# بررسی ویژگی‌های ساختاری و پایداری حرارتی نانوکریستال سلولز تولید شده از کاغذ باطله

**بیتا معزی پور[۱*]**
**آیدا معزی پور[۲]**
**محمد احمدی[۳]**
**فرج اله حاجی علیزاده[۴]**

[۱] استادیار، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

[۲] دانش‌آموخته دکتری، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

[۳] دانشیار، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

[۴] دانشجوی کارشناسی، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

مسئول مکاتبات:
bita.moezzipour@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۱۶
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۱/۲۸

## چکیده

در این تحقیق، ویژگی‌های ساختاری و پایداری حرارتی نانو کریستال سلولز تولیدشده از کاغذ باطله موردبررسی قرار گرفت. به‌منظور تولید نانو کریستال سلولز از روش هیدرولیز اسیدی استفاده‌شده. اندازه‌گیری ابعاد نانو ذرات با میکروسکوپ FE-SEM انجام شد. برای بررسی ساختار شیمیایی و درجه بلورینگی نانو ذرات، به ترتیب از روش طیف‌سنجی با اشعه مادون‌قرمز (FT-IR) و پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. آنالیز توزین حرارتی (TGA) برای بررسی پایداری حرارتی نانو ذرات انجام‌شده. قطر نانو ذرات حاصل از الیاف چوبی بکر، الیاف بازیافت شده از MDF و کاغذ باطله به ترتیب ۱۸/۹۴ ، ۲۵/۲۲ و ۲۴/۱۱ نانومتر بود. نتایج نشان‌دهنده ساختار مشابه نانو سلولز حاصل از الیاف مختلف بود، اما کاهش جزئی در پایداری حرارتی نانو سلولز حاصل از کاغذ باطله مشاهده می‌شود. با توجه به شباهت ساختار و ویژگی های نانو سلولز حاصل از کاغذ باطله با نانو سلولز حاصل از سایر الیاف، کاغذ باطله می‌تواند به‌عنوان ماده اولیه قابل‌دسترس و ارزشمند برای تولید نانو کریستال سلولز مورداستفاده قرارگیری.

**واژگان کلیدی:** نانو کریستال سلولز، کاغذ باطله، پسماند MDF، هیدرولیز اسیدی، پایداری حرارتی.

## مقدمه

تجمع مواد آلاینده و غیرقابل تجزیه در محیط‌زیست و مشکلات ناشی از آن، توجه محققان را به سمت استفاده از مواد دوستدار محیط‌زیست و زیست‌تخریب‌پذیر جلب نموده است. یکی از پیشروترین مواد در این زمینه نانو سلولز است. سلولز پلیمر طبیعی، زیست‌تخریب‌پذیر، تجدید پذیر و زیست سازگار است [۱] و با تولید بیش از $۱۰^{۱۱}$ تن در سال، فراوان‌ترین پلیمر در زمین محسوب می شود [۲]. نانو سلولز، ویژگی‌های منحصربه‌فرد و فراتر از سلولز ازجمله سطح ویژه بالاتر، مدول و مقاومت کششی، سختی، واکنش‌پذیری سطحی، مقاومت حرارتی و شفافیت و ضریب ظاهری بالا دارد [۱]. نانو سلولز از جایگاه ویژه‌ای در میان نانو مواد برخوردار است و ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی آن را به ماده‌ای جذاب و مناسب برای کاربردهای مختلف تبدیل کرده است [۱]. نانو سلولز در زمینه‌ها و صنایع مختلف ازجمله کاغذسازی، کامپوزیت، مواد ساختمانی، رنگ، بسته‌بندی، اتومبیل-سازی، الکترونیک، انرژی، سلامتی، صنایع غذایی، تولیدات بهداشتی، آرایشی، پزشکی و زیست‌محیطی به‌کاربرده می-شود [۱]. یکی از مهم‌ترین مسائل در تولید نانو سلولز، دستیابی به منبع ماده اولیه مناسب و ارزان‌قیمت می‌باشد. تاکنون علاوه بر چوب از مواد اولیه مختلفی نظیر پنبه، کتان، کنف، باگاس، رامی، کاه گندم، کلش برنج و...برای تهیه نانو سلولز استفاده‌شده است [۱]. علاوه بر این‌ها

