

## Production and recovery of cellulosic biomass used in water filtration

Malika Daraki<sup>1</sup>, Ali Abdolkhani<sup>2\*</sup>, Jaber Hosseinzadeh<sup>3</sup>, Ali Haji Ahmad<sup>4</sup>

1- Master student, University of Tehran, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

2- Corresponding authors, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran. email: [abdolkhani@ut.ac.ir](mailto:abdolkhani@ut.ac.ir)

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

4- Department of Biosystems Engineering, Faculty of Engineering Technology, University of Tehran, Karaj, Iran

Received: June 2025

Accepted: September 2025

### Abstract

**Problem definition and objectives:** Due to the escalating depletion of forest resources and growing environmental concerns, the recycling and reuse of consumable materials, such as cellulosic filters used in water filtration, have emerged as sustainable and economically viable strategies for producing new raw materials. This study investigates the recovery of spent cellulose filters from the petrochemical industry to produce high-purity cellulose powder, aiming to optimize leaching and acid washing processes to enhance efficiency and minimize impurities. The research addresses the critical need for sustainable practices in industries reliant on cellulosic materials, offering a pathway to reduce waste and environmental impact while creating value-added products.

**Methodology:** The methodology involved a two-stage treatment process. Initially, used filter samples were washed with distilled water (pH 6-7, 50 mL) to remove surface contaminants. Subsequently, the filters underwent acid washing with a 2% hydrochloric acid (HCl) solution at ambient temperature for 30 minutes. For comparison, sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) was also tested. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) analysis revealed that the untreated filters contained significant amounts of calcium (366 mg/L), iron (70.1 mg/L), sodium, and heavy metals such as cadmium (6.1 μg/L), lead (2.6 μg/L), and uranium (5.4 μg/L), underscoring their efficacy in water filtration but necessitating their removal for reuse. Post-treatment, HCl effectively reduced these elements, lowering the residual ash content to approximately 0.24%, compared to higher ash residues with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> due to the formation of insoluble precipitates like CaSO<sub>4</sub>.

**Results:** Advanced analytical techniques, including X-ray Diffraction (XRD), Thermogravimetric Analysis (TGA), and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), were employed to characterize the treated cellulose. XRD confirmed an enhanced crystalline structure, with characteristic peaks at  $2\theta=22.7^\circ$  and  $2\theta=18^\circ$ , indicative of pure cellulose I. TGA demonstrated improved thermal stability, with cellulose decomposition occurring between 300–395°C, attributed to the removal of amorphous components like lignin and hemicellulose. FESEM images revealed better fiber separation, increased porosity, and a cleaner surface,

enhancing the material's suitability for downstream applications. Standard tests (R10 and R18) and Water Retention Value (WRV) measurements further validated the quality of the recovered cellulose, with R10 and R18 values of 50 and 60, respectively, indicating high reactivity and low impurities, and a WRV of 78.81%, suggesting excellent water retention for applications in pulp, paper, or as a biosorbent.

Statistical analysis using Design-Expert software and Response Surface Methodology (RSM) evaluated the effects of variables such as temperature, time, acid type, and concentration. Temperature and acid concentration were identified as the most influential factors affecting yield and purity. HCl outperformed H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by forming soluble compounds like CaCl<sub>2</sub>, which facilitated impurity removal. The optimal conditions involved 2–5% HCl for 30 minutes, balancing effective impurity elimination with the preservation of cellulose structure.

**Conclusion:** In conclusion, this research demonstrates that spent cellulose filters can be efficiently recycled into high-purity cellulose powder, offering significant environmental and economic benefits. The process reduces waste, conserves natural resources, and provides a sustainable raw material for industries such as pulp and paper, viscose production, and biosorption. The findings highlight the potential for industrial-scale implementation, contributing to a circular economy and addressing global environmental challenges. This study underscores the importance of innovative recycling strategies in mitigating the environmental impact of industrial filtration systems.

**Keywords:** Cellulose Filter, Cellulose, Alpha Cellulose, Acid Hydrolysis, Recovery of Spent Filter.

## تولید و بازیابی زیست توده سلولزی مورد استفاده در فیلتراسیون آب

ملیکا درکی<sup>۱</sup>، علی عبدالخانی<sup>۲\*</sup>، جابر حسین زاده<sup>۳</sup>، علی حاجی احمد<sup>۴</sup>

- ۱- دانشجوی ارشد دانشگاه تهران، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران  
 ۲- نویسنده مسئول، استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشکدهگان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران. رایانامه: [abdolkhani@ut.ac.ir](mailto:abdolkhani@ut.ac.ir)  
 ۳- دانش آموخته گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران  
 ۴- دانشیار گروه مهندسی بیوسیستم، دانشکده مهندسی فناوری، دانشگاه تهران، کرج، ایران

تاریخ پذیرش: شهریور ۱۴۰۴

تاریخ دریافت: تیر ۱۴۰۴

### چکیده

**بیان مساله و اهداف:** با توجه به کاهش روزافزون منابع جنگلی و افزایش نگرانی‌های زیست‌محیطی، بازیافت و استفاده مجدد از مواد مصرف‌شده مانند فیلترهای سلولزی مورد استفاده در فیلتراسیون آب به‌عنوان راهکاری پایدار و اقتصادی برای تولید مواد اولیه جدید مورد توجه قرار گرفته است. این پژوهش به بررسی بازیابی فیلترهای سلولزی مصرف‌شده در صنعت پتروشیمی به‌منظور تولید پودر سلولزی با خلوص بالا پرداخته و هدف اصلی آن بهینه‌سازی فرایندهای آبشویی و اسیدشویی برای افزایش بازده و کاهش ناخالصی‌ها بوده است. این مطالعه به نیاز مبرم به روش‌های پایدار در صنایعی که به مواد سلولزی وابسته‌اند پاسخ می‌دهد و راهکاری برای کاهش ضایعات و اثرات زیست‌محیطی ارائه می‌کند.

