

تولید نانوکریستال و نانوفیبریل از خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده و رنگبری شده با توالی رنگبری ECF و مقایسه ویژگی‌های مرفولوژیکی و حرارتی آنها

صالح قهرمانی^۱

سحاب حجازی^{۲*}

سهیلا ایزدیاری^۳

اشتفان فیشر^۴

علی عبدالخانی^۵

^۱ دانشجوی دکتری مهندسی صنایع خمیر و کاغذ، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۲ دانشیار، گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

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

^۴ استاد مؤسسه شیمی چوب، دانشگاه صنعتی درسدن، تارانت-درسدن، آلمان

^۵ دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

مسئول مکاتبات:

shedjazi@gau.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۸/۰۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۱۴

چکیده

در این مطالعه نانو کریستال‌های خمیر کاغذی (PNCs) و نانوفیبریل‌های خمیر کاغذی (PNFs) از خمیر کاغذ سودای رنگبری شده با توالی D_0EpD_1 استخراج و ویژگی‌های آن‌ها با نانو کریستال‌های لیگنوسلولزی (LCNCs) و نانوفیبریل‌های لیگنوسلولزی (LCNFs) حاصل از خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده مقایسه شدند. نانو کریستال‌ها با روش هیدرولیز اسیدی اسیدسولفوریک (۶۴ درصد) در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۵ دقیقه با نسبت مایع به الیاف ۱۷/۵:۱، و نانو فیبریل‌ها از طریق میکروفلودایزر با عبور از سه تیغه‌ی ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میکرومتری به مدت ۲، ۴ و ۶ ساعت تولید شدند. تصاویر SEM و AFM تولید نانو کریستال‌ها با ساختارهای سوزنی-کروی شکل و نانو فیبریل‌ها با ساختارهای رشته‌ای در مقیاس نانو را تأیید کرد. نتایج XRD نشان داد که رنگبری D_0EpD_1 بلورینگی نانو لیگنوسلولزها را افزایش می‌دهد. آنالیز حرارتی TGA نشان داد که رنگبری D_0EpD_1 باعث افزایش پایداری حرارتی PNCها و کاهش پایداری حرارتی PNFها می‌شود. همچنین نتایج FTIR بیانگر کاهش مقدار همی‌سلولزها و لیگنین از سطح الیاف پس از رنگبری D_0EpD_1 بود.

واژگان کلیدی: نانو کریستال‌های خمیر کاغذی (PNCs)، نانو فیبریل‌های خمیر کاغذی (PNFs)، نانو کریستال‌های لیگنوسلولزی (LCNCs)، نانوفیبریل‌های لیگنوسلولزی (LCNFs)، رنگبری ECF، خمیر کاغذ سودا.

مقدمه

اخیراً با توجه به فقر سرانه جنگل در کشور، برداشت بیش از حد و بی رویه درختان و جنگل‌زدایی، اثرات منفی محیط‌زیستی، تقاضای فزاینده برای مواد لیگنوسلولزی مبتنی بر چوب و افزایش قیمت چوب استفاده از منابع جایگزین برای تأمین مواد اولیه لیگنوسلولزی به جای چوب بیش از پیش امری ضروری تلقی می‌گردد. استفاده از پسماندهای لیگنوسلولزی کشاورزی به عنوان یک منبع

در دسترس، ارزان و فراوان هم از نظر اقتصادی و هم از نظر محیط‌زیستی منطقی ارزیابی می‌شود [۱]. نیشکر یکی از محصولات کشاورزی است که به طور گسترده در جهان کشت می‌شود. بقایای لیگنوسلولزی نیشکر، باگاس نامیده می‌شوند که بخش عظیمی از آن بدون تبدیل به مواد لیگنوسلولزی مختلف دور ریخته، سوزانده یا دفن می‌شوند، در حالی که می‌توانند مورد استفاده بهینه قرار گیرند. با توجه به فراوانی، ترکیب کربوهیدراتی بالا و

مکانیکی استفاده شود تا با خالص‌سازی سلولز و حذف لیگنین و سایر مواد غیر سلولزی انرژی مصرف شده در فیبریل‌اسیون مکانیکی کاهش یابد [۵]. بیشتر مطالعات بر روی تولید CNC ها و CNF ها از خمیر کاغذهای کاملاً بدون لیگنین و پیش یا پس هیدرولیز شده به جهت خروج کامل همی سلولزها (خمیرهای حل شونده) انجام شده است در صورتی که به نظر می‌رسد وجود اندکی همی سلولزها و لیگنین باقی‌مانده می‌تواند منجر به نتایج جالبی شود و بر روی برخی مقاومت‌ها ویژگی‌ها تأثیر مثبتی داشته باشد. لیگنین از نظر حرارتی پایدارتر از سلولز و همی سلولزها است به گونه‌ای که با ثابت یا بی‌اثر بودن سایر عوامل، وجود لیگنین در CNC ها و CNF ها پایداری حرارتی را بهبود می‌بخشد. همچنین پیش‌بینی می‌شود که استفاده از الیاف سلولزی حاوی مقدار مشخصی لیگنین، CNC ها و CNF ها را با خاصیت آب‌گریزی بیشتر تولید می‌کند که امکان پراکندگی بهتر در محیط‌های غیر قطبی را فراهم می‌کند [۶، ۷]. تهیه نانو سلولزهای حاوی لیگنین همانند فرآیند تولید CNC ها و CNF های معمولی است. عامل متمایزکننده، مقدار جداسازی لیگنین، همی سلولزها و مقدار خالص‌سازی سلولز است. بر اساس اصطلاحات رایج، CNC و CNF به ترتیب به نانوکریستال سلولزی و نانوفیبریل سلولزی اطلاق می‌شوند که از خمیرهای حل شونده یعنی خمیر عاری از لیگنین و همی سلولزها و فقط متشکل از سلولز خالص یا آلفا سلولز تولید شوند. CNC ها و CNF های تولیدشده از خمیر کاغذهای رنگبری نشده حاوی مقادیری لیگنین، به ترتیب نانو کریستال‌های لیگنوسلولزی (LCNC) و نانوفیبریل‌های لیگنوسلولزی (LCNF) نامیده می‌شوند. اگر از خمیر کاغذ رنگبری شده مورد استفاده برای کاغذسازی که حاوی میزان زیادی سلولز و همی سلولزها و بدون یا مقادیر ناچیزی لیگنین می‌باشد CNC و CNF ساخته شود، جهت تمایز و درک بهتر نیاز به اصطلاح سوم می‌باشد که به ترتیب نانو کریستال‌های خمیر کاغذی (PNC) و نانوفیبریل‌های خمیر کاغذی (PNF) نامیده می‌شوند که تاکنون

لیگنین کم، باگاس می‌تواند به عنوان یک ماده خام بالقوه برای تولید مواد لیگنوسلولزی مختلف در نظر گرفته شود. مخصوصاً برای تولید سلولز و نانو سلولز که لزوماً به چوب نیاز ندارند، استفاده از باگاس مناسب است [۲]. الیاف سلولزی با ابعاد ساختاری در مقیاس نانو را نانو سلولز می‌نامند. نانو سلولز به دلیل زیست‌تخریب‌پذیری، غیر سمی بودن و خواص فوق‌العاده‌ای که در مقیاس نانو از خود نشان می‌دهد، مورد توجه روزافزون قرار گرفته است. نانو سلولزها به سه دسته تقسیم می‌شوند که شامل نانو کریستال‌های سلولزی (CNC)، نانوفیبریل‌های سلولزی (CNF) و نانو سلولز باکتریایی (BNC) می‌باشند که با توجه به منشأ و روش تولید، ویژگی‌های متفاوتی را نشان می‌دهند. وجود گسستگی و فضاهای بین ساختارهای سلولزی باعث می‌شود تا با روش‌های مختلف بالا به پایین نظیر روش‌های شیمیایی و مکانیکی نانو سلولزها استخراج شوند [۳]. CNC ها اغلب با استفاده از هیدرولیز اسیدی و با استفاده از اسیدسولفوریک استخراج می‌شوند به گونه‌ای که اسیدسولفوریک به نواحی آمورف ساختار سلولز حمله می‌کند، اما قسمت‌های کریستالی سلولز را از بین نمی‌برد، در نتیجه نانو سلولز با نسبت ابعاد متوسط و بلورینگی بالا به نام CNC استخراج می‌شود. CNF ها با استفاده از فیبریل‌اسیون مکانیکی خالص یا سایر روش‌های مکانیکی خاص تولید می‌شوند. معمولاً عملیات مکانیکی از طریق یک آسیاب سوپر دیسکی (Mazuko)، هموژنایزر یا میکروفلودایزر انجام می‌شود تا نظم ساختار سلولز را به هم بزند و CNF تولید کند که دارای نسبت ابعاد بسیار بالا و بلورینگی متوسط است [۴]. در تولید CNC ها جهت خالص‌سازی الیاف، حذف لیگنین، همی سلولزها و سایر مواد غیر سلولزی، کاهش مصرف مواد شیمیایی در مرحله هیدرولیز اسیدی و همچنین بهبود کار آیی هیدرولیز اسیدی در حذف نواحی آمورف سلولز، پیش تیمارهایی از جمله پیش تیمارهای اسیدی، استخراج قلبائی، رنگبری و غیره قبل از فرایند هیدرولیز اسیدی انجام می‌شود [۵]. در تهیه CNF ها پیش تیمارهای فیزیکی، شیمیایی و آنزیمی یا ترکیبی از آنها نیز ممکن است قبل از فرآیندهای