پسماند صنایع چوب و کاغذ ازجمله پسماند MDF و کاغذ باطله با داشتن حجم فراوانی از سلولز می‌توانند برای تولید نانو سلولز مورداستفاده قرار گیرند. در حال حاضر جهان با مشکل شدید عدم تعادل فرایندهای طبیعی و دفع پسماند مواجه شده است. نبود روش‌های پربازده مدیریت پسماند منجر به تجمع مواد غیرقابل تجزیه و سمی در طبیعت شده است. از طرفی، آگاهی از مسائل زیست‌محیطی و کمبود منابع، توجه محققان را به سمت استفاده مجدد از پسماند جلب نموده است. تبدیل ضایعات صنعتی به فراورده‌های ارزشمند یکی از رویه‌های تحقیقاتی بسیار مهم در دنیای امروز است [۳]. به دلیل مصرف زیاد کاغذ، سالانه حجم زیادی از پسماند آن تولید می‌شود (بیش از ۴۰۰ میلیون تن در سال). از دهه ۱۹۷۰ علاقه به بازیافت کاغذ باهدف کاهش مشکلات زیست‌محیطی جهان ازجمله گازهای گلخانه‌ای، مصرف انرژی و استفاده بی‌رویه از مواد شیمیایی و هم‌چنین جلوگیری از جنگل‌زدایی و تخریب منابع طبیعی باعث شد که بازیافت کاغذ موردتوجه قرار گیرد. به‌نحوی‌که در سال ۱۹۷۰، ۳۱ میلیون تن کاغذ بازیافت می‌شد و این رقم در سال ۲۰۱۰ به ۲۱۰ میلیون تن رسید. نرخ بازیافت جهانی کاغذ ۵۷/۹ درصد گزارش‌شده است [۴]. کاغذ باطله یکی از قابل بازیافت ترین منابع سلولزی است و معمولاً ۳ تا ۴ مرتبه امکان بازیافت دارد (به‌صورت تئوری ۶ تا۷ مرتبه). اگرچه عملیات بازیافت کاغذ از بسیاری جهات مفید است، اما محدودیت‌های خاص خود را دارد. هر سیکل بازیافت کاغذ مقاومت الیاف را به دلیل تأثیر منفی بر مورفولوژی الیاف، کاهش می‌دهد. ترکیب شیمیایی و شرایط سطح و قدرت اتصال الیاف، درجه پلیمری شدن و قدرت نگهداری آب نیز تغییر می‌کند [۱]. به دلیل محدودیت‌های خاص تولید کاغذ از کاغذ باطله، لازم است روش‌های جایگزینی برای بازیافت کاغذ باطله ابداع شوند تا آن را به شکل محصولاتی با ارزش‌افزوده بالاتر ازجمله نانو سلولز، اتانول، اسیدهای آلی و ...تبدیل کند. کاغذ باطله با توجه به فراوانی و دسترس‌پذیری خوب و ترکیب شیمیایی مناسب ( همی‌سلولز کم ۱۰ تا ۲۰٪، لیگنین ۵ تا ۱۰٪ و سلولز زیاد۶۰ تا ۷۰٪) پتانسیل بالایی برای تولید نانو سلولز دارد. بازدهی تولید نانو سلولز از کاغذ باطله از ۱/۵ تا ۶۴٪ گزارش‌شده است [۱]. ویژگی‌های ساختاری نانو سلولز تحت تأثیر عوامل مختلفی ازجمله نوع الیاف، شرایط اکولوژیکی ماده اولیه، روش تولید و هرگونه تغییر در سطح الیاف، قرار می‌گیرد [۵]. از طرفی با توجه به ویژگی‌های منحصربه‌فرد نانو سلولز، استفاده از آن به‌عنوان تقویت کننده در ساخت کامپوزیت‌های ترموپلاستیک پیشرفته بسیار موردتوجه قرارگرفته است. در فرایند ساخت این کامپوزیت‌ها، مواد در معرض دمای بالای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار می‌گیرند که بسیاری از تقویت‌کننده‌های با منشأ طبیعی در اثر چنین دمایی دچار تخریب و تجزیه حرارتی می‌شوند. سینتیک پیرولیز نانو سلولز بسیار کم موردبررسی قرارگرفته و لازم است روی پایداری حرارتی این مواد، مطالعات بیشتری صورت گیرد [۶]. بنابراین مطالعه ویژگی‌های ساختاری و پایداری حرارتی نانو سلولز حاصل از کاغذ باطله و مقایسه آن با نانو سلولز حاصل از سایر منابع مرسوم سلولز به‌منظور بررسی کارایی آن در کاربردهای مختلف بسیار مهم است. امکان ساخت نانو سلولز فیبریله‌شده و نانو کریستال سلولز از کاغذ باطله توسط محققین مختلف موردبررسی قرارگرفته است که اکثراً همراه با مراحل پیچیده رنگ‌بری و جوهر زدایی بوده است [۷-۱۰]. جداسازی ناخالصی‌ها، مواد اضافی، جوهر، چسب و ... نیازمند تیمارهای شیمیایی و مکانیکی است و استفاده از این روش‌ها باعث کاهش بازدهی فرایند، مصرف انرژی زیاد و بار آلایندگی در آب‌وخاک می‌شود [۱]. به‌تازگی تحقیقاتی در جهت کاهش یا حذف مراحل آماده‌سازی کاغذ باطله برای تولید نانو سلولز انجام‌شده است. Sun و همکاران (۲۰۱۶) از پسماند کاغذدیواری برای تولید نانو سلولز استفاده‌شده و تنها پیش تیماری که انجام دادند با استفاده از هیدروکسید سدیم بود و پس‌ازآن از روش هیدرولیز اسیدی با استفاده از ترکیب اسید هیدروکلریک و اسید فرمیک استفاده کردند [۱۱]. Lie و همکاران (۲۰۱۸) از کاغذ باطله اداری بدون رنگ‌بری و تیمار قلیایی برای ساخت نانو سلولز استفاده کردند [۱۲]. Zhang و همکاران (۲۰۱۹) از روش Thiurea/NaOH که روشی پربازده، کم‌هزینه و غیر سمی است برای تولید نانو سلولز از کاغذ باطله استفاده کردند. درجه بلورینگی نانو سلولز حاصل از خمیرکاغذ بدون رنگ‌بری ۴۸/۸۵٪ و با

رنگ‌بری ۶۴/۴۲٪ به دست آمد [۳]. Jiang و همکاران (۲۰۲۰) ، از دو روش اکسیداسیون یک مرحله‌ای با پر سولفات آمونیوم و هیدرولیز اسیدی برای تولید نانو کریستال سلولز استفاده‌شده. بازدهی و درجه بلورینگی نانو سلولز حاصل از روش هیدرولیز اسیدی از وضعیت مطلوب‌تری برخوردار بود [۱۳]. با توجه به اهمیت کاهش مراحل آماده‌سازی مواد اولیه مورداستفاده در ساخت نانو سلولز، در این مطالعه امکان تولید نانو کریستال سلولز از کاغذ باطله اداری به روش هیدرولیز اسیدی بدون مراحل جوهر زدایی و رنگ‌بری موردبررسی قرار گرفت. هم‌چنین ویژگی‌های ساختاری و پایداری حرارتی نانو کریستال سلولز حاصل از کاغذ باطله موردبررسی قرار گرفت و با ویژگی‌های نانو کریستال سلولز حاصل از الیاف بکر چوبی و الیاف بازیافت شده از پسماند MDF مقایسه شد.