**مواد و روشها:** روش کار شامل یک فرایند دو مرحله‌ای بود. در مرحله اول، نمونه‌های فیلتر مصرف‌شده با آب مقطر (pH 6-7، ۵۰ میلی‌لیتر) شستشو داده شدند تا آلاینده‌های سطحی حذف شوند. در مرحله دوم، این فیلترها با محلول ۲ درصد اسید کلریدریک (HCl) در دمای محیط به مدت ۳۰ دقیقه تحت اسیدشویی قرار گرفتند. برای مقایسه، اسید سولفوریک (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) نیز آزمایش شد. تحلیل طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-MS) نشان داد که فیلترهای مصرف‌شده حاوی مقادیر قابل توجهی کلسیم (۳۶۶ میلی‌گرم بر لیتر)، آهن (۷۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر)، سدیم و فلزات سنگین مانند کادمیوم (۶/۱ میکروگرم بر لیتر)، سرب (۲/۶ میکروگرم بر لیتر) و اورانیوم (۵/۴ میکروگرم بر لیتر) هستند که نشان‌دهنده کارایی بالای آن‌ها در تصفیه آب است، اما حذف این عناصر برای استفاده مجدد ضروری است. پس از تیمار با HCl، این عناصر به‌طور مؤثری حذف شدند و میزان خاکستر باقی‌مانده به حدود ۰/۲۴ درصد کاهش یافت، در حالی که H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> به دلیل تشکیل رسوبات نامحلول مانند CaSO<sub>4</sub> خاکستر بیشتری برجای گذاشت.

**نتایج:** تکنیک‌های تحلیلی پیشرفته شامل پراش اشعه ایکس (XRD)، تحلیل گرماوزنی (TGA) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) برای توصیف سلولز تیمار شده استفاده شدند. در این نمونه، شدت بیشینه پیک مربوط به صفحه (۲۰۰) فاز سلولز I در زاویه ۲۲٫۷ برابر با ۱۹۵۰ و شدت ناحیه آمورف ۷۰۰ اندازه‌گیری شد. درصد کریستالی با استفاده از رابطه محاسبه شده و مقدار تقریبی آن برابر ۶۴٪ به‌دست آمد. این عدد نشان می‌دهد که بخش قابل توجهی از ساختار سلولز بازیابی‌شده حالت بلوری خود را حفظ کرده است. تحلیل TGA پایداری حرارتی بهبود یافته را نشان داد، با تجزیه سلولز در بازه ۳۰۰ تا ۳۹۵ درجه سانتی‌گراد، که به حذف اجزای آمورف مانند لیگنین و همی‌سلولز نسبت داده شد. تصاویر FESEM جدایش بهتر الیاف، افزایش تخلخل و سطح تمیزتر را نشان دادند که ماده را برای کاربردهای بعدی مناسب‌تر می‌کند. آزمون‌های استاندارد R10 و R18 و اندازه‌گیری میزان نگهداری آب (WRV) کیفیت سلولز بازیابی‌شده را تأیید کردند، با مقادیر R10 و R18 به‌ترتیب ۵۰ و ۶۰ که نشان‌دهنده واکنش‌پذیری بالا و ناخالصی کم است، و WRV برابر با ۷۸٫۸۱ درصد که نشان‌دهنده ظرفیت بالای نگهداری آب برای کاربرد در خمیر و کاغذ یا جاذب‌های زیستی است.

تحلیل آماری با استفاده از نرم‌افزار Design-Expert و روش سطح پاسخ (RSM) اثرات متغیرهایی مانند دما، زمان، نوع اسید و غلظت را ارزیابی کرد. دما و غلظت اسید به‌عنوان تأثیرگذارترین عوامل بر بازده و خلوص شناسایی شدند. HCl با تشکیل ترکیبات محلول مانند  $\text{CaCl}_2$  در حذف ناخالصی‌ها مؤثرتر از  $\text{H}_2\text{SO}_4$  بود. شرایط بهینه شامل استفاده از HCl با غلظت ۲ تا ۵ درصد به مدت ۳۰ دقیقه بود که تعادل بین حذف ناخالصی‌ها و حفظ ساختار سلولز را برقرار می‌کرد. **نتیجه‌گیری:** در مجموع، این پژوهش ثابت کرد که فیلترهای سلولزی مصرف‌شده می‌توانند به‌طور مؤثری به پودر سلولز خالص بازیافت شوند و مزایای زیست‌محیطی و اقتصادی قابل توجهی ارائه می‌دهند. این فرایند ضایعات را کاهش می‌دهد، منابع طبیعی را حفظ می‌کند و ماده اولیه پایداری برای صنایعی مانند خمیر و کاغذ، تولید ویسکوز و جاذب‌های زیستی فراهم می‌کند. نتایج، پتانسیل اجرای این روش در مقیاس صنعتی را برجسته می‌کند و به اقتصاد چرخه‌ای و کاهش چالش‌های زیست‌محیطی جهانی کمک می‌کند.

### واژه های کلیدی: فیلتر سلولزی، سلولز، آلفا سلولز، هیدرولیز اسیدی، بازیابی فیلتر مصرف شده

#### مقدمه

شود و آسیب زیست محیطی به حداقل برسد. تولید خمیر حل شونده از طریق خمیر کرافت همراه با هیدرولیز اسیدی یک فرآیند مهم در صنعت سلولز است، به ویژه برای ایجاد سلولز با خلوص بالا مناسب برای کاربردهایی مانند تولید مشتقات سلولزی است. هیدرولیز اسیدی شامل پردازش خمیر کرافت با محلول اسیدی (معمولاً اسید سولفوریک) برای تجزیه بیشتر ساختار سلولز است [۵]. این مرحله برای افزایش حلالیت سلولز بسیار مهم است و آن را برای تولید خمیر محلول مناسب می‌کند. در جریان هیدرولیز اسیدی، زنجیره های سلولزی دیپلمریزه می‌شوند که باعث کاهش وزن مولکولی و افزایش واکنش پذیری آنها می‌شود. این برای کاربردهایی که حلالیت بالا مورد نیاز است، مانند تولید ویسکوز ضروری است. ویژگی خمیر محلول حاصل از این فرآیند ترکیبی معمولاً دارای: خلوص بالا: سطوح پایین همی سلولز، لیگنین و خاکستر که برای تولید یاف ویسکوز با کیفیت بسیار حیاتی است. توزیع یکنواخت وزن مولکولی: این برای پردازش ثابت و کیفیت محصول مهم است. واکنش پذیری بالا: افزایش واکنش پذیری نسبت به تیمارهای شیمیایی، تسهیل پردازش بیشتر به ویسکوز یا سایر مشتقات سلولز [۶].

