

اثر کاتولینیت بر ویژگی‌های سوپرجاذب لیگنوسلولزی حاصل از نرمه الیاف کارتن‌های کنگره‌ای کهنه

چکیده

نمونه‌ای از کاربردهای با ارزش افزوده زیاد برای نرمه‌ها و قطعات لیگنوسلولزی الیاف کارتن‌های کنگره‌ای کهنه می‌تواند تولید سوپرجاذب‌ها باشد. اما از آنجایی که جذب آب در سوپرجاذب‌ها باعث افت شدید خواص مقاومتی می‌گردد و افزودن مواد اتصال دهنده شیمیایی باعث افزایش هزینه‌ها و مشکلات زیست‌محیطی می‌شود، لذا در این پژوهش تلاش شد تا با استفاده از ذرات معدنی جاذب مانند کاتولینیت در ساختار سوپرجاذب، ویژگی‌های مکانیکی آن بهبود یابد. بر همین اساس، تصاویر میکروسکوپی الکترونی، طیف‌های اشعه ایکس و قابلیت جذب آب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد سوپرجاذب طبیعی تولیدی بدون هیچ گونه ماده شیمیایی قابلیت جذب آب تا بیش از ۳۰ برابر وزن خود را داشته است. در نهایت مشاهده شد که با افزودن مقادیر زیاد کاتولینیت میزان جذب آب کاهش یافت، اما افزودن مقدار مناسب کمتری (۵٪) از کاتولینیت باعث بهبود ویژگی مکانیکی سوپرجاذب گردید، بدون اینکه میزان جذب آب کاهش معنی داری پیدا کند.

واژگان کلیدی: سوپرجاذب، کاتولینیت، نرمه‌ها، کارتن‌های کنگره‌ای کهنه.

وحید نجاتی^۱

امیر خسروانی^{۲*}

ربیع بهروز^۳

^۱ دانش آموخته کارشناسی ارشد علوم صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران، ایران

^۲ استادیار گروه علوم صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران، ایران

^۳ دانشیار گروه علوم صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران، ایران

مسئول مکاتبات:

khosravani@modares.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۱/۲۱

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۴/۱۵

مقدمه

سوپرجاذب‌ها، موادی نامحلول در آب هستند که می‌توانند مقدار زیادی از مایعات را جذب و در ساختار خود حفظ نمایند. این مواد، ساختاری شبیه به شبکه‌های سه بعدی دارند و با توجه به دارا بودن تعداد زیادی گروه‌های آبدوست، در محیط آبی می‌توانند بین ۱۰ تا ۱۰۰۰ برابر وزن خود آب جذب کنند [۱]. سوپرجاذب‌ها به دلیل داشتن خواص منحصر به فرد، قابلیت کاربرد در زمینه‌های مختلف، از جمله کاربرد کشاورزی، باغبانی، محصولات بهداشتی، پوشک و غیره را دارند [۲]. این مواد در حالت کلی به دو گروه عمده بر پایه مواد طبیعی و سنتزی دسته‌بندی می‌شوند. از مهم‌ترین مزایای سوپرجاذب‌های با پایه طبیعی نسبت به پایه سنتزی، زیست تخریب‌پذیری

بودن این مواد می‌باشد [۳]. در سوپرجاذب‌های بر پایه مواد طبیعی از انواع پلی‌ساکاریدها مانند کیتوزان، آلژینات، نشاسته، سلولز و مشتقات آن استفاده می‌گردد. در این میان، سلولز به‌عنوان فراوان‌ترین پلیمر طبیعی در جهان با ویژگی‌های منحصر به فرد و نیز قابلیت تجدیدپذیری و زیست تخریب‌پذیری از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است و مورد استفاده‌های گوناگون واقع شده است [۴]. اما در راستای استفاده از ضایعات مواد لیگنوسلولزی به‌جای ماده خام لیگنوسلولزی، در مواردی کاربرد خاک اره چوب [۴] و یا حتی نرمه الیاف کاغذسازی در تولید فرآورده‌های لیگنوسلولزی مورد توجه بوده است [۵].

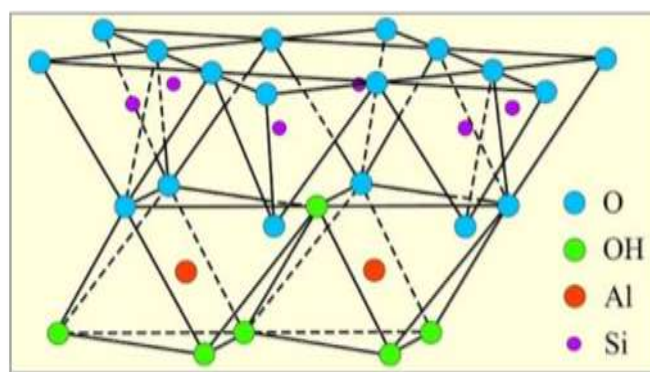
دمای پایین، فشار محیط و در شرایط ملایم مطرح گردیده‌اند. از آنجایی که انحلال مواد سلولزی و لیگنو-سلولزی در حلال‌های یونی، مصرف همه جانبه این مواد را با ترکیب کردن دو اصل مهم شیمی سبز یعنی استفاده از حلال‌های سازگار با محیط‌زیست و بهره‌برداری از منابع تجدیدپذیر را فراهم می‌سازد، در همین راستا استفاده از این سری حلال‌ها در گستره وسیعی از کاربردها مانند صنایع دارویی، صنایع شیمیایی و فرآوری مواد لیگنو-سلولزی مورد توجه قرار گرفته است [۷، ۸].

اما با توجه به اینکه انواع سوپرجاذب‌های بر پایه مواد طبیعی با وجود داشتن قابلیت جذب آب زیاد، از لحاظ استحکام مکانیکی دارای ضعف می‌باشند و از طرفی افزودن مواد شیمیایی و مصنوعی به‌عنوان اتصال دهنده عرضی نیز باعث افزایش قابل توجه هزینه‌ها و ایجاد مشکلات زیست محیطی می‌گردد، از این‌رو، در سال‌های اخیر پژوهش‌هایی جهت بهبود این ویژگی‌ها با استفاده از افزودن انواع نانوذرات معدنی مانند کائولینیت در ساختار سوپرجاذب انجام شده است [۱، ۲].

