

مطالعه رفتار زیست تخریب پذیری و تغییر رنگ چندسازه های حاصل از انواع خمیر کاغذ باگاس/پلی لاکتیک اسید

چکیده

در این تحقیق کیفیت ظاهری و مقاومت به تخریب چندسازه های سبز تشکیل یافته از پلی لاکتیک اسید (PLA) و خمیرهای مونواتانول آمین، سولفیت قلیایی-آنتراکینون، سودا رنگبری شده، سودا رنگبری نشده باگاس و الیاف باگاس خام مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند. به منظور مطالعه رفتار زیست تخریب پذیری، تأثیر قارچ پوسیدگی سفید رنگین کمان (*Coriolus versicolor*) بر PLA خالص و نیز چندسازه های تلفیقی آن با الیاف طبیعی در طی دوره های ۳۰ و ۶۰ روزه بررسی گردید. نتایج نشان داد زمانی که الیاف باگاس با ماتریس پلیمر مخلوط می شود، درصد افت وزنی و سختی نمونه ها افزایش می یابد. همچنین، میزان کاهش اشاره شده در چندسازه های الیاف خمیر کاغذ باگاس بالاتر از چندسازه های حاوی الیاف باگاس خام قرار گرفت. این روند می تواند به وسیله حذف ترکیبات غیر سلولزی مانند لیگنین و همی سلولزها از الیاف در نتیجه فرآیند خمیرسازی توضیح داده شود. همچنین دریافته شد که چندسازه های ساخته شده نسبت به PLA خالص کیفیت سطوح پایین تری دارند که بسته به نوع الیاف، کاهش کیفیت سطوح متفاوت است. باین وجود، درجه تغییر رنگ در چندسازه های دارای الیاف خمیر کاغذ باگاس در مقایسه با چندسازه های دارای الیاف باگاس خام کمتر است. در نهایت الیاف خمیر کاغذ باگاس در مقایسه با الیاف باگاس خام قابلیت تقویت کنندگی بهتری داشتند.

واژگان کلیدی: زیست تخریب پذیری، چندسازه های سبز، پوسیدگی قارچ، الیاف خمیر کاغذ باگاس، پلی لاکتیک اسید (PLA).

مریم الهدادی^۱

سحاب حجازی^{۲*}

مهدی جنوبی^۳

علی عبدالخانی^۴

لعلیا جمالی راد^۵

^۱ کارشناس ارشد گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۲ دانشیار گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۳ استادیار گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۴ دانشیار گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۵ استادیار گروه مهندسی علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه گنبد کاووس، گنبد کاووس، ایران

مسئول مکاتبات:

shedjazi@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۶/۳۰

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۱/۰۷

مقدمه

مواد پلاستیک حاصل از پتروشیمی به طور گسترده ای در بسته بندی، اتومبیل سازی، ارتباطات و صنایع الکترونیک به کار گرفته می شوند. این پلیمرهای مصنوعی مزایا و کاربردهای متنوعی را فراهم می کنند اما به علت جرم مولکولی بالا و ویژگی آب گریزی نمی توانند به آسانی

تخریب شوند. در نتیجه زباله های حاصل از پلاستیک های غیر زیست تخریب پذیر می توانند به جای دفن کردن به وسیله بازیافت مجدداً مورد استفاده قرار گیرند [۱]؛ اما به علت عدم امکان پذیری اقتصادی و دشواری فنی تنها نسبت کمی از این پلاستیک ها قابل بازیافت هستند. این امر موجب می شود این مواد در محیط زیست انباشته شوند

و منبع مهمی از آلودگی زیست محیطی که دارای قابلیت آسیب رسانی به حیات وحش است را ارائه نمایند. از این رو در ساخت محصولات صنعتی باید انرژی کمتری به کار گرفته شود و باید در استفاده از مواد خام، منابع تجدید پذیر دارای ارجحیت شوند [۲].

در طی سال‌های اخیر، پلیمرهای تخریب پذیر و زیست سازگار با ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی مناسب توجه ویژه‌ای را برای جایگزینی پلیمرهای نفتی جلب کرده‌اند. پلی لاکتیک اسید نیز یکی از پلیمرهای زیست تخریب پذیر، دارای سفتی و مقاومت بالا و مشتق شده از منابع تجدید پذیر است که در ترکیب با الیاف لیگنوسلولزی، چندسازه‌های سبز را تولید می‌کند [۳]. چندسازه‌های سبز کاملاً تجزیه پذیر می‌باشند. این مواد می‌توانند به طور کامل داخل اکوسیستم‌های طبیعی مانند لجن فعال، خاک طبیعی، دریاچه و دریا تخریب شوند و به هیچ عنوان مشکل آلودگی و پسماند را ایجاد نکنند. زمانی که محصولی دارای این ویژگی ممتاز باشد، مقدار به کارگیری آن افزایش می‌یابد زیرا ریسک آسیب به محیط زیست کمتر می‌شود و یا از بین می‌رود [۴].

تحقیقات اندکی تأثیر تقویت کننده‌های متنوع لیگنوسلولزی را بر زیست تخریب پذیری چندسازه‌ها مورد بررسی قرار داده است. Fabiyi و همکاران (۲۰۱۱) الیاف آرد چوب صنوبر، افاقیا، دوگلاس فر، بلوط سیاه و کاج پاندروسا را به میزان ۶۰ درصد وزنی به عنوان تقویت کننده در چندسازه‌های پلی اتیلن سنگین استفاده کردند. آن‌ها به وسیله دو قارچ قهوه‌ای (*Gloeophyllum trabeum*) و سفید (*Trametes versicolor*) زیست تخریب پذیری چندسازه‌ها را ارزیابی و با یکدیگر مقایسه کردند. نتایج نشان داد که افت وزنی در اثر قارچ پوسیدگی سفید در چندسازه‌های صنوبر بیشترین و در چندسازه‌های دوگلاس فر کمترین مقدار است، در صورتی که در اثر قارچ پوسیدگی قهوه‌ای تفاوت معنی داری میان چندسازه‌های حاصل از دوگلاس فر، صنوبر و کاج پاندروسا مشاهده نشد [۵].

