



دانشگاه گواران و منابع طبیعی

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل  
جلد بیست و ششم، شماره اول، ۱۳۹۸  
۶۵-۷۷

<http://jwfst.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwfst.2018.14822.1737

## ارزیابی میکرو و نانو فیبر لیگنوسلولز تهیه شده از الیاف خمیر کاغذ کارتن کنگره‌های کهنه (OCC) با روش سوپر آسیاب دیسکی

\*منصور غفاری<sup>۱</sup>، علی قاسمیان<sup>۲</sup>، محمدرضا دهقانی فیروزآبادی<sup>۲</sup> و حسین یوسفی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>دانش آموخته دکتری تخصصی صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران،

<sup>۲</sup>دانشیار گروه صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران،

<sup>۳</sup>آستادیار گروه مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۱۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۳/۰۹

### چکیده

**سابقه و هدف:** نانوالیاف سلولزی و نانوفیبر لیگنوسلولز به عنوان فراوان‌ترین نانوپلیمرهای زیستی در دهه اخیر توجه پژوهشگران رشته‌های مختلف را به خود جلب کرده است. روش سوپر آسیاب دیسکی خواص برجسته‌ای هم‌چون سادگی، سرعت و راندمان زیاد تولید و تک‌مرحله‌ای بودن را دارا است. این خواص، برتری‌های ویژه‌ای در مقابل سایر روش‌های بالا به پایین تولید نانوسلولز دارد.

**مواد و روش‌ها:** در این مطالعه، الیاف خمیر کاغذ کارتن کنگره‌ای کهنه (OCC) با فرآیند سریع، ساده و تک‌مرحله‌ای سوپر آسیاب دیسکی به نانوفیبرهای لیگنوسلولزی تبدیل شدند. خواص فیبرهای لیگنوسلولزی شامل ویژگی‌های ریخت‌شناسی (قطر و توزیع قطری) با میکروسکوپ الکترونی رویشی گسیل میدان (FE-SEM)، آنالیز عنصری توسط روش اسپکتروسکوپی پراش انرژی اشعه ایکس (EDX/EDS)، گرما وزن‌سنجی (TGA)، پایداری سوسپانسیون و نفوذپذیری به هوا در دو مقیاس میکرو و نانو مورد مطالعه قرار گرفت.

**یافته‌ها:** مقایسه متوسط قطری میکروفیبر لیگنوسلولز ( $47 \pm 10$  میکرومتر) و نانوفیبر لیگنوسلولز ( $69 \pm 10$  نانومتر) نشان داد که فرآیند آسیاب با کاهش قطر، در تولید نانوفیبر لیگنوسلولز دارای عملکرد مطلوبی بوده است. آنالیز عنصری (EDX/EDS) نشان داد که میکروفیبر لیگنوسلولز و نانوفیبر لیگنوسلولز حاوی مقدار قابل توجهی مواد آلی (غالباً کربن، نیتروژن و اکسیژن) است. نتایج آنالیز گرما وزن‌سنجی (TGA) نشان داد که بیش‌ترین اتلاف وزنی میکروفیبر لیگنوسلولز و نانوفیبر لیگنوسلولز در دمای ۲۵۰-۳۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد که با تجزیه حرارتی ترکیبات اصلی آن‌ها (سلولز، همی‌سلولزها و لیگنین) مرتبط است. بر خلاف تهنشینی سوسپانسیون خمیر کاغذ اولیه (میکروفیبر) پس از ۲ دقیقه، سوسپانسیون نانوفیبر کاملاً پایدار بوده است. مقدار نفوذپذیری به هوا در کاغذ حاصل از میکروفیبر لیگنوسلولز ( $25/6$  میکرومتر بر پاسکال در ثانیه) بسیار بیش‌تر از نفوذپذیری نانوکاغذ حاصل از نانوفیبر لیگنوسلولز ( $1/06$  میکرومتر بر پاسکال در ثانیه) بوده که نشان می‌دهد با کوچک‌سازی ابعاد سلولز از مقیاس میکرو به نانو، سطح ویژه و پیوند افزایش یافته و ساختار کاغذ به دست آمده یکنواختی بیش‌تر و تخلخل کم‌تری دارد.

