

Evaluation of the Properties of Recycled Liner Paper Coated with Nanolignin

Masoumeh Seyednaseredin¹, Sahab Hedjazi^{2*}, Majid Azizi³, Ali
Abdulkhani⁴, Alireza Ashori⁵, Arash Dourandish⁶

1- Ph.D. Student in wood industry and cellulosic products engineering, Department of Wood and Paper Sciences and Engineering, Faculty of Natural Resources, University College of Agriculture & Natural Resources, University of Tehran, Tehran, Iran

2- Corresponding author, Associate Professor, Department of Paper Sciences and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. Email: shedjazi@gau.ac.ir

3- Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University College of Agriculture & Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

4- Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University College of Agriculture & Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

5- Professor, Department of chemical technologies, Iranian research organization for science and technology (IROST), Tehran, Iran

6- Associate Professor, Department of Agricultural Economics, Faculty of Agriculture, University College of Agriculture & Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

Received: January 2025

Accepted: March 2026

Abstract

Problem definition and objectives: The packaging industry is facing significant environmental challenges due to its reliance on non-biodegradable petroleum-based polymers. Paper and cardboard, as biodegradable alternatives, require appropriate coating due to their porous structure and high moisture absorption. Starch, a conventional coating agent, has limitations such as mechanical weakness and being a food resource. Lignin, an abundant and inexpensive biopolymer byproduct from the pulp and paper industry, with barrier and antibacterial properties, is a promising renewable resource. However, despite extensive research on lignin valorization, practical applications of lignin at the nanoparticle scale in paper coating remain largely unknown and less investigated. The aim of this research is to extract and convert lignin to nanolignin and investigate its application in the coating of recycled liner paper to improve the physical, barrier, and mechanical properties of the paper.

Methodology: Recycled liner paper without any sizing was obtained from Kaveh Paper Manufacturing Company and anionic starch from Glucosan Company. Lignin was extracted from kraft black liquor using the acid precipitation method (pH = 1.5-2) with 30% sulfuric acid and purified with 98% ethanol. Nanolignin was produced by the anti-solvent precipitation method, where lignin was dissolved in ethylene glycol as a polar solvent and precipitated by adding hydrochloric acid as an antisolvent. The dialysis solution and nanoparticles were separated by centrifugation and, after applying ultrasound waves, freeze-dried, and converted into powder. The morphology of nanolignin was evaluated using field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). Coating solutions containing nanolignin, lignin, and starch with different percentages were

prepared along with carboxymethyl cellulose as a crosslinking agent. The coating was applied at a concentration of 5-7 g/m² using an automatic coater (30-micron rod), and the samples were stored under standard conditions after drying in an oven. Physical properties (thickness, grammage and density), barrier properties (resistance to water absorption, resistance to air penetration), and mechanical properties (burst, tear, and tensile indices) were measured according to corresponding TAPPI standards. Statistical analysis was performed using ANOVA and Duncan tests.

Results: FE-SEM images confirmed the successful formation of nanolignin with particle sizes of 50-150 nm, whereas the original lignin exhibited particles in the range of 1-5 micrometers. The results demonstrated that nanolignin coatings did not significantly alter the bulk structural properties, such as thickness, grammage and density ($P>0.05$); however, they significantly influenced surface properties. In the water absorption test, pure nanolignin demonstrated the best performance with a 30% reduction (39.9 g/m²) compared to the uncoated control. This superiority is attributed to the reduction in particle size and the increase in specific surface area. In the air resistance test, highly significant differences were observed among the coatings ($P<0.01$), with nanolignin significantly enhancing air impermeability. Conversely, mechanical indices (burst, tear, and tensile strength) showed no statistically significant differences among the coatings ($P>0.05$), indicating that these properties are mainly controlled by the properties of the base paper, fiber network, and interfiber bonds rather than surface coatings. The slight increase tensile index observed for the nanolignin-coated samples (24.36 Nm/g) compared to the control paper (22.49 Nm/g), although not statistically significant, may be attributed to surface-related effects of the coating and limited data fluctuations, indicating that the nanolignin coating does not have a negative effect on the mechanical properties of the paper.

Conclusion: This research investigated the application of nanolignin as a sustainable coating to replace starch in liner paper. Nanolignin extracted from Kraft black liquor was synthesized via antisolvent precipitation method and compared with conventional coatings. Results demonstrated that nanolignin coatings significantly improved air resistance and water absorption resistance, which is of great importance with respect to air permeability in food packaging applications, while mechanical properties (tensile, burst, and tear indices) remained essentially unchanged. These findings introduce nanolignin as a promising bio-based coating material for enhancing the barrier properties of recycled papers, which can provide a foundation for starch replacement and advancing environmental sustainability in the packaging industry.

Keywords: Nanolignin; Sustainable coating; Barrier properties; Kraft lignin; Paper packaging

ارزیابی ویژگی‌های کاغذ لاینر بازیافتی پوشش داده شده با نانولیگندین

معصومه سیدناصرالدین^۱، سحاب حجازی^{۲*}، مجید عزیزی^۳، علی عبدالخانی^۴، علیرضا عشوری^۵، آرش دوراندیش^۶

۱- دانشجوی دکتری مهندسی چوب و فرآورده‌های سلولزی، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشکده‌گان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

۲- نویسنده مسئول، دانشیار گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: shedjazi@gau.ac.ir

۳- استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشکده‌گان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

۴- استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشکده‌گان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

۵- استاد سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، تهران، ایران

۶- دانشیار گروه اقتصاد کشاورزی، دانشکده کشاورزی، دانشکده‌گان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

تاریخ دریافت: آبان ۱۴۰۴

تاریخ پذیرش: بهمن ۱۴۰۴

چکیده

بیان مساله و اهداف: صنعت بسته‌بندی به دلیل وابستگی به پلیمرهای نفتی غیرقابل تخریب زیستی، با چالش‌های محیط زیستی جدی مواجه است. کاغذ و مقوا به عنوان جایگزین‌های زیست‌تخریب‌پذیر، به دلیل ساختار متخلخل و جذب رطوبت بالا نیازمند پوشش‌دهی مناسب هستند. نشاسته به عنوان پوشش‌دهنده رایج، محدودیت‌هایی همچون ضعف مکانیکی و استفاده از یک ماده غذایی دارد. لیگنین، به عنوان یک زیست‌پلیمر فراوان و ارزان از پسماند صنعت خمیر کاغذ، با خواص مقاومتی و ضدباکتریایی، یک منبع تجدیدپذیر امیدوارکننده است. با این حال، علیرغم تحقیقات گسترده در مورد ارزش‌گذاری لیگنین، کاربردهای عملی لیگنین در مقیاس نانوذرات در پوشش‌دهی کاغذ همچنان ناشناخته مانده و کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. هدف این پژوهش، استخراج و تبدیل لیگنین به نانولیگنین و بررسی کاربرد آن در پوشش‌دهی کاغذ لاینر بازیافتی جهت بهبود ویژگی‌های فیزیکی، ممانعتی و مکانیکی کاغذ است.

مواد و روشها: کاغذ لاینر بازیافتی بدون آهار از شرکت کاغذسازی کاوه و نشاسته آنیونی از شرکت گلوکزان تأمین شد. لیگنین از مایع سیاه پخت کرافت به روش رسوب اسیدی ($\text{pH} = 2 - 1/5$) با اسید سولفوریک ۳۰٪ استخراج و با اتانول ۹۸٪ خالص‌سازی گردید. نانولیگنین به روش رسوب با ضدحلال تولید شد. بدین ترتیب که، لیگنین در اتیلن‌گلیکول به عنوان حلال قطبی حل شده و با افزودن اسید هیدروکلریک به عنوان ضدحلال، رسوب داده شد. سپس محلول دیالیز و نانوذرات با سانتریفیوژ جداسازی و پس از اعمال امواج فراصوت، به روش انجماد خشک و به پودر تبدیل شدند. مورفولوژی نانولیگنین با میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) ارزیابی شد. محلول‌های پوشش‌دهی شامل نانولیگنین، لیگنین و نشاسته با درصدهای مختلف و به همراه کربوکسی‌متیل سلولز به عنوان اتصال‌دهنده عرضی تهیه شدند. پوشش‌دهی به میزان ۵-۷ گرم بر مترمربع با دستگاه خودکار (میل ۳۰ میکرون) انجام و نمونه‌ها پس از خشک شدن در آون، تحت شرایط استاندارد نگهداری شدند. ویژگی‌های فیزیکی (ضخامت، گراماژ و دانسیته)، ممانعتی (مقاومت به جذب آب، مقاومت به عبور هوا) و مکانیکی (شاخص‌های ترک‌یدگی، پارگی و کشش) مطابق استانداردهای TAPPI اندازه‌گیری و داده‌ها با آزمون‌های ANOVA و دانکن در سطح معنی‌داری ۵٪ تجزیه و تحلیل شدند.

نتایج: تصاویر FE-SEM تشکیل موفقیت‌آمیز نانولیگنین با اندازه ذرات ۵۰ - ۱۵۰ نانومتر را تأیید کرد، درحالی‌که لیگنین اولیه دارای ذرات ۱-۵ میکرومتر بود. نتایج نشان داد که پوشش‌های نانولیگنین تأثیر معنی‌داری بر پارامترهای ساختاری کلی (ضخامت، گراماژ و دانسیته) نداشتند ($P > 0.05$)، اما به طور قابل توجهی بر ویژگی‌های سطحی تأثیر گذاشتند. در آزمون جذب آب، نانولیگنین خالص با کاهش ۳۰ درصدی (۳۹.۹ گرم بر متر مربع) بهترین عملکرد را نشان داد. این برتری ناشی از کاهش اندازه ذرات و افزایش سطح مساحت ویژه است. در آزمون مقاومت در برابر هوا، تفاوت‌های

بسیار معنی‌داری بین پوشش‌ها مشاهده شد ($P < 0.01$) و نانولیگنین نفوذناپذیری هوا را به‌طور قابل توجهی افزایش داد. درمقابل، شاخص‌های مکانیکی (ترکیدگی، پارگی و کشش) تفاوت آماری معنی‌داری بین پوشش‌ها نشان ندادند ($P > 0.05$)، که تایید می‌کند این ویژگی‌ها عمدتاً توسط خواص کاغذ پایه، شبکه الیافی و پیوندهای بین الیافی کنترل می‌شوند تا پوشش‌های سطحی. افزایش جزئی شاخص کشش در نمونه پوشش داده شده با نانولیگنین ($24/36 \text{ Nm/g}$) نسبت به کاغذ شاهد ($22/49 \text{ Nm/g}$)، هرچند از نظر آماری معنی‌دار نبود، می‌تواند ناشی از اثرات سطحی پوشش و نوسانات محدود داده‌ها باشد و نشان‌دهنده عدم تأثیر منفی پوشش نانولیگنین بر خواص مکانیکی کاغذ است.

