

## Evaluation of nano-sized fraction index as a benchmark parameter for cellulose nanofiber production

Seyyed Faegheh Mousavi<sup>1</sup>, Amir Khosravani<sup>2\*</sup>, Pezhman Rezayati Charani<sup>3</sup>

1- Ph.D., Wood and Paper Science and Technology Department, Natural Resources Faculty, Tarbiat Modares University, Noor, Mazandaran, Iran

2- Corresponding Author, Associate Professor, Wood and Paper Science and Technology Department, Natural Resources Faculty, Tarbiat Modares University, Noor, Mazandaran, Iran. email:

[khosravani@modares.ac.ir](mailto:khosravani@modares.ac.ir)

3- Associate Professor, Department of Forestry and Cellulose Industry, Faculty of Natural Resources, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Iran

Received: August 2025

Accepted: November 2025

### Abstract

**Problem definition and objectives:** To produce cellulose nanofibers, a wide variety of chemical and enzymatic pretreatments have been applied to various raw materials through numerous mechanical fibrillation methods. This has led to the development of a broad spectrum of cellulose and lignocellulose nanofibers with diverse functional properties. Consequently, over the past decade, numerous methods have been developed to characterize and provide criteria for the quantitative assessment of various types of cellulose nanofibers, which are referred to as benchmarking parameters. Accordingly, in this study, by producing several cellulose nanofiber samples from a specific raw material and by examining the nano-sized fraction index and comparing it with the results of electron microscope images and the tensile strength of the produced film, some advantages and weaknesses of the nano-sized fraction index in nanofiber benchmarking were investigated. Therefore, the main goal of this paper was to study some positive and negative points of nano-sized fraction index for benchmarking of cellulose nanofibrils and the efficiency range of this index compared to common evaluation methods such as film tensile strength, and morphological studies by electron microscope images.

**Methodology:** To produce pulp and prepare it for cellulose nanofiber production, kraft pulp obtained from poplar wood chips was produced using 14% alkalinity, liquor/wood ratio of 6:1, temperature: 170°C, sulfidity: 25%, and a cooking time: 120 minutes. After washing the resulted brown pulp, to delignify and remove residual lignin, treatment with sodium hypochlorite and alkaline extraction using sodium hydroxide was employed. The pulp consistency was 10%, bleaching time was 45 minutes, and the pH during bleaching was maintained within the range of 9 to 10. Additionally, alkaline extraction was performed using 2% sodium hydroxide, and the pH at this stage was kept within the range of 10 to 11. The production process of nanofibrillated lignocellulose was carried out using an ultra-fine grinder at two various fibrillation intensities: high fibrillation intensity (HC-CNF) and low fibrillation intensity (LC-CNF). The chemical composition of the pulp, X-ray diffraction, and transmission electron microscope images were evaluated. The nano-sized fraction index, used for comparing nanofibrillation quality, was

evaluated by centrifuging a dilute nanofiber suspension (0.02% w/w) at 3500 rpm for 15 minutes. Cellulose nanofiber films with a grammage of 30 g/m<sup>2</sup> were prepared by the vacuum filtration method, and their tensile strength was evaluated.

**Results:** The chemical composition of the used fibers was 98.2% holocellulose with an average degree of polymerization of 637. The average diameter of HC-CNF was 18.9 nm with a distribution of 5.0-47.2 nm, a crystallinity index of 73.79%, a nano-material percentage index of 26.71%, and a tensile strength of 110 MPa, indicating better fibrillation, lower crystallinity, higher tensile strength, and a higher nano-sized fraction index. However, for LC-CNF, the average diameter was 20.4 nm with a dispersion of 5.2-75 nm, a crystallinity index of 73.79%, a nano-sized fraction index of 18.54%, and a tensile strength of 106 MPa.

**Conclusion:** Considering the fact that the evaluation and benchmarking of produced nanofibers are necessary for comparing and converting qualitative results into reliable numerical indices, commonly, morphological evaluation indices of produced nanofibers and the tensile strength of films fabricated from nanofiber are suggested. However, evaluation through electron microscope images is very time-consuming and costly. Furthermore, by this type of evaluation, an extremely small portion of the total volume of produced nanofibers is examined, making its generalization to the entire produced nanofiber batch not entirely accurate. Also, the results of this evaluation depend on the operator and the researcher. On the other hand, examining the strengths of nanofiber films, in addition to being very time-consuming, involves multiple errors in film production and measurement methods. However, in a specific nanofiber production process, the nano-sized fraction index demonstrated greater numerical differentiation capability, and significantly lower cost and time compared to other characterization methods investigated in this study. An increase in the number of passes through the ultra-fine grinder resulted in an 8% difference in average diameter and a 4% difference in tensile strength. Nevertheless, this parameter led to an increase of over 44% in the nano-sized fraction index, indicating superior differentiation capability for this particular index.

**Keywords:** Benchmarking, nano-sized fraction index, cellulose nanofiber, nanofibril

## ارزیابی شاخص نانوماده به عنوان پارامتر عیارسنجی در تولید نانوالیاف سلولزی

سیده فائقه موسوی<sup>۱</sup>، امیر خسروانی<sup>۲\*</sup>، پژمان رضایتی چرانی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران، ایران  
 ۲- نویسنده مسئول، دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران، ایران. رایانامه: [khosravani@modares.ac.ir](mailto:khosravani@modares.ac.ir)  
 ۳- دانشیار گروه جنگلداری و صنایع سلولزی، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء بهبهان، ایران

تاریخ پذیرش: آبان ۱۴۰۴

تاریخ دریافت: شهریور ۱۴۰۴

### چکیده

**بیان مساله و اهداف:** برای تولید نانوالیاف سلولزی، تنوع بسیار زیادی از پیش تیمارهای شیمیایی، آنزیمی روی مواد اولیه مختلف و از طریق روش‌های متعدد فیبریلایسیون مکانیکی مورد تحقیق و استفاده قرار گرفته است که باعث عرضه طیف وسیعی از نانوالیاف سلولزی و لیگنوسلولزی با ویژگی‌های کاربردی گوناگون شده است. به همین دلیل در طول دهه گذشته، روش‌های زیادی برای توصیف و ارائه معیارهایی برای سنجش کمی انواع نانوالیاف سلولزی توسعه یافته و از آن‌ها به عنوان پارامترهای عیارسنجی نام برده شده است. بر همین اساس، در این پژوهش، با تولید چند نمونه نانوالیاف سلولزی از یک ماده اولیه مشخص و از طریق بررسی شاخص درصد نانوماده و مقایسه آن با نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی و مقاومت کششی فیلم تولیدی، برخی نقاط ضعف و قوت شاخص درصد نانوماده در عیارسنجی نانوالیاف مورد بررسی و تحقیق قرار گرفت. بنابراین هدف اصلی این مقاله، مطالعه برخی نقاط ضعف و قوت پارامتر شاخص نانوماده برای عیار سنجی نانوالیاف سلولزی و محدوده کارایی این شاخص در مقایسه با روش‌های متداول ارزیابی مانند مقاومت به کشش فیلم و بررسی نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی بوده است.