با توجه به اینکه کشور ایران از نظر منابع لیگنوسلولزی چوبی فقیر ولی از نظر منابع لیگنوسلولزی غیر چوبی بسیار غنی است، لذا می‌توان الیاف لیگنوسلولزی غیر چوبی را با الیاف چوبی جایگزین نمود. به همین دلیل الیاف باگاس

به عنوان ماده اولیه در نظر گرفته شدند. در ایران فرآیند سودا یکی از فرآیندهای صنعتی مورد استفاده جهت تولید خمیر کاغذ است، لذا الیاف خمیر کاغذ سودا رنگبری شده (B S) و سودا رنگبری نشده (UN S) به عنوان تقویت کننده تهیه گردیدند. همچنین فرآیند مونواتانول آمین (MEA) به دلیل ترکیب شیمیایی مناسب خمیر کاغذ و فرآیند سولفیت قلیایی-آنتراکینون (AS) به جهت بازده، مقاومت و روشنی بالای الیاف در نظر گرفته شدند. ابتدا چندسازه‌های حاصل از الیاف خمیر کاغذ و باگاس خام (B) تهیه گردیدند. سپس تأثیر افزودن الیاف خمیر کاغذ باگاس و باگاس خام بر زیست-تخریب پذیری چندسازه‌های سبز پلی لاکتیک اسید و پلی لاکتیک اسید خالص (PLA) مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. همچنین علاوه بر کیفیت، زیبایی محصول نیز در دستیابی به موفقیت در بازارهای رقابتی کالا دارای اهمیت است و از آنجایی که در چندسازه‌ها رنگ بیانگر کیفیت محصول است، لذا رنگ چندسازه‌ها نیز مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق از پلی لاکتیک اسید تولید شده توسط شرکت Shanghai Jiaofa New Material Technology ساخت کشور چین با دانسیته $1/24 \text{ g/cm}^2$ و شاخص جریبان مذاب $33/2 \text{ g/10 min}$ استفاده شد. مقدار پلی لاکتیک اسید به کاررفته، ۷۰ درصد وزنی چندسازه بود. باگاس مورد استفاده از منطقه خوزستان و با همکاری کارخانه نئوپان کارون جمع آوری گردید.

خمیرسازی الیاف باگاس

به منظور تهیه خمیر کاغذ با فرآیند مونواتانول آمین، در این فرآیند از مونواتانول آمین و آب با نسبت ۷۵٪/۲۵٪ استفاده شد. مدت زمان پخت ۱۵۰ دقیقه در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد با نسبت مایع پخت به باگاس ۶ به ۱ در نظر گرفته شد.

به منظور تهیه خمیر کاغذ با فرآیند سولفیت قلیایی-آنتراکینون، پخت سولفیت قلیایی-آنتراکینون در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۹۰ دقیقه با قلیابیت

ساخت چندسازه‌ها

الیاف خمیر کاغذهای باگاس و باگاس خام به‌وسیله آسیاب چکشی آسیاب و توسط الک الکتریکی از الک ۴۰ و ۶۰ مش عبور داده شدند. برای ساخت چندسازه‌ها از روش اکستروژن و قالب‌گیری پرس در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲ دقیقه استفاده شد. صفحه‌های پرس شده دارای ضخامت ۳ میلی‌متر و طول و عرض ۱۷ سانتی‌متر بودند.

۱۶٪ بر مبنای NaOH در نسبت‌های $NaSO_3 \cdot 5H_2O$ ، ۵۰٪ NaOH انجام شد. نسبت وزنی مایع پخت به وزن باگاس ۶ به ۱ انتخاب شد. آنتراکینون نیز به میزان ۱/۰٪ مقدار ماده خشک باگاس در هر یک از پخت‌ها اضافه گردید. به‌منظور تهیه خمیر کاغذ با فرآیند سودا رنگبری‌شده و رنگبری‌نشده: خمیر کاغذ سودا رنگبری‌شده و رنگبری‌نشده باگاس از کارخانه کاغذ پارس واقع در هفت‌تپه خوزستان تهیه گردید.

جدول ۱- مقدار عدد کاپا الیاف خمیر کاغذ باگاس

نوع الیاف	مونواتانول آمین	سولفیت‌قلیایی-آنتراکینون	سودا رنگبری‌شده	سودا رنگبری‌نشده
عدد کاپا	۱۰	۷/۴	۳	۱۴

آنالیز زیست‌تخریب‌پذیری

به جهت بررسی رفتار زیست‌تخریب‌پذیری چندسازه سبز ساخته‌شده، کشت قارچ مطابق استاندارد AWPA^۳ E۱۰-۶ انجام گردید. نمونه‌های هر تیمار در ابعاد ۱۱/۵ × ۳ × ۵۰ میلی‌متر برش داده شده و خشک شدند. سپس مورد وزن سنجی قرار گرفته و وزن اولیه آن‌ها ثبت شد. در مرحله بعد نمونه‌های چندسازه و پلیمر PLA در دوره‌ی زمانی ۳۰ و ۶۰ روزه در معرض قارچ پوسیدگی سفید رنگین‌کمان (*Coriolus versicolor*) قرار گرفتند. برای هر تیمار چهار تکرار در نظر گرفته شد.

مجاور سازی قارچ خالص‌شده با چندسازه‌های

سبز

ابتدا نمونه‌های چندسازه، به مدت ۴۸ ساعت در داخل اتو و در دمای حدود ۷۵ درجه سلسیوس به‌صورت خشک استریل شدند. برای جلوگیری از تماس مستقیم نمونه‌ها با محیط کشت برای هر ظرف شیشه‌ای، دو عدد پاپک شیشه‌ای به ضخامت سه میلی‌متر تهیه و به‌طور خشک استریل گردیدند. بعد از آماده شدن نمونه‌ها و پاپک‌های شیشه‌ای استریل شده و ظروف حاوی میسلیوم قارچ پوسیدگی سفید در زیر هود استریل و در مجاورت

آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)^۱

طیف‌سنجی مادون قرمز برای بررسی و ارزیابی تغییرات شکل گرفته در گروه‌های عاملی شیمیایی قبل و بعد از تیمار انجام گرفت. طول موج در نظر گرفته‌شده برای آنالیز نمونه‌ها از 4000 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} بود. این آنالیز با استفاده از دستگاه طیف‌سنج BRUKER ساخت کشور آلمان انجام گرفت.

آزمون گرماسنجی تفاضلی (DSC)^۲

درصد کریستالیت نمونه‌ها با استفاده از آنالیز DSC بررسی شدند. نمونه‌ها از 25°C تا 250°C با سرعت $10^\circ\text{C}/\text{min}$ به‌صورت رفت و برگشتی حرارت دهی شدند. وزن نمونه‌ها برای هر تیمار حدود ۱۵ میلی‌گرم بود. این آنالیز با استفاده از دستگاه Zufa ساخت کشور چین انجام شد. درصد کریستالیت چندسازه‌ها با توجه به فرمول ۱ محاسبه شد.

$$X\% = (\Delta H_m / \Delta H_m^0) \times (100 / W) \quad (1)$$

X%: درصد تبلور چندسازه

ΔH_m : گرمای ذوب نمونه

ΔH_m^0 : گرمای ذوب برای نمونه PLA/۱۰۰ متبلور

(۹۳J/g در نظر گرفته شد.)