نتیجه‌گیری: این پژوهش، کاربرد نانولیگنین به‌عنوان پوشش پایدار جایگزین نشاسته در کاغذ لاینر را بررسی کرد. نانولیگنین استخراج‌شده از مایع سیاه کرافت از طریق روش رسوب با ضدحلال سنتز و با پوشش‌های مرسوم مقایسه گردید. نتایج نشان داد پوشش‌های نانولیگنین، مقاومت در برابر هوا و جذب آب را به‌طور معنی‌داری بهبود بخشیدند که از نظر موضوع نفوذپذیری در برابر هوا در بسته‌بندی‌های غذایی بسیار حائز اهمیت می‌باشد، درحالی‌که خواص مکانیکی (مقاومت کشش، ترکیدن و پارگی) تغییر قابل ملاحظه‌ای نداشت. این یافته‌ها نانولیگنین را به‌عنوان ماده پوششی زیستی امیدوارکننده برای ارتقای خواص ممانعتی کاغذهای بازیافتی معرفی می‌کند که می‌تواند پایه‌ای برای جایگزینی نشاسته و پیشبرد پایداری محیط زیستی در صنعت بسته‌بندی فراهم آورد.

واژه‌های کلیدی: نانولیگنین؛ پوشش پایدار؛ خواص ممانعتی؛ لیگنین کرافت؛ بسته‌بندی کاغذی

مقدمه

بسته‌بندی نقش حیاتی در تضمین کیفیت و ایمنی محصولات غذایی در طول فرآوری، حمل و نقل و ذخیره-سازی دارد، مواد بسته‌بندی مؤثر باید دارای خواص مانع کافی برای جلوگیری از انتقال رطوبت، چربی و گاز از طریق دیواره‌های مواد باشند. در حال حاضر، صنعت بسته‌بندی مواد عمدتاً به پلیمرهای یکبار مصرف و مبتنی بر نفت متکی است که زیست‌تخریب‌پذیر نیستند. این مواد مصنوعی به طور قابل توجهی در انتشار گازهای گلخانه‌ای (CO_2 و متان) در طول چرخه عمر خود - از استخراج و تولید تا دفع - نقش دارند و باعث تخریب قابل توجه محیط زیست می‌شوند. در نتیجه، صنایع، محققان و سازمان‌های دولتی به طور فعال در حال توسعه راه‌حل‌های نوآورانه‌ای که فناوری‌های پایدار را برای جایگزینی مواد مبتنی بر پلاستیک مصنوعی با جایگزین‌های سازگار با محیط زیست ادغام می‌کنند، هستند [۱]. کاغذ و مقوا به دلیل زیست‌تخریب‌پذیری و استحکام نسبی می‌توانند جایگزین‌های مناسبی برای کاهش مصرف پلاستیک باشند، تقاضا برای کاغذ، شامل کاغذهای بسته‌بندی و مقوا، رو به افزایش است. انتظار می‌رود تقاضا برای کاغذ و مقوا در سطح جهانی افزایش یابد و پیش‌بینی می‌شود

تولید کلی از تقریباً ۴۰۳ میلیون تن در سال ۲۰۱۳ به حدود ۷۰۰ تا ۹۰۰ میلیون تن تا سال ۲۰۵۰ برسد [۲]. با وجود این رشد، صنعت کاغذ با چالش‌هایی چون حاشیه سود پایین و نیاز به سرمایه‌گذاری زیاد مواجه است. در این شرایط، افزایش کیفیت و پاسخگویی به نیاز مشتریان، عامل کلیدی رقابت محسوب می‌شود. مواد سلولزی به-دلیل ساختار متخلخل و وجود گروه‌های هیدروکسیل، تمایل زیادی به جذب آب دارند که این ویژگی می‌تواند بر کارایی آن‌ها تأثیر منفی گذاشته و باعث کاهش استحکام مکانیکی، توانایی تحمل بار و در نهایت کاهش عمر مفید و عملکرد مواد در کاربردهای صنعتی گردد. در نتیجه، برای حفظ و بهبود ویژگی‌های عملکردی لایه‌های مبتنی بر الیاف کاغذ، به‌ویژه در کاربردهای بسته‌بندی، پوشش‌دهی مناسب ضروری است [۳].

نشاسته یک زیست‌پلیمر ارزان و فراوان است که به-طور گسترده در صنعت پوشش‌دهی کاغذ استفاده می‌شود [۴]. دارای خواص ترموپلاستیک، زیست‌تخریب‌پذیر و محلول در آب گرم بوده و در بازیافت کاغذ مشکلی ایجاد نمی‌کند. با این حال، ضعف خواص مکانیکی، جذب رطوبت بالا و شکنندگی و نقشی که در صنعت غذایی ایفا می‌کند.

استفاده مستقل و بی‌رویه از این ماده غذایی را در سایر صنایع به‌خصوص صنعت کاغذسازی، محدود کرده است [۵ و ۶]. برای غلبه بر این محدودیت‌ها، تحقیقات گسترده‌ای در حال انجام است تا مواد زیستی جدیدی برای پوشش‌دهی کاغذ و مقواها توسعه یابند. در این راستا، پلیمرهای طبیعی و تجدیدپذیر همچون پروتئین‌ها، پلی‌ساکاریدها، لیگنین و لیپیدها به‌عنوان جایگزین‌های مناسب برای نشاسته معرفی شده‌اند [۷].

لیگنین، به‌عنوان یک زیست‌پلیمر با ویژگی‌های مثبت فراوان، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این پلیمر که در منابع طبیعی فراوان است و ۳۰ درصد از کربن آلی غیر فسیلی موجود در طبیعت را تشکیل می‌دهد، در صنعت خمیر و کاغذ و پالایشگاه‌های زیستی به‌طور گسترده تولید می‌شود [۸]. سالانه حدود ۱۰۰ میلیون تن از این بایوپلیمر به‌عنوان پسماند از صنایع کاغذسازی و تولید بایواتانول خارج می‌شود. با وجود این حجم قابل توجه، کمتر از ۲ درصد آن در حال حاضر به‌صورت تجاری در تولید محصولات نظیر سورفکتانت‌ها و چسب‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد، درحالی‌که بخش اعظم باقی‌مانده عمدتاً سوزانده می‌شود. درنتیجه، بهره‌برداری از این زیست‌پلیمر، از منظر محیط زیستی و اقتصادی، دارای جذابیت قابل توجهی است [۹]. لیگنین به‌واسطه ساختار شیمیایی خاص خود، شامل گروه‌های فنلی و آرایش سه-بعدی آروماتیک، به‌طور طبیعی موجب استحکام دیواره سلولی گیاهان، جلوگیری از نفوذ آب و افزایش مقاومت در برابر عوامل میکروبی می‌شود. ویژگی‌هایی مانند غیرسمی بودن، مقاومت در برابر خوردگی، اشعه فرابنفش و خاصیت ضدباکتریایی، آن را به گزینه‌ای مناسب برای بهبود عملکرد کاغذهای بسته‌بندی تبدیل کرده است [۱۰].

استفاده از لیگنین در سنتز نانوذرات، رویکردی نوین برای ایجاد ارزش افزوده از این زیست‌پلیمر است. نانولیگنین (NL1) با روش‌هایی همچون رسوب‌دهی ضدحلال، فیزیکوشیمیایی و الکتروریسی تولید می‌شود و بسته به شرایط سنتز، دارای مورفولوژی‌های متنوعی است. نانو-ذرات لیگنین به‌دلیل مزایای غیرسمی بودن، مقاومت محیطی، پایداری حرارتی عالی و زیست‌سازگاری، کاربردهای بالقوه‌ای در آنتی‌اکسیدان‌ها، تثبیت‌کننده‌های

حرارتی/نور، مواد تقویت‌شده و نانومیکرو حامل‌ها دارند [۱۱]. انتظار می‌رود که اندازه کوچک مواد نانولیگنین پیشرفت بزرگی را نشان دهد که در آینده نزدیک، کاربردهای امیدوارکننده‌ای در زمینه‌های مختلف خواهند داشت [۱۲].