بازیافت سلولز از ضایعات به عنوان یک اقدام حیاتی در راستای حفاظت از محیط زیست و اقتصاد پایدار شناخته می‌شود. این فرآیند نه تنها به حفظ منابع طبیعی کمک می‌کند، بلکه به کاهش آلودگی و صرفه‌جویی در انرژی نیز منجر می‌شود. همچنین، با توجه به افزایش تقاضا برای کاغذ و محصولات سلولزی، بازیافت سلولز به کاهش

فیلترهای سلولزی به عنوان مواد تجدیدپذیر و زیست تخریب پذیر جایگزینی سازگار با محیط زیست برای سیستم های فیلتراسیون سنتی هستند. استفاده از سلولز برای تصفیه آب می‌تواند مقرون به صرفه تر در مقایسه با فناوری های معمولی فیلتراسیون باشد. تولید فیلترهای سلولزی می‌تواند از محصولات جانبی کشاورزی یا مواد زائد استفاده کند و هزینه های مواد را کاهش دهد و در عین حال راه حل مناسبی برای تصفیه آب ارائه دهد [۱-۳]. فیلترهای سلولزی به عنوان مواد تجدیدپذیر و زیست تخریب پذیر جایگزینی سازگار با محیط زیست برای سیستم های فیلتراسیون سنتی هستند. استفاده از آنها با شیوه های پایدار در مدیریت فاضلاب مطابقت دارد و اتکا به مواد مصنوعی را کاهش می‌دهد که ممکن است به آلودگی طولانی مدت کمک کند. استفاده از سلولز برای تصفیه آب می‌تواند مقرون به صرفه تر در مقایسه با فناوری های معمولی فیلتراسیون باشد. تولید فیلترهای سلولزی می‌تواند از محصولات جانبی کشاورزی یا مواد زائد استفاده کند و هزینه های مواد را کاهش دهد و در عین حال راه حل مناسبی برای تصفیه فاضلاب ارائه دهد [۴].

با توجه به مصرف زیاد این ماده با ارزش و عدم استفاده آن تلاش بر این است که فیلتر مصرف شده بازیابی شده و به عنوان ماده اولیه برای صنعت دیگر و تولید ماده دیگر قابل استفاده شود. تا هم از لحاظ اقتصادی ارزش افزوده ایجاد کند و در هزینه صرفه جویی

بستر عبور کرده، مایع تمیز از میان فیبرها گذشته و ذرات آلاینده در لایه سلولزی محبوس می‌شوند. با گذشت زمان، این لایه به تدریج با ذرات اشباع شده و افت فشار ( $\Delta p$ ) افزایش می‌یابد تا به حداکثر ۲ بار برسد، حداقل زمان چرخه یعنی ۴۸ ساعت کامل شود. پس از اتمام سیکل، عملیات شستشو، خشک کردن با هوا، آزادسازی فشار و تخلیه کیک انجام می‌شود تا فیلتر برای چرخه بعد آماده گردد. نمونه فیلتر سلولزی مصرف شده جهت آنالیز ICP توسط دستگاه شرکت سازنده Perkin Elmer و مدل DRC9000 برای تعیین میزان فلزات و عناصر مختلف جذب شده انجام شد.

#### فرآیند آبشویی فیلتر سلولزی مصرف شده:

نمونه فیلتر مصرف شده فقط با آب سرد و گرم آبشویی شد آب مقطر مورد استفاده با pH 6-7 برای محلول به مقدار ۵۰ میلی لیتر مورد استفاده قرار گرفت. وزن خشک نمونه فیلتر مصرف شده ۱۰ گرم وزن شد. فرآیند شست و شو به عنوان یک روش پیش تصفیه برتر برای درمان و کاربرد مورد بررسی قرار گرفت.

#### فرآیند اسید شویی فیلتر سلولزی مصرف شده با

##### استفاده از اسیدهای مختلف :

برای انجام آزمایش های اسید شویی، از اسید هیدروکلریدریک ساخت شرکت سیگما (Sigma) با درجه خلوص ۳۷ درصد و اسید سولفوریک ساخت شرکت مرک (Merc) با درجه خلوص ۹۸ درصد و یک دستگاه صفحه داغ ( Plate Hot ) مجهز به همزن مغناطیسی (Stirrer) و یک بشر شیشه ای و مگنت مقاوم در برابر دما استفاده شد.

هیدرولیز فیلتر سلولزی مصرف شده با استفاده از اسید HCl و H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> در غلظت و زمان و دما متفاوت با استفاده از پارامترهای مؤثر در فرآیند اسید شویی، دما، زمان، غلظت اسید(اسیدیته) و سرعت همزنی (ثابت) است نتایج به صورت تک مرحله اسید شویی و دو مرحله هم آبشویی و هم اسیدشویی انجام شد.

#### آزمون ها و تجهیزات مورد استفاده:

میکروسکوپ الکترونی روبشی FESEM-EDS

وابستگی به جنگل‌ها و منابع طبیعی کمک می‌کند. استفاده از ضایعات کاغذی به جای چوب درختان، از تخریب جنگل‌ها جلوگیری می‌کند و فشار بر منابع طبیعی را کاهش می‌دهد [۷].

با وجود اهمیت بازیافت سلولز، چالش‌هایی نیز وجود دارد. در ایران، تنها حدود ۲ درصد از مواد سلولزی قابل بازیافت جمع‌آوری می‌شود که این رقم بسیار پایین‌تر از میانگین جهانی است. برای افزایش میزان بازیافت، نیاز به آموزش عمومی برای جداسازی زباله‌ها و تشویق سرمایه‌گذاران خصوصی برای راه‌اندازی صنایع بازیافت وجود دارد. در نتیجه، بازیافت سلولز نه تنها یک اقدام زیست‌محیطی بلکه یک ضرورت اقتصادی است که باید مورد توجه قرار گیرد تا بتوانیم از منابع طبیعی بهتر استفاده کنیم و اثرات منفی بر محیط زیست را کاهش دهیم. در این تحقیق الیاف آلفاسلولز مورد استفاده در صنایع فیلتراسیون آب صنایع شیمیایی با استفاده از یک روش کارآمد بدون کاهش ویژگی های الیاف مورد بازیافت قرار گرفت. ویژگی‌های الیاف سلولزی قبل و پس از بازیافت با تکنیک های مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

با توجه به مصرف زیاد این ماده با ارزش و عدم استفاده آن تلاش بر این است که فیلتر مصرف شده بازیابی شده و به عنوان ماده اولیه برای صنعت دیگر و تولید ماده دیگر قابل استفاده شود. تا هم از لحاظ اقتصادی ارزش افزوده ایجاد کند و در هزینه صرفه جویی شود و آسیب زیست محیطی به حداقل برسد که اهمیت آن را در بازیافت مجدد چندین برابر می‌کند.