**مواد و روش‌ها:** با هدف تولید خمیر کاغذ و آماده‌سازی الیاف برای تهیه نانوالیاف سلولزی، خمیر کاغذ کرافت حاصل از خرده چوب صنوبر با استفاده از قلیائیت ۱۴ درصد، نسبت مایع پخت به وزن خشک خرده چوب ۶ به ۱، دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد، سولفیدیت ۲۵ درصد و در زمان ۱۲۰ دقیقه تهیه شد. پس از شستشوی خمیر کاغذ قهوه‌ای حاصله، با هدف لیگنین زدایی و حذف لیگنین باقیمانده، از مرحله تیمار با هیپوکلریت سدیم و استخراج قلیایی با استفاده از هیدروکسید سدیم استفاده گردید. درصد خشکی خمیر کاغذ ۱۰ درصد و زمان رنگبری ۴۵ دقیقه و pH در حین رنگ‌بری در محدوده ۹ تا ۱۰ تنظیم گردید. همچنین استخراج قلیایی، با استفاده از هیدروکسید سدیم با غلظت ۲ درصد انجام و pH در این مرحله در محدوده ۱۰ تا ۱۱ حفظ شد. فرآیند تولید لیگنوسلولز نانوفیبریله با استفاده از دستگاه سوپر آسیاب دیسکی با دو شدت فیبریلایسیون زیاد (HC-CNF) و شدت فیبریلایسیون کم (LC-CNF) انجام شد. ترکیب شیمیایی خمیر کاغذ مورد استفاده، پراش پرتو ایکس و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری ارزیابی شدند. با استفاده از سانتیفریوژ سوسپانسیون رقیق نانوالیاف (۰/۰۲ درصد وزنی) در ۳۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه، شاخص درصد نانوماده برای مقایسه کیفیت نانوفیبریلایسیون ارزیابی شد. فیلم نانوالیاف سلولزی با گراماژ ۳۰ گرم بر مترمربع با روش فیلتراسیون خلأ تهیه و مقاومت کششی آن ارزیابی شد.

**نتایج:** ترکیب شیمیایی الیاف مورد استفاده شامل ۹۸/۲ درصد هولو سلولز با میانگین درجه بسپارش ۶۳۷ بوده است. میانگین قطری HC-CNF، ۱۸/۹ نانومتر و پراکنش ۴۷/۲-۵/۰ نانومتر، شاخص بلورینگی ۷۳/۷۰ درصد و شاخص درصد نانوماده ۲۶/۷۱ و مقاومت به کشش ۱۱۰ مگاپاسکال بوده است که نشان‌دهنده فیبریلایسیون بهتر، درجه بلورینگی کمتر، مقاومت به کشش بیشتر و شاخص درصد نانوماده بیشتر بوده است. اما در خصوص LC-CNF، میانگین قطری، ۲۰/۴ نانومتر و پراکنش ۷۵-۵/۲ نانومتر و شاخص بلورینگی ۷۳/۷۹، شاخص درصد نانوماده ۱۸/۵۴ و مقاومت به کشش ۱۰۶ مگاپاسکال بدست آمده است.

**نتیجه گیری:** با توجه به این موضوع که ارزیابی نانوالیاف تولیدی و عیارسنجی برای مقایسه و تبدیل نتایج کیفی به شاخص‌های عددی قابل اتکا، لازم و ضروری است، بطور معمول، شاخص‌های حاصل از ارزیابی مورفولوژی نانوالیاف تولیدی و مقاومت به کشش فیلم حاصل از نانوالیاف پیشنهاد می‌شوند. اما ارزیابی از طریق تصاویر میکروسکوپ الکترونی، بسیار وقت‌گیر و پرهزینه است. بعلاوه، در این ارزیابی، بخش فوق‌العاده کوچکی از حجم نانوالیاف تولیدی، بررسی می‌شود که تعمیم آن به کل نانوالیاف تولیدی چندان صحیح نیست. همچنین، نتایج این ارزیابی وابسته به اپراتور دستگاه و آزمونگر است. از سوی دیگر، بررسی مقاومت‌های فیلم حاصل از نانوالیاف نیز علاوه بر صرف وقت بسیار، خطاهای متعدد در نحوه تولید فیلم و اندازه‌گیری را به همراه دارد. اما در یک فرآیند مشخص در تولید نانوالیاف، شاخص نانوماده، در مقایسه با سایر روش‌های عیارسنجی بررسی شده در این تحقیق، قابلیت تمایز عددی بیشتر، هزینه و زمان بسیار کمتری ارائه نمود. افزایش تعداد دفعات عبور از دستگاه در میانگین قطری با ۸٪ اختلاف و در مقاومت به کشش با ۴٪ اختلاف نمایش داده شد. اما این پارامتر در شاخص نانوماده باعث ایجاد بیش از ۴۴٪ افزایش شد که قابلیت تمایز بیشتر در خصوص این شاخص را مشخص کرد.

### واژه های کلیدی: عیارسنجی، شاخص نانوماده، نانوالیاف سلولزی، نانوفیبریل

#### مقدمه

در چند دهه اخیر تحقیق و پژوهش گسترده‌ای در زمینه تولید، ویژگی‌ها و کاربردهای انواع نانوالیاف سلولزی و لیگنوسلولزی انجام شده است [۴-۱]. نانوالیاف لیگنوسلولزی را می‌توان مواد لیگنوسلولزی متشکل از فیبریل‌ها و یا مجموعه‌ای از آنها با حداقل یک بعد خارجی در مقیاس نانو، یعنی بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر دانست. این نوع الیاف، مزایای تجدید پذیری، زیست تخریب پذیری و غیر سمی بودن سلولز را در کنار ویژگی‌های سطح ویژه زیاد، مقدار زیاد گروه‌های هیدروکسیل و ضریب ظاهری قابل توجه که حاصل نانوابعاد بودن آنها است قرار داده و در قالب یک شکل ویژه از یک ماده منحصر بفرد ارائه می‌نمایند [۵].

در این زمینه، تولید نانوالیاف سلولزی برای کاربردها و راهکارهای مختلف گسترش زیادی یافته و با افزایش تصاعدی تعداد اختراعات و مقالات در این زمینه همراه شده، لذا تنوع مواد اولیه و روش‌های تولید این نوع نانوالیاف از طریق فیبریل‌اسیون مکانیکی و روش‌های پیش تیمار منجر به تنوع در محصول تولیدی و ویژگی‌های آنها شده است [۶]. به همین دلیل در طول دهه گذشته، روش‌های زیادی برای توصیف و ارائه معیارهایی برای سنجش کیفی انواع نانوالیاف سلولزی توسعه یافته و از آن

به عنوان روش‌های عیارسنجی<sup>۱</sup> نام برده شده است [۶-۸]. این موضوع که سوسپانسیون نانوالیاف سلولزی تا چه حد نانوفیبریل شده و فیبریل‌اسیون تا چه حد پیشرفت کرده است، نیاز به معیارهایی برای سنجش (عیارسنجی) دارد. به طور کلی، روش‌های ارزیابی کیفی نانوالیاف به شدت به فرآیند تولید (مکانیکی، شیمیایی یا بیولوژیکی)، منبع لیگنوسلولزی (چوب، خمیر کاغذ، کاغذ بازیافتی، بامبو، ضایعات کشاورزی، پنبه یا سایر منابع زیست توده) و کاربرد نهایی آنها بستگی دارد. روش‌های زیادی برای تعیین مشخصات و ارزیابی (عیارسنجی) وجود دارد و لذا در پژوهش‌ها دستورالعمل‌های متعددی برای عیارسنجی بر اساس تعیین مشخصات دقیق ابعاد و مورفولوژی (طول، قطر و نسبت ابعاد)، بار سطحی، شیمی سطح، کریستالیت، خواص مکانیکی، خواص رئولوژیکی و پارامترهای دیگر برای نانوالیاف ارائه کرده‌اند [۹، ۸، ۲].