به‌موجب انحلال‌پذیری پایین لیگنین و عدم تمایل مولکولهای آن برای ایجاد یک شبکه پیوسته (همگن) برای کاربرد این ماده به‌عنوان ماده پوشش‌دهی، استفاده از اتصال‌دهنده‌های عرضی در ترکیب با لیگنین و در مرحله تهیه محلول پوشش‌دهی نیز می‌تواند مؤثر باشد. برقراری پیوندهای شیمیایی بیشتر بین اجزای لیگنین با استفاده از اتصال‌دهنده‌هایی نظیر کربوکسی متیل سلولز، اپیکلروهیدرین، آمونیوم زیرکونیوم کربنات مورد بررسی قرار گرفته و نتایج مثبتی را نشان داده است [۶]. به‌دلیل شباهت مولکولهای لیگنین و نانولیگنین، استفاده از اتصال‌دهنده‌های مذکور می‌تواند جهت برقراری اتصالات عرضی با مولکولهای نانولیگنین نیز مؤثر باشند. Rastogi و Samyn (۲۰۱۵)، در گزارشی اعلام کردند که ترکیب زیست‌پلیمرهایی همچون نشاسته، کیتوزان، پروتئین‌ها و پلی‌استرهای زیستی با نانوذراتی مانند نانوسلولز و نانوخاک‌رس، بهبود چشمگیری در مقاومت ممانعتی و مکانیکی کاغذ ایجاد می‌کنند [۱۳]. Shorey و همکاران (۲۰۲۲)، به استفاده از لیگنین بکر و استری شده به‌عنوان یک پرکننده عملکردی در فرمول‌های پوشش کاغذی پلاستیکی مبتنی بر پلی (بوتیلن آدیپات-کو-ترفتالات) (PBAT2) پرداختند و به این نتیجه رسیدند که پوشش-های لیگنین استری‌شده PBAT/ باعث ایجاد خواص کششی عالی و بهبود عملکرد ممانعتی آب، روغن و اکسیژن می‌شود [۱۴]. Han و همکاران (۲۰۱۶)، تأثیر آهاردهی با لیگنین و ترکیب لیگنین با آلوم را بر خواص مقاومتی کاغذ کرافت مورد ارزیابی قرار دادند و نتیجه-گیری کردند که شاخص کشش ۲۴/۳ درصد و شاخص ترکیدگی ۶/۶ درصد نسبت به نمونه شاهد افزایش یافته-اند [۱۵]. Hasanjanzadeh و همکاران (۲۰۲۲)، ویژگی-های فیزیکی و مکانیکی کاغذهای لاینر آهاردهی شده سطحی، با ترکیب نشاسته با لیگنین‌های سودا و فرماسل را مورد بررسی قرار دادند. این تحقیق نشان داد که با

غذایی با نانولیگنین، مقایسه نانولیگنین و لیگنین در پوشش‌دهی کاغذ لاینر و تعیین و مقایسه میزان اثرات نانولیگنین در دستیابی به بهترین شرایط بهبود ویژگی-های فیزیکی، ممانعتی و مکانیکی کاغذهای لاینر بازیافتی پرداخته شد.

مواد و روش‌ها

مواد

کاغذ لاینر بدون آهاردهی از شرکت کاغذسازی کاوه تهیه گردید. نشاسته (آنیونی) از شرکت گلوکران تامین شد. کربوکسی متیل سلولز صنعتی برند ژاپنی، با درصد خلوص ۹۰٪ از شرکت ایمارت خریداری شد. مایع پخت سیاه قلیایی، حاصل از فرآیند کرافت از مخازن ذخیره-سازی موجود در کارخانه چوکا گیلان تهیه شده و به آزمایشگاه منتقل شد. مواد شیمیایی مطابق با جدول ۱، از شرکت تمد کالا خریداری شد. کیسه دیالیز ۶-۸ کیلو دالتون، از شرکت آتل تب خریداری گردید.

جایگزینی هر دو نوع لیگنین با نشاسته، حتی در حدود ۱۰۰ درصد بهبود ویژگی‌های فیزیکی (مقاومت به نفوذ هوا، جذب آب، زبری) و مکانیکی کاغذهای آهارداده شده سطحی نسبت به کاغذ شاهد مشاهده شده است [۱۶]. Chen و همکاران (۲۰۱۹)، با استفاده از روش رسوب با ضدحلال، لیگنین را به نانولیگنین با اندازه متوسط حدود ۳۰۰ نانومتر و سطح ویژه و تخلخل بالا تبدیل کردند. نانولیگنین را به‌عنوان جایگزین بخشی از فنل در سنتز رزین استفاده کردند که نتایج نشان داد که جایگزینی ۴۰ درصدی فنل با نانولیگنین منجر به بهبود مقاومت چسبندگی می‌شود [۱۷].

تاکنون مطالعات کاربردی در مورد پوشش‌دهی کاغذ با نانولیگنین صورت نگرفته است. در این تحقیق ابتدا استخراج لیگنین از مایع پخت سیاه حاصل از فرآیند خمیرکرافت، انجام شد. سپس سنتز نانولیگنین از لیگنین تهیه شده صورت پذیرفت. در نهایت به بررسی امکان تولید کاغذ لاینر پوشش‌داده‌شده با نانولیگنین، جهت جایگزین کردن نشاسته یا بخشی از آن به‌عنوان یک ماده

جدول ۱- مشخصات مواد شیمیایی

ماده شیمیایی	فرمول شیمیایی	جرم مولکولی (g/mol)	درصد خلوص (%)	دانسیته (g/cm ³)	گرید	برند
اسیدسولفوریک	H ₂ SO ₄	۹۸/۰۸	۹۵-۹۸	۱/۸۴	Extra Pure	دکتر مجلی
اتانول	C ₂ H ₅ OH	۴۶/۰۷	۹۶	۰/۷۸۹۴۵	USP	دکتر مجلی
اتیل گلیکول	C ₂ H ₆ O ₂	۶۲/۰۷	۹۹/۵	۱/۱۱	USP	دکتر مجلی
اسیدهیدروکلریک	HCl	۳۶/۴۶	۳۷	۱/۱۸	USP	دکتر مجلی
سدیم هیدروکسید	NaOH	۳۷/۹۹۷	۹۶-۱۰۰	۱/۹۸	USP	نوترون

روش‌ها

استخراج و خالص‌سازی لیگنین کرافت

به‌منظور استخراج لیگنین، ابتدا با اضافه کردن اسید سولفوریک رقیق ۳۰ درصدی با سرعت ۲۰ قطره در دقیقه به حجم معینی از مایع پخت سیاه که همزمان روی دستگاه همزن مغناطیسی با سرعت ثابت ۳۵۰ دور در دقیقه، در حال همزدن بود، pH در دما و فشار محیط آزمایشگاهی، از ۱۲ به محدوده ۱/۵-۲ رسید، سپس مایع به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴ درجه نگهداری شد. بعد از آگیری، مواد به مدت ۴۸ ساعت در هوای آزاد آزمایشگاهی قرار گرفته و به شکل پودر خشک تبدیل شد، به‌منظور خالص‌سازی و افزایش pH به محدوده ۴ تا ۶،

لیگنین بدست آمده به مدت ۲۰ دقیقه در اتانول ۹۸٪ حل و به مدت ۴۸ ساعت در دمای آزمایشگاهی هوا خشک گردید. روش استخراج لیگنین از مایع پخت کرافت سیاه با رسوب اسیدی بر اساس پروتکل‌های استاندارد گزارش‌شده توسط Ghafarzadeh و همکاران (۲۰۲۳)، با تعدیلاتی مطابق با شرایط آزمایشگاهی انجام گردید.

سنتز نانولیگنین

برای تهیه نانولیگنین، از تکنیک رسوب با ضدحلال^۱ استفاده شد. این روش با تغییراتی، مطابق با روش Chen و همکاران [۱۷]، مبتنی بر حل کردن لیگنین در اتیلین

^۱ Antisolvent precipitation method

رسیدن دما به ۸۰ تا ۹۰ درجه سانتیگراد، مخلوط به مدت ۲۰ دقیقه در این دما با همزن مغناطیسی با سرعت ثابت ۳۵۰ دور در دقیقه هم زده شد.

آماده سازی محلول کربوکسی متیل سلولز

برای تهیه محلول کربوکسی متیل سلولز، ۲ گرم از این ماده در ۱۰۰cc آب مقطر ریخته شده و جهت یکدست و ویسکوز شدن، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد با همزن مغناطیسی با سرعت ثابت ۳۵۰ دور در دقیقه هم زده شد.

آماده سازی محلول پوشش دهی

برای تهیه محلول لیگنین و نانولیگنین، جهت انحلال-پذیری بیشتر و رسیدن به pH محدوده خنثی به منظور اعمال و پوشش بهتر سطح کاغذ، هر کدام از این مواد بصورت جداگانه در ۱۰۰cc محلول ۰/۵ مولار سدیم هیدروکسید به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی با سرعت ثابت ۳۵۰ دور در دقیقه در فشار و دمای محیط آزمایشگاهی هم زده شدند. همچنین در ابتدای فرآیند تهیه محلول پوشش دهی به تمامی نمونه ها، محلول کربوکسی متیل سلولز تهیه شده با حجم مشخص ۴cc اضافه شد. پس از آماده سازی محلول ها مطابق با جدول ۲، محلول های پوشش با درصدهای مختلف نانولیگنین، لیگنین و نشاسته آنیونی و همچنین ترکیب نانولیگنین با لیگنین و نانولیگنین با نشاسته آنیونی با درصدهای مختلف تهیه گردید. برای انجام پوشش دهی سطح کاغذ، وزن پوشش در محدوده ۵-۷ گرم بر متر مربع انتخاب شد. این محدوده بر اساس استانداردهای صنعتی پوشش-دهی کاغذهای لاینر و نتایج آزمایش های مقدماتی تعیین گردید. مقادیر کمتر از ۵ گرم بر متر مربع منجر به پوشش ناکافی و عدم بهبود قابل توجه در خواص سطحی کاغذ می شود، در حالی که مقادیر بالاتر از ۷ گرم بر متر مربع علاوه بر افزایش هزینه، می تواند باعث افزایش سفتی و کاهش قابلیت انعطاف پذیری کاغذ شود. بنابراین، این محدوده به عنوان تعادل بهینه بین عملکرد و اقتصادی بودن فرآیند انتخاب شد و پوشش دهی به صورت یکنواخت با استفاده از دستگاه خودکار انجام گرفت.