W: کسر وزنی PLA در نمونه (۷۰٪ وزنی چندسازه)

^۱ Fourier Transfer Infrared Spectroscopy (FTIR)

^۲ Differential Scanning Calorimeter (DSC)

^۳ American wood preservers association (AWPA)

آنالیز رنگ سنجی

برای سنجش رنگ از دستگاه رنگ‌سنج و سامانه رنگی StellarNet EPP2000 UV-Vis (۸۵۰-۱۹۰ نانومتر) با منبع نور کریپتون مطابق با استاندارد ASTM D 2244 استفاده شد. اطلاعات طیف به صورت مختصات رنگی CIELAB (a,b,c) ارائه گردید. برای هر نمونه تیمار چندسازه پنج تکرار انجام شد. تغییر رنگ کلی با استفاده از فرمول ۳ محاسبه شد.

$$\Delta E_{ab} = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2} \quad (۴)$$

ΔL ، Δa و Δb از تفاوت میزان اولیه و نهایی L ، a و b به دست آمدند. افزایش در میزان L به معنی روشن‌تر نمونه است. Δa مثبت به معنی تغییر رنگ متمایل به قرمز و Δa منفی نیز به معنی تغییر رنگ متمایل به سبز است. همچنین Δb مثبت به معنی تغییر رنگ متمایل به زرد و Δb منفی به معنی تغییر رنگ متمایل به آبی است [۶].

نتایج و بحث

طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)

تأثیر تیمارهای شیمیایی روی مواد لیگنوسلولزی می‌تواند به وسیله آنالیز FTIR بررسی شود. طیف IR الیاف باگاس قبل و بعد از فرآیند خمیرسازی، در شکل ۱ نشان داده شده است.

نواحی جذب در 3431 cm^{-1} و 2924 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی O-H و آلکیل C-H می‌شود. ارتعاش در 1740 cm^{-1} در همه نمونه‌ها مربوط به گروه‌های استیل و اورونیک استر در همی سلولزها یا پیوند استر در کربوکسیلیک اسید متعلق به گروه فرولیک و p-کوماریک - اسید در لیگنین است که شدت آن در خمیر الیاف باگاس کاهش می‌یابد و این نشانگر گسسته شدن پیوندهای استر است [۷، ۸].

نواحی $1695-1715 \text{ cm}^{-1}$ در همه الیاف مرتبط به ارتعاش C=O گروه‌های کربوکسیلیک اسید در زنجیرهای سلولز است. نقطه اوج 1254 cm^{-1} در الیاف باگاس خام مربوط به ارتعاش C-O حلقه‌های گواپاسیل در لیگنین است. ناپدید شدن این پیک در الیاف خمیر کاغذ سودا رنگبری نشده، مونواتانول آمین، سولفیت‌قلیایی-آنتراکینون

چراغ‌الکلی، دو عدد یا یک شیشه‌ای در داخل هر ظرف قرار داده شد و سپس نمونه‌های چندسازه از هر کدام یک عدد بر روی پیک‌های شیشه‌ای قرار داده شدند. سپس درب ظروف توسط پارافیلیم بسته و ظروف حاوی نمونه‌ها به انکوباتور منتقل شدند. در پایان هر دوره، نمونه‌ها از محیط تخریب خارج شده و پس از تمیز سازی آن‌ها از مسیل‌های قارچ، برای جلوگیری از ایجاد ترک میکروسکوپی در چندسازه ابتدا به مدت ۶ ساعت در دمای 40°C درجه سلسیوس و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای 60°C درجه سلسیوس در اتو خشک شدند. سپس به دسیکاتور صفر درصد رطوبت منتقل گشتند و تا سرد شدن کامل باقی ماندند. در مرحله بعد نمونه‌ها وزن سنجی شده و بر طبق معادله شماره ۲ ارائه شده درصد افت وزنی آن‌ها محاسبه شد.

$$\%DE = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100 \quad (۲)$$

DE : درصد افت وزنی

W_0 : وزن خشک اولیه نمونه

W_1 : وزن خشک ثانویه نمونه

آزمایش‌های سختی مطابق با آیین‌نامه D758 استاندارد ASTM به وسیله یک دستگاه آزمایش شوردی^۱ انجام شدند. سه نمونه از هر ترکیب مورد آزمایش قرار گرفت.

برای ارزیابی دقیق‌تر از میزان تخریب نمونه‌ها، میزان درصد افت سختی چندسازه‌ها مطابق معادله ۳ محاسبه شد.

$$\%DH = \frac{X_0 - X_1}{X_0} \times 100 \quad (۳)$$

DH : درصد افت سختی

X_0 : سختی اولیه نمونه

X_1 : سختی ثانویه نمونه

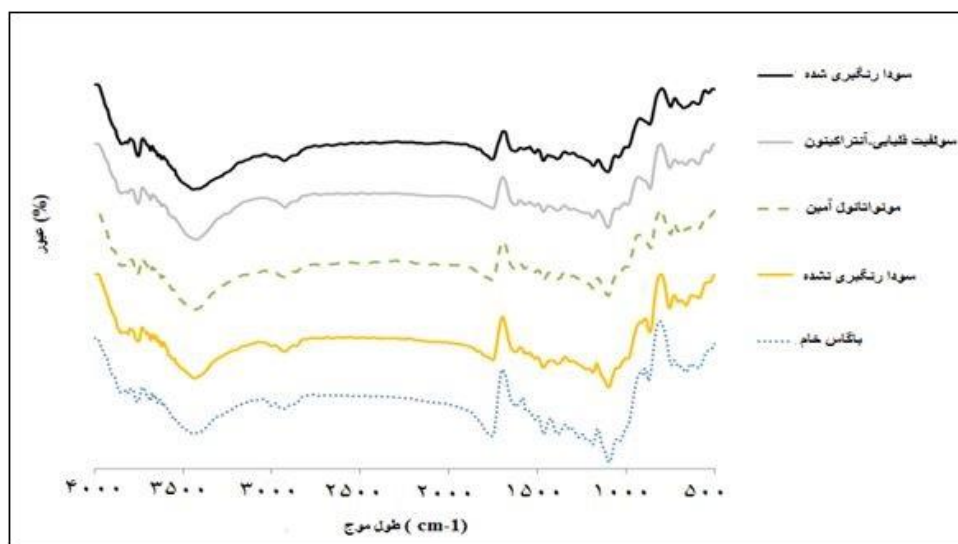
برای تجزیه و تحلیل آماری نتایج از طرح کاملاً تصادفی و تکنیک تجزیه واریانس استفاده شد. مقایسه و گروه‌بندی میانگین‌ها با استفاده از آزمون چند دامنه‌ای دانکن توسط نرم‌افزار SAS انجام پذیرفت.

به صورت $B > UN S > MEA > AS-AQ > B S$ طبقه‌بندی کرد [۱۲].