⁴ Lignocellulose Nanocrystals

⁵ Lignocellulose Nanofibrils

⁶ Pulp Nanocrystals

⁷ Pulp Nanofibrils

¹ Cellulose Nanocrystals

² Cellulose Nanofibrils

³ Bacterial Nanocellulose

رنگبری کردن خمیر کاغذ، با هدف دستیابی به روشنایی مطلوب و خالص‌سازی الیاف از ناخالصی‌های ناخواسته‌ای است که ممکن است بر کیفیت محصول نهایی تأثیر بگذارد. همچنین جایگزینی توالی‌های رنگبری خمیر کاغذ بر پایه Cl_2 خطرناک با توالی‌های رنگبری بدون کلر عنصری (EC[®]) منجر به حل چالش‌های محیط‌زیستی شده است [۱۳]. به‌رغم خواص مطلوب نانو لیگنوسولولزهای تولیدشده از خمیر کاغذهای رنگبری نشده، وجود روشنی و شفافیت بسیار کمتر آنها نسبت به نانو سلولزهای تولیدشده از خمیرهای حل شونده، محدودیت‌هایی را در استفاده از این مواد در برخی کاربردها ایجاد کرده است. لذا علاقه فزاینده‌ای به استفاده از فرآیندهای رنگبری ملایم بر روی خمیر کاغذهای رنگبری نشده به صورت پس تیمار و تولید نانو کریستال‌های خمیر کاغذ (PNCs) و نانوفیبریل‌های خمیر کاغذ (PNFs) وجود دارد که امید می‌رود با دارا بودن ویژگی‌های قابل قبول، شفافیت مناسبی را نیز دارا باشند. در واقع پیش‌بینی می‌شود تولید چنین نانو سلولزهایی بتواند فرآورده‌هایی تولید نماید که ویژگی‌هایی برتر از ویژگی‌های نانو لیگنوسولولزهای تولیدشده از خمیر کاغذهای رنگبری نشده داشته باشند به‌علاوه دارا بودن درصد بلورینگی بالا، پایداری حرارتی مطلوب و همچنین شفافیت ویژگی‌های ظاهری مطلوب دامنه کاربرد نانو سلولزها را افزایش دهند؛ بنابراین در این تحقیق تأثیر رنگبری (D₀EpD₁) بر بهبود ویژگی‌های LCNC ها و LCNF‌های حاصل از خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده کارخانه کاغذ پارس خوزستان مورد مطالعه قرار گرفته است که می‌تواند قابلیت و امکان‌سنجی تولید PNC و PNF ها به عنوان ماده‌ای کاربردی با ویژگی‌های مطلوب مرفولوژیکی، حرارتی، بلورینگی و شفافیت را در مقیاس صنعتی پیشنهاد کند.

مواد و روش‌ها

خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده باگاس و همچنین باگاس خشک و خردشده از کارخانه کاغذسازی پارس

تحقیقات منسجمی بر روی آنها انجام نشده است و بیشتر تحقیقات یا بر روی خمیرهای حل شونده و یا بر روی خمیرهای با لیگنین زیاد متمرکز بوده‌اند. Shu و همکاران (۲۰۲۲) تولید LCNC از صنوبر با استفاده از پیش تیمار حلال‌های یوتکتیک غلیظ را بررسی کردند. LCNC های میله‌ای شکل (نوار مانند) بسیار ریز همراه با ذرات لیگنین کروی به طور یکنواخت تولید شدند. LCNC ها دارای پراکندگی خوب، پایداری حرارتی بالا ($T_{max} = 370^{\circ}C$) و یسکوزیته بالا بودند و رفتار ژل مانند قوی را نشان دادند [۸]. El Hajam و همکاران (۲۰۲۲) استخراج LCNC ها از ضایعات کارخانه چوب‌بری به عنوان نمونه‌های زیستی برای سنتز سورفکتانت آزاد را مورد بررسی قرار دادند. نشان داده شد که خواص LCNC های استخراج شده به ماهیت خاکاره استفاده شده (خاکاره پهن برگان یا سوزنی‌برگان) بستگی دارد [۹]. Jiang و همکاران (۲۰۲۱) تولید سریع و پربازده LCNC ها با استفاده از دی‌هیدرات اسید اگزالیک قابل بازیابی از خمیر کاغذ TMP را بررسی کردند. LCNC ها پایداری حرارتی رضایت بخشی داشتند و مورفولوژی LCNC ها بسیار یکنواخت (قطر ۷ نانومتر، طول ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر و درصد بلورینگی ۷۲ درصد) را به نمایش گذاشتند [۱۰]. در تحقیقی دیگر، Ewulonu و همکاران (۲۰۱۹) تولید LCNF از ساقه آفتابگردان با استفاده از اسیدسولفوریک ۱ تا ۳ درصد در ترکیب با آسیاب گلوله‌ای و اولتراسونیک را مورد مطالعه قرار دادند. تجزیه و تحلیل حرارتی نشان داد که LCNF ها می‌توانند بین ۲۲۵ تا ۲۵۱ درجه سانتی‌گراد مقاومت کنند و تنها ۰.۵٪ از وزن خود را از دست بدهند. همچنین مشخص شد که LCNF ها خواص آب‌گریزی بهتری نسبت به نانو مواد سلولزی معمولی دارند در حالی که خواص حرارتی آنها قابل مقایسه است [۱۱]. Rojo و همکاران (۲۰۱۵) بر روی الیاف خمیر کاغذ آزمایشگاهی با محتوای لیگنین ۱۳/۵ درصد با استفاده از روش حلال غیرتجاری دی‌اکسیدگوگرد-اتانول (SEW) مطالعه انجام دادند و اثر لیگنین باقی‌مانده بر ویژگی‌های LCNF ها را مورد بررسی قرار دادند. نتایج مطالعه آن‌ها نشان داد که لیگنین با پیوند هیدروژنی برهمکنش نمی‌کند، و انرژی آزاد سطحی را تغییر داده و آب‌گریزی و را افزایش می‌دهد [۱۲].

⁸ Elemental Chlorine Free

جهت اندازه‌گیری عدد کاپای خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده و رنگبری شده از استاندارد T236 om-99 استفاده شد. مقدار بازده خمیر کاغذ رنگبری نشده از کارخانه کاغذ پارس استعلام و اندازه‌گیری بازده خمیر کاغذ رنگبری شده پس از عملیات رنگبری با استفاده از روش وزن سنجی صورت گرفت.

تولید نانو کریستال لیگنوسلولوزی (LCNC) و نانوکریستال خمیر کاغذی (PNC)

نانو کریستال لیگنوسلولوزی (LCNC) و نانوکریستال خمیر کاغذی (PNC) با اعمال فرآیند هیدرولیز اسیدی بر روی خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده و رنگبری شده و با استفاده از اسیدسولفوریک ۶۴ درصد در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۵ دقیقه با نسبت اسید به سلولز ۱۷/۵ به ۱ و با استفاده از همزن مکانیکی قوی و درحالی‌که ظرف محلول در حمامی از یخ قرارداد شده بود، استخراج شدند. با اضافه کردن آب مقطر سرد (۵ برابر مقدار محلول هیدرولیز اسیدی شده) فرآیند هیدرولیز اسیدی متوقف شد و محلول به‌دست‌آمده سه بار به مدت ۱۲ دقیقه و سرعت ۸۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد تا اسید اضافی خارج شود. سوسپانسیون به‌دست‌آمده به مدت یک هفته تا زمانی که pH محلول به ۶-۷ برسد دیالیز شد. پس‌ازاین مرحله برای پراکندگی بهتر ذرات نانوکریستال، اولتراسونیک انجام و سپس نانوکریستال‌ها با استفاده از خشک‌کن انجامی^۹ خشک شدند.