## مواد و روش‌ها

به‌منظور انجام این تحقیق، از کاغذ باطله اداری استفاده‌شده. هم‌چنین به‌منظور بررسی اثر نوع الیاف بر ویژگی‌های نانو سلولز، از الیاف چوبی بکر به‌دست‌آمده از مخلوط پهن برگان و هم‌چنین الیاف بازیافت‌شده از پسماندMDF ، نیز برای ساخت نانو کریستال سلولز استفاده‌شده. در جدول ۱ کد مربوط به تیمارها ارائه‌شده است.

**جدول ۱-کد مربوط به تیمارهای حاصل از عوامل متغیر**

| کد تیمار | مشخصات |
|---|---|
| VN | نانو سلولز به‌دست‌آمده از الیاف بکر چوبی |
| MN | نانو سلولز به‌دست‌آمده از الیاف بازیافت شده از پسماند MDF |
| PN | نانو سلولز به‌دست‌آمده از کاغذ باطله |

### بازیافت و آماده‌سازی کاغذ باطله

ابتدا کاغذ باطله‌های جمع‌آوری‌شده، خرد شدند و سپس با آب شستشو داده‌شده و پس‌ازآن در داخل دستگاه پالپر خمیر شدند. خمیر حاصله در دمای محیط خشک شد. به‌منظور اطمینان از عدم وجود ناخالصی و بالا بردن درجه خلوص سلولز، الیاف به‌دست‌آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط تحت تیمار محلول NaOH ۲ درصد وزنی قرار گرفتند. سپس الیاف از طریق صاف کردن از محلول جدا شدند و با آب مقطر مورد شستشو قرار گرفتند تا جایی که NaOH به‌طور کامل شسته شود. پس از شستشو و اطمینان از عدم وجود NaOH از طریق اندازه‌گیری pH، الیاف آبگیری شدند.

### بازیافت و آماده‌سازی الیاف موجود در پسماند MDF

به‌منظور بازیافت به روش حرارت دهی در آب گرم، قطعات خردشده‌ی پسماند MDF ، در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۴۰ دقیقه در مخزن حاوی آب در حال جوشیدن حرارت داده شدند و پس‌ازآن توسط پالپر با شدت کم از طریق ایجاد تلاطم، الیاف جداسازی شدند. الیاف به‌دست‌آمده، آبگیری شده و سپس در هوای آزاد خشک شدند. برای رنگ‌بری الیاف بکر چوبی و الیاف بازیافت شده از پسماند MDF، از کلرت سدیم (۲ گرم به ازای هر گرم الیاف) و اسید استیک (۱/۲ میلی‌لیتر به ازای هر گرم الیاف) استفاده‌شده. دما در حین رنگ‌بری ۷۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد و عملیات رنگ‌بری به مدت ۶ ساعت انجام شد.

### تهیه و آماده‌سازی الیاف بکر

برای تهیه الیاف از چیپس‌های چوبی از روش خمیر سازی ترمومکانیکی[1]با دمای ۱۵۰ درجه، زمان ۵ دقیقه و فشار۷ بار استفاده شد. بعد از مرحله پخت چیپس‌ها توسط دستگاه دفیبراتور به الیاف تبدیل شدند. الیاف به‌دست‌آمده آبگیری و خشک شدند.

[1] Thermo mechanical pulping

### تولید نانو کریستال سلولز از الیاف

هیدرولیز اسیدی با نسبت ۱۰ به ۱ اسیدسولفوریک به الیاف انجام شد. غلظت اسید ۶۰٪، دمای هیدرولیز ۴۵ درجه و مدت‌زمان واکنش ۳۰ دقیقه در نظرگرفته شد. ظرف حاوی ۱ گرم الیاف آماده‌شده در حمام یخ قرارداده شد و اسید قطره‌قطره به الیاف افزوده شد، در همین حین، الیاف تحت تلاطم و همزنی توسط همزن مغناطیسی قرار داشتند. واکنش درنهایت با افزودن یخ متوقف شد. جداسازی محلول اسیدی از سلولز در دو مرحله سانتریفوژ و دیالیز صورت گرفت. سانتریفوژ با سرعت ۳۵۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد. عمل سانتریفوژ و شستشو ۵ مرتبه تکرار شد. سپس، برای اعمال نیروی برشی به‌منظور جداسازی ذرات نانو از هموژنایزر اولتراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه در بازه ۵ دقیقه‌ای استفاده شد.

### بررسی ابعاد نانو ذرات

به‌منظور بررسی ابعاد نانو ذرات از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی[1] استفاده‌شده. برای تهیه تصاویر میکروسکوپی از دستگاه MIR3TESCAN-XMU FE SEM مستقر در مرکز پژوهش متالورژی رازی استفاده شد. نمونه‌ها قبل از عکس‌برداری، خشک‌شده و با طلا پوشش داده شدند. برای خشک‌کردن نمونه‌ها از فریز درایر (خشک‌کن انجمادی) استفاده شد. نمونه‌ها به مدت ۶۰ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرارداده‌شدند و سپس با استفاده از خلأ، آب موجود در نمونه‌ها خارج شد.

### بررسی ساختار شیمیایی نانو ذرات به روش طیف‌سنجی با اشعه مادون‌قرمز (FTIR)

برای بررسی ساختار شیمیایی و گروه‌های عاملی نانو سلولز تولیدشده از منابع مختلف الیاف، از آزمون طیف-سنجی با مادون‌قرمز در محدوده طول‌موج ۴۰۰۰1/cm- ۴۰۰ استفاده‌شده. به این منظور از دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز مدل Spectrum RX I ساخت شرکت PerkinElmer استفاده شد. تهیه نمونه‌ها به روش قرص برمید پتاسیم انجام شد.

### بررسی بلورینگی نانو سلولز

به‌منظور تعیین درصد بلورینگی از آزمون پراش اشعه ایکس استفاده شد. به این منظور از دستگاه XRD کمپانی GNR مدلMPD3000 استفاده شد. برای تهیه طیف پراش اشعه ایکس، نمونه‌ها در جهت عمود با تابش اشعهX قرار گرفتند. از دامنه زاویه پراش ۵ تا ۴۰ درجه استفاده شد. ولتاژ به مقدار ۳۰ کیلوولت و شدت‌جریان در حد ۳۰ میلی‌آمپر تنظیم شد.