گلیکول به عنوان حلال و سپس رسوب دهی آن با افزودن کنترل شده اسید هیدروکلریک به عنوان ضدحلال است. بدین منظور ابتدا ۱/۴ گرم لیگنین کرافت استخراج شده در ۵۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول، به مدت ۴ ساعت توسط یک همزن با سرعت ثابت ۳۵۰ دور در دقیقه، حل شد. سپس با فیلتراسیون ناخالصی ها حذف گردید. پس از آن، همزمان با هم زدن با سرعت ۳۵۰ دور در دقیقه، اسید هیدروکلریک (۰/۰۲۵ mol L⁻¹ ، ۴cm³) با سرعت ۴ قطره در دقیقه به محلول لیگنین صاف شده، اضافه شد. محلول در کیسه دیالیز ریخته شده و به مدت سه روز با تعویض آب سه بار در روز دیالیز شد. سپس جهت رسوب کامل ذرات نانولیگنین در محیط اسیدی، مجدد همزمان با هم زدن با سرعت ثابت ۳۵۰ دور در دقیقه، و اضافه کردن اسید هیدروکلریک رقیق با سرعت ۱۶ قطره در دقیقه، pH به ۲ رسید، به منظور رسیدن به pH برابر ۴-۶، سوسپانسیون نانولیگنین تحت چندین چرخه متوالی سانتریفیوژ (سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه، مدت ۱۸ دقیقه) قرار گرفت و پس از هر مرحله، رسوب حاصل با آب مقطر شستشو داده و فیلتراسیون شد. این فرآیند شستشو-سانتریفیوژ تا حذف اسید آزاد و دستیابی به pH مورد نظر تکرار گردید. سپس به مدت ۲۰ دقیقه در معرض اشعه فراصوتی^۱ قرار گرفتند، در نهایت ذرات نانولیگنین پراکنده در آب مقطر، با روش انجماد خشک^۲ به مدت ۲۴ ساعت در دستگاه خشک کن انجمادی (Freeze Dryer) برند Christ Alpha با فشار تنظیمی ۰/۲mbar و دمای حدود ۴۲- سانتیگراد، بصورت پودر درآمدند.

آنالیز نانولیگنین

جهت اطمینان حاصل شدن از تشکیل نانولیگنین، به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE-SEM^۳) مورفولوژی نانولیگنین بررسی شد.

آماده سازی محلول نشاسته

برای انحلال نشاسته، ابتدا نشاسته آنیونی در آب مقطر مخلوط شد، سپس جهت فرآیند پخت نشاسته، پس از

^۱ ultrasonic cleaning

^۲ Freeze dryer

^۳ Field Emission Scanning Electron Microscope

جدول ۲- نسبت ترکیب سوسپانسیون تیمارهای پوشش‌دهی

نمونه	نانولیگنین (%)	لیگنین (%)	نشاسته (%)	کربوکسی متلیل سلولز (g)
شاهد*	-	-	-	-
NL	۱۰۰	-	-	۰/۰۴
L	-	۱۰۰	-	۰/۰۴
S	-	-	۱۰۰	۰/۰۴

* کاغذ لاینر بدون پوشش‌دهی

فرآیند پوشش‌دهی

پوشش کاغذهای لاینر برش داده شده در ابعاد کاغذ A4 با استفاده از دستگاه پوشش‌دهی خودکار ۱ GBC – A و GIST Co. Ltd و میله با عمق شیار ۳۰ میکرون، سرعت یکنواخت ۲۵ میلی‌متر بر ثانیه صورت پذیرفت. جهت خشک شدن لایه پوشش اعمال شده، کاغذهای پوشش-دهی شده به مدت ۵ دقیقه در آون با دمای ۶۰ درجه سانتیگراد قرار داده شدند. جهت جلوگیری از اعوجاج، نمونه‌ها در حین خشک شدن تحت فشار ملایم صفحات شیشه‌ای قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها برای انجام آزمون-های مدنظر مطابق استاندارد ISO – ۱۸۷ در شرایط کلیما (دمای 27 ± 1 درجه سانتیگراد، رطوبت 65 ± 1 درصد و مدت‌زمان ۲۴ ساعت) قرار گرفتند.

ویژگی‌های فیزیکی

گراماژ

گراماژ یا وزن پایه کاغذها، طبق استاندارد om-۹۸ TAPPI T ۴۱۰ تعیین شد.

ضخامت

به‌دلیل عدم یکنواختی پراکندگی الیاف در کاغذهای بازیافتی مطابق با استاندارد om-۹۷ TAPPI ۴۱۱ با استفاده از دستگاه ضخامت‌سنج PTA2 با دقت ۰/۰۰۱ میلی‌متر ضخامت کاغذها بصورت میانگین پنج تکرار اندازه‌گیری شده برای هرکدام از کاغذها گزارش شد. دانسیته

دانسیته کاغذها با استفاده از گراماژ و ضخامت کاغذها، مطابق استاندارد om-۹۸ TAPPI T ۵۰۰ محاسبه شد.

آزمون‌های ممانعتی

آزمون جذب آب

به‌منظور اندازه‌گیری میزان جذب آب، طبق استاندارد om-۹۰ TAPPI T ۴۴۱ از آزمون کاب ۳ استفاده شد. برای انجام این آزمون، ابتدا نمونه‌ها جهت آزمون با برش به‌شکل دایره با سطح مقطع $m2 \ 0/0425$ برش داده شده و سپس وزن شدند. سپس روی کاغذ فیکس‌شده با گیره در ظرف آزمایش، ۱۰۰cc آب ریخته شد. پس از زمان ۴۵ ثانیه آب ظرف خالی شده، کاغذ به‌مدت ۱۵ ثانیه بین دو کاغذ خشک‌کن قرار گرفته و توسط کشیده شدن یکبار بار رفت و برگشت وردنه استاندارد مربوط به این آزمون قرار داده شد و آب اضافی آن گرفته شد. سپس کاغذ مجدد وزن گردید. میزان جذب آب و درصد کاهش جذب آب نسبت به نمونه شاهد برای هر کدام از نمونه‌ها محاسبه شد.

آزمون مقاومت به عبور هوا

جهت اندازه‌گیری میزان مقاومت کاغذ به عبور هوا از طریق روش گرلی ۵ مطابق با دستورالعمل om-۰۲ T ۴۶۰ TAPPI از دستگاه تخلخل سنج، برند REGMED ساخت کشور برزیل موجود در آزمایشگاه کاغذ و فرآورده‌های سلولزی بهداشتی و بسته‌بندی سلولزی پژوهشگاه استاندارد ایران، استفاده شد. برای این منظور، جریان هوا با فشار ثابت ۷۵ میلی‌بار، توسط یک استوانه عمودی غوطه‌ور در تماس با کاغذ فشرده شد و همان‌طور که هوا از میان کاغذ عبور کرد، استوانه به آرامی پایین آمد. در پایان زمان عبور حجم معین ۱۰۰ میلی‌لیتر هوا از میان کاغذ برحسب

³ Cobb test

⁴ Air resistance

⁵ Gurley

¹ Auto bar coater

² Paper Testing Assisiation

شاخص کشش

با استفاده از ماشین آزمون (Tensile Test) برند SANTAM براساس استاندارد ۴۹۴ om-۰۱ TAPPI T شاخص کشش گزارش شد.

تجزیه و تحلیل آماری ویژگی‌های اندازه‌گیری شده

تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS با تکنیک تجزیه واریانس یک‌طرفه انجام و در نهایت مقایسه و گروه‌بندی میانگین‌ها به کمک آزمون چند دامنه‌ای دانکن انجام شد.

نتایج و بحث

نتایج آنالیز نانولیگنین

در شکل ۱ تصاویر FE-SEM نانولیگنین و لیگنین نشان داده شده است. همانطور که در تصاویر مشهود است اندازه ذرات لیگنین بین ۱ تا ۵ میکرومتر و نانولیگنین بین ۵۰ تا ۱۵۰ نانومتر است. نتایج تشکیل موفقیت‌آمیز نانولیگنین با اندازه ذرات ۵۰-۱۵۰ نانومتر را تأیید کرد.

ثانیه اندازه‌گیری و عدد محاسبه شده به‌عنوان مقاومت به عبور هوا برحسب (100 ml) / ثانیه گزارش شد.

آزمون‌های مکانیکی

شاخص ترکیدگی^۱

جهت تعیین شاخص ترکیدگی، طبق استاندارد ۰۲- TAPPI T ۴۰۳ om ابتدا مقاومت به ترکیدن با استفاده از دستگاه آزمون مقاومت به ترکیدن Bursting Tester برند Frank اندازه‌گیری شد. برای این منظور نمونه‌های کاغذ به ابعاد ۹ در ۹ سانتی‌متر، برش داده شدند. سپس جهت اندازه‌گیری شاخص ترکیدگی، مقاومت به ترکیدن هر نمونه بر گراماژ خودش تقسیم گردید.

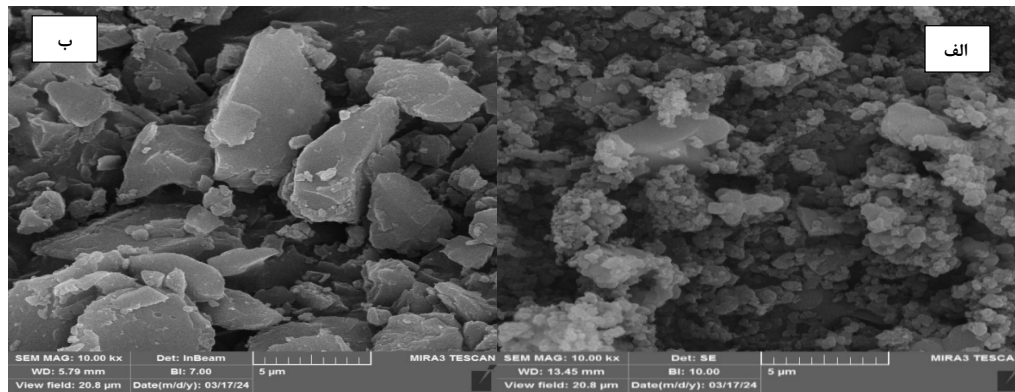
شاخص پارگی^۲

برای اندازه‌گیری شاخص پارگی بر طبق استاندارد ۰۴- TAPPI T ۴۱۴ om با روش المندورف^۳ ابتدا نمونه‌ها با ابعاد ۶۳ در ۷۶ میلی‌متر برش داده شدند. گراماژ نمونه‌ها از دستگاه (Elmendorf Tearing Tester) برند Frank داده شد. سپس بوسیله اعمال نیروی حرکت رفت و برگشتی پاندول دستگاه حاصل تقسیم حداکثر نیروی وارد شده جهت پاره‌شدن هر نمونه بر گراماژ آن نمونه به‌عنوان شاخص پارگی بیان شد.