#### مواد و روش ها

##### تهیه و آماده سازی نمونه

سلولز (ARBOCEL® BWW40) با خلوص ۹۹٫۵٪ و مشخصات فیزیکی مشخص (طول الیاف حدود ۲۰۰ میکرون و ضخامت حدود ۲۰ میکرون) به صورت یک لایه یکنواخت یا «تشک فیبری» روی سطح فیلتر تشکیل می‌شود. در ابتدا، طی مرحله پیش‌کوتینگ (Precoating)، سلولز با آب یا مایع فرآیندی مخلوط و به صورت معلق بر روی فیلتر توزیع می‌گردد تا بستر اولیه ایجاد شود و ذرات معلق و کلوئیدی موجود در جریان ورودی را به دام اندازد. سپس در مرحله Bodyfeed، جریان اصلی پساب از این

**تست WRV**

میزان ماندگاری آب نمونه فیلتر بهینه شده طبق استاندارد ISO 23714 اندازه گیری و تعیین شد.

**طرح آماری**

مقایسه تیمار های این پژوهش با روش ANOVA در نرم افزار Design Expert 12 و تحلیل سطح پاسخ (Response Surface Methodology - RSM) انجام شد.

**نتایج و بحث****آنالیز ICP سلولز مصرف شده در تصفیه آب**

نتایج آنالیز پلاسمای جفت القایی ICP-MS نمونه سلولز مصرف شده نشان دهندهی حضور عناصر معدنی متعددی در ساختار اولیه ماده است. مقدار بالای کلسیم (366 mg/L) و آهن (70 mg/L) نشان دهنده جذب بسیار بالا عناصر توسط فیلتر سلولزی و عملکرد خوب آن در تصفیه آب را بیان می کند. همچنین، حضور فلزات سنگین مانند کادمیم (6/1 μg/L)، سرب (2/6 μg/L) و اورانیوم (5/4 μg/L) قابل توجه بوده که این عناصر حتی در غلظت کم سمی یا کم سمی هستند. از سوی دیگر، جیوه (Hg) میزان این عنصر کمتر از حد تشخیص (1 ppb) گزارش کرده که نشان دهنده عدم آلودگی قابل توجه به این فلز سمی در نمونه اولیه می باشد [۷].

باتوجه به فرایندهای انجام شده نمونه بهینه انتخاب شد و تصویر برداری FESEM-EDS با دستگاهی به مدل TESCAN MIRA4 شرکت سازنده TESCAN از کشور چک انجام شد.

**آنالیز XRD**

به منظور تعیین بلورینگی نمونه با آزمون XRD از دستگاه Haoyuan -DX2700BH استفاده شد. مقدار بلورینگی الیاف و نانو بلور با استفاده از رابطه سگال (رابطه ۱) بدست آمد.  
رابطه (۱)

$$xCR = \frac{I_{200} - IAM}{I_{200}} \times 100\%$$

**آنالیز TGA**

اندازی گیری آنالیز حرارتی با استفاده از آنالیز حرارتی در دامنه دمایی ۳۰ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس با نرخ دمایی ۲۰ درجه سلسیوس انجام شد. دستگاه مورد استفاده STA PT 1600 ساخت کشور آمریکا قرار گرفت.

**تست R10-R18**

به منظور تعیین میزان انحلال سلولز رد شرایط قلبیایی، طبق استاندارد ISO 692 با درصد قلبیایت ۱۰ و ۱۸ درصد اندازی گیری و تعیین شد.

جدول ۱. غلظت عناصر در نمونه سلولز مصرف شده (mg/L).

عنصر	نام فارسی	واحد	حد تشخیص DL	مقدار اندازه گیری شده
Ca	کلسیم	mg/L	۰/۰۱	۳۶۶
Na	سدیم	mg/L	۰/۰۱	۱۲۴۷
Mg	منیزیم	mg/L	۰/۰۱	۱۴۷/۹
K	پتاسیم	mg/L	۰/۰۱	۱۴/۵
Co	کبالت	μg/L	۱	۴۷/۴
Si	سیلیسیم	mg/L	۰/۰۱	۱۳/۱
Ag	نقره	μg/L	۱	۹۰۴/۶

**نتایج FESEM-EDS**

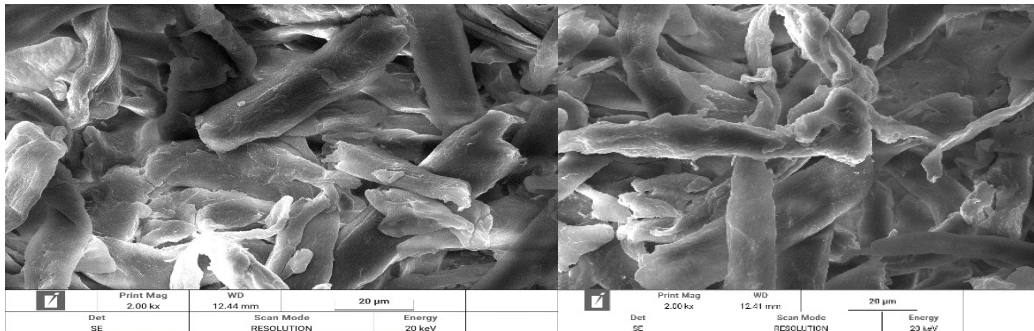
تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مربوط به نمونه سلولز پس از تیمار شیمیایی، ساختاری منظم تر و الیاف نسبتاً جدا شده تری را در مقایسه با نمونه خام نشان

می دهد (شکل ۲). الیاف در این تصویر دارای سطحی یکنواخت تر و بافتی متخلخل تر هستند که بیانگر حذف مؤثر ترکیبات چسبنده مانند لیگنین و همی سلولز طی فرآیند تیمار است. تخلخل ایجاد شده در سطح و جدایش