### بررسی پایداری حرارتی الیاف

برای بررسی رفتار حرارتی نانو سلولز حاصل از الیاف بکر و بازیافتی از آنالیز توزین حرارتی[2] استفاده‌شده. به‌منظور انجام این آزمون از دستگاه Linsies Analizer (STA PT 1000) استفاده شد. این آنالیز در محیط نیتروژن با جریان ۲۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، در دامنه حرارتی 21 تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و میزان افزایش حرارت به میزان ۲۰ درجه سانتی‌گراد در هر دقیقه انجام شد.

## نتایج و بحث

### بررسی ابعاد نانو ذرات

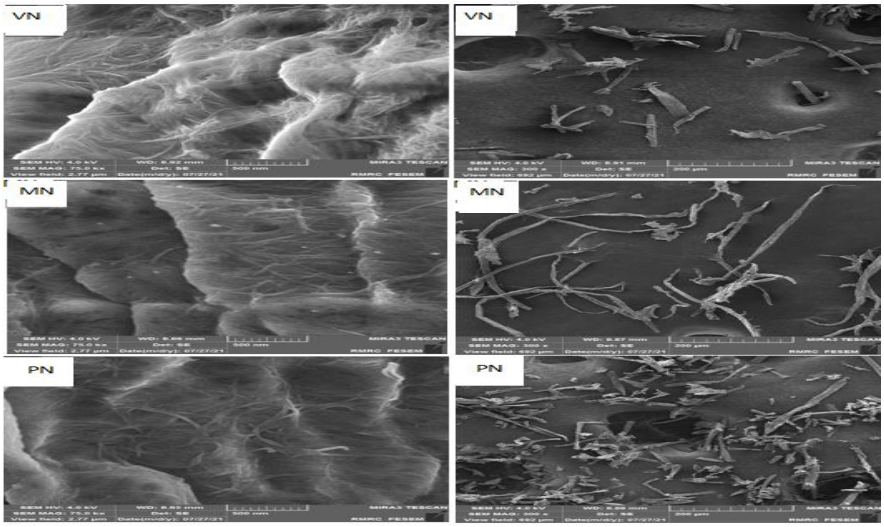
به‌منظور اندازه‌گیری ابعاد نانو ذرات از روش - FE SEM استفاده‌شده. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است الیاف نواری تشکیل‌شده از سلولز کاملاً مشخص است و نانو ذرات حاصل، سوزنی شکل هستند.

میانگین ابعاد نانو سلولز تولیدشده از الیاف مختلف، اندازه‌گیری‌شده با میکروسکوپ الکترونی FE-SEM در جدول ۲ ارائه‌شده است.

قطر نانو ذرات حاصل از الیاف چوبی بکر، الیاف بازیافت شده از MDF و کاغذ باطله به ترتیب ۱۸/۹۴ نانومتر، ۲۵/۲۲ نانومتر و ۲۴/۱۱ نانومتر می‌باشد که نشان‌دهنده صحت تولید سلولز در مقایسه با تحقیقات پیشین با قطر نانو ذرات کریستالی حاصل از چوب در حد ۱۰ تا ۲۰ نانومتر می‌باشد. هم‌چنین نانو کریستال سلولز حاصل از منابع مختلف به‌طور میانگین، قطری بین ۵ تا ۳۰ نانومتر دارد [۱۴-۱۶].

[1] Field emission scanning electron microscopy

[2] Thermo Gravimetric Analyzis




**شکل ۱- تصاویر میکروسکوپی نانو ذرات سلولز حاصل از الیاف مختلف تهیه‌شده به روش FE-SEM( بزرگنمایی تصاویر سمت راست ۳۰۰ و بزرگنمایی تصاویر سمت چپ ۷۵ می‌باشد)، VN: نانو سلولز حاصل از الیاف بکر، MN: نانو سلولز حاصل از الیاف بازیافت شده از پسماند MDF، PN: نانو سلولز حاصل از کاغذ باطله**

**جدول۲- میانگین ابعاد نانو ذرات حاصل از الیاف مختلف**

| نمونه | طول (نانومتر) | قطر (نانومتر) |
|---|---|---|
| VN | ۱۱۲/۲۳±۲۳ | ۱۸/۹۴±۵ |
| MN | ۳۷۱/۶۱±۵۶ | ۲۵/۲۲±۵ |
| PN | ۱۰۵/۷۸±۲۲ | ۲۴/۱۱±۲ |

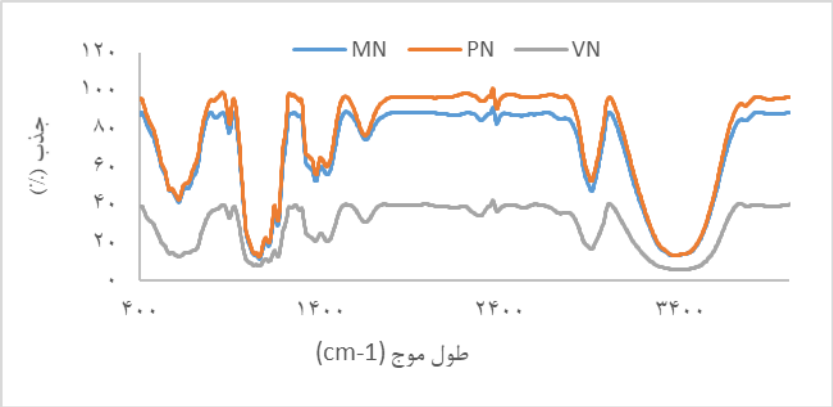
در این تحقیق طول نانو ذرات به‌دست‌آمده از الیاف چوبی بکر، الیاف بازیافت‌شده از پسماند MDF و کاغذ باطله نیز به ترتیب ۱۱۲/۲۳، ۳۷۱/۶۱ و ۱۰۵/۷۶ نانومتراست. در تحقیقات پیشین طول نانو ذرات حاصل از کاغذ باطله بسته به شرایط هیدرولیز اسیدی بین ۸۰ تا ۷۰۰ نانومتر گزارش‌شده است [۹]. نتایج نشان می‌دهد که نانو سلولز حاصل از الیاف بازیافتی از کاغذ باطله و پسماند MDF ازنظر قطر وضعیت مشابهی دارند و در هردو مورد قطر نانو ذرات کمی بیشتر از نانو ذرات حاصل از الیاف بکر چوبی است. علاوه بر این طول نانو ذرات حاصل از پسماند MDF بیشتر از نانو ذرات حاصل از الیاف بکر و کاغذ باطله است. درواقع، نوع ماده اولیه‌ای که مورداستفاده قرارگرفته روی ابعاد نانو سلولز اثر می‌گذارد [۹].