\* مسئول مکاتبه: [papermaker862@gmail.com](mailto:papermaker862@gmail.com)

**نتیجه‌گیری:** به‌طورکلی نتایج این پژوهش بیانگر موفق بودن تولید میکرو و نانوفیبرلیگنوسلولز و کاغذ آن‌ها از خمیرکاغذ کارتن کنگره‌ای کهنه (OCC) است. تولید نانوفیبرلیگنوسلولز و بررسی پتانسیل‌های آن در مقابل تولید نانوالیاف سلولزی خالص (عاری از لیگنین و همی‌سلولزها) می‌تواند سبب مزایای متعدد کاربردی و صنعتی برای تجاری‌سازی بیش‌تر این فراورده (حفظ محیط‌زیست و عدم استفاده از توالی‌های رنگ‌بری) با ارزش افزوده زیاد گردد.

**واژه‌های کلیدی:** سوپراسیاب دیسکی، کارتن کنگره‌ای کهنه، میکروفیبرلیگنوسلولز، نانوفیبرلیگنوسلولز

## مقدمه

کامبود ماده اولیه سلولزی مناسب از جدی‌ترین چالش‌های حال حاضر دنیا و از جمله ایران در بخش صنایع سلولزی می‌باشد. با توجه به مشکلات موجود در رابطه با تأمین مواد اولیه سلولزی مناسب برای صنایع خمیر و کاغذ در سطح کشور، استفاده از مواد و فرآیندهای نوین به‌منظور رفع این مشکلات ضروری به‌نظر می‌رسد (۶). در دنیای صنعتی امروز، کاغذ و فراورده‌های کاغذی نقش برجسته‌ای در زندگی انسان ایفا می‌نمایند. هر روز فراورده کاغذی جدیدی به بازار عرضه می‌گردد و لازمه بهبود کیفیت محصولات موجود و تولید محصول جدید، استفاده از تکنولوژی و مواد نوین می‌باشد (۱۴). انواع کاغذ، متناسب با مورد مصرف، نیاز به سطوح مختلفی از ویژگی‌های فیزیکی، مقاومتی و نوری دارند (۱). در حال حاضر فرآیندهای تکمیلی، علی‌رغم بعضی مشکلات، گسترش چشم‌گیری در تأمین و بهبود کیفیت کاغذ یافته‌اند و نقش مهمی در کیفیت محصول نهایی دارند (۱۰). از این‌رو پژوهشگران به دنبال اصلاح این فرآیندها با استفاده از فناوری‌های نوین (به‌عنوان مثال، استفاده از نانومواد جهت تولید مواد بسته‌بندی با ویژگی‌های سطحی مطلوب) هستند (۸، ۱۱ و ۲۱). نانو فناوری، زمینه تحقیقاتی جدیدی است که به‌وسیله آن، مواد مصرفی در ابعاد نانو تهیه شده و با استفاده از آن‌ها، فراورده‌های لیگنوسلولزی با کیفیت بهتر و هم‌چنین اقتصادی‌تر ساخته می‌شوند.

فناوری نانوذرات محدود به عناصر آلی و معدنی مصنوعی نمی‌شود، بلکه پلیمرهای طبیعی مثل سلولز گیاهی به‌دلیل داشتن ساختارهای نانومتری می‌توانند کاربرد گسترده‌ای در این زمینه داشته باشند (۳). سلولز، فراوان‌ترین پلیمر طبیعی است که برای هزاران سال به‌عنوان ماده‌ای با ویژگی‌های مناسب در علوم مهندسی استفاده شده است. این پلیمر تجدیدپذیر، زیست‌تخریب‌پذیر و هم‌چنین غیرسمی است (۵). نانوسلولز یک ماده توسعه‌یافته و امیدبخش با ویژگی‌های استثنایی زیاد می‌باشد و در طیف گسترده‌ای از کاربردها مثل تقویت کامپوزیت‌ها، آرایشی و بهداشتی، کاغذسازی و صنایع غذایی پتانسیل مطلوبی دارد (۱۲). ویژگی‌های جدید ایجاد شده مثل سطح ویژه و مدول یانگ زیاد می‌تواند برای سلولز قابل ملاحظه باشد. این بدین معنی است که شناسایی انواع، روش‌های تولید و کاربردهای نانوسلولز امری ضروری است (۴). در حال حاضر نانوسلولز از منابع متعدد سلولزی قابل تولید می‌باشد. بدیهی است که چوب مهم‌ترین و فراوان‌ترین منبع الیاف سلولزی به‌صورت صنعتی برای تولید این ماده می‌باشد (۱۲). نانوفیبر لیگنوسلولز متشکل از فیبر (ماده اصلی سازنده دیواره سلولی زیست‌توده لیگنوسلولزی) و لیگنوسلولز (سلولز + همی‌سلولزها + لیگنین) در مقیاس نانو می‌باشد. این ماده به‌صورت ژل قهوه‌ای است و به روش مکانیکی و از زیست‌توده لیگنوسلولزی تهیه می‌گردد. در واقع نانوفیبرلیگنوسلولز