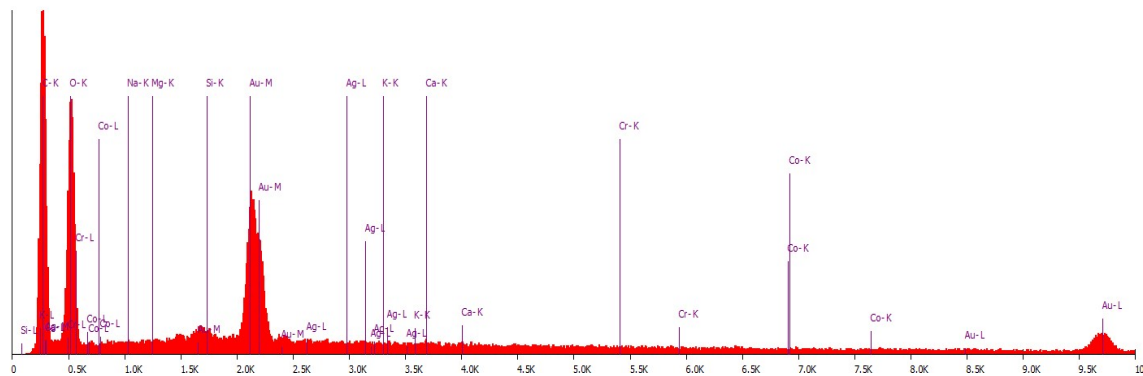
کربوهیدراتی است، بالا بودن درصد کربن نشان‌دهنده خلوص خوب و باقی‌ماندن ساختار اصلی پلی‌ساکارید پس از فرآیند اسیدشویی و خشک‌سازی است. (فلزات سنگین و نیمه‌سنگین Cr، Co، Ag، Ca، K، Na، Mg، Si) این عناصر با غلظت‌های بسیار پایین مشاهده شده‌اند (اغلب زیر ۰.۲٪ وزنی)، که نشان‌دهنده اثر مثبت فرآیند اسیدشویی در حذف فلزات جذب‌شده از فیلتراسیون آب است. کلسیم و سدیم یون‌هایی رایج در آب که پس از اسیدشویی کاهش یافته‌اند.

مناسب الیاف، نشان‌دهنده افزایش سطح فعال و آمادگی بالاتر ماده برای کاربردهای بعدی همچون جذب فلزات سنگین، اصلاح زیست‌پلیمری یا تولید نانوسلولز است. این تغییرات ساختاری تأیید می‌کنند که تیمار انجام‌شده به‌خوبی در حذف ناخالصی‌ها و بهبود خصوصیات فیزیکی سلولز مؤثر بوده است [۸]. آنالیز کمی مقدار عناصر موجود در سطح الیاف از طریق طیف سنجی EDX در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج این بررسی نشان می‌دهد که نمونه عمدتاً از کربن، اکسیژن تشکیل شده است. پیک‌های قوی مربوط به کربن و اکسیژن نشان‌دهنده ساختار سلولزی پایه هستند، در حالی که پیک قابل توجه طلا بیانگر پوشش موفقیت‌آمیز سطح با این فلز است. علاوه بر این، مقادیر کمی از عناصر دیگر مانند سدیم، منیزیم، سیلیسیم، نقره، پتاسیم، کلسیم، کروم و کبالت نیز در نمونه شناسایی شدند. غلظت نسبتاً کم آن‌ها نشان می‌دهد که تأثیر قابل توجهی بر ترکیب کلی یا خواص نمونه ندارند و هیدرولیز به خوبی انجام شده است [۹].

با توجه به آنالیز EDS، مقدار بسیار بالای کربن نشان‌دهنده‌ی حفظ ساختار سلولزی پس از تیمار است. از آنجا که سلولز ترکیبی آلی متشکل از زنجیره‌های



شکل ۲- تصویر FESEM سطح الیاف تیمار شده با HCl در بزرگ‌نمایی ۲۰۰۰ برابر

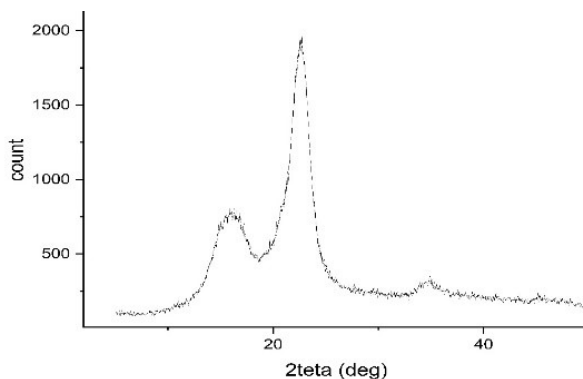


شکل ۳- آنالیز EDS پروفیل عناصر سطح الیاف سلولزی

### نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

آنالیز پراش اشعه ایکس از جمله درصد کریستالی و اندازه کریستال میکروکریستال سلولزهای تولید شده را نشان می دهد. شکل ۴ آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه سلولز را نشان می دهد. در الگوی پراش پرتو ایکس پیک های مربوط به  $2\theta=18$  و  $2\theta=22.7$  دیده می شوند که مربوط به سلولز I و خالص می باشند [۹]. وجود پیک های مشخص و باریک، به ویژه در ناحیه  $2\theta$  درجه نشان دهنده وجود فاز بلوری قابل توجه در نمونه است. پیک های پهن تر بیانگر وجود نواحی آمورف یا بخشی از تخریب ساختار بلوری در اثر تیمارهای شیمیایی می باشند. این الگو با ساختار سلولز نوع I تطابق دارد و نشان دهنده حفظ نسبی ساختار بلوری پس از تیمار (مانند اسیدشویی یا خشک سازی) است [۹]. الگوی پراش XRD نمونه مورد بررسی سه پیک شاخص را نشان می دهد که بیانگر حفظ ساختار بلوری سلولز نوع I پس از فرآیند تیمار است. پیک غالب در محدوده  $23^\circ-22^\circ$  مربوط به صفحه (۲۰۰) بوده و شدت بالای آن نشان می دهد که بخش قابل توجهی از نواحی بلوری سلولز طبیعی دست نخورده باقی مانده است. پیک دیگر در محدوده  $17^\circ-16^\circ$  به صفحه