طول بیشتر نانو ذرات حاصل از الیاف بازیافت شده از پسماند MDF به دلیل ناخالصی‌های موجود روی الیاف است [۱]. درواقع، تغییر ساختار شیمیایی و وجود باقیمانده‌های رزین اوره فرمالدهید روی الیاف از هیدرولیز اسیدی کامل الیاف در طی فرایند تولید نانو کریستال ممانعت می‌کند.

نانو سلولز تولیدشده از کاغذ باطله قابل‌مقایسه با نانو سلولز حاصل از منابع مرسوم سلولزی است و می‌تواند برای کاربردهای مختلف صنعتی مورداستفاده قرارگیری. میزان روشنی و وجود مواد اضافه، آلاینده‌ها و ناخالصی‌ها قابل‌چشم‌پوشی است و تأثیری بر مورفولوژی نانو سلولز ندارد [۱].

### طیف‌سنجی با اشعه مادون‌قرمز

نمودارهای مربوط به FT-IR نانو کریستال‌های سلولزی تهیه‌شده از الیاف مختلف در شکل ۲ نشان داده‌شده است.




***شکل۲ – طیف FT-IR نانو کریستال سلولز تهیه‌شده از الیاف مختلف***

در شکل ۲، در مورد نانو کریستال‌های سلولز تهیه‌شده از الیاف بکر چوبی، کاغذ باطله و الیاف بازیافت‌شده از پسماند MDF، پیک‌های ۳۰۰۰ تا ۳۷۰۰ $cm^{-1}$ نشان‌دهنده ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل کربوهیدرات‌ها در نانو سلولز است [۱۵]. جذب در $cm^{-1}$ ۱۶۳۶ نشان‌دهنده کشش در C-C و ترکیب با آب جذب‌شده است. پیک $cm^{-1}$ ۱۳۷۲ مربوط به ارتعاش خمشی پیوندهای C-H حلقه پلی ساکارید سلولز است [۱۳ و ۱۷].

پیک $cm^{-1}$ ۸۹۵ مربوط به کشش پیوندهای گلیکوزیدی است [۱۵ و ۱۸]. پیک‌های $cm^{-1}$ ۱۰۶۰ و $cm^{-1}$ ۸۹۶ نشان‌دهنده خلوص پیوند کریستالی سلولز است (ارتعاش کششی C-O) [۱۵].

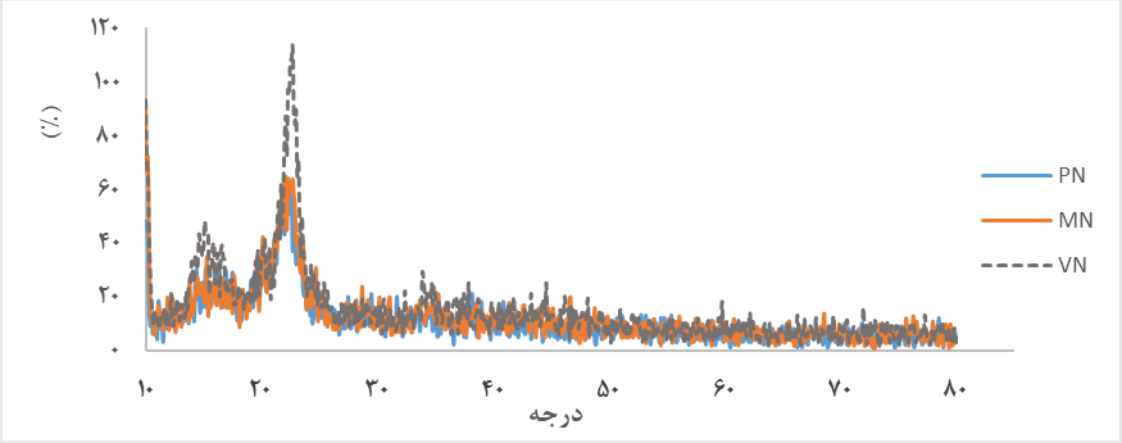
با مقایسه طیف FT-IR نانو سلولز تولیدشده از الیاف بکر چوبی، کاغذ باطله و الیاف بازیافت شده از پسماند MDF می‌توان گفت که ساختار نانو سلولزهای به‌دست‌آمده، مشابه یکدیگر است که علت آن عدم‌تغییر در ساختار سلولز است.

نوسانات مربوط به تبدیل سلولز از ماکرو به نانو از طریق تغییرات نواحی هیدروکسیل و کربوکسیل کنترل می‌شود. پیک‌های $cm^{-1}$ ۳۳۴۰ و $cm^{-1}$ ۲۹۱۸ به ترتیب مربوط به هیدروکسیل و ارتعاشات کششی C-H هستند [۲]. پیک‌های $cm^{-1}$ ۱۲۳۷ و $cm^{-1}$ ۸۱۸ به ترتیب ارتعاش کششی C-O-S و S=O را نشان می‌دهند که نشان‌دهنده وجود گروه‌های سولفات اسیدی است که روی سطح نانو ذرات کریستالی سلولز وجود دارند. علت آن استری شدن گروه‌های هیدروکسیل و وجود مقادیر کمی از اسیدسولفوریک مورداستفاده در هیدرولیز اسیدی است [۱۳].