کائولینیت، یک نوع ماده معدنی آبدوست است که در گروه کانی‌های صنعتی قرار دارد. کائولینیت دارای ساختمان سه‌لایه ورقه‌ای می‌باشد که این لایه‌ها توسط پیوندهای هیدروژنی در کنار هم نگه‌داشته می‌شوند [۹].

نرمه‌ها عموماً شامل قطعات ریز سلول‌های پارانشیمی و الیاف کاغذسازی (قطعات الیاف کوچک‌تر از ۷۵ میکرون) می‌باشند که به‌صورت غیرقابل اجتنابی در خمیرکاغذ وجود داشته (نرمه اولیه) و یا در طی فرآیند-های نظیر پالایش ایجاد می‌گردند (نرمه ثانویه) و مقدار آنها حتی در اثر بازیافت متناوب کاغذ می‌تواند مقادیر قابل توجهی (حتی بالغ بر ۴۰٪) از کل خمیرکاغذ را تشکیل دهد. تجمع نرمه‌ها و قطعات ریز الیاف در فرایند تولید می‌تواند مشکلاتی را در زمینه آگیری از سوسپانسیون خمیرکاغذ ایجاد کند و از سوی دیگر تجمع بیش از حد آنها به‌جای الیاف در ساختار کاغذ ممکن است باعث کاهش درهم‌رفتگی شبکه‌ای و همچنین کاهش ویژگی-های مقاومتی نظیر مقاومت به پاره شدن گردد. لذا جداسازی بخشی از این‌گونه ساختارهای لیگنوسولوزی و انحلال آنها می‌تواند امکان شکل‌پذیری و فرآوری آنها را برای تولید محصولات جدید با ارزش افزوده بیشتر و با کارایی زیاد فراهم آورد. در زمینه انحلال مواد لیگنوسولوزی، استفاده از مایع یونی به‌عنوان "حلال‌های سبز" در فرآیندهای مختلف شیمیایی مورد توجه قرار گرفته است [۶].

مایعات یونی (نظیر ۱- بوتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم کلراید) به‌عنوان گروهی از حلال‌های سبز، به دلیل غیرفرار بودن، مشکلات زیست‌محیطی بسیار کم و انحلال در



شکل ۱- ساختار لایه‌ای کائولینیت [۹].

قابلیت جذب آب زیاد و نیز قیمت کم، اغلب به‌عنوان جاذب در صنایع مختلف و نیز به‌عنوان اصلاح کننده خاک در زمینه کشاورزی و باغبانی مورد استفاده قرار می‌گیرد

این ماده معدنی دارای میزان تخلخل زیاد و ساختار ورقه‌ای آبدوست و گروه‌های فراوان OH- می‌باشد که در سطح لایه‌ها قرار دارند و به دلیل این شکل ساختاری،

در نهایت بمنظور خشک شدن کامل نرمه‌ها، در داخل آون و دمای 2 ± 103 درجه سانتی‌گراد قرار داده شد و در نهایت پس از آسیاب و عبور از الک مش ۲۰۰ مورد استفاده قرار گرفت.

آماده سازی کائولینیت

به‌منظور آماده‌سازی کائولینیت بر اساس روش مورد مطالعه، سوسپانسیون حاوی کائولینیت با استفاده از دستگاه سونیکاتور به میزان ۱۵ دقیقه مورد پراکنده‌سازی قرار گرفت تا به‌صورت کلویید کاملاً همگن تهیه شود، سپس در خشک‌کن انجمادی خشک شد و به مقدار مورد نیاز در داخل بالن حاوی مایع یونی در دمای ۸۵-۹۵ درجه سانتی‌گراد ریخته شد. در نهایت بر روی دستگاه همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد تا نانو ماده معدنی مورد نظر به‌صورت پراکنده شده، برای مراحل بعدی آزمایش مورد استفاده قرار گیرد [۱۲، ۱۳].

آماده سازی سوپرجاذب

نرمه‌ها با نسبت ۱ به ۲۵ (وزن خشک نرمه به حلال) به مایع یونی حاوی کائولینیت در دمای ۸۵-۹۵ درجه سانتی‌گراد اضافه گردید و به مدت ۳/۵ ساعت با سرعت ۳۰۰-۲۰۰ دور در دقیقه مخلوط شدند. ترکیب شرایط سوپرجاذب تولیدی در جدول ۱ قابل مشاهده می‌باشد. در نهایت به‌منظور خارج کردن حلال یونی، ماده‌ی لیگنوسولوزی انحلال یافته با استفاده از آب مقطر به مدت ۱۲ ساعت شستشو داده شد و حلال خارج شده با استفاده از دستگاه تبخیر کننده بازیابی گردید. در ادامه، ماده لیگنوسولوزی انحلال یافته با استفاده از دستگاه خشک‌کن انجمادی به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰- درجه سانتی-گراد خشک شد [۱۲].

[۱۰، ۱۱]. هرچند مطالعات مختلفی در زمینه کاربرد مواد معدنی در سوپرجاذب‌ها انجام شده است [۱۲]، اما میزان و نحوه اثرگذاری ماده معدنی مورد استفاده بر ساختار و ویژگی‌های سوپرجاذب، بسیار متأثر از نوع، ساختار و ویژگی‌های ذرات معدنی مورد استفاده می‌باشد. لذا این مطالعه با هدف بررسی اثر کائولینیت بر ساختار و همچنین پتانسیل تقویت ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی سوپرجاذب تولیدی از نرمه الیاف کارتن‌های کنگره‌ای کهنه انجام شد.

مواد و روش‌ها

مواد

به‌عنوان ماده اولیه لیگنوسولوزی از نرمه‌های خمیر کارتن‌های کنگره‌ای سه‌لایه قهوه‌ای بازیافتی استفاده شد که حاوی ۹٪ خاکستر (بر اساس استاندارد TAPPI-T211 om-07) بوده است و نحوه آماده‌سازی آن در ادامه تشریح خواهد شد. مایع یونی مورد استفاده نیز، بوتیل متیل ایمیدازولیوم کلراید (BMIMCl) تهیه شده از شرکت سیگما-آلدریج (استینهم-آلمان) با خلوص $\geq 95\%$ بوده - است. ذرات معدنی کائولینیت با فرمول شیمیایی $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ و متشکل از ۳۹/۵ درصد Al_2O_3 ، ۴۶/۵ درصد SiO_2 و ۱۴٪ آب و اندازه ذرات کوچکتر از مش ۴۰۰، از شرکت فرزنان پودر در استان خراسان رضوی تهیه گردید.