تولید نانوفیبریل لیگنوسلولوزی (LCNF) و نانوفیبریل خمیر کاغذی (PNF)

ابتدا ۱۶ گرم خمیر کاغذ رنگبری نشده و یا رنگبری شده در یک لیتر آب خیسانده شدند تا الیاف آنها نرم شوند. سپس با استفاده از جداکننده الیاف^{۱۰} (مدل Lorentzen&Wettr) الیاف از هم باز و جهت رسیدن به درجه روانی مطلوب ۳۵ دقیقه در محفظه‌های دستگاه پالایشگر آزمایشگاهی یوکرومیل^{۱۱} با سرعت ۱۵۰ rpm

(قبل از دیگ پخت) واقع در استان خوزستان تهیه و برای رسیدن به رطوبت تعادل در آزمایشگاه خمیر کاغذ دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران هوا خشک و پس از تعیین رطوبت جهت ثابت ماندن رطوبت در کیسه‌های پلاستیکی پلی‌اتیلنی نگهداری شدند. هیدروکسید سدیم، هیدروکسید پتاسیم، دی‌اکسید کلر، پراکسید هیدروژن، اسید استیک، کلریت سدیم و اسیدسولفوریک از شرکت مرک خریداری گردیدند. همچنین کیسه دیالیز ۱۲ کیلو دالتون از شرکت سیگما تهیه شد.

رنگبری D₀EpD₁

خمیر کاغذ سودا، با توالی D₀EpD₁ رنگبری شد که در آن D نشان‌دهنده دی‌اکسید کلر و Ep نشان‌دهنده مرحله استخراج قلیایی تقویت شده با پراکسید هیدروژن است. فاکتور کاپا در مرحله D₀ ۰/۲۵ و درصد کلر فعال ۳ درصد و دما ۷۰ درجه سانتی‌گراد و مدت‌زمان ۶۰ دقیقه بود. pH این مرحله با افزودن H₂SO₄ رقیق در حد ۲/۵ تنظیم شد. مرحله استخراج قلیایی تقویت شده با پراکسید هیدروژن در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه در محلول آبی ۱/۲٪ NaOH و ۰/۳٪ H₂O₂ (بر اساس وزن خشک خمیر کاغذ) انجام شد. pH با افزودن H₂SO₄ رقیق در مرحله نهایی D به ۴ تنظیم شد. در مرحله D₁ میزان ClO₂ نصف مرحله اول و دما ۷۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه بود. pH این مرحله با افزودن H₂SO₄ رقیق در حد ۴ تنظیم شد در تمام مراحل درصد خشکی ۵ درصد بود.

اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی

جهت اندازه‌گیری مقدار خاکستر، لیگنین، مواد استخراجی، هولوسلولز و آلفا سلولز باگاس، خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده و رنگبری شده به ترتیب از استانداردهای T204 cm-، T222 om-98، T211 om-93، T203 cm-99 و T9m-54، 97 استفاده شد. همچنین مقدار همی سلولزها به صورت وزن سنجی از تفاوت بین مقدار هولوسلولز و محتوای آلفا سلولز محاسبه شد.

اندازه‌گیری ویژگی‌های خمیر کاغذ

⁹ Freez dryer

¹ Disintegrator

¹ Jokro mill

اساس معادله سگال محاسبه شد. خاصیت پایداری حرارتی و رفتار تخریب حرارتی نمونه‌ها با استفاده از آنالیز گرماسنجی حرارتی (TG) مدل NETZSCH STA 449F5 مورد بررسی قرار گرفت، به گونه‌ای که ۶ میلی‌گرم از هر نمونه در محدوده دمایی ۳۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ حرارت ثابت ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه حرارت داده شد تا کاهش وزن نمونه‌ها به عنوان تابعی از دما اندازه‌گیری شود. همچنین طیف FTIR برای نانوکریستال‌ها و نانوفیبریل‌های تولیدشده توسط طیف‌سنج مدل FTIR-Spektrometer Tensor27 در محدوده فرکانس 4000 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} با ۳۲ اسکن در هر مورد با وضوح و دقت 4 cm^{-1} ثبت گردید.

نتایج و بحث

نتایج ترکیبات شیمیایی باگاس، خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده و رنگبری شده در جدول ۱ نشان داده شده است. بعد از آنالیز شیمیایی باگاس، مقدار هولوسلولز ۷۴ درصد، مقدار سلولز ۵۲/۵۴ درصد، مقدار همی سلولزها ۲۱/۴۶ درصد، مقدار لیگنین ۲۰/۰۵ درصد، مقدار خاکستر ۳/۳۳ درصد و مقدار مواد استخراجی ۲/۹۴ درصد، به دست آمد. نتایج نشان می‌دهد که باگاس یک منبع جایگزین خوب و مقرون به صرفه برای سلولز به عنوان ماده خام است. بازده خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده کارخانه کاغذسازی پارس خوزستان ۵۵ درصد و میزان لیگنین آن ۱/۲۱ درصد بود که بعد از انجام رنگبری به ۰/۴۱ کاهش پیدا کرد.

پالایش‌شده و سپس ۶۰ دقیقه در اولترائوراکس^۲ فرار داده شدند تا آماده ورود به میکروسیال ساز^{۱۳} (مدل M-110EH) شوند. نمونه‌ها از دستگاه میکروسیال ساز با سه تیغه با قطرهای ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میکرومتر به ترتیب به مدت ۲، ۴ و ۶ ساعت عبور داده شده و نانوفیبریل‌ها تولید گردیدند.

آنالیز نانوکریستال‌ها و نانوفیبریل‌ها

ویژگی مرفولوژیکی نانوکریستال‌ها و نانوفیبریل‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) ارزیابی شدند. در SEM تمام نمونه‌ها با یک‌لایه نازک از طلا تحت ولتاژ شتاب‌دهنده ۵ کیلوولت و فشار ۲/۵۵ تا ۴ پاسکال پوشش داده شدند تا رسانایی کافی تأمین شود. همچنین در اندازه‌گیری AFM که در حالت نیمه تماسی کار می‌کرد، اندازه‌گیری در سه مکان مختلف از هر نمونه و با بزرگنمایی ۲ میکرومتر انجام شد. برای تجزیه و تحلیل، یک قطره از سوسپانسیون نانوکریستال‌ها و نانوفیبریل‌ها (۰/۰۱ درصد وزن / حجم) بر روی سطح میکای تمیز شده ریخته شد و یک شب در هوای محیط هواخشک شد. میانگین قطر نمونه‌های نانوکریستال‌ها و نانوفیبریل‌ها توسط نرم‌افزار Nova محاسبه شد. آزمون XRD برای تعیین بلورینگی نانوکریستال‌ها و نانوفیبریل‌های تولیدشده با استفاده از پراش پرتو ایکس در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۵۰ میلی‌آمپر با استفاده از تابش Cu-K در محدوده زاویه ۵ تا ۶۹ درجه (2θ) با سرعت ۵ درجه سانتی‌گراد در دقیقه انجام شد. شاخص بلورینگی با استفاده از روش ارتفاع پیک و بر