(۱۱۰) نسبت داده می شود و حضور آن تأییدی بر حفظ فاز سلولز نوع I در نمونه است. علاوه بر این، یک پیک کوچک تر در حدود  $2\theta \approx 34^\circ$  مشاهده می شود که می تواند ناشی از حضور ناخالصی ها، تشکیل فازهای ثانویه یا تبلور موضعی در بخش هایی از ساختار با نظم متفاوت باشد و به عنوان یک ویژگی فرعی اما قابل تشخیص در الگوی پراش ظاهر می شود. بر اساس روش Segal، شاخص بلورینگی (CrI) نمونه از روی داده خام XRD محاسبه شد. در این روش، شدت بیشینه پیک اصلی بلوری سلولز نوع I در حوالی  $2\theta \approx 22.75$  به عنوان I200 و شدت کمینه ناحیه آمورف بین ۱۸ تا  $19.5^\circ$  به عنوان Iam در نظر گرفته می شود. با جایگذاری مقادیر I200 برابر ۱۹۶۸ و Iam برابر ۴۴۴ در فرمول، مقدار شاخص بلورینگی حدود  $77.4\%$  به دست آمد. این عدد نشان می دهد که بخش عمده ای از ساختار سلولز پس از تیمار شیمیایی یا فیزیکی همچنان بلوری باقی مانده، اما سهم قابل توجهی از نواحی آمورف نیز در اثر فرآیند ایجاد شده است، که با تغییرات پهنای پیک ها و حضور زمینه آمورف در الگو هم خوانی دارد.



شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) الیاف تیمار شده با HCl

### نتایج آنالیز حرارتی TGA

نمودارهای تحلیل وزن سنجی گرمایی نمونه های میکروکریستال سلولز در جدول ۲ و شکل ۵ نشان داده شده است. همانطوری که ملاحظه می شود سلولز در حدود  $300^\circ$  درجه سانتیگراد شروع به تجزیه می کند و تجزیه

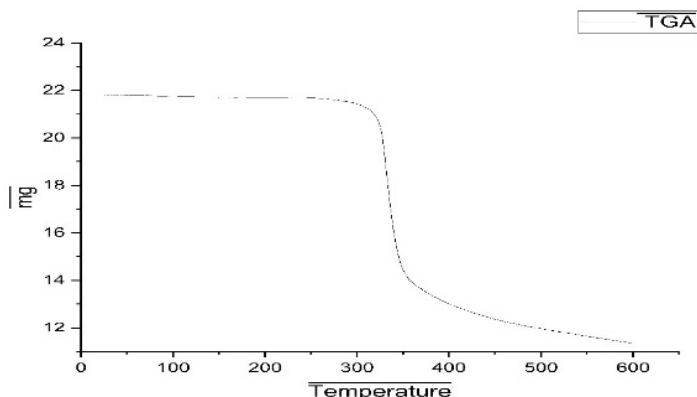
کامل معمولاً نزدیک به  $395^\circ$  درجه سانتی گراد رخ می دهد [۱۰ و ۱۱]. تخریب نمونه ها در دو مرحله اتفاق می افتد. کاهش وزن اولیه: در دمای کمتر از  $200^\circ$  درجه سانتیگراد، عمدتاً به دلیل تبخیر رطوبت. فاز تجزیه اصلی: کاهش وزن قابل توجهی بین  $300^\circ$  درجه سانتیگراد تا  $395^\circ$  درجه سانتیگراد رخ می دهد،

سلولز تحت پیرولیز قرار می‌گیرد و منجر به تشکیل گاز و تولید زغال می‌شود [۱۲ و ۱۳]. تجزیه و تحلیل TGA امکان مقایسه بین سلولز و سایر اجزای زیست توده مانند همی سلولز و لیگنین را فراهم می‌کند. سلولز عموماً پایداری حرارتی بالاتری نسبت به همی سلولز نشان می‌دهد اما کمتر از لیگنین است که ساختار پیچیده‌تری دارد و مقاومت حرارتی بالاتری دارد [۱۴].

جایی که کاهش وزن عمدتاً به دلیل آبیگری و دیپلمره شدن زنجیره سلولزی، دکربوکسیله شدن و در نهایت شکسته شدن پیوندهای گلیکوزیدی اتفاق می‌افتد و نمونه به طور کامل تجزیه می‌شود. تحقیقات گذشته نشان می‌دهد با توجه به افزایش ساختار بلوری در میکروکریستال سلولز، پایداری حرارتی نسبت به آلفا سلولز که دارای بخش آمورف می‌باشد بیشتر است.

جدول ۲. تحلیل ویژگی‌های تخریب حرارتی الیاف سلولزی تیمار شده

ویژگی	بازده	تفسیر
نقطه شروع تخریب حرارتی	250°C	آغاز تجزیه ساختار آلی سلولز؛ شروع تجزیه پیوندهای گلیکوزیدی
نقطه پایان تخریب حرارتی	360°C	پایان تخریب حرارتی کامل سلولز؛ به معنای تجزیه کامل ساختار
مقدار باقی‌مانده در پایان فرآیند (Residual)	0%	نشان‌دهنده خلوص بالا و حذف کامل ترکیبات معدنی و غیرآلی



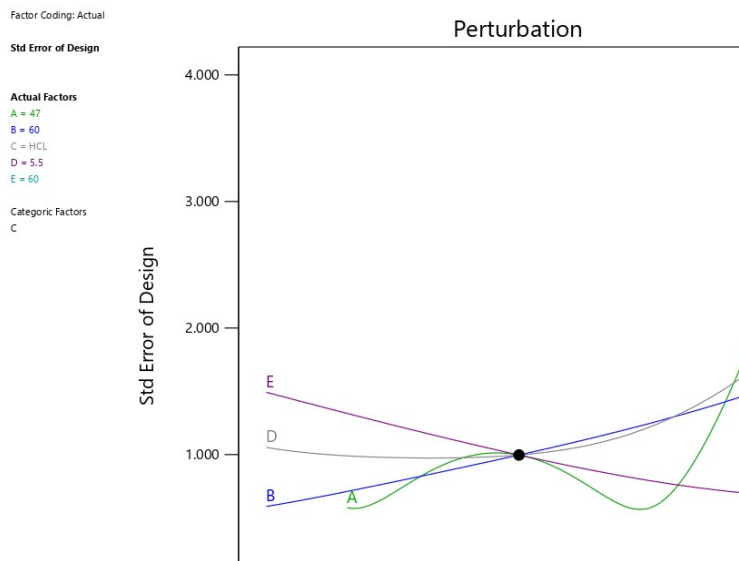
شکل ۵- نمودار تجزیه حرارتی نمونه سلولز با استفاده از آنالیز گرمائوزنی (TGA)

جامع از واکنش پذیری خمیر و مناسب بودن آن برای پردازش بیشتر به مشتقات سلولز ارائه کند. R10 نسبت سلولزی را که پس از درمان با محلول سوزاننده حل نشده باقی می‌ماند، کمیت می‌کند. خمیرهای با مقادیر R10 ، R18 به بالا تمایل به فیلترپذیری و واکنش پذیری بهتری در طول تولید ویسکوز دارند که می‌تواند بر استحکام و کیفیت محصول نهایی تأثیر بگذارد. خمیرهای حل شونده معمولاً به مقدار R10 بیشتر از ۹۲٪ نیاز دارند که با محتوای آلفا سلولز بالا و سطوح پایین ناخالصی‌هایی مانند همی سلولز و لیگنین مرتبط است [۱۵].