آماده‌سازی نرمه‌ها

در ابتدا جداسازی الیاف خمیرکاغذ، آماده‌سازی و پالایش آن با استفاده از دستگاه Valley beater بر اساس استاندارد TAPPI-T200 sp-96 استفاده گردید. سپس به‌منظور جداسازی نرمه‌ها بر اساس استاندارد TAPPI T261 cm-00، از دستگاه Dynamic Drainage Jar استفاده شد.

جدول ۱- ترکیب‌های مختلف سوپرجاذب‌های تولیدی

ردیف	تیمار	کد
۱	ماده سوپرجاذب فاقد افزودنی	شاهد
۲	ماده سوپرجاذب + ۵٪ کائولینیت*	۵٪ کائولینیت
۳	ماده سوپرجاذب + ۱۰٪ کائولینیت	۱۰٪ کائولینیت
۴	ماده سوپرجاذب + ۱۵٪ کائولینیت	۱۵٪ کائولینیت

*میزان نانو ماده معدنی بر اساس وزن خشک ماده اولیه

تعیین میزان جذب آب

به منظور اندازه‌گیری میزان جذب آب (WA)، مقدار مشخصی از نمونه‌هایی که در آب مقطر دمای ۲۵ درجه غوطه‌ور بودند را پس از جمع‌آوری آب اضافی سطح آنها به وسیله کاغذ خشک‌کن، با ترازوی دیجیتال با دقت 10^{-4} گرم توزین نموده و سپس در خشک‌کن انجمادی با دمای ۶۰- درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. در نهایت پس از خشک شدن، نمونه‌ها مجدداً توزین شده و تعیین میزان جذب آب بر اساس فرمول زیر محاسبه گردید [۲]:

$$WA (g/g) = \frac{(W_w - W_D)}{W_D} \quad (2)$$

که در آن WA میزان جذب آب (g/g)، W_w و W_D نیز به ترتیب وزن نمونه در حالت‌های تر و خشک (g) بوده است.

اندازه‌گیری مقاومت به کشش

این آزمون به منظور بررسی تأثیر ماده معدنی بر ویژگی مکانیکی سوپر جاذب و تغییرات ویژگی کیفی در آن انجام می‌گیرد. بر این اساس، نمونه‌ها پس از خشک شدن به-وسیله دستگاه SANTAM مدل STM-1 با ۳ تکرار اندازه‌گیری شدند [۱۵].

آنالیز آماری

این تحقیق در قالب طرح آزمایشی کاملاً تصادفی اجرا شد. نتایج اجرای آزمایش‌ها با استفاده از ANOVA برای بررسی اثر معنی‌داری تیمارها در صورت لزوم مورد بررسی قرار گرفت. در صورت معنی‌دار بودن اختلاف‌های کلی، مقایسه میانگین این ویژگی‌ها با کمک آزمون مقایسه میانگین چند دامنه دانکن انجام شد.

نتایج و بحث

تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی

شکل ۱، تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی از سطح مقطع سوپرجاذب لیگنوسولوزی شاهد (فاقد ماده افزودنی معدنی) و سوپرجاذب حاوی کاتولینیت را در

میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM)

در تحقیق حاضر به منظور بررسی شکل، مورفولوژی و ریزساختار حفرات سوپرجاذب‌های تولیدی از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (TESCAN) مدل Mira 3-XMU ساخت جمهوری چک استفاده گردید.

طیف‌سنجی اشعه ایکس (XRD)

در این تحقیق از آزمون پراش پرتو ایکس برای بررسی تغییرات ساختارهای کریستالی و آمورف نمونه‌ها استفاده شد. الگوهای نمونه با دستگاه Philips ساخت کشور هلند با تنظیم ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۴۰ میلی‌آمپر، اندازه‌گام 0.02° درجه بر ثانیه با تابش CO K α به دست آمد که برای انجام مقایسه بهتر با نتایج سایر محققین به تابش Cu K α تبدیل گردید و همچنین دامنه زاویه بین ۱۰ تا ۵۰ درجه مورد مطالعه قرار گرفت. برای محاسبه درصد کریستالینیت (CI) از فرمول Segal [۱۴] استفاده شد:

$$CI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad (1)$$

که در آن I_{002} و I_{am} به ترتیب شدت پراش حداکثر مربوط به صفحه (002) و شدت پراش منطقه آمورف بوده است.

طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)

به منظور بررسی تغییرات شیمیایی احتمالی طیف FTIR مورد مطالعه قرار گرفت. بر همین اساس، نمونه‌ها با پتاسیم برومید مخلوط شده و به-صورت قرص درآمده، سپس طیف‌های لازم با استفاده از دستگاه FTIR مدل S 8400 SHIMADZU در محدوده عدد موجی $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ با قدرت تفکیک 4 cm^{-1} و تعداد ۳۲ اسکن در دقیقه تهیه شدند. با استفاده از دستگاه نتایج از طریق تابش طیف مادون قرمز مورد بررسی قرار گرفت.