روش‌های ارزیابی مستقیم نانوالیاف سلولزی در حال حاضر بطور عمده بر اساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی (برای ارزیابی مورفولوژی آن) می‌باشد. در حالی که بررسی‌های میکروسکوپی زمان بر است و تنها ارزیابی از مناطق بسیار کوچک از کل نمونه‌های بسیار بزرگ را نشان می‌دهد و بنابراین نمی‌تواند نمایان کننده شرایط عمده سوسپانسیون نانوالیاف تولیدی باشد. از سوی دیگر،

<sup>۱</sup> Benchmarking

مهم در بررسی کیفیت نانوالیاف مطرح نموده و با الگوریتم‌ها و روش‌های مدل‌سازی به الگویابی آنها در فرآیند تولید نانوالیاف پرداختند. Lizumi و همکاران (۲۰۲۵)، ابعاد نانوماده ارزیابی شده از طریق این شاخص را با سایر روش‌های پیچیده‌تر و پرهزینه‌تر مورد مطالعه قرار دادند.

بنابراین، با توجه به اهمیت و ضرورت وجود شناخت کافی از ویژگی‌های نانوالیاف در فرآیند تولید لازم است موضوع عیارسنجی کیفی آن مورد دقت و تحقیق قرار گیرد. در نتیجه لازم خواهد بود در خصوص امکان ارزیابی کیفی نانوالیاف تولیدی از طریق شاخص‌های راحت، در دسترس و ارزان نظیر شاخص نانوماده بررسی انجام گردد تا نقاط ضعف و قوت آن در مقایسه با سایر روش‌ها و شاخص‌های متداول بررسی شود و محدودیت‌های هر شاخص و ابهامات آن مطالعه گردد. بر همین اساس، در این تحقیق، چند نمونه نانوالیاف سلولزی تولید شد و با بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی، مقاومت کششی فیلم تولیدی و شاخص درصد نانوماده، برخی نقاط ضعف و قوت این پارامتر در عیارسنجی نانوالیاف مورد بررسی و تحقیق قرار گرفت. نتایج این تحقیق می‌تواند به ایجاد شناخت بهتر در خصوص شاخص‌های ارزیابی کیفی و عیارسنجی نانوالیاف سلولزی کمک نماید.

## مواد و روش‌ها

### تولید خمیر کاغذ و آماده سازی الیاف

به عنوان ماده خام لیگنوسلولزی چپیس چوب صنوبر پوست‌کنی شده از کارخانه چوب و کاغذ مازندران تهیه شد. با هدف جداسازی الیاف و آماده‌سازی آن برای تولید نانوالیاف سلولزی، خمیر کاغذ شیمیایی، با استفاده از فرآیند کرافت با قلیائیت ۱۴ درصد هیدروکسید سدیم (نسبت به وزن خشک الیاف)، نسبت مایع پخت به وزن خشک خرده چوب ۶ به ۱، دمای  $170^{\circ}\text{C}$ ، سولفیدیت ۲۵ درصد و در زمان ۱۲۰ دقیقه تهیه شد. پس از فرآیند پخت، خمیر کاغذ روی غربال با مش ۲۰۰ تخلیه و با آب مقطر تا دستیابی به اسیدیت ۷ شسته شد.

پس از تهیه خمیر کاغذ، با هدف حذف لیگنین و تهیه الیاف رنگبری شده، از فرآیند رنگ‌بری چند مرحله‌ای استفاده شد. فرآیند حذف لیگنین

برخی روش‌های اندازه‌گیری ابعاد برای ماده لیگنوسلولزی فیبریل شده خوب عمل نکرده و داده‌های مناسبی ارائه نمی‌دهند. به طور مثال، روش‌های مناسب برای اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات کروی، مانند روش‌های مبتنی بر پراکندگی نور (DLS)، عموماً برای سلولزهای فیبریل شده مناسب نیستند، از سوی دیگر همانطور که بیان شد، روش‌های مناسب‌تری که با استفاده از میکروسکوپ‌های الکترونی هستند نیز فقط قابلیت ارزیابی بخش‌های انتخاب شده و کوچکی از ماده را دارند [۷].

اما، یکی از شاخص‌های مهم در تعیین میزان فیبریلاسیون که برای ارزیابی انواع سلولزنانوفیبریل (نانوالیاف سلولزی)، مورد توجه قرار می‌گیرد، شاخص نانوماده<sup>۲</sup> یا شاخص بازده نانوفیبریلاسیون<sup>۳</sup> است. زیرا اندازه بخشی از مواد در سلولز فیبریل شده ممکن است خارج از مقیاس نانو باشد. در حالی که با تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی و تمرکز بر یک ناحیه بسیار کوچک، این ناهمگونی ابعاد بخوبی ارزیابی نمی‌گردد. بر همین اساس، یک ویژگی مهم برای یک ماده با تفاوت اندازه بسیار مانند آنچه در فرآیند تولید نانوالیاف سلولزی رخ می‌دهد، جداسازی اجزاء کوچکتر (نانوفیبریل شده) از اجزاء درشت‌تر (دارای ابعاد میکرو و ماکرو) و تعیین درصد اجزاء نانوباعاد آن می‌تواند باشد [۱۳-۱۰، ۱].

در همین زمینه، Naderi و همکاران (۲۰۱۵)، از روش گرانشی (سانتریفیوژ) برای جداسازی اجزای درشت در سوسپانسیون رقیق نانو الیاف سلولزی استفاده کردند و مقدار ماده جامد در مایع رویی بعد از فرآیند سانتریفیوژ را به عنوان شاخص و معیار ارزیابی کیفیت فرآیند نانوالیاف سلولزی تولیدی معرفی کردند. از این شاخص به عنوان بازده فیبریلاسیون نام برده‌اند و آن را به عنوان پارامتری برای بررسی کیفیت فرآیند تولید نانوالیاف و عوامل موثر مورد استفاده قرار داده‌اند [۱۱، ۱۴، ۱۵]. Sanchez-Salvador و همکاران (۲۰۲۲) از این شاخص برای ارزیابی و مقایسه کیفیت نانوالیاف حاصل از تیمار الیاف سوزنی برگ و پهن برگ در اثر تیمار شیمیایی و آنزیمی استفاده نمودند. Signori-Iamin و همکاران (۲۰۲۲) شاخص نانوماده و ضریب ظاهری نانوالیاف را به عنوان دو شاخص

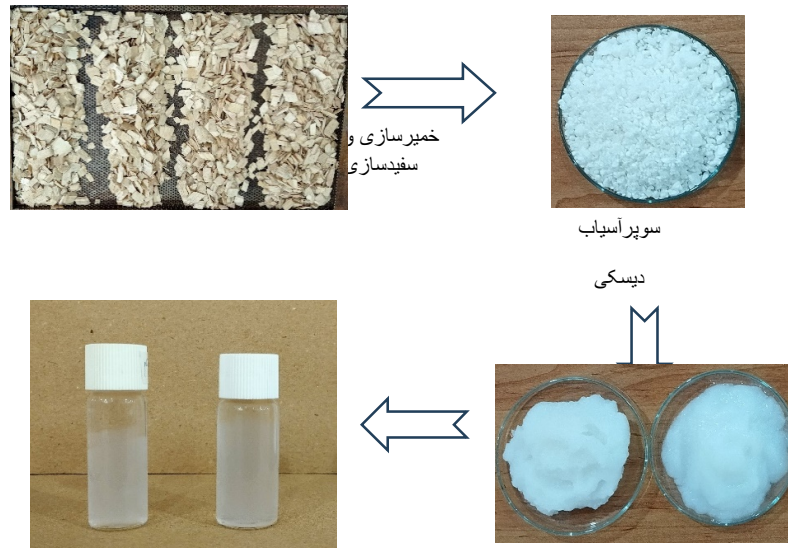
<sup>2</sup> Nano-sized fraction index

<sup>3</sup> Nano-fibrillation yield

### تهیه نانوالیاف

پس از تولید خمیر کاغذ، فرآیند رنگبری و آماده سازی ماده اولیه، فرآیند تولید سلولز نانوفیبریله با استفاده از دستگاه سوپر آسیاب دیسکی (MKCA6-2; Masuko Co.)، ساخت کشور ژاپن، با سرعت ۱۸۰۰ دور در دقیقه با عبور دادن سوسپانسیون رقیق حاوی یک درصد الیاف (در شرکت نانونوین پلیمر) انجام شد. پس از تولید، نانوالیاف لیگنوسلولزی تهیه شده در دمای ۴ درجه سانتی گراد در یخچال نگهداری شد. با توجه به تعداد دفعات عبور سوسپانسیون از دستگاه (۴ و ۸ مرحله) در فرآیند تولید، نانوالیاف سلولزی (CNF) با تعداد عبور بیشتر HC-CNF و تعداد عبور کمتر LC-CNF نامگذاری شدند.