ارزش افزوده برای مواد ضایعاتی مانند کاغذ کنگره‌ای با تولید نانومواد در تهیه نانوکاغذ، نانوکامپوزیت و اصلاح چسب نشاسته، هزینه‌ها و مصرف انرژی را کاهش داد (۱۱ و ۱۲).

هادیلام و همکاران (۲۰۱۴) خواص نانوفیبر سلولز تهیه شده با روش آسیاب را مورد بررسی قرار دادند. نتایج آنان نشان داد متوسط قطری میکروفیبرها ( $33 \pm 10$  میکرومتر) و نانوفیبرها ( $28 \pm 11$  نانومتر) بوده است (۹).

اوسونگ و همکاران (۲۰۱۴) تکنیک کریل (Crill) را برای تولید نانوفیبرلیگنوسلولز مورد مطالعه قرار دادند. نتایج آنان نشان داد خصوصیات نانوفیبرلیگنوسلولز حاصل از خمیرکاغذ ترمومکانیکی (TMP) و شیمیایی - گرمایی - مکانیکی (CTMP) در هر دو دمای ۲۳ درجه و ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد مشابه است. همچنین، پس از ۲۰ دقیقه همگن‌سازی، بازده فیبریلایسیون به اندازه کافی مطلوب بوده است (۱۸).

سوزا و همکاران (۲۰۱۷) تولید نانوسلولز از ضایعات صنعت کاغذ را با دو روش اسیدی و مکانیکی (آسیاب) مقایسه و بررسی کردند. نتایج آنان نشان داد قطر نانوسلولز تولید شده به روش شیمیایی و مکانیکی به ترتیب در محدوده ۱۶۰-۳۲۰ نانومتر و ۶۴-۳۶ نانومتر می‌باشد (۲۰).

با عنایت به این‌که تولید نانوفیبرلیگنوسلولز نسبت به نانوفیبر خالص سلولز دارای مزایای زیست‌محیطی و نیز اقتصادی است، بنابراین مطالعه حاضر با هدف تهیه نانوفیبرلیگنوسلولز به‌عنوان نانساختاری با ارزش افزوده زیاد از کاغذ کارتن کنگره‌ای کهنه (OCC) انجام شد و ویژگی‌های نانوفیبرلیگنوسلولز تولید شده با خواص مقیاس میکرومتری آن (خمیر کاغذ پایه) بررسی و مقایسه گردید.

یکی از نازک‌ترین و ظریف‌ترین انواع فیبر در طبیعت است که دارای ویژگی‌های جالبی مانند تجدیدپذیری، قیمت کم، سطح ویژه و مقاومت بسیار زیاد، پایداری شیمیایی و مکانیکی، ساختار شبکه‌ای و ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد می‌باشد (۱۷). منبع مهم مواد اولیه برای تولید نانوفیبرلیگنوسلولز، خمیرکاغذ مکانیکی است. این خمیرکاغذ از طریق مکانیکی و بدون استفاده از مواد شیمیایی و توسط بخار آب جوش، تحت فشار تولید می‌گردد که معمولاً برای تهیه کاغذهای ارزان، مانند کاغذ روزنامه به‌کار می‌رود. در این مرحله، خمیرکاغذ قهوه‌ای رنگی حاصل می‌شود که از آن در تهیه کارتن و یا کاغذهای گاهی استفاده می‌شود. استفاده از نرمة‌های خمیرکاغذ مکانیکی در تولید نانوفیبرلیگنوسلولز، ضمن عدم استفاده از توالی‌های رنگ‌بری کلردار برای سفیدسازی، باعث افزایش بازده تولید نانوفیبرلیگنوسلولز، کاهش مصرف انرژی و مشکلات زیست‌محیطی می‌شود (۱۸). مهم‌ترین منبع ماده اولیه برای تولید نانوسلولز، خمیرهای کاغذ رنگ‌بری شده حاصل از فرآیندهای کرافت و سولفیت می‌باشد. تولید این ماده از پسماندهای کشاورزی نیز مزایای زیست‌محیطی فراوان و مصرف انرژی کم‌تر دارد. از مهم‌ترین پسماندهای کشاورزی که در سال‌های اخیر برای تولید این ماده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، می‌توان به چغندر قند، کاه گندم، ساقه سویا، سیسال، باگاس، ضایعات درختان نخل خرما و رامی اشاره نمود (۱۲). نتایج پژوهش‌های میسون و همکاران (۲۰۱۳) نشان داد که مواد اولیه سلولزی، تأثیر اندکی بر ویژگی‌های نهایی نانوالیاف سلولزی داشتند، در حالی‌که نقش مهمی را در مصرف انرژی در فرآیند تولید آن ایفا کردند (۱۵). مقدار انرژی مصرفی مورد نیاز برای تولید نانوسلولز از چوب بسیار زیاد گزارش شده است. بنابراین می‌توان با هزینه و مصرف انرژی کم‌تر (به‌دلیل بازیافتی بودن مواد اولیه) از طریق ایجاد