طیف جذب در نواحی $1320-1380 \text{ cm}^{-1}$ در همه الیاف به ارتعاش خمشی گروه‌های C-H و C-O در حلقه آروماتیک پلی‌ساکاریدها مرتبط است. همچنین پیک در 1160 cm^{-1} می‌تواند به تغییر شکل غیرمتمقارن باند C-O-C مربوط باشد. از سوی دیگر نقطه اوج 899 cm^{-1} در الیاف باگاس خام و الیاف خمیر کاغذ سودا رنگبری نشده متعلق به پیوندهای گلیکوزیدی در پلی‌ساکاریدها است [۱۳، ۱۴].

و سودا رنگبری شده نشانگر حذف لیگنین بعد از خمیرسازی است [۹، ۱۰]. همچنین نقطه اوج در 1588 cm^{-1} در الیاف باگاس خام به ارتعاش اسکلت آروماتیک و C=O در لیگنین مرتبط است. این پیک نیز در الیاف خمیر کاغذ حذف شده که حاکی از حذف لیگنین است [۱۱].

شدت پیک در 1100 cm^{-1} مربوط به کشش C-O و C-C یا C-OH در همی سلولزها می‌شود که در الیاف خمیر کاغذ به علت حذف بخشی از همی سلولزها بعد از فرآیند خمیرسازی، کاهش می‌یابد. پس از شدت این پیک در طیف‌ها می‌توان مقدار همی سلولزها در الیاف را



شکل ۱- طیف‌های FTIR تهیه‌شده از الیاف باگاس قبل و بعد از فرآیند خمیرسازی

خمیر کاغذ باگاس) تبلور پلیمر افزایش می‌یابد. بر اساس نتایج به دست آمده میزان بلورینگی با انجام تیمار شیمیایی افزایش می‌یابد و با توجه به نوع و شدت تیمار متفاوت است.

درواقع حذف همی سلولزها و لیگنین باعث افزایش درجه بلورینگی چندسازه‌ها می‌شود. حذف مواد غیرسلولزی منجر به افزایش خلل و فرج و زبری سطح الیاف و همچنین احتمالاً افزایش درصد سلولز می‌گردد، این امر موجب افزایش بلورینگی پلیمر در سطح الیاف و در نتیجه افزایش درجه بلورینگی چندسازه می‌شود [۱۳].

گرماسنجی تفاضلی (DSC)

درجه تبلور پلیمر پلی لاکتیک اسید علاوه بر ویژگی‌های مکانیکی، میزان زیست‌تخریب‌پذیری را نیز می‌تواند تحت تأثیر قرار دهد به همین دلیل تبلور یا کریستالیت چندسازه‌های باگاس و پلیمر پلی لاکتیک اسید با استفاده از آزمون گرماسنجی تفاضلی مورد بررسی قرار گرفتند.

همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، پلی لاکتیک اسید دارای کمترین درجه تبلور است اما با ترکیب الیاف باگاس به‌ویژه الیاف تیمار شده (الیاف

جدول ۲- نتایج حاصل از DSC پلی لاکتیک اسید و چندسازه‌های تهیه شده

ترکیب	ΔH_m	کریستالینته (%)
PLA	۱۱/۸۵	۱۸/۲
PLA+B	۱۷/۴۹	۲۶/۸۵
PLA+UN S	۱۷/۸۶	۲۷/۴۲
PLA+ B S	۲۳/۵۸	۳۶/۲۱
PLA+MEA	۲۶/۹۶	۴۰/۱۲
PLA+AS	۲۷/۴۳	۴۲/۴۰

تخریب زیستی در اثر قارچ پوسیدگی سفید در طی دوره ۳۰ روزه

با توجه به جدول ۳ اثر نوع الیاف بر افت وزنی چندسازه‌ها در طی ۳۰ روز معنی‌دار است. قارچ پوسیدگی سفید می‌تواند همه اجزاء ساختاری دیواره سلولی را تخریب می‌کند اگرچه میزان تخریب آن‌ها متفاوت است. لذا قارچ پوسیدگی سفید به‌طور ترجیحی، ابتدا لیگنین و همی سلولزها را تخریب می‌کند که منجر به جداسازی الیاف از طریق تجزیه لایه میانی می‌شود [۱۶].

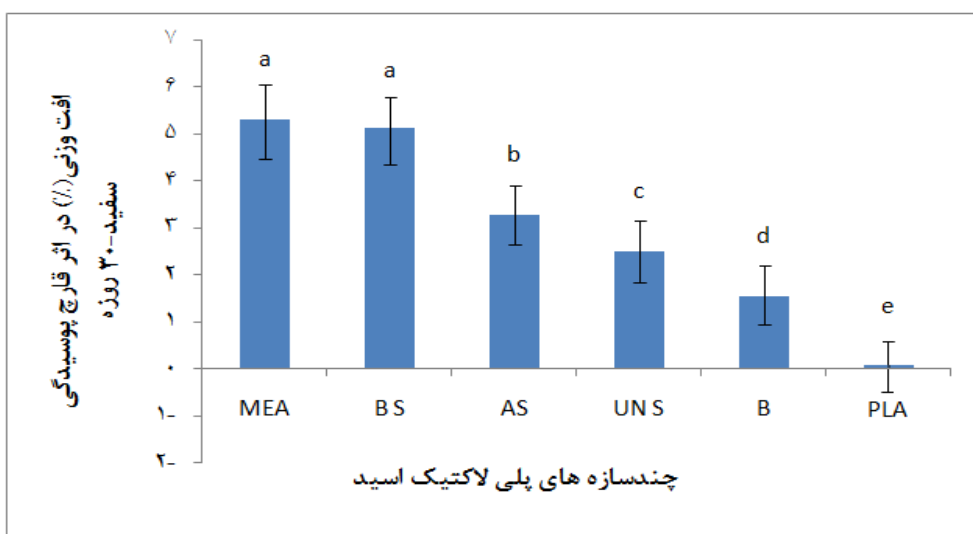
باید اشاره کرد که پلیمر پلی لاکتیک اسید با درجه تبلور پایین‌تر به علت دارا بودن نواحی آمورف، بیشتر و سریع‌تر تخریب می‌شود زیرا نواحی آمورف بیشتر از نواحی متبلور مستعد تخریب هستند [۱۵]. در واقع در چندسازه با درجه تبلور بالا، عوامل تهاجمی زیست تخریب‌پذیر مانند قارچ پوسیدگی سفید، سخت‌تر می‌تواند به چندسازه نفوذ پیدا کند. لذا در چندسازه سولفیت‌قلیایی-آنتراکینون با بالاترین درجه کریستالینته، قارچ پوسیدگی سفید با دشواری بیشتری چندسازه را تحت تأثیر حمله قارچی قرار می‌دهد.