باقیمانده شامل تیمار با هیپوکلریت سدیم (NaClO) و استخراج قلیایی با استفاده از هیدروکسید سدیم (NaOH) بوده است. غلظت خمیر در تمامی مراحل ۱۰ درصد (بر اساس وزن خشک) اعمال شد و زمان رنگبری ۴۵ دقیقه تنظیم گردید. مقدار مصرف هیپوکلریت سدیم در مراحل رنگبری به ترتیب ۳، ۵ و ۱۰ درصد (بر اساس وزن خشک الیاف) تنظیم شد و pH در حین رنگبری در محدوده ۹ تا ۱۰ تنظیم گردید. همچنین استخراج قلیایی، با استفاده از هیدروکسید سدیم با غلظت ۲ درصد (بر اساس وزن خشک الیاف) انجام شد و pH در این مرحله در محدوده ۱۰ تا ۱۱ حفظ شد.



شکل ۱- طرحواره فرآیند تولید نانوالیاف سلولزی

حداقل سه بار تکرار شدند تا از دقت و صحت نتایج اطمینان حاصل شود.

### میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

میکروگراف الکترونی عبوری (TEM) با استفاده از دستگاه ZEISS LEO 906 در ۱۰۰ کیلوولت گرفته شد. به این ترتیب، یک قطره از نمونه نانومواد رقیق شده روی شبکه مسی با پوشش کربنی فرموار، مش ۳۰۰ قرار داده

### ارزیابی ترکیبات شیمیایی

برای بررسی ترکیب شیمیایی نمونه ها، مقدار لیگنین نامحلول و محلول در اسید به ترتیب بر اساس TAPPI 222 om-98 و TAPPI UM-250 (TAPPI 1985b) ارزیابی شد. مقدار خاکستر بر اساس TAPPI 204 om-88 ارزیابی شد. همچنین، درجه بسپارش (DP) سلولز بر اساس روش شرح داده شده در TAPPI 230 om-04 با استفاده از کوپری اتیلن دی آمین (CED) برای انحلال مواد سلولزی و ویسکومتر کاپیلاری در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت. تمامی این آزمایشها

<sup>4</sup> Transmission electron microscope

درجه بر ثانیه با بهره‌گیری از پرتو  $\text{Cu K}\alpha$  بهره‌گیری شد. همچنین دامنه دو تا بین ۵ تا ۵۰ درجه مورد مطالعه قرار گرفت. برای محاسبه درصد کریستالینته (CI) از فرمول Segal و همکاران (۱۹۵۹) (رابطه ۲) استفاده شد [۱۶]:

$$CI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad (2)$$

که در این رابطه،  $I_{002}$  = بیشترین شدت پراش مربوط صفحه (002) و  $I_{am}$  = شدت در پراش مربوط به منطقه آمورف می‌باشد.

### سنجش ضخامت فیلم نانوالیاف

ضخامت فیلم‌ها با میکرومتر دیجیتالی مدل ID-Mitutoyo F125E ساخت کشور ژاپن اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری‌ها در چهار نقطه از هر نمونه تکرار گردید. سپس میانگین ضخامت محاسبه و در تعیین ویژگی‌های فیلم مورد استفاده قرار گرفت.

### اندازه‌گیری خواص مکانیکی

مقاومت به کشش و مدول الاستیسیته بر اساس استاندارد ASTM D882-02 اندازه‌گیری گردید. بر این اساس، نمونه‌ها در ابعاد ۶ سانتیمتر در ۱ سانتیمتر تهیه و اندازه‌گیری به وسیله دستگاه کشش TEXVOL مدل (TVT-300XP) ساخت کشور سوئد با طول دهانه اولیه ۳ سانتیمتر و سرعت بار گذاری ۱۰ میلی‌متر بر دقیقه با ۶ تکرار انجام شد. همچنین به منظور تحلیل آماری و بررسی معنی‌دار بودن تفاوت میانگین‌ها از آزمون T-test استفاده شد.

### نتایج و بحث

#### ارزیابی خصوصیات و ترکیب شیمیایی

به منظور اطلاع از ترکیب شیمیایی ماده اولیه نمونه نانوالیاف تولیدی، مشخصات و نتایج ارزیابی شیمیایی خمیر کاغذ کرافت رنگبری شده تولیدی در جدول ۱ آورده شده است. همانطور که جدول نشان می‌دهد، برای تولید نانوالیاف، از الیاف کاملاً رنگبری شده (فاقد لیگنین کلاسون) برای هر دو نوع نانوالیاف LC-CNF و HC-CNF استفاده شده است تا تفاوتی به لحاظ ماده اولیه وجود نداشته باشد و صرفاً عامل تعداد دفعات عبور از

شد. پس از جمع‌آوری تصاویر، ابعاد با استفاده از نرم افزار Image J اندازه‌گیری و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

### ارزیابی شاخص نانوماده

ارزیابی شاخص نانوماده، با استفاده از روش سانتیفریوژ به‌منظور تعیین شاخص نانوماده (سهم ماده نانواعاد و کیفیت نانوفیبریلایسیون) در سوسپانسیون انجام شد. بدین منظور، سوسپانسیون‌های نانوالیاف سلولزی تا ۰/۰۲ درصد وزنی رقیق شده و سپس در ۳۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه سانتیفریوژ شد، تا اجزای میکروفیبریل شده و اجزای بزرگتر خارج شوند. غلظت سوسپانسیون، قبل و بعد از سانتیفریوژ اندازه‌گیری شد. در نهایت شاخص نانوماده از طریق رابطه (۱)، با سه تکرار و به منظور تحلیل آماری و بررسی معنی‌دار بودن تفاوت میانگین‌ها از آزمون T-test استفاده شد [۱۱]:

$$NSFI (w/w \%) = \frac{C_{bc}}{C_{ac}} \times 100 \quad (1)$$

که در رابطه فوق،  $C_{bc}$ : غلظت سوسپانسیون قبل از سانتیفریوژ و  $C_{ac}$ : غلظت سوسپانسیون بعد از سانتیفریوژ بوده است.

### تهیه فیلم

فیلم‌ها با گراماژ ۳۰ گرم بر مترمربع با روش فیلتراسیون خلأ از سوسپانسیون CNF تولید شد که طی آن، پس از فیلتراسیون نانوالیاف، نمدهای حاصله بین کاغذهای صافی قرار داده در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸ ساعت در داخل آون خشک شد. فیلم خشک شده سپس به اتاق کلیما انتقال یافت تا برای تعیین ویژگی‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

### ویژگی‌های فیلم

#### طیف سنجی پراش اشعه ایکس (XRD)

با هدف مطالعه ساختار بلورین در فیلم‌های تولید شده، از دستگاه پراش پرتو ایکس Herzog مدل Xpert ساخت کشور آلمان استفاده شد. برای تهیه طیف، از ولتاژ ۴۰ کیلو ولت و جریان ۴۰ میلی‌آمپر، اندازه‌گام ۰/۰۲

<sup>1</sup> Nano-sized fraction index

<sup>2</sup> Nano-sized fraction index

<sup>3</sup> X-ray diffraction

را تشکیل داده است و میانگین درجه بسپارش سلولز ۶۳۷ برآورد شده است که نشان از عملیات رنگبری شدید دارد.

