的消失。CR-A, CR-A-B 和 CNF 的 XRD 图谱在 2θ 为 16.2° , 22° 和 34.6° 附近显示出 3 个主要的衍射峰, 分别对应于 (110), (200) 和 (004) 结晶面, 表明该实验中的木薯渣纤维素属于纤维素 I 型^[22]。

样品的结晶度是通过一种定性或半定量方法测定, 进而由其评估纤维中无定形区和结晶区组分含量。由表 2 可知, 每一次处理都会提高样品的结晶度, CR, CR-A, CR-A-B 和 CNF 的结晶度分别是 18.61%,

44.14%, 44.65%和 57.51%。与 CR 相比, CR-A 结晶度的大幅度提高是因为淀粉酶去除了木薯渣中的大部分淀粉和一部分木质素和半纤维素;与 CR-A 相比, CR-A-B 的结晶度略有提高, 是因为漂白处理进一步去除和溶解了淀粉、木质素和半纤维素。此外, CNF 的结晶度最高 (57.51%), 这是因为高压均质处理释放出无定形区域, 重组并富集了半结晶纤维素区域^[18]。

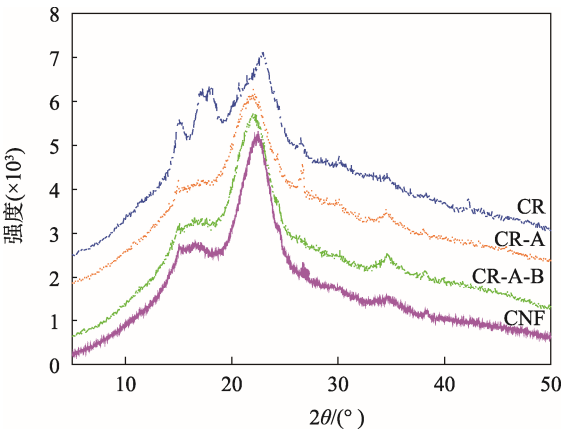


图 6 木薯渣纤维的 X 射线衍射图谱
Fig.6 X-ray diffraction patterns of cassava residue fiber

表 2 不同处理阶段木薯渣纤维的结晶度指数
Tab.2 Crystallinity index of cassava residue fiber at different stages of treatment

样品	结晶度/%
CR	18.61
CR-A	44.14
CR-A-B	44.65
CNF	57.51

2.5.7 热稳定性分析

采用热重 (TG) 分析和微商热重 (DTG) 分析, 通过试样质量的变化研究不同阶段试样的热稳定性。CR, CR-A, CR-A-B, CNF 的 TG 和 DTG 曲线见图 7。从图 7 中可清楚地看出样品在质量损失最大时所处的温度。由图 7a 可知, 所有样品的质量损失可分为 3 个阶段。

- 1) 纤维在 120 °C 之前出现了初始质量损失, 这是由于样品表面的水分蒸发造成的, 对应的 DTG 曲线上有一个小的失水峰。
- 2) 发生在 200 和 400 °C 之间, 这一阶段的质量损失是因为纤维素、半纤维素、部分木质素和非纤维素组分的分解所导致, 该阶段在 DTG 曲线上有一个很明显的失重峰。
- 3) 第 3 阶段发生在 400 °C 之后, 这一阶段的质量损失可能与木质素的分解和灰分的形成有关。半纤维素不如纤维素稳定, 因为半纤维素侧链先降解, 纤维素后降解, 半纤维素在 200~300 °C 左右分解, 纤维

素在 310~400 °C 左右分解^[18]。木质素在整个半纤维素和纤维素降解过程中降解^[23]。不同处理阶段木薯渣纤维的降解温度和质量损失见表 3, 表 3 中 t_{one} 为热分解起始温度, 表示降解开始时的温度; t_{max} 为最大分解温度, 表示最大降解速率时的温度。