جدول ۳- تجزیه واریانس تأثیر نوع الیاف بر روی درصد افت وزنی چندسازه‌ها در طی دوره ۳۰ روزه در اثر قارچ پوسیدگی سفید

منبع تغییر	درجه آزادی	میانگین مربعات	F	Sig
الیاف	۵	۲۰/۸۹۵۵۸۴۰	۱۱۲/۷۲	۰/۰۰۰۱

کاهش چشمگیر عامل حفاظتی لیگنین می‌باشند [۱۷]، [۱۸]. در نتیجه این چندسازه‌ها منبع بسیار مناسبی را برای رشد قارچ‌ها فراهم کرده و بالاترین درصد افت وزنی در آن‌ها حاصل می‌شود. چندسازه سولفیت‌قلیایی-آنتراکینون با وجود هولوسلولز کافی و لیگنین پایین به دلیل تبلور بالا افت وزنی و تخریب کمتری داشته است. از سوی دیگر، در چندسازه‌های سودا رنگبری نشده به علت تغییرات کمتر در لیگنین و ساختار الیاف تغییرات وزنی و تخریب نسبت به چندسازه‌های دیگر خمیر کاغذ کمتر بوده است.

همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، چندسازه حاوی الیاف مونواتانول آمین با مقدار ۵/۲۹ درصد و چندسازه حاوی الیاف سودا رنگبری شده با مقدار ۵/۱۲ درصد دارای بالاترین میزان افت وزنی بوده و در یک گروه دانکن قرار گرفته‌اند. با توجه به نتایج حاصل از آزمون FTIR، الیاف مونواتانول آمین دارای درصد بالایی از سلولز و همی سلولزها (ماده مونواتانول آمین عامل لیگنین‌زدایی و گزینش پذیر است که با حفظ هولوسلولز، لیگنین را تخریب می‌کند) و الیاف سودا رنگبری شده دارای درصد قابل توجهی سلولز و مقدار مطلوبی همی سلولزها به همراه



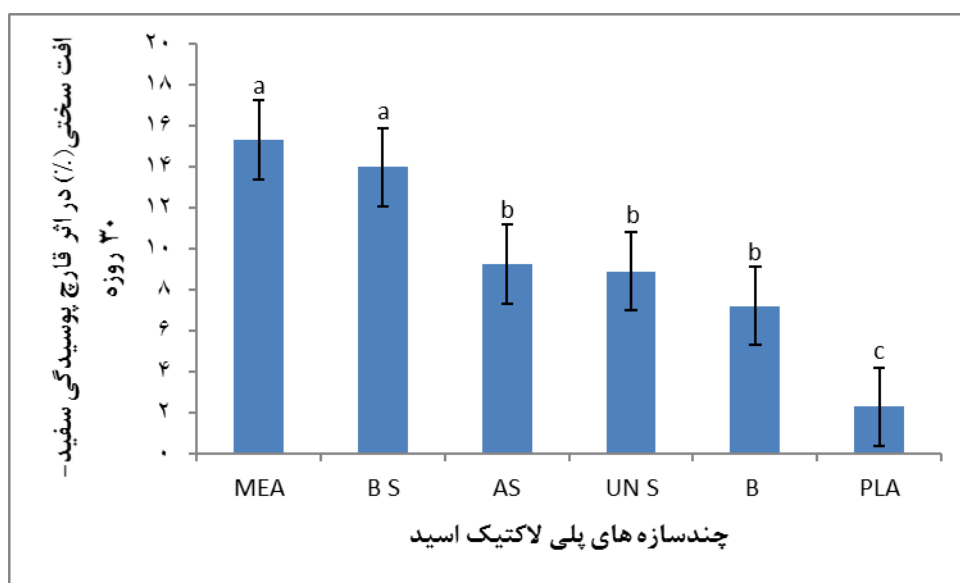
شکل ۲- تأثیر نوع الیاف بر روی درصد افت وزنی چندسازه‌ها در طی دوره ۳۰ روزه در اثر قارچ پوسیدگی سفید

جدول ۴- تجزیه واریانس تأثیر نوع الیاف بر روی درصد افت سختی چندسازه‌ها در طی دوره ۳۰ روزه در اثر قارچ پوسیدگی سفید

Sig	F	میانگین مربعات	درجه آزادی	منبع تغییر
۰/۰۰۰۱	۱۵/۷۲	۸۹/۳۳۷۸۵۵۶	۵	الیاف

وزنی است. به بیان دیگر، این تطابق تأییدکننده نتایج حاصل از افت وزنی است.

با مراجعه به جدول ۴ تأثیر نوع الیاف بر افت سختی چندسازه‌ها در طی ۳۰ روز معنی‌دار است. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده، روند افت سختی مشابه افت



شکل ۳- تأثیر نوع الیاف بر روی درصد افت سختی چندسازه‌ها در طی دوره ۳۰ روزه در اثر قارچ پوسیدگی سفید

تخریب زیستی در اثر قارچ پوسیدگی سفید در طی دوره ۶۰ روزه

با بررسی جدول ۵، اثر نوع الیاف بر افت وزنی چندسازه‌ها در طی ۶۰ روز معنی‌دار است. روند افت وزنی چندسازه‌ها در طی ۶۰ روز کمی متفاوت از روند افت وزنی در طی ۳۰ روز است. با توجه به شکل ۴، در طی ۶۰ روز میزان افت وزنی و تخریب چندسازه سولفیت قلیایی-آنتراکینون بیشتر افزایش پیدا کرده و بالاتر از چندسازه سودا رنگبری شده قرار گرفته است. افزایش

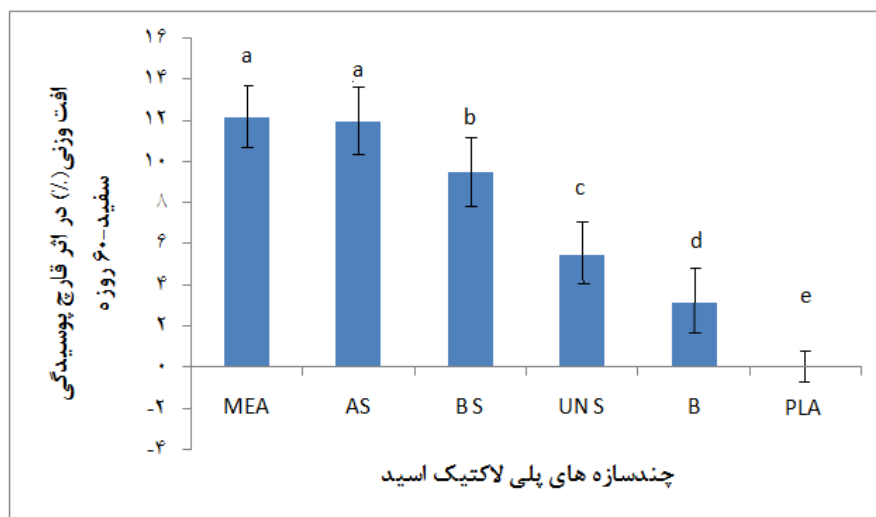
بیش از حد افت وزنی و تخریب را می‌توان این‌گونه استنباط کرد که قارچ پوسیدگی سفید در طی ۶۰ روز فرصت بیشتری را برای تأمین نیازهای رشد و تکثیر خود داشته و به دلیل اینکه الیاف سولفیت قلیایی-آنتراکینون منبع بسیار مناسبی از هولوسلولز بوده (خمیرسازی سولفیت قلیایی-آنتراکینون دارای گزینندگی بالایی است) لذا از طریق ترشح آنزیم‌های خارج سلولی مانند لاکازها^۱ توانسته بر تراکم چندسازه غلبه پیدا کرده و به آن نفوذ پیدا کند [۱۹].