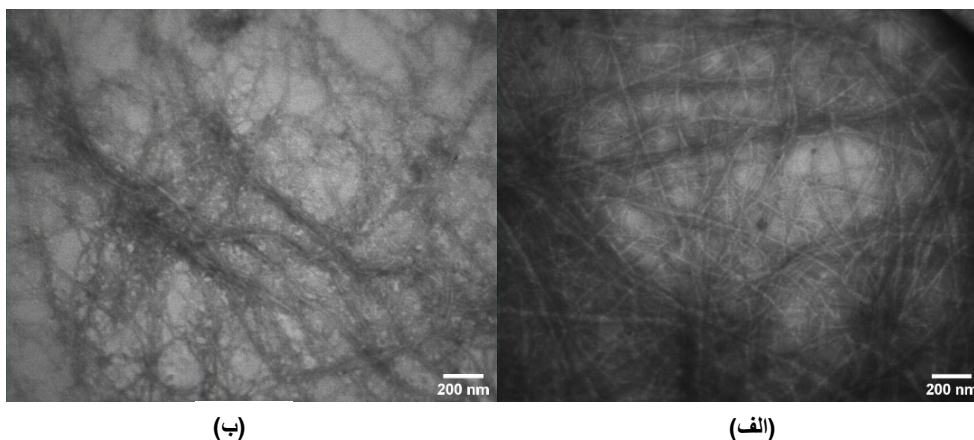
دستگاه سوپر آسیاب دیسکی عامل ایجاد تفاوت باشد. با توجه به عملیات رنگبری سه مرحله‌ای با هدف خروج کامل لیگنین، هولوسلولز (۹۸/۲ درصد) عمده ماده اولیه

جدول ۱- نتایج آنالیز خصوصیات و ترکیب شیمیایی ماده اولیه

درجه بسپارش (DP)	هولوسلولز (%)	لیگنین محلول در اسید (%)	لیگنین کلاسون (%)	مواد استخراجی (%)	خاکستر (%)	نمونه
۶۳۷	۹۸/۲	۰/۳	۰	۰	۱/۵	الیاف کرافت رنگبری شده صنوبر

مشابه از هر نمونه چنانکه در روش کار توضیح داده شد با نرم افزار تحلیل گردید که نتایج بدست آمده میانگین قطری و پراکنش قطر نانو الیاف در جدول ۲ ارائه شده است.

**تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)**  
ریزننگاره‌های حاصل از میکروسکوپ الکترونی عبوری از هر دو نوع نانوالیاف سلولزی تولیدی برای مقایسه در شکل ۲ نمایش داده شده است. این تصاویر و تصاویر



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از سوسپانسیون، الف) LC-CNF، ب) HC-CNF

جدول ۲- نتایج آنالیز قطری نانوالیاف

نمونه	میانگین قطری (nm)	پراکنش قطری (nm)
HC-CNF	۱۸/۹	۵/۴۷-۰/۲
LC-CNF	۲۰/۴	۵/۷۵-۲

الیاف ضخیم‌تر در کنار الیاف نازک‌تر است. در مقابل، نمونه HC-CNF با میانگین قطری ۱۸/۹ نانومتر و دامنه پراکنش باریک‌تر (۵ تا ۴۷ نانومتر) حاکی از اثر افزایش شدت فرآیند مکانیکی بر کاهش قطر متوسط و حذف بخش قابل توجهی از الیاف با قطر زیاد بوده است. این روند نه تنها به تولید ساختاری یکنواخت‌تر و همگن‌تر

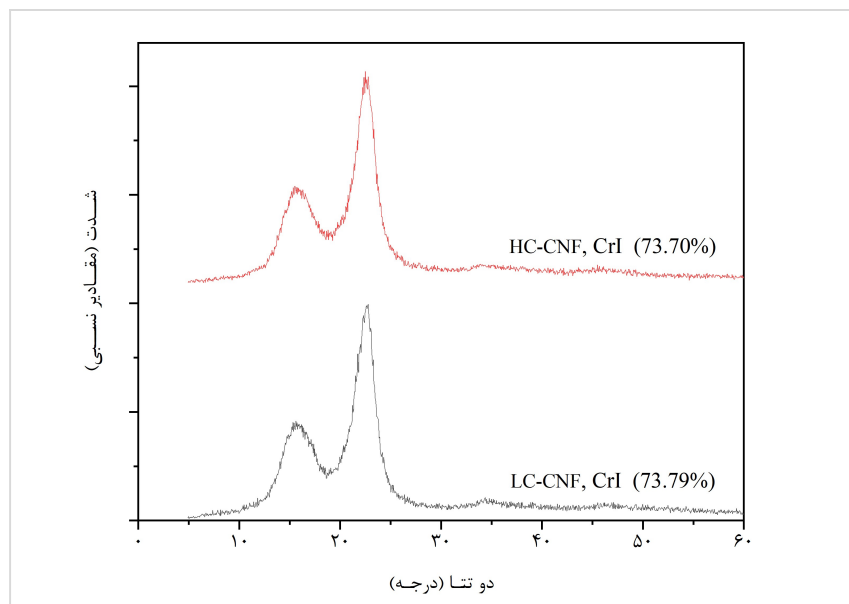
براساس نتایج جدول ۲ مشخص شد که افزایش تعداد عبور الیاف از نانو دستگاه سوپر آسیاب دیسکی باعث ریزتر شدن و یکنواخت‌تر شدن پراکنش قطری نانوالیاف شده است. بر همین اساس، در نمونه LC-CNF میانگین قطر الیاف حدود ۲۰/۴ نانومتر و دامنه پراکنش قطری از ۵ تا ۷۵ نانومتر گسترده بوده که نشان‌دهنده وجود تعدادی از

زیادی را نشان می‌دهند که می‌تواند ناشی از حذف اجزاء آمورف ماده لیگنوسلولزی نظیر لیگنین، همی سلولزها و تا حدودی تخریب بخش آمورف سلولزی در فرآیند خمیرسازی، رنگبری و تولید نانوالیاف باشد [۱۷]. همچنین، به طور کلی، درجه بلورینگی فیلم‌های سلولزی حاصل از نانوالیاف سلولزی با تعداد عبور کم (LC-CNF) و زیاد (HC-CNF) تفاوت چندانی نداشته‌اند. به عبارت دیگر، افزایش دفعات عبور، باعث کاهش ناچیز درجه بلورینگی محاسبه شده فیلم سلولزی حاصل از نانوالیاف تولیدی شده‌است. Liu و همکاران (۲۰۲۲) از باگاس با استفاده از یک پیش تیمار شیمیایی و حذف لیگنین، نانوالیاف تهیه کردند که شاخص بلورینگی در خمیر باگاس سفید شده به ۷۹/۱۷ افزایش یافته بود و پس از تهیه نانوالیاف مقدار آن به ۷۳/۲۹ رسید. در سایر تیمارهای تحقیق مذکور نیز با حذف بیشتر لیگنین و سایر مواد آمورف ماده لیگنوسلولزی، درصد بلورینگی افزایش داشته است [۱۷].