### تست R10-R18 و WRV

آنالیز R10 ، R18 بر اساس استاندارد ISO 692 به عنوان یک شاخص حیاتی برای کیفیت انحلال خمیر عمل می‌کند و بر ویژگی‌های پردازش آن و عملکرد محصولات سلولزی نهایی تأثیر می‌گذارد. اندازه گیری آن برای حفظ استانداردهای بالا در تولید الیاف ویسکوز و سایر مشتقات سلولز ضروری است. حصول اطمینان از اینکه خمیر دارای حداقل ناخالصی‌های معدنی و توزیع وزن مولکولی مطلوب است. R10 اغلب در کنار پارامترهای دیگر مانند ویسکوزیته و محتوای آلفا سلولز تجزیه و تحلیل می‌شود تا نمایه ای

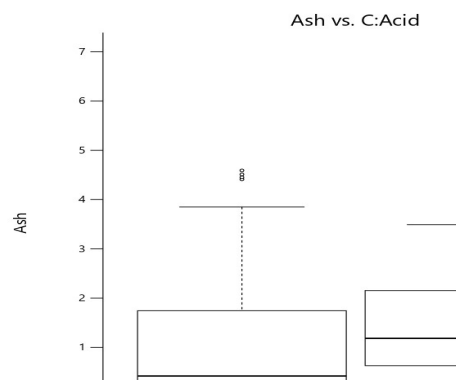
شد. هدف بررسی تأثیر نوع اسید، دما، زمان و غلظت بر میزان خاکستر باقی‌مانده و بازده فرآیند است. جهت معرفی این متغیرها به نرم افزار، سطوح مختلف متغیرها به صورت کدگذاری شده به نرم افزار تعریف شدند.



شکل ۶ - میزان اثرگذاری اسید HCl و H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> تحت تاثیر متغیرهای

افزایش مقدار خاکستر داشت و نشان داد که غلظت زیاد اسید می‌تواند موجب کاهش خلوص و حل شدن بخش‌هایی از الیاف سلولز شود. در مقابل، زمان مرحله اول (B) و زمان مرحله دوم (E) تأثیر ملایم‌تری بر پاسخها داشتند و تغییرات آنها منجر به تغییرات محدود در خاکستر و بازده شد. به‌طور کلی، نتایج نشان می‌دهد که کنترل دقیق دما و غلظت اسید در فرآیند تیمار سلولز برای بهینه‌سازی خواص نهایی ضروری است.

بر اساس نمودار شکل ۶ از طراحی آزمایش، میزان تأثیرگذاری متغیرهای مختلف بر مقدار خاکستر و بازده سلولز مورد ارزیابی قرار گرفت. دما (A) بیشترین میزان تأثیر را بر هر دو پاسخ نشان داد، به‌گونه‌ای که تغییرات آن باعث نوسان قابل توجه در مقدار خاکستر و بازده شد. افزایش دما در برخی بازه‌ها موجب کاهش ناخالصی‌ها و در برخی دیگر باعث تخریب ساختار سلولز گردید. درصد غلظت اسید (D) نیز تأثیر نسبتاً بالایی بر کاهش بازده و



شکل ۷ - نمودار مقایسه‌ای، مقدار خاکستر (Ash) برای دو نوع اسید HCl و H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

فرآیند تیمار اسیدی الیاف سلولزی، از طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ با استفاده از نرم افزار Design-Expert استفاده شد. پس از اجرای آزمایش‌ها و جمع‌آوری داده‌ها، یک مدل ریاضی غیرخطی برازش داده شد که متغیر پاسخ A را به صورت تابعی از دمای تیمار با آب ( $\theta_w$ )، زمان تیمار با آب (Tw)، غلظت اسید (C) و زمان تیمار اسیدی (TA) پیش‌بینی می‌کند. این مدل که ساختار معکوس و توانی دارد، بیانگر پیچیدگی روابط بین متغیرهای فرآیند و پاسخ نهایی است. ضرایب موجود در معادله از طریق آنالیز رگرسیون غیرخطی بر پایه داده‌های تجربی به دست آمده‌اند و می‌توان از آن برای بهینه‌سازی شرایط عملیاتی استفاده کرد.

با توجه به شکل ۷ اسید HCl به‌طور کلی مقدار خاکستر کمتری نسبت به  $H_2SO_4$  بر جای گذاشته است. داده‌ها برای  $H_2SO_4$  دارای پراکندگی بیشتری هستند، که ممکن است نشان‌دهنده حساسیت بیشتر این اسید به پارامترهای دیگر (مثل دما و زمان) باشد. با افزایش غلظت اسید مثل HCl یا  $H_2SO_4$ ، توانایی آن برای تبادل یون و حل کردن ناخالصی‌های معدنی مانند فلزات سنگین (Fe, Al, Ca, Mg, K, Na) و نمک‌ها افزایش می‌یابد. از طرفی ممکنه هیدرولیز ساختار سلولز اتفاق بیفتد در غلظت پایین اسید فقط سطح را تمیز می‌کند و تأثیر کمی ممکنه بر ساختار اصلی دارد. در غلظت متوسط تا بالا پیوندهای 1,4- $\beta$  گلیکوزیدی در ساختار سلولز ممکن است شکسته شوند و این موجب کاهش وزن مولکولی و درجه پلیمریزاسیون می‌شود. در غلظت بسیار بالا یا زمان طولانی، ممکن است ساختار کریستالی سلولز آسیب ببیند که روی ویژگی‌های مکانیکی و حرارتی آن تأثیر منفی دارد. غلظت بهینه اسید باید طوری انتخاب شود که ناخالصی‌ها و فلزات حذف شوند، بدون آنکه ساختار سلولز آسیب ببیند. غلظت‌های ۲ تا ۵ درصدی HCl یا  $H_2SO_4$  برای اسیدشویی بهترین هستند. با توجه به داده‌های آماری از نرم افزار نمونه بهینه انتخاب شده کاملاً تطبیق دارد.