جدول ۵- تجزیه واریانس تأثیر نوع الیاف بر روی درصد افت وزنی چندسازه‌ها در طی دوره ۶۰ روزه در اثر قارچ پوسیدگی سفید

منوع تغییر	درجه آزادی	میانگین مربعات	F	Sig
الیاف	۵	۷۲/۸۸۱۵۷۹۳	۱۲۴/۲۸	۰/۰۰۰۱

نکته قابل توجه در طی تخریب در اثر حمله قارچ پوسیدگی سفید در طی ۳۰ روز و ۶۰ روز، افزایش زیست تخریب پذیری پلیمر زیست تخریب پذیر پلی لاکتیک اسید در اثر افزودن الیاف طبیعی است. همچنین با انجام تیمارهای شیمیایی علاوه بر بهبود چسبندگی بینابینی الیاف-پلیمر و در نتیجه ویژگی‌های مکانیکی،

زیست تخریب پذیری نیز افزایش می‌یابد؛ یعنی در محیط طبیعی چندسازه‌های با الیاف تیمار شده سریع‌تر و بیشتر از چندسازه‌های بدون الیاف تیمار شده، تجزیه و تخریب می‌شوند که مطابق با نتایج به دست آمده توسط Kao و Mukherjee است [۲۰].



شکل ۴- تأثیر نوع الیاف بر روی درصد افت وزنی چندسازه‌ها در طی دوره ۶۰ روزه در اثر قارچ پوسیدگی سفید

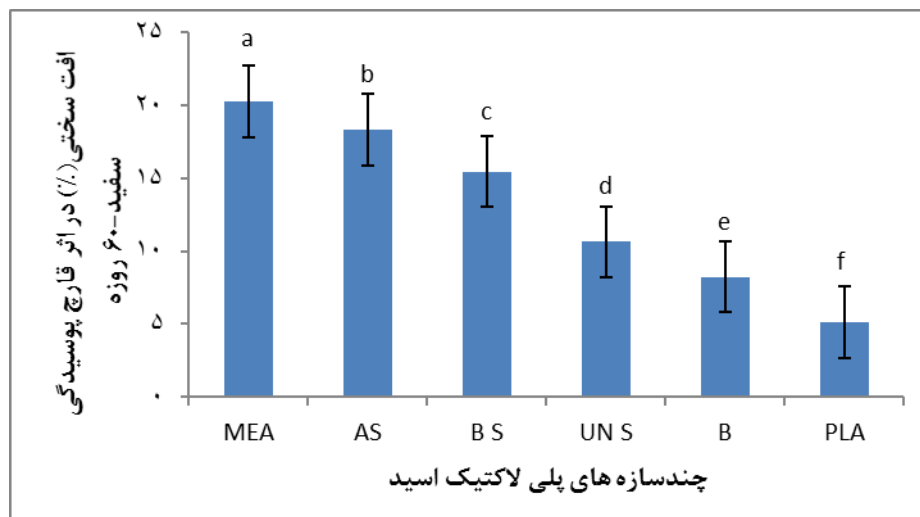
¹ laccases

جدول ۶- تجزیه واریانس تأثیر نوع الیاف بر روی درصد افت سختی چندسازه‌ها در طی دوره ۶۰ روزه در اثر قارچ پوسیدگی سفید

منبع تغییر	درجه آزادی	میانگین مربعات	F	Sig
الیاف	۵	۱۰۶/۲۷۶۲۸۰۰	۱۰۴/۷۴	۰/۰۰۰۱

کردند [۲۱]. آن‌ها نتیجه گرفتند که ترکیب الیاف خمیر کاغذ چغندر قند راهبرد جدیدی را برای اصلاح شیوه تخریب چندسازه‌های پلی لاکتیک اسید فراهم می‌کند. همچنین با افزایش مقدار الیاف خمیر کاغذ چندسازه، افت وزنی پلیمر و چندسازه افزایش می‌یابد.

با توجه به جدول ۶ تأثیر نوع الیاف بر افت سختی چندسازه‌ها معنی‌دار و مشابه روند افت وزنی در طی ۶۰ روز است. Liu و همکاران زیست‌تخریب‌پذیری پلی لاکتیک اسید و چندسازه‌های خمیر کاغذ چغندر قند حاصل از آن را در خاک طی ۴ هفته در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد بررسی



شکل ۵- تأثیر نوع الیاف بر روی درصد افت سختی چندسازه‌ها در طی دوره ۳۰ روزه در اثر قارچ پوسیدگی سفید

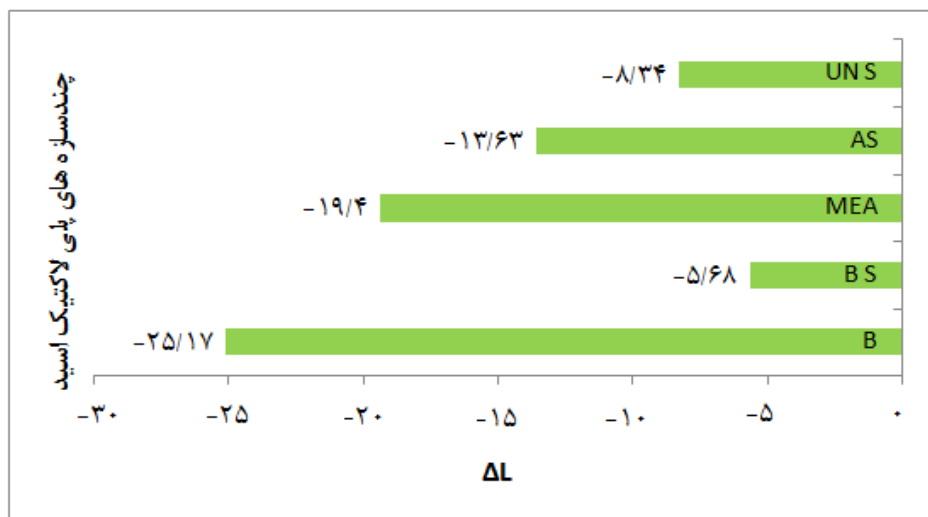
که در نتیجه آن افت کیفیت و زیبایی محصول کمتر شده و جلب مشتری افزایش می‌یابد. دستیابی به راه‌حل ذکر شده در چندسازه‌های حاوی الیاف تیمار شده با گاس نسبت به چندسازه حاوی الیاف با گاس خام تا حدود زیادی به دست آمده است. به بیان دیگر روشن‌تر شدن الیاف در طی فرآیند خمیر کاغذسازی منجر به کاهش افت روشنی چندسازه‌ها شده که در این میان چندسازه‌های دارای الیاف سودا رنگ‌بری شده و سودا رنگ‌بری نشده کمترین تغییر L و بیشترین میزان روشنی را داشته‌اند. با مراجعه به شکل ۷، تغییر رنگ کلی (ΔE_{ab}) در