کمک کرده، بلکه انتظار می‌رود در بهبود خواص مکانیکی فیلم‌های حاصل از این نانوالیاف مؤثر باشد، زیرا توزیع یکنواخت‌تر قطر منجر به آرایش متراکم‌تر و برهم‌کنش‌های سطحی قوی‌تر بین الیاف خواهد شد. اما ریزنگاره‌های شکل ۲ و تصاویر مشابه آن تنها نشان‌دهنده بخش بسیار کوچک و انتخاب شده‌ای از کل حجم نانوالیاف سلولزی تولیدی می‌باشند. به علاوه، فرایند تصویربرداری و تهیه میانگین و پراکنش قطری وابستگی قابل توجهی به اپراتور دستگاه و آزمونگر دارد که می‌تواند بر نتایج به دست آمده تاثیرگذاری داشته باشد [۶،۷].

### بررسی نتایج پراش اشعه ایکس (XRD)

شاخص بلورینگی یک پارامتر مهم است که بر عملکرد نانوالیاف سلولزی در کاربردهای مختلف تأثیر می‌گذارد. بر همین اساس، شاخص بلورینگی فیلم سلولزی محاسبه و در شکل ۳ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد بلورینگی فیلم حاصل از هر دو نوع نانوالیاف سلولزی، مقادیر نسبتاً



شکل ۳- نمودار پراش پرتو ایکس از فیلمهای سلولزی HC-CNF و LC-CNF

در نانوالیاف سلولزی با تعداد عبور کم (LC-CNF)، ۱۸/۵۴ و در نانوالیاف سلولزی با تعداد عبور زیاد (HC-CNF)، ۲۶/۷۱ به دست آمد. به عبارت دیگر، افزایش دفعات عبور، باعث ۴۴ درصد افزایش شاخص نانو ماده در نانوالیاف تولیدی شده‌است. نتیجه آزمون آماری T-test نیز معنی‌دار بودن این تفاوت با احتمال خطای ۵٪ را نشان

### شاخص نانوماده

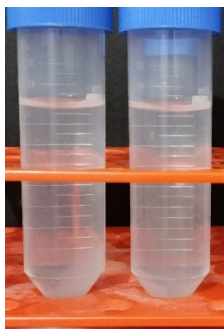
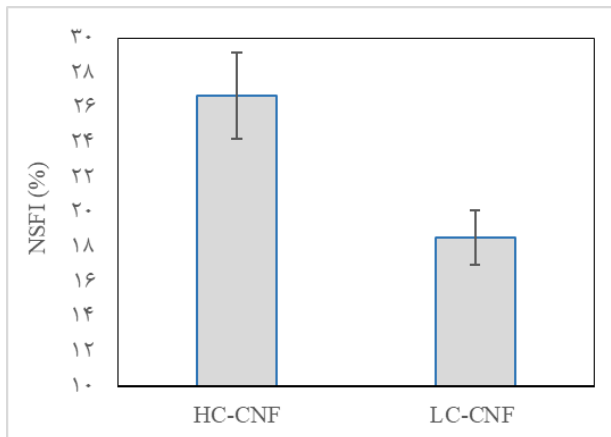
شاخص نانوماده بطور مقایسه‌ای در شکل ۴ نمایش داده شده است. شاخص نانو ماده پارامتری است برای تعیین کیفیت نانو الیاف سلولزی تولید شده که اجزای نانوفیبریلایون شده را از اجزایی که بخوبی نانوفیبریلایون نشدند، متمایز می‌کند [۱۸]. این شاخص

خوبی اثر عملیات مکانیکی (تعداد دفعات بیشتر عبور سوسپانسیون از دستگاه) و پیشرفت فرآیند فیبریلاسیون در تولید نانوالیاف را در این نمودار مشخص نمود.

نکته قابل توجه اینکه باید در نظر داشت، این احتمال نیز در برخی موارد ممکن است وجود داشته باشد که با توجه به پیش تیمار شدید شیمیایی/آنزیمی و یا عملیات شدید مکانیکی، افزایش مشاهده شده در شاخص نانوماده ناشی از هیدرولیز اسیدی زنجیره‌های سلولزی و صدمه دیدن ساختار فیبریل‌ها و یا تخریب مکانیکی نانوفیبریل‌ها (کاهش نسبت طول به قطر نانوفیبریل) باشد. لذا برای کنترل فرآیند نانوفیبریلاسیون در یک خط تولید معین لازم است به صورت کلی محدوده قابل اعتماد برای داده‌های شاخص نانوماده از طریق آزمون پراش اشعه ایکس (درصد بلورینگی) و آزمون مقاومت کششی فیلم حاصل از نانوماده تولیدی کنترل شود، تا مشخص شود در چه محدوده‌ای از متغیرهای تولید، افزایش شاخص نانوماده به معنای فیبریلاسیون بهتر و به عنوان یک شاخص قابل اعتماد برای عیارسنجی نانوماده تولیدی می‌باشد.

داد. Espinosa و همکاران (۲۰۱۹) نانوسلولزهایی با و بدون لیگنین با پیش تیمار مکانیکی از کاه گندم با استفاده از هموزنایزر فشار بالا تولید کردند. درصد شاخص نانو ماده برای نانو سلولز لیگنین دار و بدون لیگنین به ترتیب ۲۷/۰۹ و ۵۵/۶ بدست آمد [۱۹]. همچنین Almeida و همکاران (۲۰۲۴) نیز در بررسی اثر لیگنین بر کارایی پیش تیمار آنزیمی و کاتیونی بر تولید نانو سلولزهای حاوی لیگنین از خمیر کرافت اکالیپتوس، به شاخص نانو ماده یا درجه فیبریلاسیون برای لیگنوسلولز و سلولز نانوفیبریل کاتیونی به ترتیب ۴۵/۹ و ۳۱/۷ و همچنین برای لیگنوسلولز و سلولز نانوفیبریل آنزیمی درجه فیبریلاسیون به ترتیب ۲۳/۶ و ۲۱/۶ دست یافتند [۱]. این نتایج بخوبی اهمیت توجه به داده‌های حاصل از شاخص نانوماده در بررسی کیفیت نانوالیاف تولیدی و اهمیت آن در تحقیقات انجام شده مشخص می‌سازد.

همانطور که پیش از این اشاره شد، هرچند در تصاویر میکروسکوپ الکترونی پس از فرآیند آماده سازی و هزینه و وقت نسبتا زیاد، تفاوت زیادی در تصاویر و نتایج آنالیز ابعادی قابل مشاهده نبوده‌است، اما شاخص نانوماده به

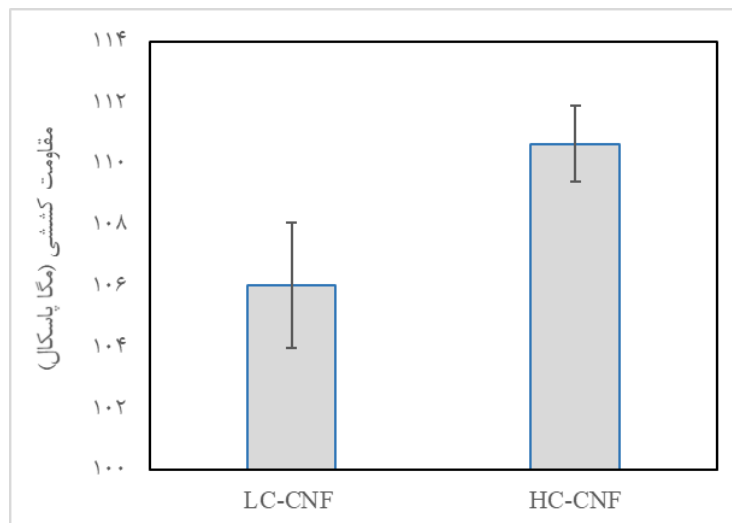


شکل ۴- الف- نمودار مقایسه شاخص نانوماده در HC-CNF و LC-CNF ب- تصویر بخش ته نشین شده و بخش نانوماده