¹ Field Emission Scanning Electron Microscope

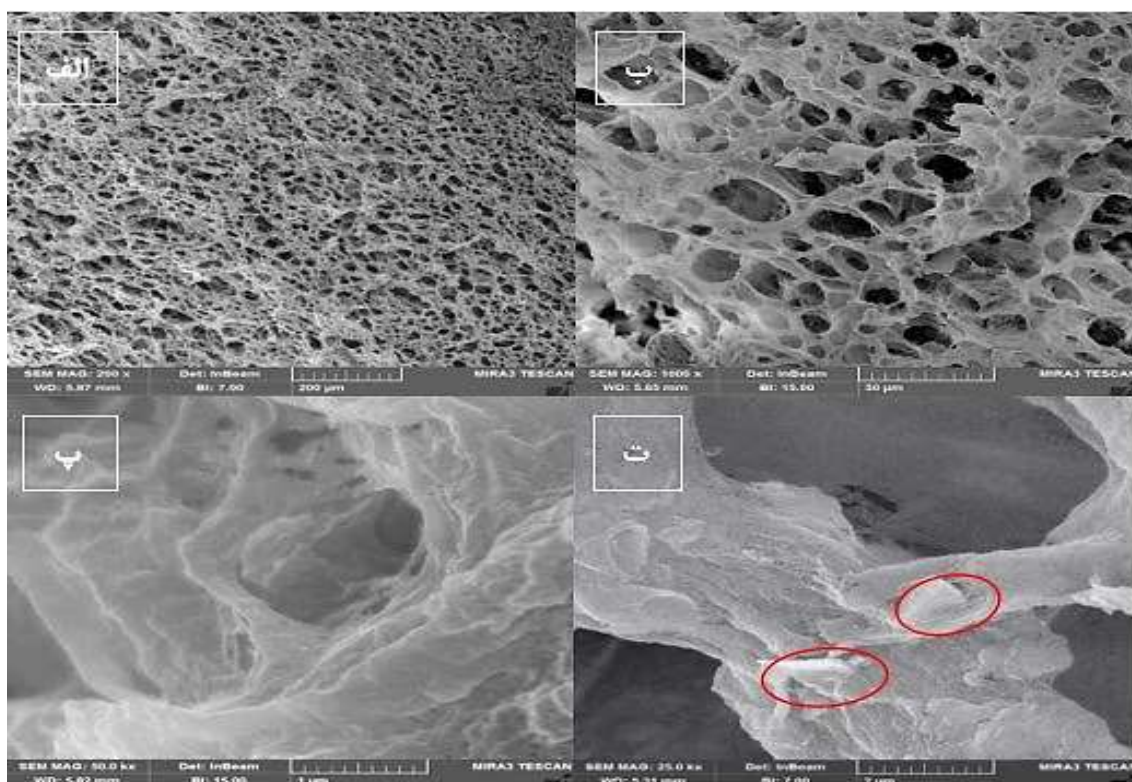
² X-ray Diffractometer

³ Fourier Transformation Infrared

زیادی از آب را جذب کرده و در ساختار خود ذخیره نماید. همچنین تصویر (پ) مشخص است که ساختار سوپرچاذب فاقد نانوذرات معدنی افزوده شده، برآمدگی ناشی از ذرات ماده معدنی می‌باشد، به گونه‌ای که سطحی تقریباً صاف و یکدست ایجاد کرده است. از مقایسه تصاویر (پ) با (ت)، حضور نانوذرات در ساختار سوپرچاذب و نحوه قرار گرفتن ذرات ماده معدنی و امتزاج آنها با ماتریس لیگنوسلولزی قابل مشاهده می‌باشد.

بزرگنمایی‌های متفاوت نشان می‌دهد. در تصاویر شکل ۴-۱، ساختار مجوف و نیز شکل و نحوه پراکنش حفرات در ساختار سوپرچاذب تولید شده از نرمه‌های الیاف کارتن-های کنگره‌ای کهنه مشاهده می‌شود.

با توجه به شکل ۱، به‌ویژه تصاویر (الف) و (ب) با نشان دادن ساختار حفره‌دار، خلل و فرج بسیار زیاد و در نتیجه سطح ویژه آبدوست زیاد، بیانگر این ویژگی ساختاری سوپرچاذب‌ها می‌باشد که چگونه قادر هستند مقادیر



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی، الف) سوپرچاذب لیگنوسلولزی شاهد در بزرگنمایی X ۲۰۰، ب) سوپرچاذب لیگنوسلولزی شاهد در بزرگنمایی ۱ kX، پ) سوپرچاذب لیگنوسلولزی شاهد در بزرگنمایی ۵۰ kX، ت) سوپرچاذب حاوی کائولینیت در بزرگنمایی ۲۵ kX.

$2\theta = 14.08^\circ$ و پیک ضعیف در 34.2° از خصوصیات کریستال‌های سلولز نوع I معرفی شده‌اند [۱۷، ۱۸]. اما همچنین، پیک‌های متعدد دیگری در این طیف‌ها مشاهده می‌شوند که با توجه به وجود ۹ درصد خاکستر در ماده لیگنوسلولزی اولیه (به دلیل حضور پرکننده‌ها)، می‌توان پیک‌های متعدد $29^\circ, 31^\circ, 36^\circ, 39^\circ, 47^\circ, 48^\circ, 49^\circ$ را به موادی از جمله کربنات کلسیم (پرکننده‌های استفاده شده در فرآیند تولید کاغذ) نسبت داد، در این رابطه Jia و همکاران [۱۹] نیز در تحقیقات خود در طیف-سنجی حاصل از کربنات کلسیم به این موضوع اشاره

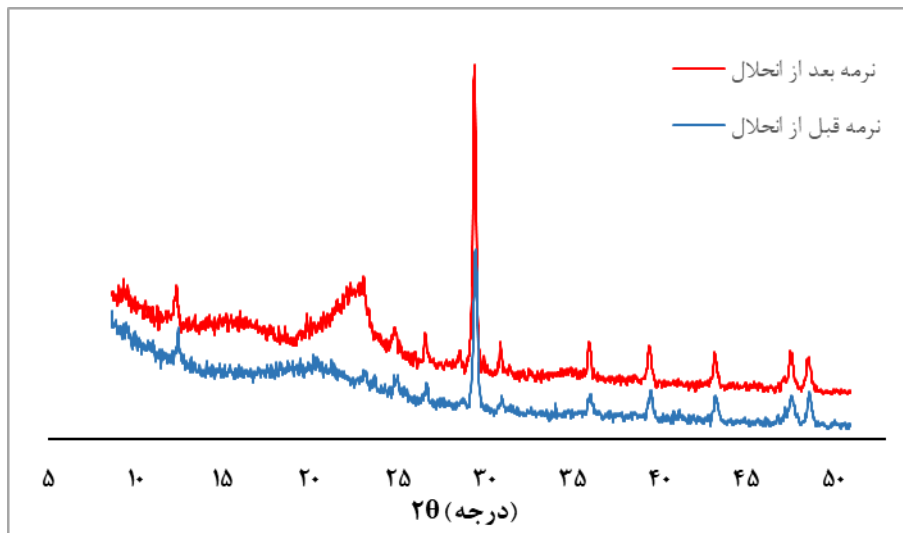
نتایج پراش اشعه ایکس (XRD)

بررسی طیف‌های پراش اشعه ایکس، یکی از شیوه‌های مطالعه تغییرات در ساختارهای کریستالی و آمورف مواد می‌باشد [۱۶]. شکل ۲، الگوی پراش اشعه ایکس حاصل از نرمه‌های خمیر OCC را قبل و پس از انحلال توسط مایع یونی نشان می‌دهد.