اندازه‌گیری تغییر رنگ

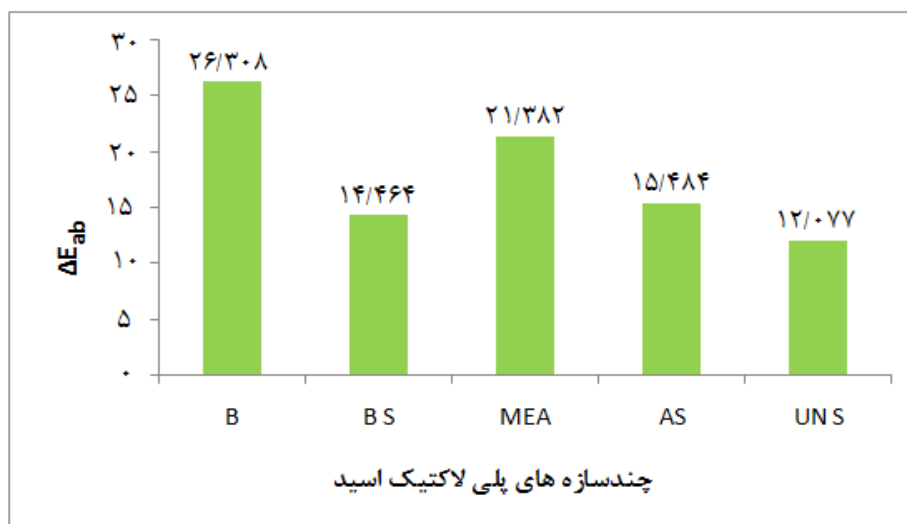
در این بررسی پلیمر پلی لاکتیک اسید معیار در نظر گرفته شده است؛ لذا L، a و b اولیه مربوط به پلی لاکتیک اسید و L، a و b ثانویه مربوط به چندسازه‌های حاصل از آن است. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، افزودن الیاف به پلیمر باعث کاهش روشنی و ایجاد تیرگی می‌شود به همین دلیل L کاهش می‌یابد؛ اما این روند در همه چندسازه‌ها در نتیجه ترکیب الیاف با پلیمر حاصل می‌شود. راه‌حل ممکن این چالش ایجاد شده به حداقل رساندن کاهش روشنی و تغییر رنگ چندسازه حاصل است

پلی پروپیلن علاوه بر ویژگی‌های مکانیکی به رنگ چندسازه‌ها نیز توجه کردند و بیان کردند که علی‌رغم اینکه استفاده از الیاف مرطوب ویژگی مکانیکی چندسازه‌ها را کاهش می‌دهد اما توانسته رنگ چندسازه‌ها را نیز تحت تأثیر قرار دهد و آن‌ها را روشن‌تر کند [۲۲].

چندسازه‌های دارای الیاف تیمار شده باگاس نسبت به چندسازه دارای الیاف خام کمتر است. همچنین در بین چندسازه‌های خمیر کاغذ، چندسازه سودا رنگبری نشده کمترین تغییر رنگ کلی و بالاترین کیفیت را دارا است. Hietala و همکاران (۲۰۱۱) در بررسی چندسازه‌های



شکل ۶- تغییر در درجه روشنی چندسازه‌ها



شکل ۷- تغییر رنگ کلی چندسازه‌ها

چندسازه‌های سبز پلی لاکتیک اسید مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. بدین منظور چندسازه‌های سبز شامل الیاف خمیر موناتانول آمین، خمیر سولفیت قلیایی-آنتراکینون،

نتیجه‌گیری

در این پژوهش تأثیر تقویت‌کنندگی الیاف خمیر کاغذ باگاس و باگاس خام بر روی زیست تخریب پذیری و کیفیت

باشد که منجر به تأمین شرایط مطلوب برای رشد قارچ‌ها شده است. همچنین کیفیت چندسازه‌ها نیز با استفاده از آنالیز رنگ‌سنجی بررسی شد. نتایج حاکی از کاهش روشنی پلیمر در اثر افزودن الیاف در چندسازه‌های حاصل بود که این کاهش روشنی در چندسازه‌های حاوی الیاف خمیر کاغذ باگاس به‌ویژه الیاف خمیر سودا رنگبری شده بسیار کمتر از چندسازه باگاس خام بود. تغییر رنگ کلی نیز در چندسازه باگاس خام بیشترین و در چندسازه سودا رنگبری نشده کمترین مقدار بود.

افزودن الیاف خمیر کاغذ باگاس به پلیمر پلی‌لاکتیک اسید، باعث افزایش زیست‌تخریب‌پذیری و کیفیت چندسازه حاصل نسبت به چندسازه باگاس خام شده است. این نتایج تقویت‌کنندگی برتر الیاف خمیر کاغذ باگاس را در مقایسه با باگاس خام ثابت می‌کند.