¹ Ultraturax 2

¹ Microfluidizer 3

^۱ Scanning Electron Microscope

^۱ Atomic Force Microscopy

^۱ X-ray Diffraction

^۱ Thermo Gravimetric Analysis

¹ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

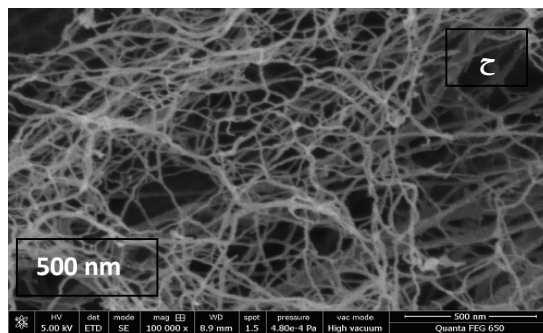
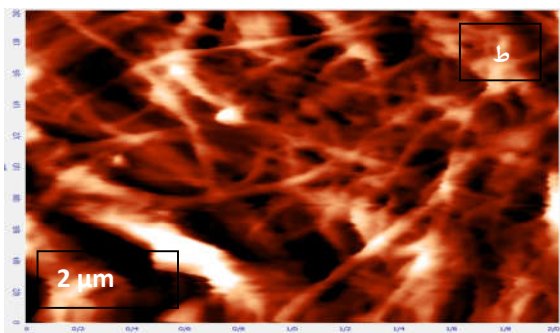
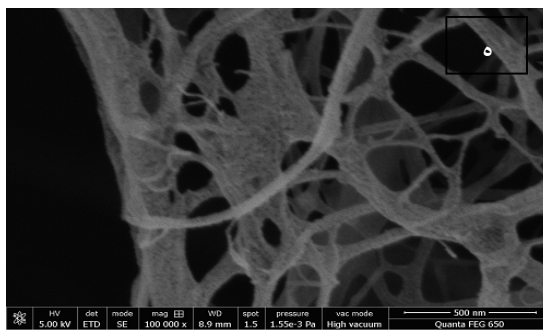
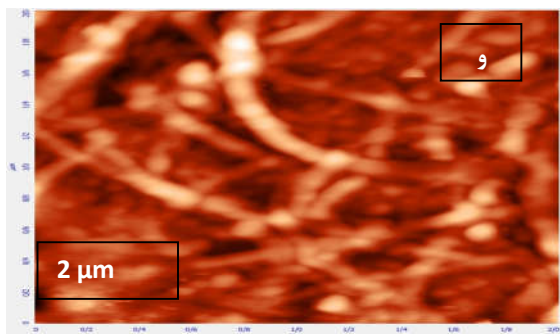
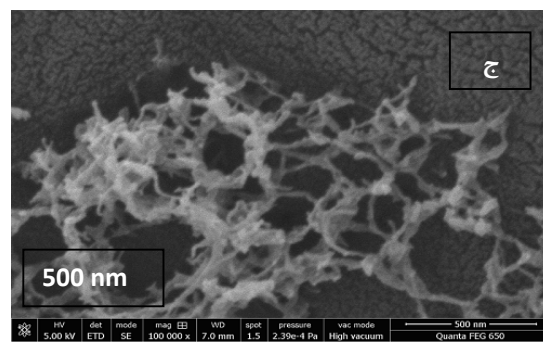
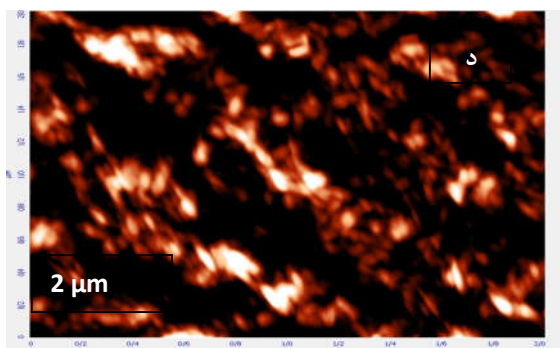
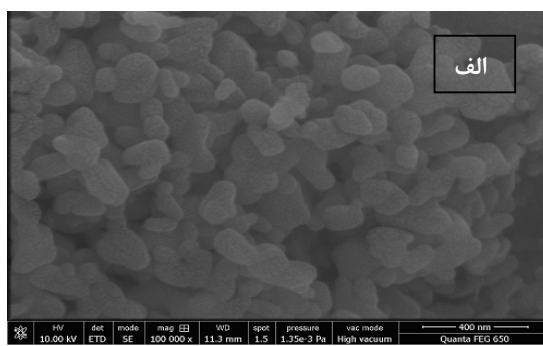
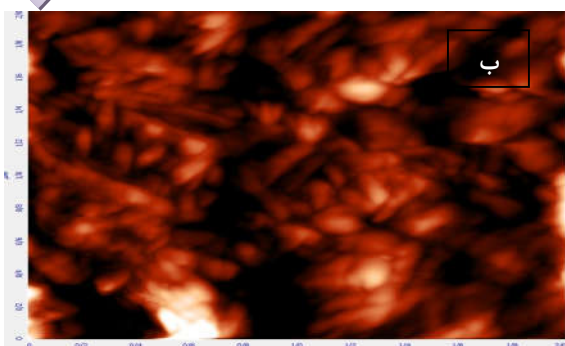
جدول ۱. نتایج آنالیز شیمیایی ترکیبات باگاس، خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده، و سودای رنگبری شده

بازده (درصد)	عدد کاپا	خاکستر (درصد)	لیگنین (درصد)	همی سلولزها (درصد)	سلولز (درصد)	هولوسلولز (درصد)	نمونه
۱۰۰	-	۳/۳۳	۲۰/۰۵	۲۱/۴۶	۵۲/۵۴	۷۴	باگاس خام
۵۵	۱۲/۵۸	۵	۲/۲۱	۲۴/۳۸	۶۹/۴۱	۹۳/۸	خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده
۵۵		۲/۷۵	۱/۲۱	۱۳/۴۱	۳۸/۱۷	۵۱/۵۹	خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده بر مبنای باگاس خام
۹۲/۵۱	۴/۹	۲	۰/۸۱	۱۵/۵۵	۸۱/۶۴	۹۷/۲۰	خمیر کاغذ سودای رنگبری شده
۵۰/۸۸		۱/۰۱۷	۰/۴۱	۷/۹۱	۴۱/۴۴	۴۹/۴۵	خمیر کاغذ سودای رنگبری شده بر مبنای باگاس خام

ویژگی‌های مرفولوژیکی

مکانیکی می‌تواند تا حد زیادی بر ابعاد ذرات، چگالی بار سطحی و بازده کلی تأثیر بگذارد. همچنین سطوح PNC ها و PNF های حاصل از خمیر کاغذ سودای رنگبری شده (به ترتیب شکل ۱، ج، د. شکل ح، ط) نیز نسبتاً تمیزتر و یکنواخت‌تر از سطوح LCNC ها و LCNF های حاصل از خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده هستند (شکل ۱. الف، ب؛ شکل ۱. ه، و) که به دلیل حذف برخی از اجزای غیر سلولزی، ماکرو مولکول‌ها مانند همی سلولزها، لیگنین، پکتین، موم و سایر ناخالصی‌ها از الیاف و تخریب زنجیره‌های استر و گلیکوزید همی سلولزها در طول رنگبری است که همسو با نتایج سایر محققان می‌باشد [۱۴، ۱۵]. نتایج قبلی همچنین گزارش می‌دهند که لیگنین از سلولز در برابر دپلمریزاسیون در مرحله هیدرولیز اسیدی محافظت می‌کند و همچنین کار آبی فیبریلاسیون در طی تیمار مکانیکی را کاهش می‌دهد که باعث تولید LCNC ها و LCNF های با قطر بزرگ‌تر می‌شود بنابراین محتوای لیگنین بالاتر منجر به تولید LCNC ها و LCNF های با قطرهای بزرگ‌تر می‌شود [۱۶]. همچنین مشاهده می‌شود که اندازه نانو کریستال‌هایی تهیه‌شده توسط هیدرولیز اسیدی کوچک‌تر از اندازه نانوفیبریل‌های تهیه‌شده با استفاده از میکروسیال ساز است که مشابه نتایج سایر مطالعات است. Shu و همکاران (2022) CNC های تولیدشده از صنوبر را بررسی کردند که عرض حدود ۲۳/۲۹ نانومتر همراه با ذرات لیگنین کروی که به شکل یکنواخت توزیع شده بودند را مشاهده کردند [۸].

شکل ۱ به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) به همراه پراکندگی ذرات نانو کریستال‌های لیگنوسلولزی (LCNCs) حاصل از خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده (الف، ب)، و نانوکریستال‌های خمیر کاغذی (PNCs) تولیدشده از خمیر کاغذ سودای رنگبری شده (ج، د) و همچنین به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) به همراه پراکندگی ذرات نانوفیبریل‌های لیگنوسلولزی (LCNFs) حاصل از خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده (ه، و)، و نانوفیبریل‌های خمیر کاغذی (PNFs) تهیه‌شده از خمیر کاغذ سودای رنگبری شده (ح، ط) را نشان می‌دهد. LCNC ها و PNC های کروی شکل و سوزنی مانند با موفقیت از روش هیدرولیز اسیدی تولید شدند. LCNF و PNF های رشته مانند نیز با موفقیت از روش تیمار مکانیکی به وسیله میکروسیال ساز تولیدشده‌اند. تیمار رنگبری D_0EpD_1 میانگین قطر LCNC ها را از ۴۶/۷۲ نانومتر (شکل ۱، الف، ب) به PNC های با قطر ۲۸/۴۲ نانومتر (شکل ۱، ج، د) و میانگین قطر LCNF ها را از ۶۰/۲۹ نانومتر (شکل ۱، ه، و) به PNF های با قطر ۴۰/۳۳ نانومتر (شکل ۱، ح، ط) کاهش داده است. نتایج به دست آمده مؤثر بودن رنگبری D_0EpD_1 در تولید یکپارچه‌تر با ابعاد کمتر و همچنین همگن‌تر نانوکریستال‌ها و نانوفیبریل‌ها را نشان می‌دهد. اخیراً تحقیقات مهمی بر بهینه‌سازی پیش تیمار در تولید LCNC ها و LCNF ها متمرکز شده و مشخص شده است که تغییرات پیش تیمار قبل از هیدرولیز اسیدی و تیمار



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نانو کریستال‌های حاصل از خمیر کاغذهای سودای رنگبری نشده (LCNCs)، (الف، ب)، و سودای رنگبری شده (PNCs)، (ج، د) و نانوفیبریل‌های حاصل از خمیر کاغذهای سودای رنگبری نشده (LCNFs)، (ه، و)، و سودای رنگبری شده (PNFs)، (ح، ط)