## مواد و روش‌ها

**تهیه خمیر کاغذ اولیه:** در این بررسی، به منظور تهیه خمیر کاغذ از مواد اولیه صد در صد بازیافتی شامل کارتن‌های کنگره‌ای کهنه قهوه‌ای (OCC) استفاده گردید. مقدار حدود ۵ کیلوگرم کارتن OCC جمع‌آوری شد و دقت لازم به عمل آمد که فاقد هر گونه آلودگی ناشی از تبدیل و مصرف و تماماً پست و رو قهوه‌ای باشند. کارتن‌های OCC به آزمایشگاه منتقل و با استفاده از قیچی به ابعاد تقریبی ۵×۵ سانتی‌متر تبدیل شد. قطعات تبدیل شده کارتن در مخزن با آب شهری مخلوط شد تا خرده‌های کارتن به صورت معلق درآیند. به منظور جداسازی حداکثر الیاف، واکنشیدگی نهایی دیواره الیاف سلولزی و به حداقل رساندن آسیب وارده به الیاف در حین فرآیند جداسازی، مخلوط فوق به مدت ۴۸ ساعت در این وضعیت باقی ماند و سپس با دستگاه الیاف بازکن (ساخت شرکت PTI) عملیات پراکنده‌سازی خمیر کاغذ انجام شد.

**تهیه میکروفیبرلیگنوسلولز و نانوفیبرلیگنوسلولز:** در این مطالعه ضایعات کارتن OCC (خمیر کاغذ قهوه‌ای) به عنوان ماده اصلی مورد استفاده قرار گرفت. برای تولید میکروفیبرلیگنوسلولز از روش دفیبره کردن و برای نانوفیبرلیگنوسلولز از روش سوپر آسیاب دیسکی استفاده شد. برای تولید نانوفیبرلیگنوسلولز، سوسپانسیون با غلظت ۱ درصد میکروفیبرلیگنوسلولز تهیه شده و از دستگاه آسیاب دیسکی مدل MKCA6-2 ساخت شرکت Masuko ژاپن با دور ۱۸۰۰ دور در دقیقه سه بار عبور داده شد تا نانوفیبر لیگنوسلولز تهیه گردد. دستگاه آسیاب دارای دو دیسک آسیاب بوده که یکی ثابت و دیگری چرخان می‌باشد. در هنگام عبور الیاف از بین دو دیسک در

اثر نیروهای برشی و فشاری نانوفیبرهای لیگنوسلولزی تولید شدند.

**تهیه کاغذ و نانوکاغذ:** سوسپانسیون ۰/۴ درصد میکروفیبرلیگنوسلولز جهت رسیدن با گراماژ اسمی ۳۰ گرم بر مترمربع با استفاده از هندشیت میکرو مطابق با استاندارد T2050m-88 آئین‌نامه TAPPI تهیه شد. همچنین برای تولید نانوکاغذ با گراماژ اسمی ۳۰ گرم بر مترمربع از سوسپانسیون ۰/۴ درصد نانوفیبرلیگنوسلولز به روش ریخته‌گری در پتری‌دیش پلاستیکی (پلی‌استایرن) استفاده شد. خشک کردن کاغذها و نانوکاغذهای حاصل در دمای اتاق به مدت ۳ روز انجام شد.