خمیر سودا رنگبری شده و رنگبری نشده و الیاف باگاس خام به‌وسیله اکسترودر دومارپیچ و قالب‌گیری پرسی تهیه شدند. زیست‌تخریب‌پذیری نمونه‌ها به‌وسیله قارچ پوسیدگی سفید رنگین‌کمان (*Coriolus versicolor*) در دو دوره زمانی ۳۰ روزه و ۶۰ روزه مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزودن الیاف طبیعی باعث افزایش درصد افت وزنی و سختی پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر پلی‌لاکتیک اسید می‌شود. به‌بیان دیگر پلی‌لاکتیک اسید سریع‌تر و بیشتر از قبل تجزیه و تخریب شده و زیست‌تخریب‌پذیری آن افزایش می‌یابد. از سوی دیگر، چندسازه‌های حاوی الیاف خمیر کاغذ باگاس دارای درصد افت وزنی و سختی بالاتری نسبت به چندسازه باگاس خام هستند که با توجه به نتایج حاصل از آزمون FTIR دلیل آن می‌تواند حذف مقدار قابل‌توجهی لیگنین و افزایش دسترس‌پذیری مقدار مناسبی از سلولز و همی‌سلولزها

منابع

- [1] Mohanty, A.K. and Drzal, L.T., 2002. Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. *Journal of Polymers and the Environment*, 10: 19-26.
- [2] Lucas, N., Belloy, C., Queneudec, M., Silvestre, F. and Nava-Saucedo, J.E., 2008. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. *Chemosphere*, 73:429-442.
- [3] Mantia, F.P., 2011. Green composites: A brief review. *Composites: Part A*, 42:579-588.
- [4] Shah, F.H., Abdul, H. and Safia, A., 2008. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances*, 26:246-265.
- [5] Fabiyi, S., Morrell, J. and Freitag, C., 2011. Effects of wood species on durability and chemical changes of fungal decayed wood plastic composites. *Composites: Part A*, 42:501-510.
- [6] Fabiyi, S., Wolcott, M.P. and Griffiths, P.R., 2008. Wood plastic composites weathering: Visual appearance and chemical changes. *Polymer Degradation and Stability*, 93:1405-1414.
- [7] Ashori, A., Sheshmani, S. and Cordeiro, N., 2012. Influence of mild alkaline treatment on the cellulosic surfaces active sites. *Carbohydrate Polymers*, 88:1293–1298.
- [8] Du, Y., Yan, N., Kortschot, M.T. and Farnood, R., 2013. Pulp fiber-reinforced thermoset polymer composites: Effects of the pulp fibers and polymer. *Composites: Part B*, 48:10–17.
- [9] Saliba, R.N., Morais, S.L. and Pilo-Veloso, D., 2001. Ligninas: métodos de obtençã o e caracterizacã o química *Ciência Rural*, 31:917–928.
- [10] Aparecida, B., Ribeiro, C.A. and Crespi, M.S., 2011. Evaluation of organic molecules originated during composting process. *Therm Anal Calorim*, 106:773–778.

- [11] Awal A., 2011. Spectroscopic studies and evaluation of thermorheological properties of softwood and hardwood lignin. *J Appl Polym Sci*, 122(2):956–963.
- [12] Kubo S., 2005. Hydrogen bonding in lignin: a Fourier transform infrared model compound study. *Biomacromolecules*, 6(5):2815–2821.
- [13] Jonoobi, M., Shakeri, A., Misra, M. and Oksman, K., 2009. Chemical composition, crystallinity, and thermal degradation of bleached and unbleached kenaf bast (*Hibiscus cannabinus*) pulp and nanofibers. *BioResources*, 4:626-639.
- [14] Silva, M.C., Lopes, O.R., Colodette, J.L., Porto, A.O., Rieumont, J., Chaussy, D., Belgacem, M.N. and Silva, G., 2008. Characterization of three non-product materials from a bleached eucalyptus kraft pulp mill, in view of valorizing them as a source of cellulose fibers. *Ind. Crop Prod*, 27(3):288-295.
- [15] Du, Y., Yan, N., Kortschot, T. and Farnood, R., 2014. Fabrication and characterization of fully biodegradable natural fiber-reinforced poly(lactic acid) composites. *Composites: Part B*, 56: 717–723.
- [16] Pandey, K., 2003. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 52:151-160.
- [17] Mansouri, N.E., Julian, F., Verdaguer, N., Torres, L., Miquel F. and Mutje, P., 2012. Research on the suitability of organosolv semi-chemical triticale fibers as reinforcement for recycled HDPE composites. *BioResources*, 7(4):5032-5047.
- [18] Faix, J.W., 2007. Characterization of lignin–carbohydrate linkages in the residual lignins isolated from chemical pulps of spruce (*Picea abies*) and beech wood (*Fagus sylvatica*). *Journal Wood Science*, 53:309-313.
- [19] Yan, L. and Farrell, R.L., 2009. Analysis of green hemp fibre reinforced composites using bag retting and white rot fungal treatments. *industrial crops and products*, 29:420-426.
- [20] Kao, T.M., 2011. PLA Based Biopolymer Reinforced with Natural Fibre: A Review. *J Polym Environ*, 19:714-725.
- [21] LIU, L., HICKS, K.B. and LIU, C.K., 2005. Biodegradable Composites from Sugar Beet Pulp and Poly(lactic acid). *Agricultural and food chemistry*, 53:9017-9022.
- [22] Hietala, M., 2011. Processing of wood chip–plastic composites: effect on wood particle size, microstructure and mechanical properties. *Plastics, Rubber and Composites*, 40:49-56.

Biodegradation behaviors and color change of composites based on type of bagasse pulp/polylactic acid

Abstract

In this research, appearance quality and decay resistance of polylactic acid (PLA) based green composites made from monoethanolamine (MEA) bagasse pulp, alkaline sulfite-anthraquinone (AS) bagasse pulp, bleached soda (BS) bagasse pulp, unbleached soda (UNS) bagasse pulp and raw bagasse fibers (B) were investigated. For the investigation of biodegradation behaviors, effect of the white rot fungi (*Coriolus versicolor*) on the neat PLA and composites with natural fibers during 30 and 60 days were studied. It was found that when the bagasse fibers were incorporated into composites matrix, percentage of weight reduction and stiffness of samples increased. In addition, the aforementioned weight loss of the composites made from bagasse pulp fibers were higher than those of made from raw bagasse fibers. This can be explained by the removal of non-cellulosic components such as lignin and hemicelluloses from the fibers by pulping process. Moreover, the results indicate the inferior of surface qualities of fabricated composites regarding to neat PLA. Depending on the fiber type, different reductions of the surface qualities were attained. However, the degree of color change of the composites made from any type of bagasse pulp fibers were lower compared with those made from raw bagasse fiber. Finally, as compared with the raw bagasse fibers, bagasse pulp fibers had better reinforcing capability.

Key words: biodegradability, green composites, fungal decay, bagasse pulp fiber, polylactic acid (PLA).

M. Allahdady¹
S. Hedjazi^{2*}
M. Jonoobi³
A. Abdulkhani⁴
L. Jamalirad⁵

¹ MSc, Department of wood and paper science and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

² Associate Prof., Department of wood and paper science and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

³ Assistant Prof., Department of wood and paper science and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

⁴ Associate Prof., Department of wood and paper science and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

⁵ Assistant Prof., Department of wood and paper science and technology, Faculty of natural resources, University of Gonbad kavous, Gonbad kavous, Iran

Corresponding author:
shedjazi@ut.ac.ir

Received: 2015/09/21
Accepted: 2016/01/27