^۱ Burst Index

^۲ Tear Index

^۳ Elmendorf



شکل ۱- تصاویر FE-SEM. الف) نانولیگنین ب) لیگنین

تأثیر پوشش‌دهی کاغذ لاینر بازیافتی بر خواص فیزیکی

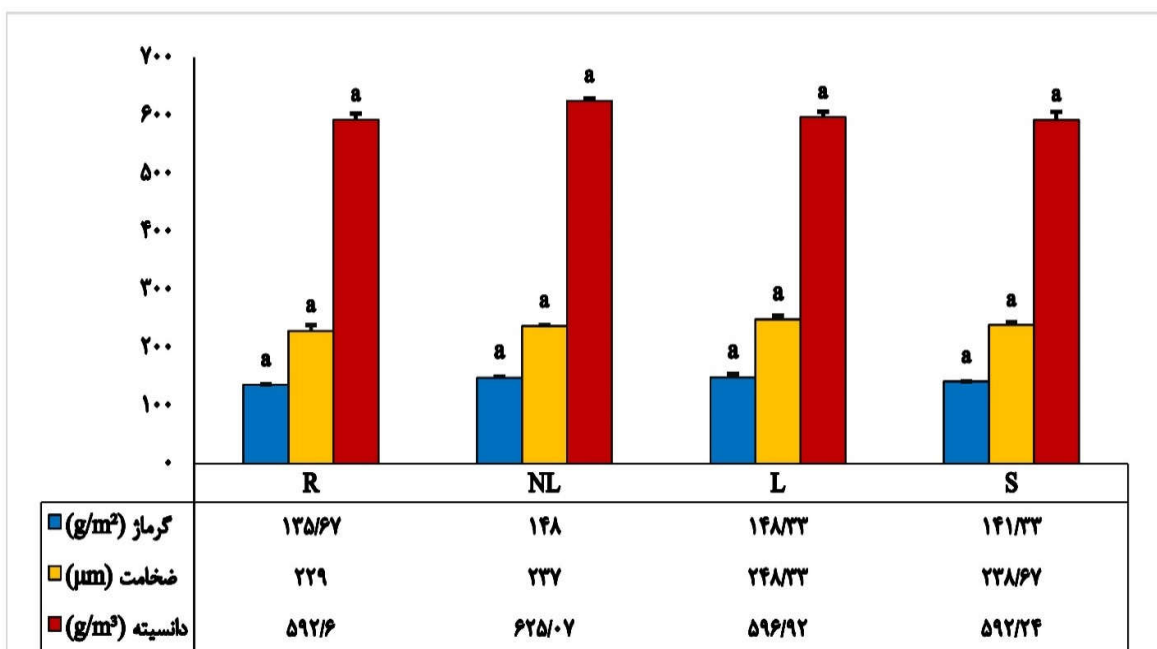
جدول ۳ و شکل ۲ خواص فیزیکی نمونه‌های کاغذ پوشش‌داده‌شده را نشان می‌دهد. بصورت کلی، نتایج نشان داد که بین نمونه شاهد و نمونه‌های پوشش‌داده‌شده با نانولیگنین، لیگنین و نشاسته آنیونی تفاوت معنی‌دار و مشهودی در ضخامت، گراماژ و دانسیته مشاهده نشد. مقدار گراماژ در محدوده ۱۴۱ تا ۱۴۸ گرم بر مترمربع بوده که افزایش محسوس نسبت به نمونه شاهد نشان نمی‌دهد. این موضوع می‌تواند به دلایل احتمال نفوذ جزئی محلول پوشش به داخل منافذ کاغذ و کم بودن وزن پوشش اعمال شده (5 g/m^2) در مقایسه با گراماژ پایه کاغذ باشد که در محدوده خطای اندازه‌گیری قرار می

گیرد، تغییرات ضخامت نیز در حد $0.23/0$ تا $0.25/0$ میلی‌متر قرار دارد که تفاوت معنی‌داری با نمونه شاهد نشان نمی‌دهد. با توجه به وزن پوشش اعمال شده (5 g/m^2) و تغییرات غیر معنی‌دار دانسیته، مقدار ضخامت تئوری لایه پوشش در حدود کمتر از ۱۰ میکرومتر تخمین زده می‌شود که این مقدار در محدوده دقت دستگاه ضخامت‌سنج (± 10 میکرومتر) قرار می‌گیرد. بنابراین، عدم تغییر محسوس در ضخامت قابل توجهی است و نشان می‌دهد که پوشش به صورت یک لایه نازک بر سطح کاغذ اعمال شده است. به همین دلیل، می‌توان گفت اعمال نانولیگنین و سایر پوشش‌ها بیشتر بر ویژگی‌های سطحی اثر گذاشته و ساختار فیزیکی حجم کاغذ را تغییر نداده است.

جدول ۳- نتایج آنالیز واریانس یک‌طرفه ویژگی‌های فیزیکی کاغذ لاینر شاهد و کاغذهای پوشش‌دهی شده با نانولیگنین، لیگنین و نشاسته آنیونی

ویژگی فیزیکی	منابع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	Sig.
گراماژ	بین گروه‌ها	۳۲۸/۶۶۷	۳/۰۰۰	۱۰۹/۹۷۲	۳/۹۹۳	۰/۰۵۲ns
	درون گروه‌ها	۲۱۹/۵۰۰	۸/۰۰۰	۲۷/۴۳۸		
	خطا	۵۴۸/۱۶۷	۱۱/۰۰۰			
ضخامت	بین گروه‌ها	۵۶۶/۹۱۷	۳/۰۰۰	۱۸۸/۵۵۶	۳/۷۳۰	۰/۰۶۱ns
	درون گروه‌ها	۴۰۵/۳۳۳	۸/۰۰۰	۵۰/۶۶۷		
	خطا	۹۷۲/۲۵۰	۱۱/۰۰۰			
دانسیته	بین گروه‌ها	۲۲۲۳/۳۰۸	۳/۰۰۰	۷۴۱/۱۰۳	۲/۱۴۳	۰/۱۷۳ns
	درون گروه‌ها	۲۷۶۶/۸۳۸	۸/۰۰۰	۳۴۵/۸۵۵		
	خطا	۴۹۹۰/۱۴۵	۱۱/۰۰۰			

* معنی‌داری در سطح اعتماد ۰/۰۵، ** معنی‌داری در سطح اعتماد ۰/۰۱، ns: عدم معنی‌داری



شکل ۲- نمودار مقایسه ویژگی‌های گرماژ، ضخامت و دانسیته نمونه شاهد و کاغذهای پوشش‌دهی شده

عمل کرد. این برتری سه برابری عملکرد نانولیگنین در مقابل لیگنین تأیید می‌کند که کاهش اندازه ذرات به مقیاس نانو (بین ۵۰ تا ۱۵۰ نانومتر) به‌طور قابل توجهی ویژگی ممانعتی در برابر جذب آب را افزایش می‌دهد.

عملکرد آگریزی بهتر پوشش‌های نانولیگنین ناشی از مکانیسم‌های هم‌افزایی است. Chen و همکارانش (۲۰۱۹)، نانولیگنین را با مساحت سطح ویژه زیاد و مورفولوژی کروی یکنواخت مشخص کردند که در مقایسه با ذرات نامنظم لیگنین، پرکردن حفره‌ها را تسهیل می‌بخشد [۱۷] Narapakdeesakul و همکاران (۲۰۱۳)، نشان دادند که پوشش‌های لیگنین در مقایسه با تیمارهای مبتنی بر نشاسته، مقاومت در برابر آب را به‌طور قابل توجهی بهبود می‌بخشد و این پیشرفت‌ها را به ساختمان آگریز لیگنین نسبت دادند. [۱۰].