### مقاومت کششی

مقاومت کششی فیلم‌های تولیدی در شکل ۵ مقایسه شده‌اند. نتایج حاصل از این مطالعه به مقاومت کششی ۱۰۶ مگاپاسکال برای فیلم حاصل از نانوالیاف سلولزی با تعداد عبور کم (LC-CNF)، و ۱۱۰ مگاپاسکال برای فیلم حاصل از نانوالیاف سلولزی با تعداد عبور زیاد (HC-CNF) به دست آمد. نتیجه آزمون آماری T-test نیز معنی‌دار بودن این تفاوت با درصد خطای ۵٪ را نشان داد. همانطور که در شکل دیده می‌شود در خصوص نانوالیاف HC-CNF که عملیات مکانیکی بیشتر و شاخص نانوماده بیشتری داشته است، حدود چهار درصد مقدار مقاومت کششی بیشتری حاصل شده‌است. با توجه به تنها عامل متغیر که عملیات مکانیکی شدیدتر نانوفیبریلایون بوده است، می‌توان به جداسدن و فیبریله شدن بهتر نانوالیاف و پراکنش قطری بهتر و یکنواخت تر و درصد نانوماده بیشتر نسبت داد. زیرا عدم فیبریلایون مناسب و وجود فیبریل‌های درشت تر و میکروفیبریل‌ها می‌تواند نایکنواختی بیشتر، پیوستگی کمتر و تجمع تنش را در پی داشته باشد [۲۱].

به نحو مشابهی، Espinosa و همکاران (۲۰۲۰) جهت بررسی و مقایسه تاثیر فرآیند نانوفیبریلایون بر خواص نانو الیاف سلولزی تولیدی و ویژگی فیلم به عنوان محصول نهایی، به مقادیر مقاومت کششی بالای ۵۹ تا ۹۲ مگاپاسکال رسیدند [۱۸]. Fu و همکاران (۲۰۱۹) در مطالعه ای برای توصیف اثر مواد ساختاری موجود در نانوالیاف بر خواص نانوالیاف لیگنوسلولزی خشک شده و هرگر خشک نشده به مقادیر مقاومت کششی ۲۳ تا ۱۴۵ مگاپاسکال دست یافتند [۲۰]. Lovely و همکاران (۲۰۲۵) به طور جامع به بررسی و تأیید مزایای قابل توجه روش همگن‌سازی جدید چند چرخه‌ای با فشار کم بر روی فیبریلایون CNF و پیوند هیدروژنی متعاقب آن، که باعث بهبود قابل توجهی در چندین ویژگی عملکردی فیلم‌های حاصل از جمله مقاومت کششی از ۹۴ به ۱۵۷ مگاپاسکال شده است [۲۱]. به عبارت دیگر، در سایر تحقیقات نیز از مقاومت به کشش فیلم به عنوان یک پارامتر ارزیابی کیفیت نانوالیاف سلولزی تولیدی، استفاده شده است. هرچند در هریک از پژوهش‌ها روش تهیه فیلم بر روی کیفیت فیلم و مقاومت نهایی اثر داشته است.



شکل ۵- ارزیابی و مقایسه مقاومت کششی فیلم‌های حاصل از نانوالیاف سلولزی تولیدی LC-CNF و HC-CNF

### نتیجه‌گیری

همانطور که پیش از این اشاره شد، برای ارزیابی نانوالیاف تولیدی نیاز به عیارسنجی و ارائه شاخص‌های کیفیت فرآیند نانوفیبریله شدن می‌باشد. بطور معمول، شاخص‌ها و راه‌کارهای متعددی معرفی شده و مورد بررسی قرار می‌گیرند. به عنوان یکی از متداول‌ترین

شاخص‌های ارزیابی مورفولوژی نانوالیاف تولیدی، تهیه تصاویر میکروسکوپ الکترونی انجام می‌گردد که ارزیابی آن بسیار وقت‌گیر و پرهزینه بوده و دسترسی به دستگاه و تصویربرداری بطور پیوسته فراهم نیست. همانطور که نتایج در این تحقیق مشخص نمودند، میانگین قطری و پراکنش ارائه شده، معرف بخش فوق‌العاده کوچکی از

تغییرات شاخص بلورینگی (CrI) سلولز و میانگین و پراکنش قطری که بر انجام شد.

مجددا تاکید می‌گردد که هدف و وجه تمایز این مقاله، مطالعه روشهای عیارسنجی متداول (مانند مقاومت های مکانیکی فیلم، شاخصهای مورفولوژی نانوالیاف، شاخص نانوماده و غیره) برای عیارسنجی و ارزیابی دو نمونه نانوالیاف حاصل از یک ماده یکسان بوده است تا بررسی شود کدام روش عیارسنجی واضح تر تفاوتها در نانوفیبریلایون را نشان می دهد. بنابراین، در این تحقیق، قابلیت ارزیابی شاخص نانوماده در یک فرآیند مشخص با در نظر گرفتن شاخص بلورینگی، میانگین قطری، مقاومت کششی و سایر ارزیابیها در تهیه نانوالیاف مورد بررسی و بحث قرار گرفت. در نهایت به عنوان جمع بندی نتایج، در مقایسه با سایر روشهای عیارسنجی بررسی شده در این تحقیق، شاخص نانوماده، با دقت و قابلیت تمایز عددی بیشتر، هزینه و زمان بسیار کمتری انجام شد.

### سپاسگزاری

از شرکت نانونین پلیمر بدلیل همکاری در تولید نانوالیاف مصرفی در این تحقیق قدردانی می‌نماید. این اثر تحت حمایت مادی بنیاد ملی علم ایران (INSF) برگرفته از طرح ۴۰۱۴۱۹۷ انجام شده است.

### منابع

- [1] Almeida, R. O., Ramos, A., Kimiaei, E., Österberg, M., Maloney, T. C., and Gamelas, J. A., 2024. Improvement of the properties of nanocellulose suspensions and films by the presence of residual lignin. *Cellulose*, 31(18), pp.10951-10967. <https://doi.org/10.1007/s10570-024-06222-y>.
- [2] Balea, A., Monte, M. C., Fuente, E., Sanchez-Salvador, J. L., Tarrés, Q., Mutjé, P., and Negro, C., 2023. Fit-for-use nanofibrillated cellulose from recovered paper. *Nanomaterials*, 13(18), pp.1-17. <https://doi.org/10.3390/nano13182536>.
- [3] Liu, W., Liu, K., Du, H., Zheng, T., Zhang, N., Xu, T., and Zhang, K., 2022. Cellulose nanopaper: fabrication, functionalization, and applications. *Nano-Micro Letters*, 14(1), pp.1-27. <https://doi.org/10.1007/s40820-022-00849-x>.
- [4] Yousefhashemi, S. M., Khosravani, A., and Yousefi, H., 2019. Isolation of lignocellulose nanofiber from recycled old corrugated container and its interaction with cationic starch-nanosilica combination to make

حجم نانوالیاف هستند که تعمیم آن به کل نانوالیاف تولیدی چندان صحیح نیست. همچنین تفاوت بین دو میانگین قطری (۱۸/۹ با ۲۰/۴) با توجه به پراکنش قطری نمونه‌های نانوالیاف (حدود ۰/۸)، مقدار قابل توجهی نبوده است. بعلاوه، لازم به ذکر است، نتایج این ارزیابی وابسته به اپراتور دستگاه و آزمونگر می‌باشد. در مجموع، همانطور که مشاهده شد، هرچند تکنیکهای میکروسکوپی الکترونی ابزارهای مناسبی برای تصویرسازی بودند ولی قابلیت تمایز عددی چندان بین دو نمونه ایجاد نکردند.