با توجه به شکل ۲، طیف حاصل از نرمه الیاف لیگنوسلولزی پیش از انحلال، پیک‌های متعددی را در زاویه‌های مختلف نشان می‌دهد که با توجه به گزارش محققان در این زمینه، پیک‌های $22.5^\circ, 20.15^\circ, 16.93^\circ$

مقایسه با نرمه‌های قبل از انحلال، کوتاه‌تر، پهن‌تر و جابه‌جایی به سمت چپ داشته که باعث همپوشانی پیک‌ها و ایجاد یک پیک پهن در حدود $2\theta = 21/2^\circ$ شده است.

نموده‌اند و بیان داشتند که پیک‌های فوق مربوط به گروه کلسیت و واریت در کربنات کلسیم می‌باشند. از سوی دیگر، همچنین مشاهده می‌شود که پس از فرآیند انحلال توسط مایع یونی، طیف حاصل از نرمه انحلال یافته در



شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس

بر اساس نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس، میزان درصد کریستالیت‌ها و قطعات ریز الیاف قبل و بعد از انحلال توسط مایع یونی، با استفاده از فرمول Segal محاسبه گردید که نتایج آن در جدول ۲ آمده است.

احتمالاً تشکیل این پیک پهن را می‌توان به کاهش درصد کریستالیت‌ها و یا افزایش بی‌نظمی در ساختار کریستالی (کاهش ارتفاع پیک اصلی در $2\theta = 22/5^\circ$) و احتمالاً تشکیل بلور سلولز بازآرایی شده نسبت داد [۱۲، ۱۶، ۱۷ و ۱۸].

جدول ۲- درصد کریستالیت‌ها نرمه و سوپرجاذب

نوع ماده	کریستالیت‌ها (درصد)
ماده لیگنوسلولزی اولیه (نرمه OCC)	۵۳/۲
نرمه پس از انحلال (سوپرجاذب شاهد)	۱۳/۵

پیک‌های 1032 ، 1425 و 2924 cm^{-1} را به ترتیب می‌توان به ارتعاش کششی پیوند C-O در سلولز و حلقه آروماتیک لیگنین، گروه‌های کربوکسیل و پیوند C-H در سلولز و لیگنین موجود در ماده سوپرجاذب نسبت داد [۲۰-۲۲]. همچنین وجود پیک در محدوده $3100-3600 \text{ cm}^{-1}$ را می‌توان ناشی از ارتعاش کششی پیوند O-H دانست. در حالی که پیک 1590 cm^{-1} مربوط به پیوند C=C حلقه آروماتیک لیگنین و پیک 1641 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی آب موجود در ساختار ماده سلولزی، بیان گردیده- اند [۲۳-۲۵].

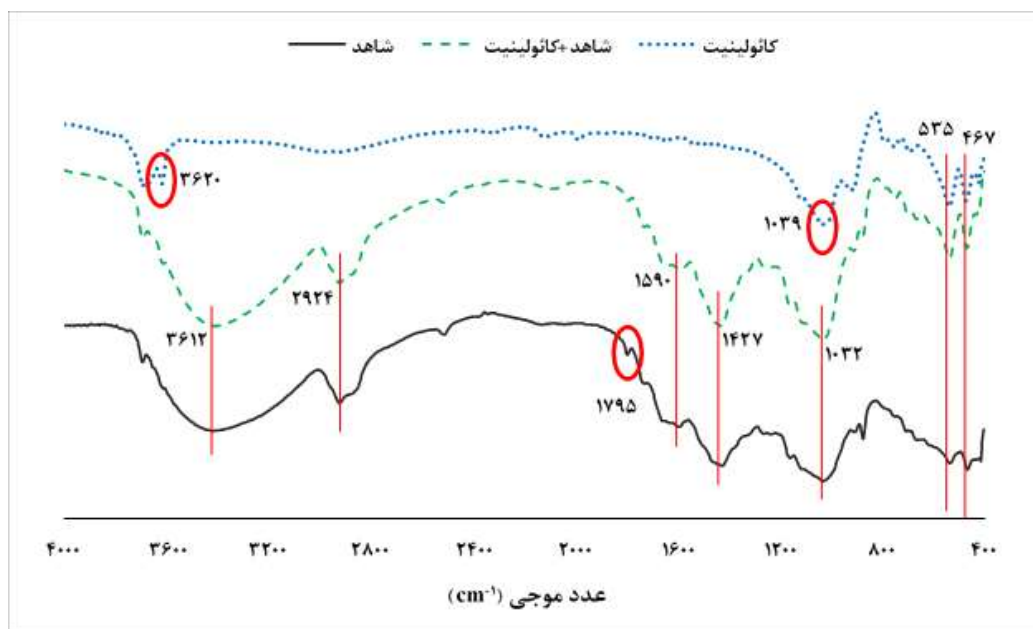
طیف سنجی مادون قرمز

با توجه به اینکه در طیف‌سنجی مادون قرمز، میزان جذب و یا نشر اشعه برای هر گروه عاملی اختصاصی می‌باشد، این آنالیز، یکی از روش‌های شناسایی و بررسی تغییر در گروه‌های عاملی و تحلیل تغییرات در ترکیبات شیمیایی به‌شمار می‌رود [۲۰]. شکل ۳، نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز را به‌صورت مقایسه‌ای در سوپرجاذب شاهد (نرمه پس از انحلال که فاقد کائولینیت می‌باشد)، کائولینیت به‌تنهایی و سوپرجاذب حاوی کائولینیت را نشان می‌دهد. در طیف حاصل از ماده سوپرجاذب شاهد،

هیدروژنی نسبت داد [۱۲]. همچنین از سوی دیگر پیک-های 535 و 467 cm^{-1} که به ترتیب مربوط به پیوندهای Si-O و Al-O در نانوکائولینیت می‌باشند نیز به دلیل مشابهی در طیف ماده سوپرجاذب حاوی این نانو مواد، ضعیف‌تر شده است. به علاوه، پیک 3620 cm^{-1} در نانو کائولینیت که مربوط به ارتعاش کششی گروه OH در لایه‌های سیلیکاتی (گروه‌های سیلانولی) می‌باشد، نیز در طیف مربوط به سوپرجاذب تولیدی حاوی نانو کائولینیت، ناپدید شده است که احتمالاً به دلیل همپوشانی با پیک پهن هیدروکسیلی ماده سلولزی در محدوده 3600 cm^{-1} - 3100 می‌باشد.

در طیف FTIR حاصل از کائولینیت، پیک موجود در 1039 cm^{-1} در محدوده 1100 - 1000 cm^{-1} از خصوصیات ارتعاش کششی پیوند Si-O نامبرده شده است [۲۶]. پیک 875 cm^{-1} مربوط به پیوند Al-OH، پیک 535 cm^{-1} مربوط به پیوند Si-O-Al [۲۷] و پیک 3620 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه OH در لایه سیلیکاتی کائولینیت تعیین شده است [۲۹، ۲۸].