由表 3 可知, CR 的初始分解温度为 248 °C, 此时质量损失率为 10.35%; 最大分解温度为 321 °C, 此时质量损失率为 42.65%。CR-A 的初始分解温度为 213 °C, 此时质量损失率为 6.64%; 最大分解温度为 343 °C, 此时质量损失率为 47.64%。很明显, CR-A 的 t_{one} 比 CR 的 t_{one} 要低, 这是由于淀粉酶活性导致样品在加热过程中暴露出更高的有效表面积, 因此, CR-A 的热解过程在较低的温度下开始^[24]。此外, CR-A 的 t_{max} 高于 CR, 这是因为 CR-A 中的纤维素含量较高, 这与化学成分的分析结果相符合。与 CR 相比, CR-A-B 和 CNF 的初始降解温度没有很大的变化。CR-A-B 的初始分解温度为 256 °C, 此时质量损失率为 12.16%; 最大分解温度为 343 °C, 此时质量损失率为 51.75%。CNF 的初始分解温度为 251 °C, 此时质量损失率为 9.62%; 最大分解温度为 343 °C, 此时质量损失率为 53.99%。与 CR 相比, CR-A-B 和 CNF 的热稳定性更高, 这可能是漂白处理和高压均质处理大幅降低了非纤维素含量及消除了无定形区域, 与在 XRD 分析中 CR-A-B 和 CNF 结晶度增加的现象相符合。

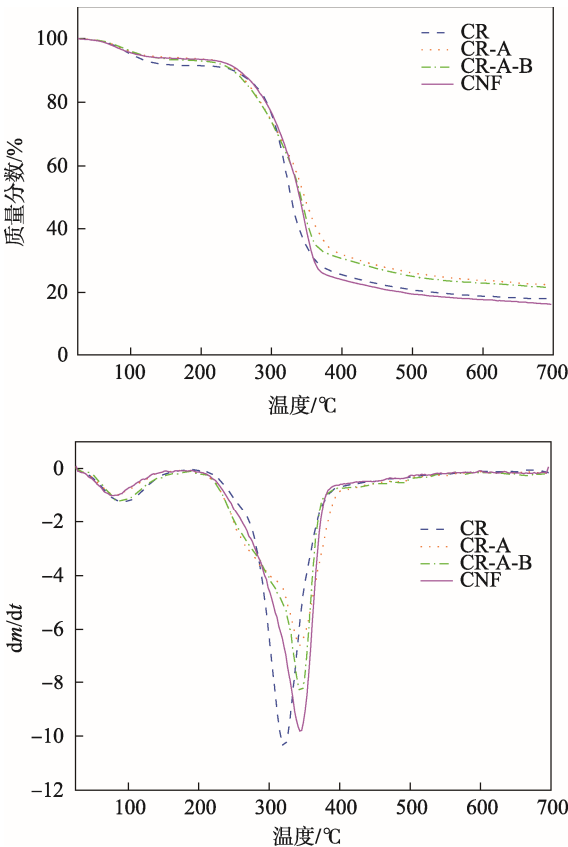


图 7 CR, CR-A, CR-A-B 和 CNF 的 TG 和 DTG 曲线
Fig.7 TG and DTG curves of CR, CR-A, CR-A-B and CNF

表 3 根据 DTG 曲线确定的不同处理阶段 CR 纤维的降解温度

Tab.3 Degradation temperatures of CR fibers at different stages of treatment determined from DTG curves

样品	初始分解温度		最大分解温度		700 °C 时的残余质量分数/%
	$t_{\text{one}}/^{\circ}\text{C}$	质量损失率/%	$t_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	质量损失率/%	
CR	248	10.35	321	42.65	17.85
CR-A	213	6.64	343	47.64	22.27
CR-A-B	256	12.16	343	51.75	21.52
CNF	251	9.62	343	53.99	16.26

表 3 列出了样品在加热到 700 °C 后的固体残余量。CR、CR-A、CR-A-B 和 CNF 的残余质量分数分别为 17.85%、22.27%、21.52% 和 16.26%。700 °C 下的残余量表明热解过程中生成了不挥发碳物质，这是因为发生了脱水反应，其过程会产生无水纤维素，并导致其分解成碳质残余物。与 CR 相比，CNF 具有更高的热分解起始温度和最大分解温度，可以用 CNF 具有更高的结晶度来解释。