تأثیر پوشش‌های نانولیگنین بر جذب آب

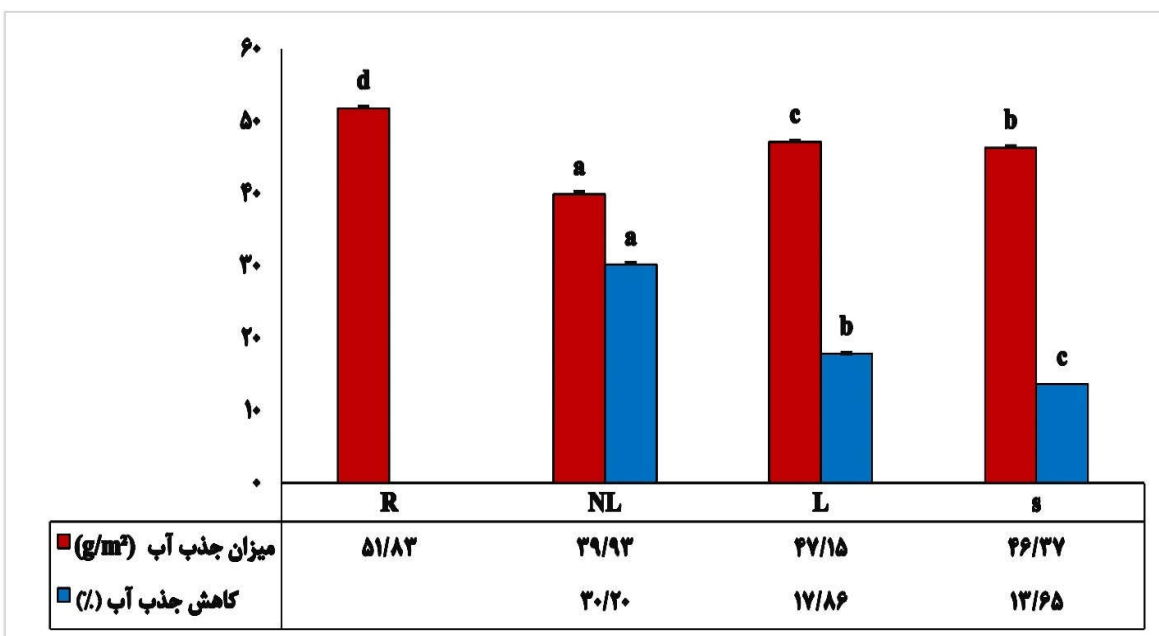
جدول ۴ و شکل ۳ رفتار جذب آب کاغذهای پوشش-دار را که با روش کاب اندازه‌گیری شده‌اند را نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که پوشش به‌طور قابل توجهی بر مقاومت در برابر آب تأثیر می‌گذارد، به طوری که پوشش‌های مبتنی بر نانولیگنین در مقایسه با جایگزین‌های معمولی، عملکرد آگریزی بسیار بهتری نشان می‌دهند. کاغذ شاهد بدون پوشش، بالاترین جذب آب را با ۵۲ گرم بر متر مربع نشان داد. پوشش نانولیگنین خالص به ۳۹/۹ گرم بر متر مربع رسید که نشان‌دهنده ۳۰٪ کاهش و ایجاد بهترین عملکرد در بین تمام پوشش-ها است. در مقابل، پوشش‌دهی با لیگنین جذب آب ۴۷ گرم بر متر مربع (۱۸٪~) کاهش را نشان داد، در حالی که پوشش نشاسته با ۴۶ گرم بر متر مربع (۱۲٪ کاهش)

جدول ۴- نتایج آنالیز واریانس یک‌طرفه میزان جذب آب و کاهش جذب آب کاغذ لاینر شاهد و کاغذهای پوشش‌دهی شده با

نانولیگنین، لیگنین و نشاسته آنیونی

ویژگی فیزیکی	منابع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	Sig.
میزان جذب آب	بین گروه‌ها	۲۱۵/۶۱۸	۳	۷۱/۸۷۳	۶۳۳/۴۷۱	۰/۰۰۰**
	درون گروه‌ها	۰/۹۰۸	۸	۰/۱۱۳		
	خطا	۲۱۶/۵۲۵	۱۱			
کاهش جذب آب	بین گروه‌ها	۴۴۳/۷۶۴	۲	۲۲۱/۸۸۲	۴۲۹۶/۳۳۶	۰/۰۰۰**
	درون گروه‌ها	۰/۳۱۰	۶	۰/۰۵۲		
	خطا	۴۴۴/۰۷۴	۸			

* معنی‌داری در سطح اعتماد ۰/۰۵، ** معنی‌داری در سطح اعتماد ۰/۰۱، ns: عدم معنی‌داری



شکل ۳- نمودار مقایسه آزمون جذب آب نمونه شاهد و کاغذهای پوشش‌دهی شده

تأثیر پوشش‌های نانولیگنین بر مقاومت در برابر

هوا

جدول ۵ و شکل ۴، تحلیل نفوذپذیری هوای نمونه-های کاغذ پوشش‌داده‌شده را نشان می‌دهند. نتایج آنالیز واریانس (ANOVA1) تفاوت‌های بسیار معنی‌داری را بین پوشش‌های اعمال شده بر کاغذ لاینر نشان داد. این نتایج تأیید می‌کند که ترکیب پوشش به‌طور عمیقی بر خواص ممانعتی هوا تأثیر می‌گذارد. آزمایش مقاومت به هوا، زمان لازم برای عبور ۱۰۰ میلی‌لیتر هوا از کاغذ را تحت فشار ثابت (۷۵ میلی‌بار) اندازه‌گیری می‌کند، که زمان‌های طولانی‌تر نشان دهنده عملکرد ممانعتی بهتر است.

1 Analysis of Variance

تغییرات بسیار قابل توجه بین تیمارها نشان می‌دهد که نانولیگنین، نفوذناپذیری هوا را در مقایسه با پوشش مبتنی بر لیگنین و نشاسته به‌طور قابل توجهی افزایش می‌دهد. Hasanjanzadeh و همکاران (۲۰۲۲)، گزارش دادند که جایگزینی لیگنین با نشاسته به‌طور قابل توجهی بر نفوذپذیری هوا در کاغذهای لاینر تأثیر می‌گذارد [۱۶]. Shorey و Mekonnen (۲۰۲۲)، نشان دادند که پوشش-های مبتنی بر لیگنین به‌دلیل ساختمان آروماتیک سفت و سخت لیگنین و ظرفیت پرکردن حفره‌های آن، عملکرد ممانعتی بهتری دارند [۱۴]. بنابراین طبق نتایج بدست آمده، می‌توان گفت که، برتری نانولیگنین در بهبود خواص ممانعتی به مکانیسم‌های زیر نسبت داده می‌شود: (۱) اندازه نانومتری ذرات (۵۰-۱۵۰nm) که امکان نفوذ به

یکنواخت که تشکیل لایه فشرده و یکپارچه را تسهیل می‌کند، و (۴) ساختار آروماتیک و آبریز لیگنین که خاصیت ممانعتی در برابر آب و هوا را افزایش می‌دهد.

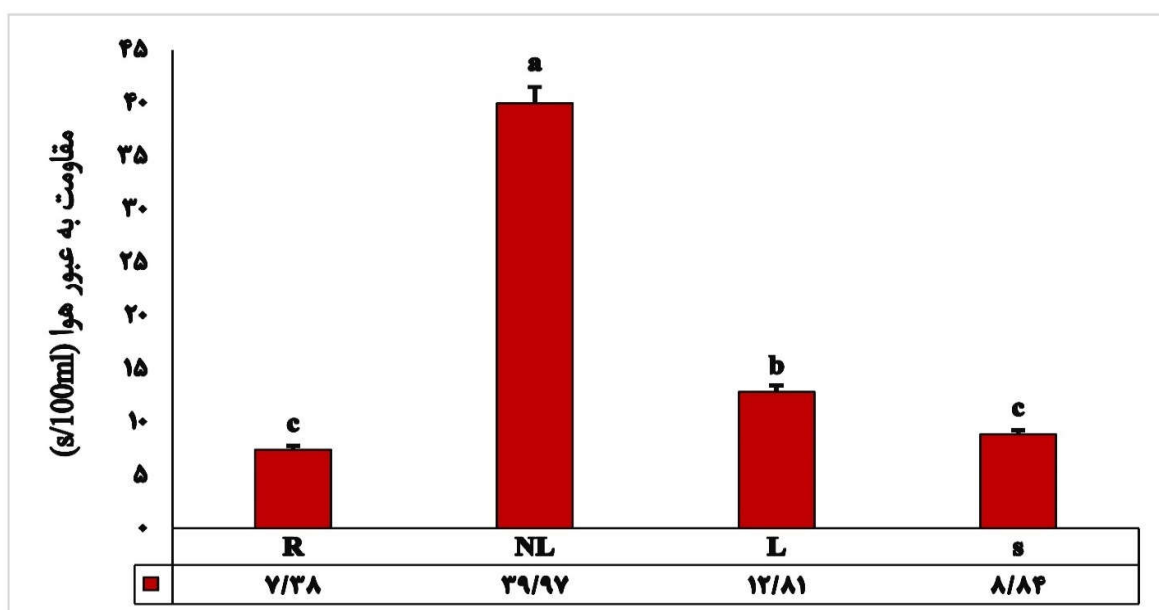
حفرات و منافذ سطحی کاغذ را فراهم می‌کند، (۲) مساحت سطح ویژه بالاتر نانوذرات که منجر به ایجاد پوشش یکنواخت‌تر می‌شود، (۳) مورفولوژی کروی

جدول ۵- نتایج آنالیز واریانس یک‌طرفه مقاومت به عبور هوا کاغذ لاینر شاهد و کاغذهای پوشش‌دهی شده با نانولیگنین، لیگنین و

نشاسته آنبونی

ویژگی فیزیکی	منابع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	Sig.
بین گروه‌ها		۲۱۱۱/۶۳۷	۳	۷۰۳/۸۷۹	۳۱۰/۱۸۵	۰/۰۰۰**
مقاومت به عبور هوا	درون گروه‌ها	۱۸/۱۵۴	۸	۲/۲۶۹		
	خطا	۲۱۲۹/۷۹۱	۱۱			

* معنی‌داری در سطح اعتماد ۰/۰۵، ** معنی‌داری در سطح اعتماد ۰/۰۱، ns: عدم معنی‌داری



شکل ۴- نمودار مقایسه مقاومت به عبور هوا نمونه شاهد و کاغذهای پوشش‌دهی شده

پراکندگی یکنواخت‌تر، این مشکل را نداشته و شاخص پارگی را در سطح مشابه نمونه شاهد حفظ کرد. در مجموع نانولیگنین توانسته است بدون کاهش استحکام مکانیکی، ویژگی‌های سطحی را بهبود بخشد که برای کاربردهای بسته‌بندی اهمیت دارد. Hasanjanzadeh و همکاران (۲۰۲۲)، نشان دادند که تأثیر لیگنین بر خواص مکانیکی کاغذ به عواملی نظیر وزن پوشش، نوع لیگنین و برهمکنش‌های الیاف بستگی دارد [۱۶]. همچنین Han و همکاران (۲۰۱۶)، بهبودهای مکانیکی متوسطی را در اثر آلودگی سطحی لیگنین- آلوم گزارش کردند [۱۵]. در مقابل، نتایج پژوهش حاضر نشان می‌دهد که در شرایط اعمال پوشش نانولیگنین با وزن پوشش پایین، تغییر آماری معنی‌داری در شاخص‌های مکانیکی مشاهده نمی‌شود.