همان‌طور که مشاهده می‌شود پیک موجود در عدد موجی 790 cm^{-1} که مربوط به گروه Si-O در کائولینیت بوده، در کامپوزیت تولیدی از شدت آن کاسته شده است که می‌توان این تغییر را به تعامل بین گروه‌های هیدروکسیل سوپرجاذب و گروه‌های Si-O و تشکیل پیوند



شکل ۳- طیف‌سنجی مادون قرمز

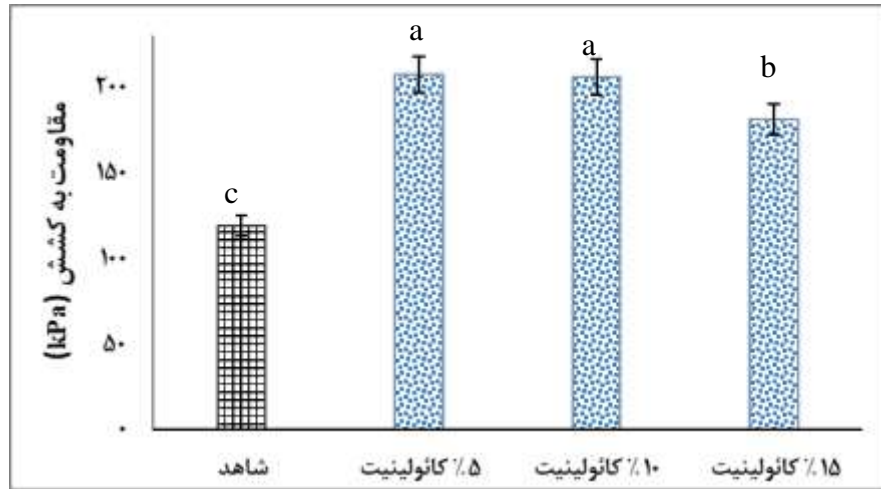
یعنی نمونه‌ی شاهد بوده است. این بهبود مقاومت در سوپرجاذب با افزایش مقادیر مناسب ذرات معدنی مختلفی گزارش شده و دلیل آن به واکنش قوی بین ماده معدنی و گروه‌های هیدروکسیل در کامپوزیت بیان شده است [۱۲]. نحوه اثرگذاری ذرات معدنی بر کارایی سوپرجاذب را می‌توان متأثر از ورقه ورقه شدن ذرات معدنی، افزایش سطح ویژه پوشیده شده از گروه‌های هیدروکسیلی و پراکندگی مناسب ذرات معدنی در داخل سوپرجاذب دانست به طوری که باعث افزایش برهم‌کنش بین فاز زمینه (بیوپلیمر لیگنوسولوزی) و فاز پراکنده شده نانوذرات و بهبود مقاومت

مقاومت به کشش در سوپرجاذب

ویژگی مکانیکی که تأثیر نانو مواد معدنی بر ساختار فیزیکی سوپرجاذب را نشان می‌دهد، پارامتر بسیار مهمی از محصول می‌باشد. شکل ۴، مقاومت به کشش سوپرجاذب تولید شده به همراه افزودن درصد‌های مختلف کائولینیت را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود، با افزودن مقادیر کمتر از ۱۰٪ کائولینیت، مقاومت به کشش در نمونه‌ها بهبود یافته است بطوریکه بیشترین مقاومت مربوط به سوپرجاذب حاوی ۵٪ کائولینیت و کمترین آن مربوط به نمونه‌ی فاقد نانوذرات

نمونه در ۱۵٪ کائولینیت)، اثر منفی بر مقاومت به کشش داشته است [۲۶].

به کشش می‌گردد، در حالی که افزایش بیشتر نانوذرات و در نتیجه افزایش احتمال تجمع ذرات معدنی (به‌عنوان



شکل ۴- مقاومت به کشش سوپرجاذب‌ها (حروف لاتین نتایج گروه‌بندی آماری را نمایش می‌دهد)

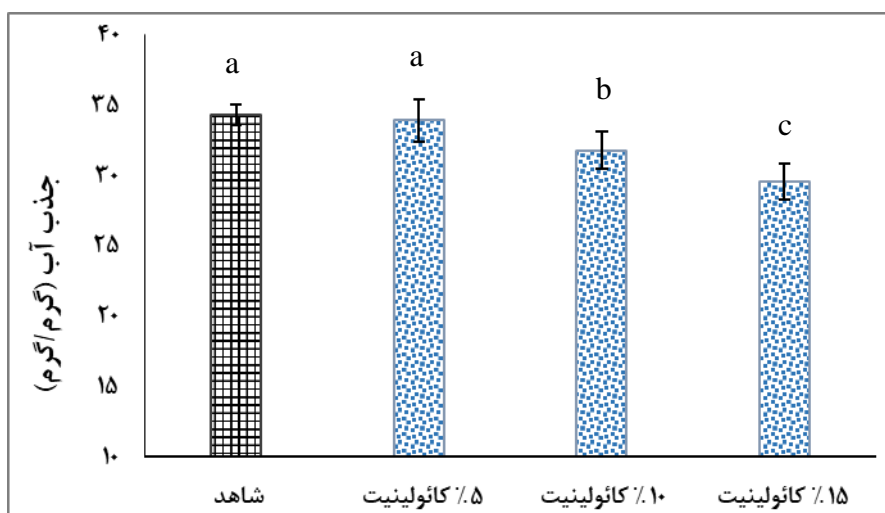
به عبارت دیگر احتمالاً این کاهش را می‌توان به اشغال فضای حفرات در ساختار سوپرجاذب توسط نانو ماده معدنی مرتبط دانست.