## بررسی درجه بلورینگی نانو سلولزهای تولیدشده از الیاف بکر و بازیافتی با استفاده از XRD:

در شکل ۳، طیف‌های XRD نانو سلولزهای تولیدشده از الیاف مختلف نشان داده‌شده است. بر اساس فرمول سگال، بلورینگی نانو کریستال سلولز تولیدشده از الیاف بکر، الیاف بازیافت‌شده از پسماند MDF و کاغذ باطله به ترتیب ۷۸/۸۶٪، ۶۴/۶۱٪ و ۷۴/۶۰٪ می‌باشد.

بلورینگی نانو سلولز حاصل از کاغذ باطله به نانو سلولز حاصل از الیاف بکر چوبی نزدیک‌تر است که علت آن می‌تواند ناخالصی‌های موجود در الیاف بازیافت شده از MDF و وجود بقایای رزین باشد. هم‌چنین با توجه به نتایج SEM و ابعاد بزرگ‌تر نانو ذرات حاصل از الیاف بازیافت‌شده از پسماند MDF در مقایسه با سایر نانو ذرات می‌توان علت بلورینگی کمتر آن را مربوط به باقی‌مانده بخش آمورف در این الیاف دانست و شاید لازم باشد در مورد الیاف بازیافت شده از پسماند MDF از هیدرولیز اسیدی با شدت بیشتر استفاده‌کرد. تخریب اتصالات هیدروژنی بین ماکرو مولکول‌های سلولز نیز باعث کاهش درجه بلورینگی می‌شود [۳]. در موقعیت پیک‌ها بین الیاف بکر و بازیافتی هیچ تغییری رخ نداده که نشان‌دهنده این است که ساختار سلولز حین تیمارهای شیمیایی بدون تغییر باقی می‌ماند.



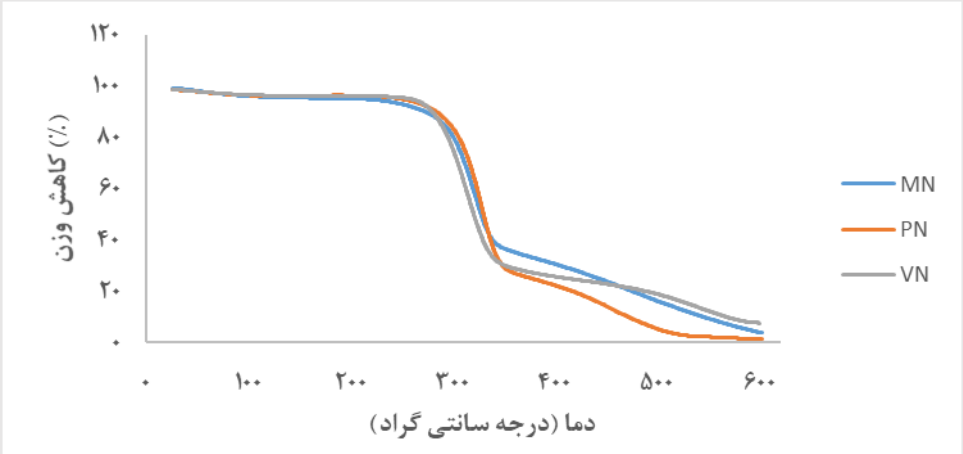

**شکل ۳- درجه بلورینگی نانو کریستال سلولز تولیدشده از الیاف مختلف**

درجه بلورینگی نانو سلولز حاصل از کاغذ باطله پیش‌ازاین ۷۳/۹۲٪ گزارش‌شده است [۹]. با توجه به بلورینگی نانو کریستال سلولز تولیدشده از الیاف بکر و بازیافتی می‌توان گفت، ساختار این نانو کریستال‌ها باهم تفاوتی ندارد و این نشان می‌دهد که الیاف بازیافت شده از پسماندMDF و کاغذ باطله پتانسیل خوبی برای استفاده به‌عنوان ماده اولیه برای تولید نانو کریستال سلولز دارند.

## پایداری حرارتی

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، تجزیه حرارتی در نانو سلولزهای حاصل از الیاف مختلف، در سه مرحله اتفاق می‌افتد.

کاملاً واضح است که روند تجزیه حرارتی در این نمونه‌ها، تقریباً یکسان بوده و تفاوت چندانی در رفتار حرارتی نانو سلولزهای حاصل از الیاف بکر و بازیافتی مشاهده نمی‌شود. در جدول ۳، خلاصه‌ای از نتایج مربوط به TGA ارائه‌شده است.




**شکل ۴- ترموگرام نانو ذرات کریستالی سلولز حاصل از الیاف مختلف**

**جدول ۳- ویژگی‌های حرارتی نانو ذرات سلولز حاصل از الیاف مختلف**

| نمونه‌ها | $T_i$-$T_f$ (°C) | $T_m$ (°C) | $W_{Ti}$ (%) | $W_{max}$ (second region) (%) | $W_{Tf}$ (%) | باقیمانده (٪) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| VN | ۶۰۱/۱ -۱۴۵/۷ | ۳۴۹ | ۲/۳۹ | ۶۳/۷۷ | ۱۲/۰۷ | ۷/۷ |
| MN | ۶۰۱/۹-۱۵۶/۱ | ۳۴۴/۶ | ۳/۵۶ | ۵۲/۳ | ۳۴/۲۹ | ۳/۸ |
| PN | ۶۰۰/۲-۱۵۳/۹ | ۳۵۲/۵ | ۲/۲۲ | ۶۵/۲۱ | ۲۵/۵۱ | ۱/۲ |

اولین مرحله تجزیه حرارتی در حدود ۱۰۰ درجه به دلیل تبخیر آب و ماهیت آب‌دوستی نانو ذرات اتفاق می‌افتد [۲]. در فاز دوم، شکست اتصالات گلیکوزیدی اتفاق می‌افتد که از فرایندهای دپلیمریزاسیون، دهیدراسیون و تجزیه واحدهای گلیکوزیل منتج می‌شود [۶].