4 结语

实验以木薯渣为原料，对其先后进行淀粉酶处理和漂白处理，随后采用高压均质法成功制备出了纳米纤维素。

1) 木薯渣经过酶解和漂白后，纤维素质量分数从 20.21% 增加到 77.39%，淀粉质量分数从 50.39% 降低到 1.87%，半纤维素质量分数从 18.38% 降低到 5.11%，木质素质量分数从 3.69% 降低到 0.74%。

2) 扫描电镜表明，淀粉酶去除了木薯渣中的淀粉，漂白处理使木薯渣纤维产生了大量的网状结构。红外光谱分析表明，预处理能够有效去除淀粉、木质素和非纤维素类化合物。

3) 木薯渣纤维在 103.425 MPa 下均质 30 次后成功制备出了纳米纤维素，AFM 和 TEM 分析表明 CNF 的直径在 10 nm 左右。

4) 与 CR 相比，CNF 的结晶度指数从 18.61% 增加到 57.51%。在高压均质处理中纤维素中的无定形区域被剪切力去除并破坏，进而改善了 CNF 热稳定性。

参考文献：

- [1] 刘虎, 汤小鹏, 方热军. 木薯渣再利用研究进展[J]. 中国猪业, 2016, 11(5): 52—55.
LIU Hu, TANG Xiao-peng, FANG Re-jun. Research Progress in the Reuse of Cassava Residues[J]. China Pig Industry, 2016, 11(5): 52—55.
- [2] 张婷, 陈小伟, 赵优萍, 等. 木薯副产物综合利用现

状及发展趋势[J]. 食品工业科技, 2019, 40(8): 343—349.

ZHANG Ting, CHEN Xiao-wei, ZHAO You-ping, et al. Status and Development Trend of Comprehensive Utilization of Cassava By-products[J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(8): 343—349.

- [3] DE A L P M B, VÉRAS R M L, VÉRAS A S C, et al. Different Roughage: Concentrate Ratios with and without Liquid Residue of Cassava for Lambs[J]. Tropical Animal Health and Production, 2018, 50(8): 1807—1814.

- [4] 胡宇枫, 巩雪, 刘喜纯, 等. 添加剂对可食性蔬菜纸耐折度的影响[J]. 包装工程, 2018, 39(11): 54—59.

HU Yu-feng, GONG Xue, LIU Xi-chun, et al. Effect of Additives on the Folding Resistance of Edible Vegetable Papers[J]. Packaging Engineering, 2018, 39(11): 54—59.

- [5] CHENG J, LIN R, DING L, et al. Fermentative Hydrogen and Methane Cogeneration from Cassava Residues: Effect of Pretreatment on Structural Characterization and Fermentation Performance[J]. Bioresource Technology, 2015, 179: 407—413.

- [6] 刘晓峰, 李莉, 徐新. 木薯渣综合利用研究进展[J]. 山东食品发酵, 2014(4): 19—21.

LIU Xiao-feng, LI Li, XU Xin. Research Progress in Comprehensive Utilization of Cassava Dregs[J]. Shandong Food Fermentation, 2014(4): 19—21.

- [7] KOSUGI A, KONDO A, UEDA M, et al. Production of Ethanol from Cassava Pulp via Fermentation with a Surface-engineered Yeast Strain Displaying Glucoamylase[J]. Renewable Energy, 2009, 34(5): 1354—1358.

- [8] RATTANACHOMSRI U, TANAPONGPIPAT S, EURWILAICHITR L, et al. Simultaneous Non-thermal Saccharification of Cassava Pulp by Multi-enzyme Activity and Ethanol Fermentation by Candida Tropicalis[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2009, 107(5): 488—493.

- [9] 刘书钗. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

LIU Shu-chai. Analysis and Testing of Pulp and Paper[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.

- [10] 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所, 北京市疾病预防控制中心. 食品中淀粉的测定[Z]. 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会, 2008.