**ویژگی‌های ریخت‌شناسی:** از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE-SEM) مدل MIRA3 TESCAN-XMU برای بررسی خواص ریخت‌شناسی استفاده شد. برای این منظور ابتدا نمونه‌های میکروفیبرلیگنوسلولز و نانوفیبرلیگنوسلولز به مدت ۲۴ ساعت در درجه حرارت ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. سپس نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه با دستگاه متالایزر همراه با گاز آرگن (به عنوان حامل) با طلا (جهت رسانا کردن) پوشش‌دهی شدند. نمونه‌های پوشش‌دهی شده با طلا در ولتاژ ۱۵ کیلوولت (kV) مشاهده شدند. برای اندازه‌گیری قطر فیبرها ۱۵۰ عدد میکروفیبر و نانوفیبر در تصاویر میکروسکوپی مورد بررسی قرار گرفتند.

**آنالیز عنصری اسپکتروسکوپی پراش انرژی اشعه ایکس (EDX-EDS):** آنالیز EDX-EDS آزمونی است که می‌تواند درصد عناصر مختلف موجود در یک ساختار را در لایه سطحی نشان دهد. این آزمون توسط دتکتور EDX متصل به دستگاه FE-SEM و روی لایه سطحی مواد مختلف انجام می‌شود.

## نتایج و بحث

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE-SEM)<sup>۳</sup>: شکل ۱ تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE-SEM) میکروفیبرلیگنوسولوز و نانوفیبرلیگنوسولوز را نشان می‌دهد. تصاویر FE-SEM نشان دادند که میکروفیبرلیگنوسولوز، ساختاری شبکه‌ای مانند با قطری در محدوده ۸۰-۸ میکرومتر و به‌طور متوسط  $10 \pm 47$  میکرومتر است. از طرفی نانوفیبرلیگنوسولوز تولیدی با قطری در محدوده ۸۰-۸ نانومتر و به‌طور متوسط  $10 \pm 69$  نانومتر می‌باشند. این نتایج نشان‌دهنده نمونه‌هایی با خصوصیات ریخت‌شناسی و ابعادی متفاوت بوده و بیانگر این است که میکرو و نانوفیبرلیگنوسولوز با موفقیت از خمیر کاغذ کارتن کنگره‌ای کهنه (OCC) تهیه و فرآیند سوپراسیاب دیسکی می‌تواند نانوفیبرهای لیگنوسولوزی یک‌دست و با کیفیتی تولید کند. سوزا و همکاران (۲۰۱۷) در پژوهشی قطر نانوسولوز تولید شده به روش شیمیایی (اسیدسولفوریک ۱/۴ درصد و اسیداستیک ۹۴ درصد) و مکانیکی (آسیاب) را به‌ترتیب در محدوده ۳۲۰-۱۶۰ نانومتر و ۶۴-۳۶ نانومتر گزارش نمودند (۲۰). در مطالعه‌ای مشابه، دنیل و همکاران (۲۰۱۵) با استفاده از ضایعات کاغذ در شرایط اسیدسولفوریک ۶۰ درصد، درجه حرارت ۴۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه موفق شدند نانوکریستالی با قطر ۱۰-۳ نانومتر و طول ۳۰۰-۱۰۰ نانومتر تولید نمایند (۲). در پژوهش یوسفی و همکاران (۲۰۱۱) قطر نانوفیبرهای تولید شده از خمیر سلولز ساقه کلزا با فرآیند آسیاب دیسکی ۳۲ نانومتر گزارش شده است (۲۲). هادیلام و همکاران

آنالیز گرما وزن‌سنجی (TGA): این آنالیز روشی است که تغییر جرم نمونه را به‌عنوان تابعی از دما در حالت روبش یا تابعی از زمان در حالت هم‌دما اندازه‌گیری می‌کند. تغییرات گرمایی در ارتباط با تغییر جرم نمونه مانند تجزیه، تصعید، احیاء، و جذب و تبخیر با TGA اندازه‌گیری می‌شوند. این روش می‌تواند برای آگاهی از کاهش وزن و همچنین پایداری حرارتی طی دوره حرارتی مورد استفاده قرار گیرد (۷). برای این آنالیز از دستگاه TGA مدل (STA 503) تحت شرایط ۵ میلی‌گرم نمونه، اتمسفر نیتروژن با سرعت ۵۰ میلی‌لیتر بر دقیقه جریان گاز، نرخ افزایش دمای ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و در دامنه حرارتی ۸۰۰-۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شد.