تأثیر پوشش‌های نانولیگنین بر شاخص ترکیب‌دهی و شاخص

پارگی

جدول ۶ و شکل ۵ تجزیه و تحلیل خواص مکانیکی نمونه‌های کاغذ پوشش‌داده‌شده را نشان می‌دهند. نتایج آنالیز واریانس هیچ تفاوت آماری معنی‌داری را بین پوشش‌ها برای شاخص ترکیب‌دهی نشان نداد، این نتیجه نشان می‌دهد که مقاومت در برابر ترکیب‌دهی در درجه اول توسط خواص کاغذ پایه (مقاومت پیوند الیاف و یکپارچگی شبکه) به‌جای پوشش‌های سطحی کنترل می‌شود.

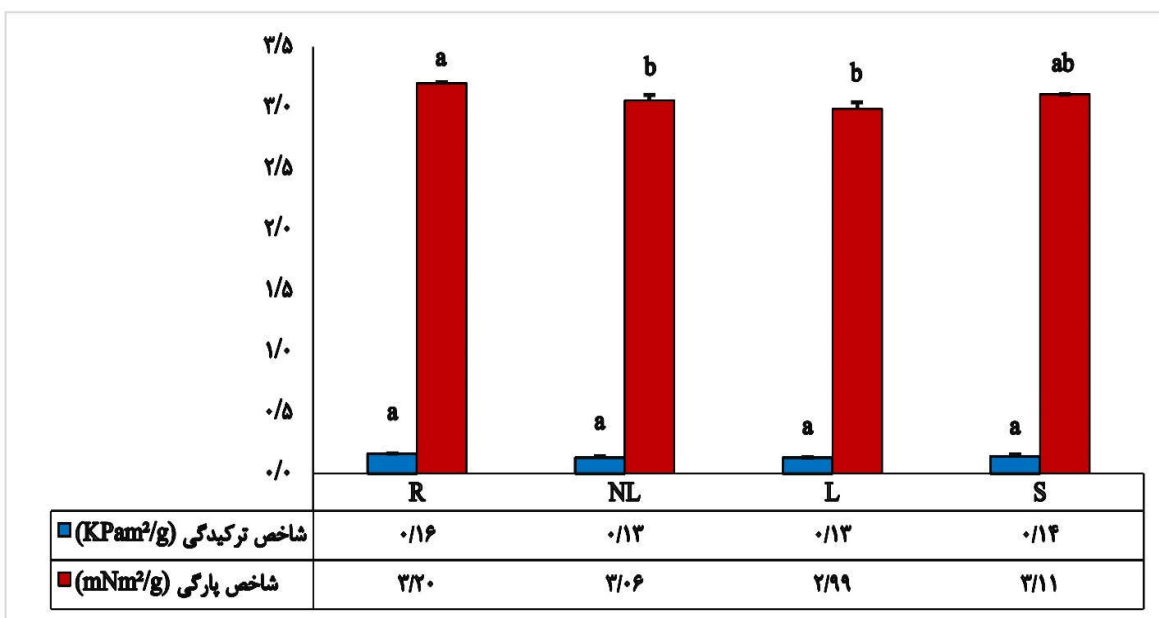
شاخص پارگی در نمونه لیگنین ($2/99 \text{ mNm}^2/\text{g}$) کاهش جزئی نسبت به نمونه شاهد ($3/20 \text{ mNm}^2/\text{g}$) نشان داد که می‌تواند به دلیل شکنندگی سطحی ناشی از ذرات درشت لیگنین ($1-5 \mu\text{m}$) و پراکندگی ضعیف‌تر آن باشد. در مقابل، نانولیگنین با اندازه کوچک‌تر و

جدول ۶- نتایج آنالیز واریانس یک‌طرفه شاخص ترکیب‌دهی و شاخص پارگی کاغذ لاینر شاهد و کاغذهای پوشش‌دهی شده با نانولیگنین،

لیگنین و نشاسته آنبونی

ویژگی فیزیکی	منابع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	Sig.
شاخص ترکیب‌دهی	بین گروه‌ها	۰/۰۰۲	۳	۰/۰۰۱	۱/۷۵۷	۰/۲۳۳ns
	درون گروه‌ها	۰/۰۰۲	۸	۰/۰۰۰		
	خطا	۰/۰۰۴	۱۱			
شاخص پارگی	بین گروه‌ها	۰/۰۶۸	۳	۰/۰۲۳	۶/۱۰۷	۰/۰۱۸*
	درون گروه‌ها	۰/۰۳۰	۸	۰/۰۰۴		
	خطا	۰/۰۹۷	۱۱			

* معنی‌داری در سطح اعتماد ۰/۰۵، ** معنی‌داری در سطح اعتماد ۰/۰۱، ns: عدم معنی‌داری



شکل ۵- نمودار مقایسه شاخص ترکیب‌دهی و شاخص پارگی نمونه شاهد و کاغذهای پوشش‌دهی شده

تأثیر پوشش‌دهی بر شاخص کشش

جدول ۷ و شکل ۶، تحلیل شاخص کشش نمونه‌های کاغذ پوشش‌داده‌شده را نشان می‌دهند. نتایج آنالیز واریانس شاخص کشش نشان داد که هرچند نمونه پوشش‌داده‌شده با نانولیگنین افزایش جزئی بالاتری (۲۴/۳۶ Nm/g) نسبت به کاغذ شاهد (۲۲/۴۹ Nm/g) داشت. اما تفاوت آماری معنی‌داری بین نمونه‌های پوشش‌داده‌شده و کاغذ شاهد وجود ندارد ($P > 0.05$) و مقادیر به‌دست‌آمده در یک بازه آماری مشابه قرار دارند. این نتایج نشان می‌دهد که اعمال پوشش نانولیگنین در شرایط این پژوهش، تأثیر قابل توجهی بر شاخص کشش نداشته و موجب تضعیف خواص مکانیکی کاغذ پایه نیز نشده است. از سوی دیگر مقادیر نزدیک سایر نمونه‌ها

نشان می‌دهد که پوشش‌دهی در شرایط انجام‌شده بیشتر بر سطح و نفوذپذیری اثر داشته تا بر ساختار درونی الیاف. این نتایج نشان می‌دهد، در حالی که پوشش‌های نانولیگنین به طور قابل توجهی ویژگی‌های ممانعتی را تغییر می‌دهند، تأثیر آنها بر شاخص کششی نامحسوس‌تر است. شاخص کشش در درجه اول به پیوند الیاف به الیاف، طول الیاف و جهت‌گیری پارامترهایی که تا حد زیادی توسط کاغذ پایه تعیین می‌شوند تا پوشش‌های سطحی، بستگی دارد. Han و همکاران (۲۰۱۶)، افزایش ۳/۲۴ درصدی در شاخص کششی با آهاردهی سطح لیگنین را گزارش کرد، که نشان می‌دهد پوشش‌های مبتنی بر لیگنین می‌توانند تحت شرایط خاص بر این ویژگی تأثیر بگذارند [۱۵]. در نتیجه افزایش جزئی در

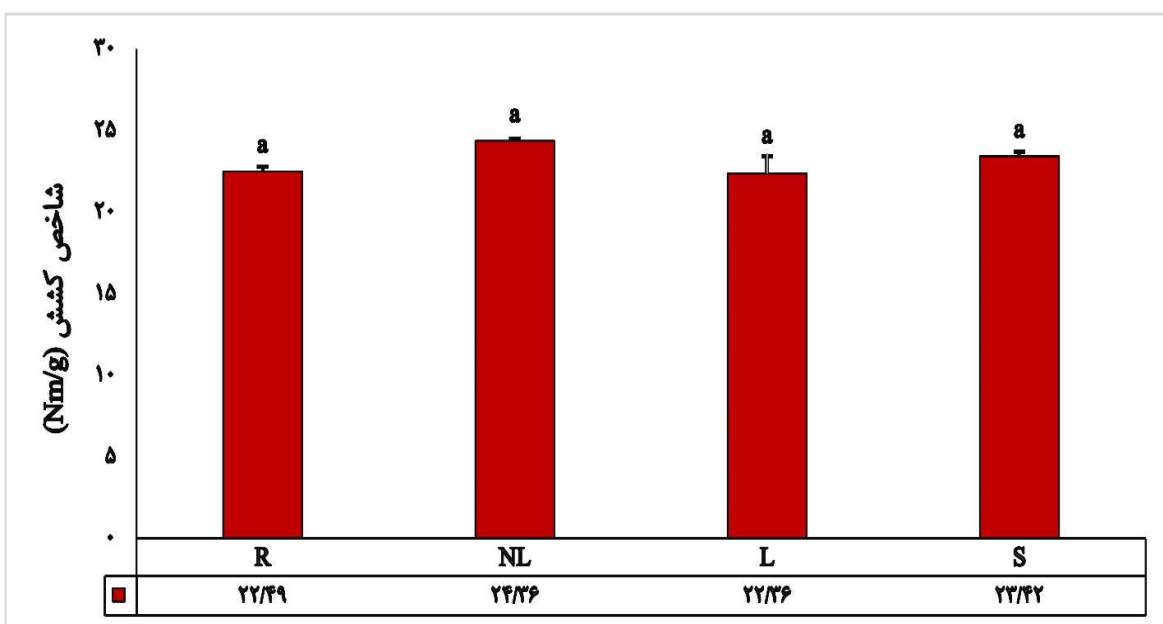
کرده و هیچ اثر منفی معنی‌داری بر استحکام کاغذ ندارد. در نمونه نانولیگنین، افزایش جزئی و غیرمعنی‌داری در شاخص کشش مشاهده شد که نشان‌دهنده عدم تداخل پوشش با ساختار الیافی است. بنابراین، نانولیگنین توانسته است ضمن حفظ مقاومت مکانیکی، ویژگی‌های سطحی و مقاومت در برابر رطوبت را به طور قابل توجهی بهبود بخشد که این گزینش‌پذیری عملکردی، نانولیگنین را به عنوان یک پوشش ممانعتی مناسب برای کاربردهای بسته‌بندی معرفی می‌کند.