بر اساس اطلاعات حاصل از تجزیه تحلیل نمودارها، بیشترین کاهش وزن در فاز دوم که فاز اصلی تجزیه حرارتی است در مورد نانو سلولز حاصل از کاغذ باطله مشاهده می‌شود و کمترین مقدار کاهش وزن در نانو سلولز حاصل از الیاف بازیافت‌شده از پسماند MDF دیده می‌شود که علت آن می‌تواند ابعاد بزرگ‌تر نانو ذرات سلولز الیاف بازیافت‌شده از پسماند MDF باشد. هرچقدر ابعاد نانو ذرات بزرگ‌تر باشد در فاز دوم دچار تجزیه حرارتی کمتری می‌شوند [۶]. در فاز ۳ شدت کاهش وزن کم می‌شود. در این فاز اکسیداسیون و شکسته شدن بقایای زغال به شکل فراورده‌های گازی با وزن مولکولی کمتر رخ می‌دهد [۶]. فاز ۳ دپلیمر شدن سلولز را نشان می‌دهد اگر این فاز شدت تخریب زیادی داشته باشد، نشان‌دهنده ایجاد فراورده‌های دیگر در حین هیدرولیز است. چون هیدرولیز اسیدی قسمت آمورف و بخشی از قسمت کریستالی سلولز را از بین برده است [۱۳].

مقدار کاهش وزن نانو سلولز حاصل از الیاف بازیافت شده از پسماند MDF در فاز سوم به شکل قابل‌ملاحظه‌ای بیشتر از کاهش وزن دو نمونه دیگر در این فاز می‌باشد و کمترین کاهش وزن در فاز سوم در نانو سلولز حاصل از الیاف بکر دیده می‌شود. نتایج نشان داد که رفتار تجزیه حرارتی در سه فاز مختلف در مورد نانو سلولز حاصل از الیاف بازیافت شده از پسماند MDF متفاوت با دو نمونه دیگر می‌باشد و در فاز دوم کاهش وزن این نمونه کمتر از دو نمونه دیگر و در فاز سوم بیشتر از دو نمونه دیگر است. علت این امر می‌تواند وجود بقایای رزین اوره باشد که تجزیه حرارتی نانو سلولز را تحت‌الشعاع قرارداده است. هم‌چنین کمترین مقدار مواد باقیمانده مربوط به نانو سلولز حاصل از کاغذ باطله است که خود یکی از عواملی است که اثبات می‌کند پایداری حرارتی در این نانو سلولزها کمتر از نانو سلولز حاصل از الیاف بکر و الیاف بازیافت شده از پسماند MDF است. وجود جوهر و هیدروکسید سدیم دلیل کاهش جزئی در پایداری حرارتی نانو سلولز حاصل از کاغذ باطله در مقایسه با سلولز حاصل از سایر منابع است. کاهش در مقدار مواد باقیمانده به دلیل افزایش شکست در اتصالات هیدروژنی در نانو سلولز حاصل از کاغذ باطله است [۱]. در ضمن هر چه گروه‌های هیدروکسیل بیشتر در دسترس باشند، دپلی‌مرشدن، دهیدراسیون و تجزیه واحدهای گلیکوزیل راحت‌تر اتفاق می‌افتد [۳]. رفتار تجزیه حرارتی نانو سلولز حاصل از کاغذ باطله با نتایج سایر محققین تطابق دارد [۳].

## نتیجه‌گیری

نتایج تحقیق نشان داد که نانو ذرات سلولز حاصل از کاغذ باطله ابعاد مشابه با نانو سلولز حاصل از الیاف بازیافت شده از پسماند MDF داشته و هم‌چنین تفاوت کمی با نانو سلولز حاصل از الیاف بکر دارد که خود نشان‌دهنده‌ی صحت تولید نانو سلولز از این الیاف می‌باشد. بررسی ساختار شیمیایی نانو کریستال‌های سلولز نشان‌دهنده وضعیت یکسان نانو سلولزهای تهیه‌شده از منابع مختلف بود که به‌خوبی گواهی بر حفظ ساختار شیمیایی سلولز در فرایند تولید کاغذ، تولید MDF و بازیافت آنها می‌باشد. ازنظر درجه بلورینگی، نانو سلولز حاصل از کاغذ باطله از وضعیت مناسب و مشابه با نانو سلولز حاصل از الیاف بکر برخوردار بود اما نانو سلولز حاصل از پسماند MDF درجه بلورینگی کمتری نسبت به دو نمونه دیگر داشت. رفتار حرارتی نانو سلولزها نیز بسیار نزدیک به هم بود اما با

توجه به درصد مواد باقیمانده می‌توان گفت که پایداری حرارتی نانو سلولز حاصل از کاغذ باطله کمی ضعیف‌تر از دو نمونه دیگر بوده است. درکل می‌توان نتیجه گرفت که کاغذ باطله با حجم بسیار بالای سلولز می‌تواند یک گزینه بسیار مناسب برای تولید نانو سلولز باشد مخصوص با توجه به شباهت بسیار زیاد ویژگی‌های این نانو ذرات با نانو ذرات حاصل از الیاف بکر و بازیافت شده از پسماند MDF و عدم نیاز به مراحل دشوار تهیه خمیرکاغذ و یا بازیافت پسماند MDF می‌توان کاغذ باطله را به‌عنوان یک منبع بسیار باارزش و با کمترین محدودیت برای تولید نانو کریستال سلولز مورداستفاده قرارداد. هم‌چنین با توجه به نتایج حاصل می‌توان گفت حذف مراحل جوهر زدایی و رنگ‌بری در تولید نانو سلولز از کاغذ باطله امکان‌پذیر است که خود منجر به تسهیل فراوری و کاهش هزینه‌ها می‌شود البته با توجه به‌احتمال وجود ذرات جوهر یا سایر ناخالصی‌ها لازم است نانو سلولز به‌دست‌آمده از این روش را در کاربردهای مشخص مورداستفاده قرارداد.