Institute of Nutrition and Food Safety, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing Municipal Center for Disease Control and Prevention. Determination of Starch in Food[Z]. Ministry of Health of the People's Republic of China, China National Standardization Administration. 2008.

- [11] SEGAL L, CREELY J, MARTIN JR A, et al. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-ray Diffractometer[J]. Text-

- tile Research Journal, 1959, 29(10): 786—794.
- [12] KARIMI S, TAHIR P M, KARIMI A, et al. Kenaf Bast Cellulosic Fibers Hierarchy: A Comprehensive Approach from Micro to Nano[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 101(2): 878—885.
- [13] 尚谦, 王英辉, 张瑞杰, 等. 酶法降解木薯渣效果的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(1): 31—36. SHANG Qian, WANG Ying-hui, ZHANG Rui-jie, et al. Experimental Study on the Effect of Enzymatic Degradation of Cassava Dregs[J]. Environmental Science and Technology, 2017, 40(1): 31—36.
- [14] 刘潇. 花生壳纳米纤维素的制备、表征及其对淀粉膜性能的影响[D]. 泰安: 山东农业大学, 2015. LIU Xiao. Preparation and Characterization of Peanut Shell Nanocellulose and Its Effect on the Performance of Starch Membrane[D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2015.
- [15] SUDHA A, SIVAKUMAR V, SANGEETHA V, et al. Physicochemical Treatment for Improving Bioconversion of Cassava Industrial Residues[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2017, 37(1): 577—583.
- [16] SAELEE K, YINGKAMHAENG N, NIMCHUA T, et al. An Environmentally Friendly Xylanase-assisted Pretreatment for Cellulose Nanofibrils Isolation from Sugarcane Bagasse by High-pressure Homogenization[J]. Industrial Crops & Products, 2016, 82: 149—160.
- [17] 谭瑶. 硅烷偶联剂 KH550 改性纳米纤维素及其增强水性丙烯酸复合涂料研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2016. TAN Yao. Study on Silane Coupling Agent KH550 Modified Nanocellulose and Its Reinforced Waterborne Acrylic Composite Coating[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2016.
- [18] PANYASIRI P, YINGKAMHAENG N, LAM N T, et al. Extraction of Cellulose Nanofibrils from Amylase-treated Cassava Bagasse Using High-pressure Homogenization[J]. Cellulose, 2018, 25(3): 1—12.
- [19] MONDRAGON G, FERNANDES S, RETEGI A, et al. A Common Strategy to Extracting Cellulose Nanoentities from Different Plants[J]. Industrial Crops & Products, 2014, 55(4): 140—148.
- [20] CHIRAYIL C J, JOY J, MATHEW L, et al. Isolation and Characterization of Cellulose Nanofibrils from Helicteres Isora Plant[J]. Industrial Crops & Products, 2014, 59(2): 27—34.
- [21] 曹英, 夏文, 李积华, 等. 超微粉碎处理对木薯淀粉结构及消化特性的影响[J]. 食品工业科技, 2019, 40(7): 30—34. CAO Ying, XIA Wen, LI Ji-hua, et al. Effects of Ultrafine Pulverization on the Structure and Digestion Characteristics of Tapioca Starch[J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(7): 30—34.
- [22] LI Q, RENNECKAR S. Supramolecular Structure Characterization of Molecularly Thin Cellulose I Nanoparticles[J]. Biomacromolecules, 2011, 12(3): 650—659.
- [23] LACERDA L G, ALMEIDA R R, DEMIATE I M, et al. Thermoanalytical and Starch Content Evaluation of Cassava Bagasse as Agro-industrial Residue[J]. Brazilian Archives of Biology & Technology, 2009, 52: 143—150.
- [24] LACERDA L G, AZEVEDO J A M, CARVALHO FILHO M A D S, et al. Thermal Characterization of Partially Hydrolyzed Cassava (*Manihot Esculenta*) Starch Granules[J]. Brazilian Archives of Biology and Technology, 2008, 51(6): 1209—1215.