شاخص کشش نمونه نانولیگنین ($24/36 \text{ Nm/g}$) نسبت به نمونه شاهد ($22/49 \text{ Nm/g}$) می‌تواند به دلیل ایجاد پیوندهای هیدروژنی محدود بین گروه‌های هیدروکسیل نانولیگنین و سطح الیاف باشد. با این حال، این افزایش از نظر آماری معنی‌دار نبود ($P < 0/05$)، که نشان می‌دهد پوشش‌دهی سطحی عمدتاً بر خواص سطحی تأثیرگذار بوده و تأثیر محدودی بر خواص مکانیکی حجمی کاغذ دارد. ارزیابی شاخص‌های مکانیکی شامل کشش، پارگی و ترکیدگی نشان داد که استفاده از پوشش‌های زیستی، یکپارچگی مکانیکی کاغذ را حفظ

جدول ۷- نتایج آنالیز واریانس یک‌طرفه شاخص کشش کاغذ لایر شاهد و کاغذهای پوشش‌دهی شده با نانولیگنین، لیگنین و نشاسته

ویژگی فیزیکی	منابع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	Sig.
شاخص کشش	بین گروه‌ها	۷/۷۴۹	۳	۲/۵۸۳	۲/۶۲۲	۰/۱۲۳*
	درون گروه‌ها	۷/۸۸۲	۸	۰/۹۸۵		
	خطا	۱۵/۶۳۱	۱۱			

* معنی‌داری در سطح اعتماد ۰/۹۵، ** معنی‌داری در سطح اعتماد ۰/۹۹، ns: عدم معنی‌داری



شکل ۶- نمودار مقایسه شاخص کشش نمونه شاهد و کاغذهای پوشش‌دهی شده

نتیجه‌گیری

صنعت بسته‌بندی به دلیل وابستگی به پلیمرهای نفتی با مسائل محیط زیستی روبروست. این پژوهش به ارزیابی نانولیگنین استخراج‌شده از مایع سیاه کرافت به عنوان پوشش زیست‌پلیمر برای کاغذ لایر پرداخت، فرآیند

نانوسازی لیگنین از طریق روش رسوب با ضدحلال، منجر به تولید نانوذرات شد. تحلیل‌های FE-SEM نشان داد که کاهش اندازه ذرات از مقیاس میکرومتری به نانومتری، همراه با افزایش مساحت سطح ویژه و بهبود قابلیت پراکندگی، تحول بنیادینی در عملکرد سطحی ایجاد می-

- paper coating for food packaging. Food Bioscience, 63, 105656, pp.1-25. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2024.105656>
- [2] Babaei, S. M. and Patel, M. K., 2025. Optimizing energy use in the pulp and paper industry: Pinch, techno-economic, and sensitivity analyses on an innovative heat recovery system. Journal of Cleaner Production, 520, 146109, pp.1-18. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2025.146109>
- [3] Kathuria, A. and Zhang, S., 2022. Sustainable and repulpable barrier coatings for fiber-based materials for food packaging: A review. Frontiers in Materials, 9, 929501, pp. 1-21. <https://doi.org/10.3389/fmats.2022.929501>
- [4] Nair, A., Kansal, D., Khan, A. and Rabnawaz, M., 2022. New alternatives to single-use plastics: Starch and chitosan-graft-polydimethylsiloxane-coated paper for water-and oil-resistant applications. Nano Select, 3(2), pp.459-470. <https://doi.org/10.1002/nano.202100107>
- [5] Nowak, T., Mazela, B., Olejnik, K., Peplińska, B. and Perdoch, W., 2022. Starch-silane structure and its influence on the hydrophobic properties of paper. Molecules, 27(10), 3136, pp.1-15. <https://doi.org/10.3390/molecules27103136>
- [6] Ghafarzadeh, O., Hedjazi, S., Abdolkhani, A., Ataefard, M. and Taherzadeh, M., 2023. Improvement of Physical and Mechanical Properties of Testliner Coated by Unmodified and Modified Lignins. Iranian Journal of Wood and Paper Industries, 14(1), pp. 1-15. (In Persian). <https://doi.org/10.22034/ijwp.2023.1975439.1577>
- [7] Khwaldia, K., Basta, A. H., Aloui, H. and El-Saied, H., 2014. Chitosan-caseinate bilayer coatings for paper packaging materials. Carbohydrate polymers, 99, pp.508-516. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.086>
- [8] Hussin, M. H., Appaturi, J. N., Poh, N. E., Abd Latif, N. H., Brosse, N., Ziegler-Devin, I. and Ibrahim, M. N. M., 2022. A recent advancement on preparation, characterization and application of nanolignin. International Journal of Biological Macromolecules, 200, pp.303-326. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.01.007>
- [9] Boarino, A. and Klok, H. A., 2023. Opportunities and challenges for lignin valorization in food packaging, antimicrobial, and agricultural applications. Biomacromolecules, 24(3), pp.1065-1077. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.2c01385>
- [10] Narapakdeesakul, D., Sridach, W. and Wittaya, T., 2013. Novel use of oil palm empty fruit bunch's lignin derivatives for production of linerboard coating. Progress in Organic Coatings, 76(7-8), pp.999-1005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.02.015>
- [11] Zhang, Z., Terrasson, V., and Guénin, E., 2021. Lignin nanoparticles and their

کند. ارزیابی سیستماتیک نشان داد پوشش‌دهی با $5-7 \text{ g/m}^2$ نانولیگنین، تأثیر معنی‌داری بر خواص فیزیکی کاغذ ندارد، اما ویژگی‌های سطحی را به‌طور چشمگیر بهبود می‌بخشد. نانولیگنین کاهش ۳۰ درصدی در جذب آب و افزایش بیش از پنج‌برابری در مقاومت به عبور هوا نشان داد، که به چهار مکانیسم هم‌افزا نسبت داده می‌شود: ابعاد نانومتری، مساحت سطح ویژه بالاتر، مورفولوژی کروی منظم، و ماهیت آبریز ساختار آروماتیک لیگنین. ارزیابی شاخص‌های مکانیکی شامل کشش، پارگی و ترکیدگی نیز نشان داد که استفاده از پوشش‌های زیستی هیچ اثر منفی معنی‌داری بر استحکام کاغذ ندارد و در نمونه نانولیگنین حتی افزایش جزئی غیرمعنی‌داری در شاخص کشش مشاهده شد. بنابراین، نانولیگنین توانسته است ضمن حفظ مقاومت مکانیکی، ویژگی‌های سطحی و مقاومت در برابر رطوبت را بهبود بخشد. زیرا نانولیگنین برخلاف لیگنین که لایه ناپیوسته تشکیل می‌دهد، قادر است منافذ را کاملاً پر کرده و فیلم یکپارچه ایجاد کند. در مجموع، می‌توان نتیجه گرفت که نانولیگنین به‌عنوان یک افزودنی زیستی و تجدیدپذیر، جایگزین مناسبی برای پوشش‌های نفت‌پایه و نشاسته محسوب می‌شود و کاربرد آن در تولید کاغذهای بسته‌بندی با کارایی بالا و سازگار با محیط زیست، گامی مؤثر در جهت توسعه فناوری‌های سبز و پایداری صنعتی و حفظ منابع غذایی به‌شمار می‌آید.

سپاسگزاری

شایسته است که از کارشناسان آزمایشگاه‌های شیمی چوب، نانو مواد سلولزی و خمیرکاغذ دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران و پژوهشکده شیمی و پتروشیمی سازمان ملی استاندارد ایران به خاطر فراهم آوردن امکانات آزمایشگاهی و سازمان امور دانشجویان به خاطر حمایت مالی برای انجام هرچه بهتر این تحقیق، تشکر و قدردانی شود.

منابع

- [1] Perumal, T., de Souza, C. K., Nihues, T. C., Jain, P., Gaikwad, K. K. and Roy, S., 2025. A review on biopolymer-based oil and water-resistant functional

- [15] Han, K. M. and Cho, B. U., 2016. Effect of surface sizing of black liquor on properties of corrugated medium. *BioResources*, 11(4), pp.10391-10403. <https://doi.org/10.15376/biores.11.4.10391-10403>
- [16] Hasanjanzadeh, H., Hedjazi, S., Hamzeh, Y. and Abdolkhani, A., 2022. The potential of replacing the starch with soda and formacell lignins in surface sizing and evaluation of physical and mechanical properties of produced liner papers. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 12(4), pp.453-464. (In Persian). DOR: 20.1001.1.20089066.1400.12.4.1.8
- [17] Chen, Y., Gong, X., Yang, G., Li, Q. and Zhou, N., 2019. Preparation and characterization of a nanolignin phenol formaldehyde resin by replacing phenol partially with lignin nanoparticles. *RSC advances*, 9(50), pp.29255-29262. <https://doi.org/10.1039/c9ra04827h>
- nanocomposites. *Nanomaterials*, 11(5), pp.1-30. <https://doi.org/10.3390/nano11051336>
- [12] Deng, J., Sun, S. F., Zhu, E. Q., Yang, J., Yang, H. Y., Wang, D. W. & Shi, Z. J., 2021. Sub-micro and nano-lignin materials: Small size and rapid progress. *Industrial Crops and Products*, 164, 113412, pp.1-20. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113412>
- [13] Rastogi, V. K. and Samyn, P., 2015. Bio-based coatings for paper applications. *Coatings*, 5(4), pp.887-930. doi:10.3390/coatings5040887
- [14] Shorey, R. and Mekonnen, T. H., 2022. Sustainable paper coating with enhanced barrier properties based on esterified lignin and PBAT blend. *International Journal of Biological Macromolecules*, 209, pp.472-484. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.04.037>