با توجه به رابطه ۲ و ۳ برای تحلیل و پیش‌بینی رفتار

$$A = \frac{1}{(0.069148 + 0.00067\theta_w + 0.000213T_w + 0.000549C - 0.000021T_A)^{1.447}} \quad \text{رابطه ۲: ASH}$$

رابطه ۲: ASH

A

$$= \frac{1}{(0.073020 - 0.00157\theta_w - 0.000264T_w + 0.023480C + 0.005763T_A + 0.000022\theta_w T_w + 0.000523\theta_w C - 0.000043\theta_w T_A + 0.001044T_w C - 0.00050T_w T_A - 0.000482C T_A)^{1.447}}$$

حذف ناکامل ناخالصی‌ها وجود دارد. در زمان‌های خیلی طولانی، کاهش نمونه‌ها ممکن است ناشی از تخریب ساختار سلولزی یا افت بازده باشد. یا حتی ممکن است برخی عناصر به سطح بیایند و در شست‌وشو مجدد وارد محیط شوند و یا ایجاد محصولات جانبی ناخواسته شود. در زمان کوتاه اسید فرصت کافی برای نفوذ در بافت سلولز ندارد و تنها سطحی‌ترین ناخالصی‌ها حذف می‌شوند.

## نتیجه گیری

نتایج نشان داد که هر پنج عامل، به‌ویژه غلظت اسید و نوع آن، اثر معنی‌داری بر هر دو پاسخ Ash و Eff دارند. استفاده از اسید HCl در غلظت‌های متوسط تا بالا و زمان کافی، موجب کاهش قابل توجه خاکستر نهایی شد. در زمان‌های کوتاه‌تر، فرآیند اسیدشویی ممکن است نتایج سریع‌تری ارائه دهد ولی احتمال ناقص بودن واکنش یا

- X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, 29(10), 786–794.
- [7] Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361–377.
- [8] Rao, J., Singh, S., Ramulu, P. J., Santos, T. F., Santos, C. M., MR, S., ... & Siengchin, S. (2024). Effect of chemical treatment on physio-mechanical properties of lignocellulose natural fiber extracted from the bark of careya arborea tree. *Heliyon*, 10(5).
- [9] Nelson, M. L., & O'Connor, R. T. (1964). Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II. *Journal of Applied Polymer Science*, 8(3), 1325–1341.
- [10] Tarchoun, A. F., Belgacem, M. N., & Boufi, S. (2019). Ecofriendly isolation and characterization of microcrystalline cellulose from giant reed using various acidic media. *Cellulose*, 26, 7635–7651.
- [11] Apaydin Varol, E., & Mutlu, Ü. (2023). TGA-FTIR analysis of biomass samples based on the thermal decomposition behavior of hemicellulose, cellulose, and lignin. *Energies*, 16(9), 3674.
- [12] Friebel, C., Klemm, D., Schmauder, H. P., & Hornung, U. (2019). Effects of caustic extraction on properties of viscose grade dissolving pulp. *Processes*, 7(3), 122.
- [13] Trache, D., Hussin, M. H., Haafiz, M. K. M., & Thakur, V. K. (2014). Physico-chemical properties and thermal stability of microcrystalline cellulose isolated from Alfa fibres. *Carbohydrate Polymers*, 104, 223–230.
- [14] Strunk, P. (2012). Characterization of cellulose pulps and the influence of their properties on the process and production of viscose and cellulose ethers (Doctoral dissertation). Mid Sweden University.
- [15] Mayr, M., Hirn, U., & Bauer, W. (2017). A novel approach to determining the contribution of the fiber and fines fraction to the water retention value (WRV) of chemical and mechanical pulps. *Cellulose*, 24, 3029–3036.

بازه‌ی زمانی ۳۰ به نظر می‌رسد زمان بهینه‌ای برای توازن بین حذف مؤثر ناخالصی‌ها و حفظ کیفیت سلولزی باشد ساختار سلولزی هنوز حفظ شده اما ناخالصی‌ها، به‌ویژه یون‌هایی مثل  $Ca^{2+}$ ،  $Mg^{2+}$ ،  $Fe^{3+}$ ،  $K^+$  و  $Na^+$ ، به‌خوبی از ماتریس حذف شده‌اند. با توجه به اینکه نمونه حاوی مقدار بالایی از کلسیم (Ca) و منیزیم (Mg) است، استفاده از اسیدهایی مانند HCl به‌راحتی باعث تشکیل کلریدهای محلول مثل  $CaCl_2$  و  $MgCl_2$  می‌شود، که به راحتی شسته می‌شوند. این می‌تواند توضیح دهد که چرا HCl در کاهش مقدار خاکستر بهتر عمل کرده است. در مقابل، اسید سولفوریک ( $H_2SO_4$ ) با کاتیون‌هایی مثل  $Ca^{2+}$  و  $Ba^{2+}$  ترکیب می‌شود و سولفات‌های نامحلولی مانند  $CaSO_4$  تشکیل می‌دهد که در فرآیند شست‌وشو به‌راحتی حذف نمی‌شوند و در نتیجه به عنوان خاکستر باقی می‌مانند.

## منابع

- [1] Liu, Y., Liu, H., & Shen, Z. (2021). Nanocellulose based filtration membrane in industrial wastewater treatment: A review. *Materials*, 14(18), 5398.
- [2] Islam, M. D., Ramaswamy, S., Haque, N., & Gani, K. M. (2023). Cellulose acetate-based membrane for wastewater treatment—A state-of-the-art review. *Materials Advances*, 4(18), 4054–4102.
- [3] Abdelhamid, H. N., & Mathew, A. P. (2021). Cellulose-based materials for water remediation: Adsorption, catalysis, and antifouling. *Frontiers in Chemical Engineering*, 3, 790314.
- [4] Samrot, A. V., Sahithya, C. S., Dhakshayani, D., Raji, P., & Rani, M. S. (2022). Waste-derived cellulosic fibers and their applications. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2022(1), 7314694.
- [5] Mohamed, S. H., Sultan, M. T. H., Safri, S. N. A., & Khalid, Y. A. (2021). Recycling waste cotton cloths for the isolation of cellulose nanocrystals: A sustainable approach. *Polymers*, 13(4), 626.
- [6] Segal, L., Creely, J. J., Martin, A. E. Jr., & Conrad, C. M. (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the