## منابع

[1] Kumar, V., Pathak, P., and Bhardwaj, N. K., 2020. Waste paper: An underutilized but promising source for nanocellulose mining. Waste Management, 102: 281-303.

[2] Souza, A. G., Kano Jean. F.S., Bonvent. J. J., and Santos Rosa. D. D., 2017. Cellulose Nanostructures Obtained from Waste Paper Industry: A Comparison of Acid and Mechanical Isolation Methods. Journal of Materials Research, 20(2): 1-6.

[3] Zhang, S.H., Zhang, F., Jin, B., Mao, Y., Liu, Y., and Huang, J., 2019. Preparation of spherical nanocellulose waste paper by aqueous NaOH/Thiourea. Cellulose, (20) :5177:5185.

[4] FAO, FAO STAT: Forestry production and trade. http://www.fao.org/faost at/en/#data/FO. Accessed 24 March 2018

[5] Khalid, M.Y., Rashid, A., Arif, R., Ahmed, W., and Arshad, H., 2021. Recent advances in nano cellulose based on different biomaterials: types, properties, and emerging applications. Journal of material research and technology, 14: 2601-2623.

[6] Zhao, G., Du, J., Chen, W., Pan, M., and Chen, D., 2019. Preparation and thermostability of cellulose nanocrystals and nanofibrils from two sources of biomass: rice straw and poplar wood. Cellulose, (1): 1-19.

[7] Takagi, H., Nakagaito, A. N., Shahri, M., and Bistomam, A., 2013. Extraction of cellulose nanofiber from waste papers and application to reinforcement in biodegradable composites. Journal of reinforced plastics and composites, (33)20: 1542-1546.

[8] Hietala, M., Vari, K., Bergland, L., Soini, J., and Oksman, K., 2018. Potential of municipal solid waste paper as raw material for the production of cellulose nanofibers. Waste Management, (80) : 319-326.

[9] Ramirez-Casillas, R., Rodriguez, K.F., Estrada, R. H., Olivares, F., Arzata, F., and Gunadappa, K., 2018. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals created from recycled laser-printed paper. Bioresources, 13 (4): 7404-7429.

[10] Najideh, R., Rahmani nia, M., and khosravani, A., 2020. Cellulose nanofibers made from waste printing and writing papers and their effect on the properties of recycled paper. Iranian Journal of Wood and Paper Industries, 12 (2): 185-194. (In Persian).

[11] Sun, B., Hou, Z, Ying, H., Zhichao, Y., and Ming, Y., 2016. Single-step extraction of functionalized cellulose nanocrystal and polyvinyl chloride from industrial wallpaper wastes. Industrial crops and products, 89: 66-77.

[12] Lei, W., Fang, C.H., Zhou, X., Yin, Q., Pan, S.H., Yang, R., Liu, D., and Ouyang, Y., 2018. Cellulose nanocrystals obtained from office waste paper and their potential application in PET packing material. Carbohydrate Polymers, (181):376-385.

[13] Jiang, Q., Xing, X., Jing, Y., and Han, Y., 2020. Preparation of cellulose nanocrystals based on waste paper via different systems. International Journal of Biological Macromolecules, 15 (149): 1318-1322.

[14] Loelovich, M., 2013. Products of cellulose hydrolysis made by treatment of feed stock with concentrated solutions of sulfuric acid. Research and Review: Journal of material sciences, 1(1): 12-19.

[15] Couret, L., Irle, M., Bellonche, C. H., and Cathala,B., 2017. Extraction and characterization nanocrystals from post-consumer wood fiberboard waste. Cellulose, 1352-1357.

[16] Araki, J., Wada, M., Kuga, S., and Okuna, T., 1998. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. Collids Surf Physicochem Eng Asp, 142: 75-82.

[17] Wulandari, w.t., Rochliadi, A., and Arcana, I.M., 2016. Nanocelluloses prepared by acid hydrolysis of isolated cellulose from sugarcane bagasse, $10^{th}$ joint conference on chemistry: Materials Science and engineering, 107 (2016) 012045,10pp.

[18] Costa, L., Assis, D., Gomes, G., Silva, J., Fonesca, A., and Druzian, J., 2015. Extraction and characterization of nanocellulose from corn stover. Mater Today Proc, 2: 287-294.

# Structural properties and thermal stability of nanocrystalline cellulose produced from waste paper

## Abstract

In this study, the structural properties and thermal stability of cellulose nanocrystals produced from the waste paper were investigated. The acid hydrolysis method was used to produce cellulose nanocrystals. Dimensions of nanoparticles were measured by an FE-SEM microscope. To study the chemical structure and degree of crystallinity of nanoparticles, Fourier infrared spectrometry (FT-IR) and X-ray diffraction (XRD) were utilized, respectively. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed to evaluate the thermal stability of nanoparticles. The diameter of nanoparticles obtained from virgin wood fibers, recycled fibers from MDF waste, and waste paper were 18.94, 25.22, and 24.11 nm, respectively. The results showed a similar structure between nano cellulose produced from different fibers, but a slight decrease in the thermal stability of nano cellulose from the waste paper was observed. Due to the similarity of the structure and properties of nanocellulose obtained from waste paper as compared to nano cellulose obtained from other fibers, waste paper can be used as an available and valuable raw material for the production of cellulose nanocrystals.

**Keywords:** Nanocrystalline cellulose, Waste paper, MDF wastes, Acid hydrolysis, Thermal stability.

**B. Moezzipour[1*]**
**A. Moezzipour[2]**
**M. Ahmadi[3]**
**F. Hajializideh[4]**

[1] Assistant Professor, Wood, and paper science and technology department, Faculty of Agriculture and Natural Resources, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

[2] PhD Graduated, Wood and paper science and technology department, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

[3] Associated Professor, Wood, and paper science and technology department, Faculty of Agriculture and Natural Resources, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

[4] B.Sc. Student, Wood, and paper science and technology department, Faculty of Agriculture and Natural Resources, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

Corresponding author:
bita.moezzipour@ut.ac.ir

Received: 2022/02/05
Accepted: 2022/04/17