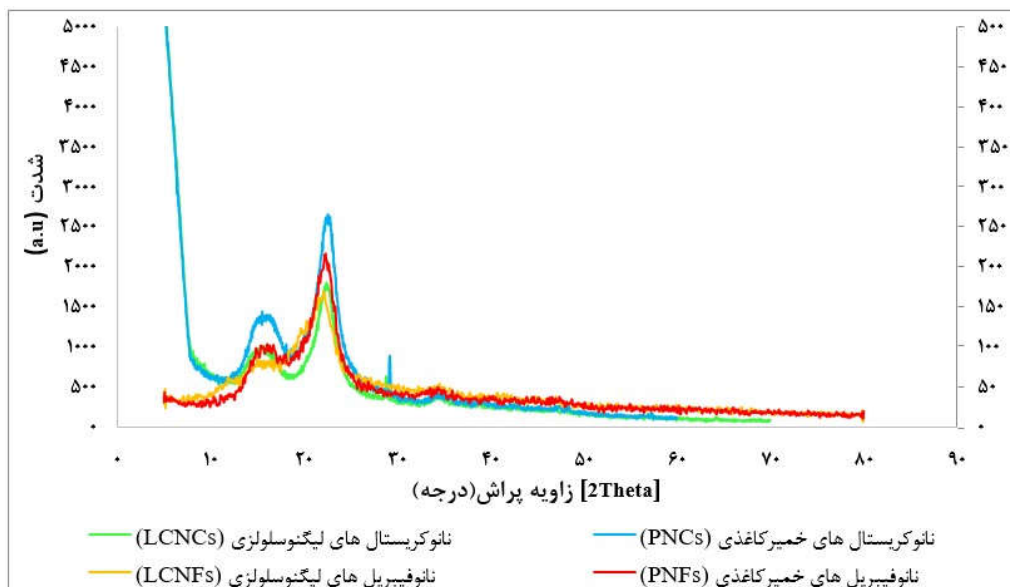
رنگبری شده به ترتیب ۶۹/۳۳ درصد و ۷۴/۲ درصد بود. همه نمونه‌ها شدت پیک بالای را در مقدار $2\theta = 20^\circ$ درجه نشان دادند که مربوط به ساختار کریستالی سلولز آنها بود. درحالی‌که شدت پیک در حدود ۱۵ درجه مربوط به ساختار آمورف سلولز است. در اثر اعمال تیمار رنگبری بر روی خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده قبل از فرایند هیدرولیز اسیدی، افزایش قابل توجه بلورینگی در طول استخراج PNC ها، حذف مؤثر پلی ساکاریدهای غیر سلولزی و بهبود انحلال نواحی آمورف الیاف مشاهده می‌شود [۱۷]. تحقیقات قبلی نشان داد که محتوای لیگنین بیشتر منجر به درصد بلورینگی کمتری می‌شود، زیرا لیگنین جزء غیر کریستالی است [۶، ۱۰]؛ بنابراین تیمار رنگبری با تسهیل واکنش هیدرولیز اسیدی به دلیل حذف لیگنین جزئی منجر به افزایش بلورینگی می‌شوند. همچنین انجام رنگبری قبل از آسیاب و همگن‌سازی مکانیکی باعث افزایش بلورینگی PNF ها شد زیرا بخش گره و پیچ نخورده خمیر کاغذ باگاس پس از عملیات برشی با شدت بالا در تهیه نانو سلولز و آرایش منظم‌تر الیاف در ناحیه تبلور کاهش می‌یابد [۱۸].

El Hajam و همکاران (۲۰۲۲) بلورینگی LCNC های استخراج‌شده از ضایعات کارخانه چوب‌بری را ۶۲/۰۷ درصد گزارش کردند [۹]. Chen و همکاران (۲۰۲۱) در نتایج پژوهش خود بلورینگی LCNC های تولیدشده از پوست آناناس را در محدوده ۷۱-۶۱ درصد بیان کردند [۱۶]. Ewulonu و همکاران (۲۰۱۹) در مطالعه خود بلورینگی LCNF های تولیدشده را ۵۷/۰۹ گزارش کردند [۱۱]. Bian و همکاران (۲۰۱۷) در نتایج خود بلورینگی LCNC های تولیدشده را ۷۶/۲ درصد و بلورینگی LCNF های تولیدشده را ۶۶/۶ درصد گزارش کردند [۶].

همچنین Chen و همکاران (۲۰۲۱) در LCNC های تولیدشده از پوست آناناس طول متوسط ۳۱۰ تا ۴۶۰ نانومتر و قطر ۱۹ تا ۳۸ نانومتر را مشاهده کردند [۱۶]. Ewulonu و همکاران (۲۰۱۹) میانگین قطر LCNF های تولیدشده از ساقه آفتابگردان با استفاده از اسیدسولفوریک ۱ تا ۳ درصد در ترکیب با آسیاب گلوله‌ای و اولتراسونیک را ۱۷-۲۳ نانومتر اعلام کردند [۱۱]. Rojo و همکاران نیز قطر LCNF های تولیدشده از الیاف خمیر کاغذ آزمایشگاهی با محتوای لیگنین ۱۳/۵ با استفاده از روش حلال غیرتجاری دی‌اکسیدگوگرد-تانول (SEW) را ۴۷-۴۱ نانومتر گزارش کردند [۱۲].

پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوی پراش پرتو ایکس نانو کریستال‌های لیگنوسلولزی (LCNCs) و نانوفیبریل‌های لیگنوسلولزی (LCNFs) حاصل از خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده، و نانو کریستال‌های خمیر کاغذی (PNCs) و نانوفیبریل‌های خمیر کاغذی (PNFs) تولیدشده از خمیر کاغذ سودای رنگبری شده در شکل ۲ نشان داده شده است. بر اساس محاسبات انجام‌شده طبق معادله سگال مقدار درجه بلورینگی در مراحل آماده‌سازی خمیر کاغذ، مرحله خالص‌سازی سلولز توسط رنگبری D_0EpD_1 ، هیدرولیز اسیدی و تولید نانوکریستال‌ها و همچنین تیمار مکانیکی به‌وسیله میکروسیال ساز و تولید نانوفیبریل‌ها افزایش‌یافته است. مقدار درجه بلورینگی LCNC های حاصل از خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده، و PNC های حاصل از خمیر کاغذ سودای رنگبری شده به ترتیب ۸۸/۵۸ درصد، و ۹۱/۸۳ درصد بود. همچنین مقدار درجه بلورینگی LCNF های حاصل از خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده، و PNF های حاصل از خمیر کاغذ سودای



شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های نانو کریستال‌های حاصل از خمیر کاغذهای سودای رنگبری نشده (LCNCs) و سودای رنگبری شده (PNCs)، و نانوفیبریل‌های حاصل از خمیر کاغذهای سودای رنگبری نشده (LCNFs) و سودای رنگبری شده (PNFs)

سایر پارامترها ثابت یا یکسان باشند، وجود لیگنین در نانوکریستال‌ها پایداری حرارتی را افزایش می‌دهد، زیرا لیگنین از نظر حرارتی پایداری از سلولز و همی سلولزها است [۶]. همچنین پایداری حرارتی نانوکریستال‌ها تحت تأثیر بلورینگی آن نیز قرار می‌گیرد، زیرا با حذف اجزای آمورف، پایداری حرارتی الیاف سلولزی به دلیل افزایش بلورینگی و همچنین افزایش نواحی پیوند هیدروژنی بین‌مولکولی افزایش می‌یابد [۲۰]. عامل دیگر که بر پایداری حرارتی نانوکریستال‌ها و نانوفیبریل‌ها اثر می‌گذارد سطح فیبریل‌ها و کریستال‌های سلولزی است، به طوری که T_{max} با افزایش سطح فیبریل‌ها و کریستال‌ها کاهش می‌یابد [۸].