یک شاخص بسیار متداول دیگر در ارزیابی نانوالیاف تولیدی، بررسی مقاومت‌های فیلم حاصل از نانوالیاف بود که در این تحقیق نیز مورد بررسی قرار گرفت. این روش نیز علاوه بر صرف وقت بسیار، خطاهای متعدد در نحوه تولید فیلم و اندازه‌گیری را به همراه داشت، چنانکه انحراف معیار نسبتا زیاد، تمایز دو گروه نمونه نانوالیاف بر اساس میزان مقاومت کششی فیلم را مشکل نمود (تفاوت مقاومت به کشش حدود ۱۱۰ در مقابل ۱۰۶ مگاپاسکال و حدود ۰/۴) به‌ویژه عدم یکنواختی در فیبریلایون و ایجاد بخش‌هایی از ماده که بخوبی نانوفیبریله نشده باشند، می‌تواند باعث ایجاد نقاط تمرکز تنش و شکست زود هنگام شده و تمایز نمونه‌ها بر اساس مقاومت به کشش را مشکل‌تر نمایند.

اما از سوی دیگر، شاخص نانوماده در نانوالیاف تولیدی، در محدوده وسیعی از یک فرآیند تولید نانوالیاف با شرایط مشخص که در آنها محدوده تخریب ماده سلولزی در اثر پیش تیمار شیمیایی و یا تخریب مکانیکی تعیین شده باشد، شاخص مناسب‌تری برای عیارسنجی فرآیند نانوفیبریلایون نشان داد. زیرا افزایش تعداد دفعات عبور از دستگاه در میانگین قطری با ۰/۸ اختلاف و در مقاومت به کشش با ۰/۴ اختلاف نمایش داده شد. اما این مقدار در شاخص نانوماده با ایجاد بیش از ۰/۴۴ اختلاف نمایش داده شد. بنابراین، نتایج نشان داد، توصیف و کاربرد درست شاخص نانوماده، امکان بررسی روش‌ها و پارامترهای تولید، نظارت بر فرآیند و عیارسنجی نانوالیاف تولیدی را نسبت به سایر شاخص‌ها بهتر فراهم می‌کند. البته، در همین راستا، در این تحقیق، تعیین محدوده رواداری و صحت سنجی شاخص نانوماده، پس از بررسی

- [14] Sanchez-Salvador, J. L., Campano, C., Balea, A., Tarrés, Q., Delgado-Aguilar, M., Mutjé, P., and Negro, C., 2022. Critical comparison of the properties of cellulose nanofibers produced from softwood and hardwood through enzymatic, chemical and mechanical processes. *International journal of biological macromolecules*, 205, pp.220-230. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.02.074>.
- [15] Signorini-lamin, G., Santos, A. F., Corazza, M. L., Aguado, R., Tarrés, Q., and Delgado-Aguilar, M., 2022. Prediction of cellulose micro/nanofiber aspect ratio and yield of nanofibrillation using machine learning techniques. *Cellulose*, 29(17), pp.9143-9162. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04847-5>.
- [16] Segal, L. G. J. M. A., Creely, J. J., Martin Jr, A. E., and Conrad, C. M., 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile research journal*, 29(10), pp.786-794. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>.
- [17] Liu, Y., Chen, B., Lv, Y., Ye, X., Lin, C., and Liu, M., 2022. Insight into the performance of lignin-containing cellulose nanofibers (LCNFs) via lignin content regulation by p-toluenesulfonic acid delignification. *Cellulose*, 29(4), pp.2273-2287. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04432-w>.
- [18] Espinosa, E., Rol, F., Bras, J., and Rodríguez, A., 2020. Use of multi-factorial analysis to determine the quality of cellulose nanofibers: Effect of nanofibrillation treatment and residual lignin content. *Cellulose*, 27(18), pp.10689-10705. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03136-3>.
- [19] Espinosa, E., Bascón-Villegas, I., Rosal, A., Pérez-Rodríguez, F., Chinga-Carrasco, G., and Rodríguez, A., 2019. PVA/(ligno) nanocellulose biocomposite films. Effect of residual lignin content on structural, mechanical, barrier and antioxidant properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 141, pp.197-206. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.262>.
- [20] Fu, H., Gao, W., Wang, B., Zeng, J., Cheng, Z., Xu, J., and Chen, K., 2020. Effect of lignin content on the microstructural characteristics of lignocellulose nanofibrils. *Cellulose*, 27(3), pp.1327-1340. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02859-2>.
- [21] Lovely, B., Kim, Y. T., Huang, H., Zink-Sharp, A., and Roman, M., 2025. Impacts of cycles of a novel low-pressure homogenization process on cellulose nanofibrils (CNF) as a sustainable packaging film material. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 9, pp.1-16. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2025.100739>.
- paperboard. *Cellulose*, 26(12), pp.7207-7221. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02562-2>.
- [5] Dufresne, A., 2013. Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial. *Materials Today*. 16(6), pp.220-227. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.06.004>.
- [6] Desmaisons, J., Boutonnet, E., Rueff, M., Dufresne, A., and Bras, J., 2017. A new quality index for benchmarking of different cellulose nanofibrils. *Carbohydrate Polymers*, 174, pp.318-329. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.carbpol.2017.06.032>.
- [7] Kangas, H., Lahtinen, P., Sneek, A., Saariaho, A. M., Laitinen, O., and Hellén, E., 2014. Characterization of fibrillated celluloses. A short review and evaluation of characteristics with a combination of methods. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 29(1), pp.129-143. <https://doi.org/10.3183/npprj-2014-29-01-p129-143>.
- [8] Foster, E. J., Moon, R. J., Agarwal, U. P., Bortner, M. J., Bras, J., Camarero-Espinosa, S., and Youngblood, J., 2018. Current characterization methods for cellulose nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, 47(8), pp.2609-2679. <https://doi.org/10.1039/c6cs00895j>.
- [9] Reid, M. S., Villalobos, M., and Cranston, E. D., 2017. Benchmarking cellulose nanocrystals: from the laboratory to industrial production. *Langmuir*, 33(7), pp.1583-1598. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03765>.
- [10] Ahola, S., Salmi, J., Johansson, L. S., Laine, J., and Österberg, M., 2008. Model films from native cellulose nanofibrils. Preparation, swelling, and surface interactions. *Biomacromolecules*, 9(4), pp.1273-1282. <https://doi.org/10.1021/bm701317k> CCC: \$40.75.
- [11] Naderi, A., Lindström, T., and Sundström, J., 2015. Repeated homogenization, a route for decreasing the energy consumption in the manufacturing process of carboxymethylated nanofibrillated cellulose. 22(2), pp.1147-1157. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0576-4>.
- [12] Espinosa, E., Domínguez-Robles, J., Sánchez, R., Tarrés, Q., and Rodríguez, A., 2017. The effect of pre-treatment on the production of lignocellulosic nanofibers and their application as a reinforcing agent in paper. *Cellulose*, 24(6), pp.2605-2618. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1281-2>.
- [13] Mazega, A., Lehrhofer, A. F., Aguado, R. J., Potthast, A., Marquez, R., Rosenau, T., and Delgado-Aguilar, M., 2025. Key insights into TEMPO-mediated oxidation of cellulose: influence of starting material. *Cellulose*, 32, pp.5227-5246. <https://doi.org/10.1007/s10570-025-06477-z>.