از سوی دیگر، همان‌طور که در بخش آنالیز (FTIR) ذکر گردید، برخی از محققین [۱۲، ۲۸] برقراری پیوند هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل ماده لیگنوسلولزی با نانوذرات آبدوست بر پایه سیلیس (حاوی پیوند Si-O) را محتمل دانسته‌اند. به عبارت دیگر، در واقع با افزودن نانو ماده معدنی آبدوست، از یک‌سو با اشغال حفرات و از سوی دیگر از طریق برقراری پیوند هیدروژنی و اشغال شدن گروه‌های آبدوست در ساختار سوپرجاذب، میزان جذب آب کاهش یافته است. هرچند این تفاوت در نمونه‌ی حاوی ۵٪ کائولینیت احتمالاً به دلیل ناچیز بودن میزان ماده افزودنی معنی‌دار نبوده است. در این رابطه، نتایج Zhang و همکاران [۳۲] نشان داد که با افزایش مقدار کائولینیت (تا ۴۰ درصد) در سوپرجاذب، میزان جذب آب کاهش می‌یابد و دلایلی همچون، واکنش کائولینیت با سوپرجاذب، ایجاد اتصالات بین کائولینیت و سوپرجاذب، کاهش گروه‌های آبدوست و سپس کاهش اختلاف فشار اسمزی که در نتیجه همکشیدگی سوپرجاذب را در پی دارد، بیان گردید.

جذب آب در سوپرجاذب

فاکتور جذب آب را می‌توان به‌عنوان یکی از مهم‌ترین عوامل تعیین ویژگی سوپرجاذب‌ها دانست که با توجه به محصول به‌دست آمده و میزان جذب آب در ساختار آن، انتظار می‌رود ارزش افزوده قابل توجهی برای محصول ایجاد نماید.

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، میزان جذب آب در نمونه‌ی سوپرجاذب لیگنوسلولزی شاهد، بیش از ۳۰ برابر وزن نمونه بوده است. هرچند مواد لیگنوسلولزی خام اولیه حاوی انواع ترکیبات کربوهیدراتی (سلولز و همی‌سلولزها) آبدوست می‌باشند، اما افزایش میزان قابلیت جذب آب تا بیش از ۳۰ برابر وزن نمونه را می‌توان ناشی از کاهش درصد کریستالیت ماده سلولزی (در اثر انحلال)، در دسترس قرار گرفتن گروه‌های هیدروکسیل فراوان و افزایش تخلخل ماده لیگنوسلولزی دانست به نحوی که قابلیت جذب این مقدار آب را در ساختار خود داشته باشد. در حالت کلی پس از تحلیل نتایج و گروه‌بندی، بیشترین (a) و کمترین (c) میزان جذب آب به‌ترتیب مربوط به نمونه شاهد و نمونه حاوی ۱۵٪ کائولینیت بوده است. بر همین اساس، پس از افزودن نانو ماده معدنی، میزان جذب آب نسبت به نمونه‌ی شاهد کاهش یافته است [۳۰، ۳۱].



شکل ۵- میزان جذب آب در سوپرجاذب‌ها

نحوه پراکنش حفرات را نشان داد. نتایج میزان جذب آب سوپرجاذب، جذب بیش از ۳۰ برابر وزن خشک هر نمونه را ثبت نمود. بعلاوه مشخص گردید که با افزایش مقدار (تا ۱۰٪) کائولینیت در سوپرجاذب، ویژگی مکانیکی آن بهبود یافته است که در مجموع با توجه به معنی‌دار نبودن کاهش جذب آب در اثر کاربرد ۵٪ کائولینیت، می‌توان مقادیر کم کائولینیت را مؤثر در افزایش مقاومت مکانیکی دانست بدون اینکه میزان جذب آب کاهش معنی‌داری پیدا کند.

نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، سوپرجاذب لیگنوسلولزی حاصل از انحلال نرمه‌های الیاف کارتن‌های کنگره‌ای کهنه با استفاده از مایع یونی بوتیل متیل ایمیدازولیوم کلراید تهیه شد که تأثیر افزودن کائولینیت در ساختار سوپرجاذب جهت بهبود ویژگی مکانیکی آن نیز بررسی گردید. بررسی طیف‌سنجی اشعه ایکس مشخص نمود که پس از انحلال ماده اولیه، میزان کریستالیت سلولز کاهش یافته است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی، ساختار مجوف، شکل و

منابع

- [1] Pourjavadi, A., Ayyari, M. and Amini-Fazl, M. S., 2008. Taguchi optimized synthesis of collagen-g-poly (acrylic acid)/kaolin composite superabsorbent hydrogel, *European Polymer Journal*, 44(4): 1209-1216.
- [2] Shen, X., Shamshina, J. L., Berton, P., Gurau, G. and Rogers, R. D., 2016. Hydrogels based on cellulose and chitin: fabrication, properties, and applications. *Green Chemistry*, 18(1): 53-75.
- [3] Cai, W. and Gupta, R. B., 2002. Hydrogels, in: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th Ed., vol.13, 729-754.
- [4] Pinkert, A., Marsh, K.N., Pang, S. and Staiger, M.P., 2009. Ionic liquids and their interaction with cellulose, *Chemical Reviews*, 109, 6712-6728.
- [5] Khosravani, A., Pourjafar, M. and Behrooz, R., 2016. Using fines and fiber fraction wastes of papermaking mill to produce cellulose film and derivatives, *Iran Patent NO.87591*.
- [6] Khosravani, A., Pourjafar, M. and Behrooz, R., 2018. The effect of lignin on processing and properties of lignocellulose material recovered by ionic liquid. In: *IOP Conference Series: Material Science and Engineering*, Vol. 368, 012029. doi:10.1088/1757-899X/368/1/012029.