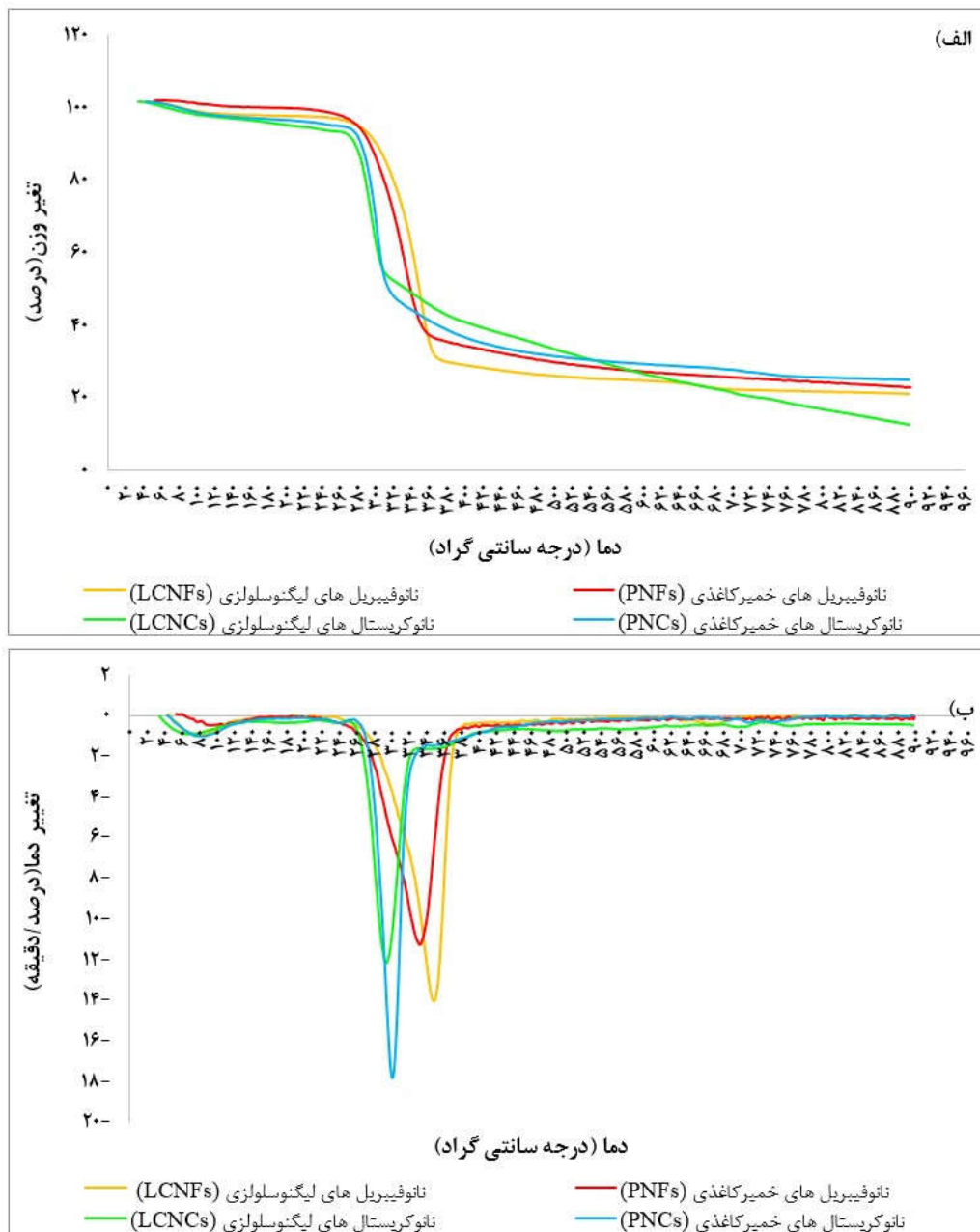
همان‌طور که در شکل ۳ (الف و ب) نشان داده شده است، دمای حداکثر سرعت تجزیه (T_{max}) و دمای شروع (T_{onset}) تخریب برای PNC های حاصل از خمیر کاغذ سودای رنگبری شده بالاتر از مقدار آن در LCNC های حاصل از خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده است که به احتمال زیاد به دلیل حذف لیگنین، و همی سلولز آمورف و متعاقباً افزایش بلورینگی و همچنین افزایش مناطق پیوند هیدروژنی بین‌مولکولی می‌باشد [۲۰]، به گونه‌ای که

آنالیز گرماسنجی حرارتی (TGA) و تجزیه و تحلیل حرارتی مشتق شده (DTA)

در شکل ۳ نتایج پایداری حرارتی نمونه‌های نانو کریستال‌های لیگنوسلولزی (LCNCs) و نانوفیبریل‌های لیگنوسلولزی (LCNFs) حاصل از خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده، و نانو کریستال‌های خمیر کاغذی (PNCs) و نانوفیبریل‌های خمیر کاغذی (PNFs) تولید شده از خمیر کاغذ سودای رنگبری شده با استفاده از تجزیه و تحلیل حرارتی (الف) و تجزیه و تحلیل حرارتی مشتق شده (ب) نشان داده شده است. صرف‌نظر از پیش تیمار رنگبری، کاهش وزن اولیه نمونه‌ها در دمای کمتر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد که مربوط به تبخیر آب جذب‌شده و تخریب مواد با وزن مولکولی کم است [۸، ۹، ۱۱]. پلیمریزاسیون همی سلولزها و تجزیه سلولز به ترتیب در محدوده دمایی ۱۶۰-۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و ۳۰۰-۳۸۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد. تجزیه محصولات باقی‌مانده مانند لیگنین پس از ۳۸۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد [۱۹]. اولین عاملی که بر پایداری حرارتی دمای شروع (T_{onset}) تخریب و همچنین حداکثر دمای (T_{max}) تخریب تأثیر می‌گذارد، مقدار لیگنین است. اگر

کاهش دهند [۱۶، ۱۹]. Shu و همکاران (۲۰۲۲) ویژگی حرارتی LCNC های تولیدشده از صنوبر با استفاده از پیش تیمار حلال‌های غلیظ یونکتیک (DESS) را بررسی و حداکثر دمای تخریب در نمونه‌های با درصد لیگنین متفاوت (۱۴-۳۸ درصد) را بین ۳۶۸-۳۷۴ درجه سانتی‌گراد اعلام کردند [۸]. Chen و همکاران (۲۰۲۱) ویژگی‌های حرارتی LCNC های تولیدشده با هیدرولیز اسیدسولفوریک از پوست آناناس تیمار شده با درجات مختلف لیگنین زدایی را بررسی کردند و دمای شروع تخریب را ۲۳۲-۲۴۹ درجه سانتی‌گراد و حداکثر دمای تخریب را ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد گزارش کردند [۱۶]. Bilatto و همکاران (۲۰۲۰) ویژگی‌های حرارتی LCNC های تولیدشده از کاه نیشکر با تیمار حلال آلی را بررسی و دمای شروع تخریب و حداکثر دمای تخریب را به ترتیب ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و در حدود ۳۶۰ درجه سانتی‌گراد بیان کردند [۱۹]. Ewulonu و همکاران (۲۰۱۹) دمای شروع تخریب و حداکثر دمای تخریب LCNF های تولیدشده از ساقه آفتابگردان با استفاده از اسیدسولفوریک ۱ تا ۳ درصد در ترکیب با آسیاب گلوله‌ای و اولتراسونیک را ۲۹۱-۲۹۵ درجه سانتی‌گراد و ۳۷۱-۳۵۱ درجه سانتی‌گراد گزارش کردند [۱۱]. همچنین Bian و همکاران (۲۰۱۷) حداکثر دمای تخریب حرارتی LCNF های تولیدشده از خمیر کاغذ رنگبری نشده مخلوط پهن برگان با استفاده از یک دی کربوکسیلیک اسید قابل بازیابی در خمیر کاغذ با محتوای لیگنین پایین و محتوای لیگنین بالا را به ترتیب ۳۷۶ و ۳۹۳ درجه سانتی‌گراد اعلام کردند [۶].

دمای شروع تخریب و حداکثر دمای تخریب LCNC های حاصل از خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده به ترتیب ۲۶۷ درجه سانتی‌گراد و ۲۹۸ درجه سانتی‌گراد، و دمای شروع تخریب و حداکثر دمای تخریب PNC های حاصل از خمیر کاغذ سودای رنگبری شده به ترتیب ۲۷۰/۲ و ۳۰۸ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. در رابطه با پایداری حرارتی LCNF ها و PNF های تولیدشده نتایج متفاوتی به دست آمد. همان‌طور که در شکل ۳ (الف و ب) مشاهده می‌شود دمای حداکثر سرعت تجزیه (Tmax) و دمای شروع (Tonset) تخریب برای LCNF های حاصل از خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده بالاتر از مقدار آن در PNF های حاصل از خمیر کاغذ سودای رنگبری شده است، به‌گونه‌ای که دمای شروع تخریب و حداکثر دمای تخریب LCNF های حاصل از خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده به ترتیب ۳۱۵ درجه سانتی‌گراد و ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد، و دمای شروع تخریب و حداکثر دمای تخریب PNF های حاصل از خمیر کاغذ سودای رنگبری شده به ترتیب ۲۹۶ و ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. دلیل آن را می‌توان به لیگنین بیشتر خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده نسبت داد؛ زیرا لیگنین از نظر حرارتی پایدارتر از سلولز و همی سلولزها است و مقدار لیگنین در خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده بیشتر از خمیر کاغذ رنگبری شده است که با نتایج Bian و همکاران (۲۰۱۷) همسو می‌باشد [۶]. دلیل پایداری حرارتی کمتر نانوکریستال ها در مقایسه با نانوفیبریل ها وجود گروه‌های سولفات (O-SO₃) در نانوکریستال ها است که در طول فرآیند هیدرولیز اسیدی جایگزین گروه‌های هیدروکسیل می‌شوند، زیرا گروه‌های سولفات می‌توانند انرژی فعال‌سازی را برای تخریب سلولز



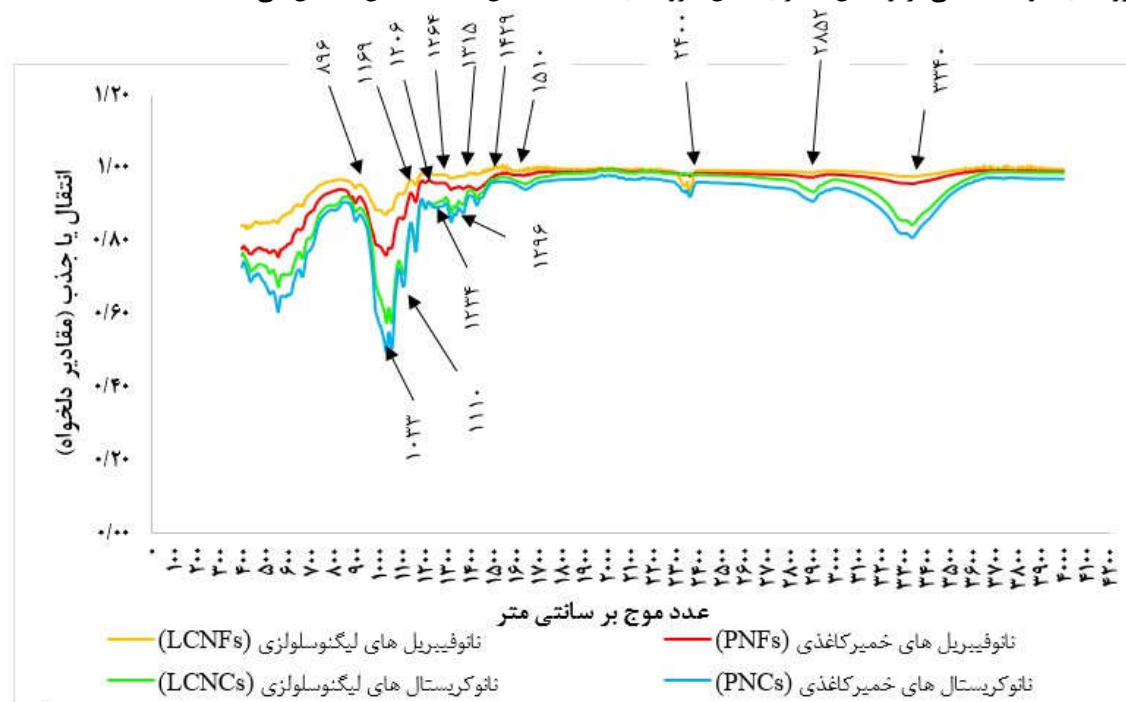
شکل ۳. تجزیه و تحلیل حرارتی (الف) و تجزیه و تحلیل حرارتی مشتق شده (ب) نانو کریستال‌های حاصل از خمیر کاغذهای سودای رنگبری نشده (LCNCs) و سودای رنگبری شده (PNCs)، و نانوفیبریل‌های حاصل از خمیر کاغذهای سودای رنگبری نشده (LCNFs) و سودای رنگبری شده (PNFs)

جذب در 3340cm^{-1} - 3200cm^{-1} با کشش O-H مطابقت دارد و حضور اجزای اصلی بافت لیگنوسولوزی حاوی سلولز و همی سلولزها را نشان می‌دهد [۱۷]. همچنین پیک‌های جذب مشاهده شده در 1429cm^{-1} ، 1315cm^{-1}

طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) طیف FTIR مربوط به نانو کریستال‌ها و نانوفیبریل‌های حاصل از خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده و سودای رنگبری شده در شکل ۴ نشان داده شده است. پیک‌های

هیدروکسیل سلولز در طول فرآیند هیدرولیز اسیدی می‌باشد که در طیف‌های مربوط به نانوفیبریل‌ها دیده نمی‌شود. شدت پیک در 3340 cm^{-1} ، 1429 cm^{-1} ، 1315 cm^{-1} ، 1169 cm^{-1} ، 1033 cm^{-1} و 896 cm^{-1} برای تمام نمونه‌های رنگبری شده قوی‌تر از نمونه‌های رنگبری نشده بود. نتایج نشان داد که حذف لیگنین و همی سلولزها و سایر مواد غیر سلولزی منجر به قرار گرفتن بیشتر در معرض هیدروکسیل و در نتیجه برهمکنش‌های پیوند هیدروژنی قوی‌تر می‌شود [۱۶] بنابراین با افزایش استحکام پیوند هیدروژنی ناشی از حذف اجزای آمورف و افزایش متعاقب آن در کریستالی شدن، شدت پیک‌ها را نیز افزایش می‌دهد. همچنین با حذف لیگنین فیبریلاسیون مکانیکی بهتر انجام می‌شود که منجر به افزایش شدت پیک‌های ذکر شده می‌شود. کاهش شدت پیک‌های 1510 cm^{-1} ، 1264 cm^{-1} ، 1234 cm^{-1} و 1296 cm^{-1} در نمونه‌های حاصل از خمیر کاغذ سودای رنگبری شده نیز نشان‌دهنده کاهش لیگنین می‌باشد.

1169 cm^{-1} و 896 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات معمولی در سلولز است [۶، ۸، ۱۶]. نوار جذب در 1033 cm^{-1} به ارتعاش کششی C-O در سلولز نسبت داده می‌شود [۸]. پیک جذب مشاهده شده در 1110 cm^{-1} در تمام نمونه‌ها مربوط به کشش C-O-C است. پیک‌های جذب در 2852 cm^{-1} و 2400 cm^{-1} در تمام نمونه‌ها، مربوط به کشش C-H است [۲۰]. همچنین حضور لیگنین در همه نانوکریستال‌ها و نانوفیبریل‌های تولید شده با پیک‌های مشخصه مشاهده شده مرتبط با کشش C=C (1510 cm^{-1}) و طیف‌های جذب کشش C-O (1264 cm^{-1}) تأیید شد [۶، ۹]. پیک‌های جذب شده در 1234 cm^{-1} و 1296 cm^{-1} نیز مربوط به حلقه سیرنجیل و پیوند C-O لیگنین و زایلان است که نشان‌دهنده کاهش شدت آن است و حذف لیگنین و بخش کوچکی از همی سلولزها پس از تیمار رنگبری را تأیید می‌کند. طیف جذب کوچکی در 1206 cm^{-1} سانتی‌متر مشاهده شد که نشان‌دهنده کشش S-O گروه‌های سولفات ناشی از واکنش استری شدن گروه‌های



شکل ۴. طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) نانو کریستال‌های حاصل از خمیر کاغذهای سودای رنگبری نشده (LCNCs) و سودای رنگبری شده (PNCs)، و نانوفیبریل‌های حاصل از خمیر کاغذهای سودای رنگبری نشده (LCNFs) و سودای رنگبری شده (PNFs)

نتیجه‌گیری

حرارتی نانو کریستال‌های تولیدشده از خمیرکاغذ سودای رنگبری شده را افزایش و پایداری حرارتی نانوفیبریل‌های های تولیدشده از خمیرکاغذ رنگبری شده را کاهش می‌دهد. نتایج نشان داد که اندازه، شکل، بلورینگی ویژگی‌های حرارتی نانوکریستال‌ها و نانوفیبریل‌های تولیدشده به پیش و پس تیمار و ترکیبات شیمیایی خمیرکاغذهای رنگبری نشده و رنگبری شده بستگی دارند. به‌طورکلی می‌توان نتیجه گرفت که نانو کریستال‌های خمیرکاغذ (PNCs) و نانوفیبریل‌های خمیرکاغذ (PNFs) با ویژگی‌های مرفولوژیکی، بلورینگی و پایداری حرارتی عالی و روشنی و شفافیت بهتر را می‌توان از خمیرکاغذ رنگبری نشده سودای کارخانه کاغذسازی پارس با اعمال رنگبری رایج در صنعت، انرژی کمتر، همچنین اثرات مضر محیط‌زیستی کمتر تولید کرد و دامنه کاربرد این نانو سلولزها در کامپوزیت‌ها، فیلم‌ها و محصولات که پایداری حرارتی، و شفافیت در آن‌ها مهم است را افزایش داد.

سپاسگزاری

نویسندگان از صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور جهت حمایت مالی از این پژوهش با شماره ۹۸۰۰۲۶۴۲ کمال قدردانی و تشکر را دارند.