- [7] Simmons, T.J., Lee, S.H., Miao, J., Miyauchi, M., Park, T.J., Bale, S.S., Pangule, R., Bult, J., Martin, J.G., Dordick, J.S. and Linhardt, R. J., 2011. Preparation of synthetic wood composites using ionic liquids. *Wood science and technology*, 45(4): 719-733.
- [8] Fort, D.A., Remsing, R.C., Swatloski, R.P., Moyna, P., Moyna, G. and Rogers, R. D., 2007. Can ionic liquids dissolve wood? Processing and analysis of lignocellulosic materials with 1-nbutyl-3-methylimidazolium chloride. *Green Chemistry*, 9(1): 63-69.
- [9] Castellano, M., Turturro, A., Riani, P., Montanari, T., Finocchio, E., Ramis, G. and Busca, G., 2010. Bulk and surface properties of commercial kaolins. *Applied Clay Science*, 48(3): 446-454.
- [10] Bao, Y., Ma, J.Z. and Li, N., 2011. Synthesis and swelling behaviors of sodium carboxymethyl cellulose-g-poly (AA-co-AM-co-AMPS)/MMT superabsorbent hydrogel. *Carbohydrate Polymers*, 84: 76-82.
- [11] Mu, Y., Du, D., Yang, R. and Xu, Z., 2015. Preparation and performance of poly (acrylic acid-methacrylic acid)/ montmorillonite microporous superabsorbent nanocomposite. *Materials Letters*, 142: 94-96.
- [12] Soheilmoghaddam, M., Wahit, M.U., Whye, W.T., Akos, N.I., Pour, R.H. and Yussuf, A.A., 2014. Bionanocomposites of regenerated cellulose/zeolite prepared using environmentally benign ionic liquid solvent. *Carbohydrate polymers*, 106: 326-334.
- [13] Liang, X., Qu, B., Li, J., Xiao, H., He, B. and Qian, L., 2015. Preparation of cellulose-based conductive hydrogels with ionic liquid, *Reactive & Functional Polymers*, 86: 1-6.
- [14] Segal, L., Creely, J., Martin, A. and Conrad, C., 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer, *Textile Research Journal*, 29(10): 786-794.
- [15] Abdel-Halim, E.S. and Al-Deyab, S.S., 2014. Preparation of poly (acrylic acid)/starch hydrogel and its application for cadmium ion removal from aqueous solutions. *Reactive and Functional Polymers*, 75: 1-8.
- [16] Niroomand, F., Khosravani, A. and Younesi, H., 2016. Fabrication and properties of cellulose-nanochitosan biocomposite film using ionic liquid. *Cellulose*, 23(2): 1311-1324.
- [17] Abdulkhani, A., Marvast, E.H., Ashori, A. and Karimi, A.N., 2013. Effects of dissolution of some lignocellulosic materials with ionic liquids as green solvents on mechanical and physical properties of composite films. *Carbohydrate Polymers*, 95(1): 57-63.
- [18] French, A.D. and Cintrón, M.S., 2013. Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal crystallinity index. *Cellulose*, 20(1): 583-588.
- [19] Jia, H., Bai, X. and Zheng, L., 2011. Facile preparation of CaCO₃ nanocrystals with unique morphologies controlled by supramolecular complexes. *CrystEngComm*, 13(24): 7252-7257.
- [20] Ciolacu, D., Oprea, A.M., Anghel, N., Cazacu, G. and Cazacu, M., 2012. New cellulose-lignin hydrogels and their application in controlled release of polyphenols. *Materials Science and Engineering: C*, 32(3): 452-463.
- [21] Rosa, M. F., Medeiros, E.S., Malmonge, J.A., Gregorski, K.S., Wood, D.F., Mattoso, L.H.C., Glenn G., Orts, W.J. and Imam, S.H., 2010. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*, 81(1): 83-2.
- [22] Tang, Y., Shen, X., Zhang, J., Guo, D., Kong, F. and Zhang, N., 2015. Extraction of cellulose nano-crystals from old corrugated container fiber using phosphoric acid and enzymatic hydrolysis followed by sonication. *Carbohydrate Polymers*, 125: 360-366.
- [23] Oun, A.A. and Rhim, J. W., 2016. Isolation of cellulose nanocrystals from grain straws and their use for the preparation of carboxymethyl cellulose-based nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 150: 187-200.
- [24] Sain, M. and Panthapulakkal, S., 2006. Bioprocess preparation of wheat straw fibers and their characterization. *Industrial Crops and Products*, 23(1): 1-8.
- [25] Alemdar, A. and Sain, M., 2008. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues-wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technology*, 99(6): 1664-1671.

- [26] Sirousazar, M., Kokabi, M., Hassan, Z.M. and Bahramian, A.R., 2012. Mineral kaolinite clay for preparation of nanocomposite hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(S1): E122-E130.
- [27] Sahnoun, R.D. and Bouaziz, J., 2012. Sintering characteristics of kaolin in the presence of phosphoric acid binder. *Ceramics International*, 38(1): 1-7.
- [28] Gao, J., Yang, Q., Ran, F., Ma, G. and Lei, Z., 2016. Preparation and properties of novel eco-friendly superabsorbent composites based on raw wheat bran and clays, *Applied Clay Science*, 132: 739-747.
- [29] Roy, S., Kar, S., Bagchi, B. and Das, S., 2015. Development of transition metal oxide-kaolin composite pigments for potential application in paint systems. *Applied Clay Science*, 107: 205-212.
- [30] Aalaie, J., Vasheghani-Farahani, E., Rahmatpour, A. and Semsarzadeh, M.A., 2008. Effect of montmorillonite on gelation and swelling behavior of sulfonated polyacrylamide nanocomposite hydrogels in electrolyte solutions. *European Polymer Journal*, 44(7): 2024-031.
- [31] Lee, W.F. and Chen, Y.C., 2004. Effect of bentonite on the physical properties and drug-release behavior of poly (AA-co-PEGMEA)/bentonite nanocomposite hydrogels for mucoadhesive. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(5): 2934-2941.
- [32] Zhang, J. and Wang, A., 2007. Study on superabsorbent composites. IX: synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamide/clay composites based on various clays. *Reactive and Functional Polymers*, 67(8): 737-745.

The effect of kaolinite on the properties of lignocellulose superabsorbent from old corrugated container fiber fines

Abstract

An instance for high added value applications of fines and fiber fractions of old corrugated containers can be production of super-absorbents. As high water gain in super-absorbents leads to a loss of mechanical resistance, and meanwhile addition of chemical cross-linkers increases the costs and environmental problems, therefore, in this research it was tried to improve super-absorbent properties by using mineral additives such as kaolinite. Accordingly, electron microscopy images, X-ray spectra and water absorption tests were performed. The results showed that the natural super-absorbent structure without any other chemical could absorb water more than 30 times its own weight. Eventually, it was found that although high amounts of kaolinite decreased the water absorption, but adding appropriate less amount (5%) of kaolinite improved the mechanical properties of the super-absorbent without significant decrease in the water absorption amount.

Keywords: super absorbent, kaolinite, fines, old corrugated container.

V. Nejati¹
A. Khosravani^{2*}
R. Behrooz³

¹ MS.C., Wood and paper science and technology department, Natural resources faculty, Tarbiat Modares university, Noor, Mazandaran, Iran

² Assistant Prof., Wood and paper science and technology department, Natural resources faculty, Tarbiat Modares university, Noor, Mazandaran, Iran

³ Associate Prof., Wood and paper science and technology department, Natural resources faculty, Tarbiat Modares university, Noor, Mazandaran, Iran

Corresponding author:
khosravani@modares.ac.ir

Received: 2019/04/10
Accepted: 2019/07/06