در این مطالعه نانو کریستال‌های خمیرکاغذ (PNCs) و نانوفیبریل‌های خمیرکاغذ (PNFs) ارزان، سازگار با محیط‌زیست با ویژگی‌های مطلوب و قابل‌قبول با موفقیت از خمیرکاغذ سودای رنگبری شده باگاس کارخانه کاغذسازی پارس خوزستان با استفاده از رنگبری D_0EpD_1 به ترتیب با استفاده از هیدرولیز اسیدی و تیمار مکانیکی به‌وسیله میکروسیال ساز استخراج شدند. رنگبری بیشتر لیگنین را هدف قرارداد، و با حذف لیگنین و مواد غیر سلولزی منجر بهبود کارایی هیدرولیز اسیدی و تیمار مکانیکی میکروسیال سازی و متعاقباً منجر بهبود خصوصیات مورفولوژیکی، حرارتی و بلورینگی نانوکریستال‌ها و نانوفیبریل‌ها شد. آنالیزهای مورفولوژیکی توسط SEM و AFM ساختار سوزنی مانند و کروی شکل نانوکریستال‌ها و ساختار رشته‌ای نانوفیبریل‌ها و همچنین ذرات لیگنین کمی تجمع یافته روی سطح آن‌ها با ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر را تأیید کردند. نتایج اندازه‌گیری XRD نشان داد که تیمار رنگبری D_0EpD_1 درصد بلورینگی نانوکریستال‌ها و نانوفیبریل‌های حاصل از خمیرکاغذ سودای رنگبری شده را افزایش داده است. نتایج به دست آمده از آنالیز گرماسنجی حرارتی TGA و DTG نیز نشان می‌دهند که رنگبری D_0EpD_1 پایداری

منابع

- [1] Salari, N., Hejazi-Mehrizi, M., Behrooz, R., naghavii, H., saffari, M. and fekri, M., 2021. Evaluation of structural, physical and chemical properties of cellulose and nanocrystalline cellulose extracted from pruning palm trees wastes. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 12(1): 95-107. (In Persian).
- [2] Jugwanth, Y., Sewsynker-Sukai, Y. and Kana, E.B., 2020. Valorization of sugarcane bagasse for bioethanol production through simultaneous saccharification and fermentation: Optimization and kinetic studies. *Fuel*, 262:116552.
- [3] Yousefi, H., Mashkour, M., Khazaeian, A. and Tabarsa, T., 2020. Effect of dissolution time and recycled solvent on the nanowelding process of cellulose nanofiber. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 11(3): 395-405. (In Persian).
- [4] Nechyporchuk, O., Belgacem, M.N. and Bras, J., 2016. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops & Products*, 93: 2–25.
- [5] Li, P., Sirviö, J.A., Haapala, A. and Liimatainen, H., 2017. Cellulose nanofibrils from nonderivatizing urea-based deep eutectic solvent pretreatments. *ACS, Applied Materials & Interfaces*, 9: 2846–2855.

- [6] Bian, H., Chen, L., Dai, H. and Zhu, J.Y., 2017. Integrated production of lignin containing cellulose nanocrystals (LCNC) and nanofibrils (LCNF) using an easily recyclable di-carboxylic acid. *Carbohydrate Polymers*, 167: 167–176
- [7] Diop, C.I.K., Tajvidi, M., and Bilodeau, M.A., 2017. Evaluation of the incorporation of lignocellulose nanofibrils as sustainable adhesive replacement in medium density fiberboards. *Industrial Crops and Products*, 109: 27–36.
- [8] Shu, F., Guo, Y., Huang, L., Zhou, M., Zhang, G., Yu, H., Zhang, J. and Yang, F., 2022. Production of lignin-containing nanocellulose from poplar using ternary deep eutectic solvents pretreatment. *Industrial Crops & Products* 177: 11440.
- [9] El Hajam, M., Kandri, N.I., Zerouale, A., Wang, X., Gustafsson, J., Wang, L., Mäkilä, E., Hupa, L. and Xu, Ch., 2022. Lignocellulosic Nanocrystals from Sawmill Waste as Biotemplates for Free-Surfactant Synthesis of Photocatalytically Active Porous Silica. *ACS Applied Materials Interfaces*, 14(17): 19547–19560.
- [10] Jiang, J., Zhu, Y., Zargar, S.H., Wu, J., Oguzlu, H., Baldelli, A., Yu, Z.H., Saddler, J., Sun, R., Tu, Q. and Jiang, F., 2021. Rapid high-yield production of lignin-containing cellulose nanocrystals using recyclable oxalic acid dehydrate. *Industrial Crops and Products*, 173: 114148.
- [11] Ewulonu, C.H., Liu, X., Wu, M. and Huang, Y., 2019. Ultrasound-assisted mild sulphuric acid ball milling preparation of lignocellulose nanofibers (LCNFs) from sunflower stalks (SFS). *Cellulose*, 26: 4371–4389.
- [12] Rojo, E., Peresin, M. S., Sampson, W. W., Hoeger, I. C., Vartiainen, J., Laine, J. and Rojas, O.J., 2015. Comprehensive elucidation of the effect of residual lignin on the physical, barrier, mechanical and surface properties of nanocellulose films. *Green Chemistry*, 17(3): 1853–1866.
- [13] Kumar, S., Bhardwaj, N.K. and Kumar, P., 2017. Pollution reduction from pulp bleaching effluents by process change. *J. Indian Pulp Pap. Tech. Assoc.*, 28 (2): 68–73.
- [14] Huang, B., He, H., Liu, H., Zhang, Y., Peng, X. and Wang, B., 2020. Multi-type cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse and their nanohybrids constructed with polyhedral oligomeric silsesquioxane. *Carbohydrate Polymers*, 227: 115368.
- [15] Herrera, M., Thitiwutthisakul, K., Yang, R., Rujitanaroj, P., Rojas, R. and Berglund, L., 2018. Preparation and evaluation of high-lignin content cellulose nanofibrils from eucalyptus pulp. *Cellulose*, 25: 3121–3133.
- [16] Chen, Y., Zhang, H., Feng, X., Liang, M., Zhang, Y. and Dai, H., 2021. Lignocellulose nanocrystals from pineapple peel: Preparation, characterization and application as efficient Pickering emulsion stabilizers. *Food Research International*, 150: 110738
- [17] Valencia, L., Arumughan, V., Jalvo, B., Maria, H. J., Thomas, S. and Mathew, A. P., 2019. Nanolignocellulose extracted from environmentally undesired *Prosopis juliflora*, 4 (2): 4330–4338.
- [18] Zhang, B., Huang, Ch., Zhao, H., Wang, J., Yin, C., Zhang, L. and Zhao, Y., 2019. Effects of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibers on the structure and properties of polyhydroxybutyrate nanocomposites. *Polymers*, 11: 2063.
- [19] Bilatto, S., Marconcini, J.M., Mattoso, L.H.C. and Farinas, C.S., 2020. Lignocellulose nanocrystals from sugarcane straw. *Industrial Crops and Products*, 157: 112938.
- [20] Chieng, B.W., Lee, S.H., Ibrahim, N.A., Then, Y.Y. and Loo, Y.Y., 2017. Isolation and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Oil Palm Mesocarp Fiber. *Polymers*, 9: 355.

Production of nanocrystals and nanofibrils from unbleached and bleached soda pulp with ECF_{light} bleaching sequence and comparison of their morphological and thermal properties

Abstract

In this study, pulp nanocrystals (PNCs) and pulp nanofibrils (PNFs) were extracted from bleached soda pulp with D₀EpD₁ sequence, and their characteristics were compared with lignocellulosic nanocrystals (LCNCs) and lignocellulosic nanofibrils (LCNFs) obtained from unbleached soda pulp. LCNCs were extracted with an acid hydrolysis method using sulfuric acid (64 wt%) at 45°C for 45 minutes with a liquor to fiber ratio of 17.5: 1 and LCNFs were produced via microfluidizer by passing through three chambers with diameters of 50, 100, and 200 μm for 2, 4, and 6 hours, respectively. SEM and AFM images confirmed the needle-like and spherical-like structure of lignocellulosic nanocrystals and the stringy structure of lignocellulosic nanofibrils. XRD results showed that D₀EpD₁ bleaching increased the crystallinity of nanolignocelluloses. The results obtained from TGA thermal calorimetry analysis show that D₀EpD₁ bleaching increases the thermal stability of the produced PNCs and decreases the thermal stability of the produced PNFs. FTIR results confirmed that the amount of hemicelluloses and lignin was reduced from the fiber surface after D₀EpD₁ bleaching sequence.

Keywords: Pulp nanocrystals (PNCs), Pulp nanofibrils (PNFs), Lignocellulosic nanocrystals (LCNCs), Lignocellulosic nanofibrils (LCNFs), ECF bleaching, Soda pulp.

S. Ghahramani¹

S. Hedjazi^{2*}

S. Izadyar³

S. Fischer⁴

A. Abdulkhani⁵

¹ Ph.D Student in pulp and paper industries engineering, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

² Associate Professor, Department of Paper Sciences and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

³ Assistant Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

⁴ Professor, Institute of Wood and Plant Chemistry, Technical University of Dresden, Tharandt-Dresden, Germany

⁵ Associate Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

Corresponding author:

shedjazi@gau.ac.ir

Received: 2022/10/25

Accepted: 2023/01/04