**پایداری سوسپانسیون:** پایداری سوسپانسیون میکروفیبرلیگنوسولوز و نانوفیبرلیگنوسولوز با خشکی ۱ درصد بر حسب زمان ارزیابی شد و تغییرات پایداری با عکس‌برداری توسط دوربین دیجیتال ثبت گردید.

**آزمون نفوذپذیری به هوا:** آزمون‌ها براساس استاندارد SCAN P 19:78 (روش گرلی<sup>۱</sup>) تهیه شد و با دستگاه اندازه‌گیر مقاومت به جریان هوا<sup>۲</sup> در ۳ تکرار برای هر تیمار صورت گرفت. مدت زمان خروج ۱۰۰ میلی‌لیتر هوا از سطح ۶/۴۵ سانتی‌مترمربع آزمون و با اختلاف فشار ۱/۲۲ کیلوپاسکال، سرعت عبور هوا از آزمون را نشان می‌دهد. برای اندازه‌گیری مقدار نفوذپذیری از رابطه ۱ استفاده شد:

$$P = 128 / S \quad (1)$$

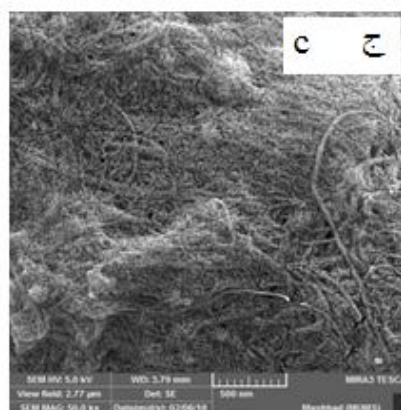
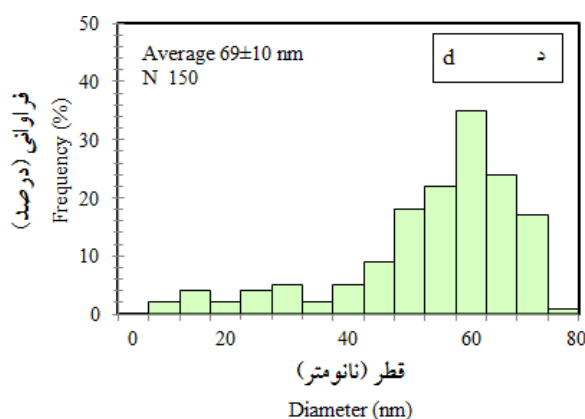
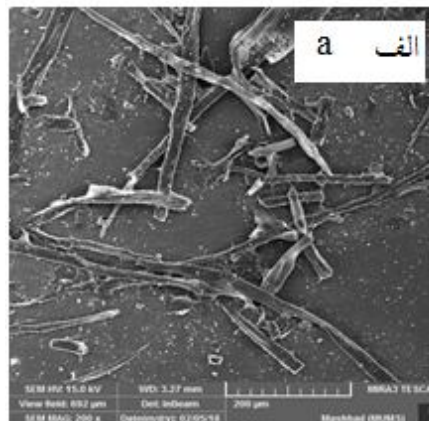
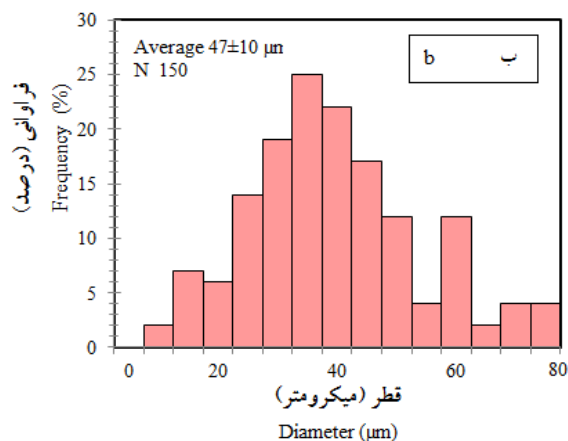
که در آن، P نفوذپذیری به هوا و S زمان عبور ۱۰۰ میلی‌لیتر هوا.

3- Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)

1- Gurley  
2- Gurley Densitometer (Gurley Precision Instruments Inc., USA)

با فرآیند آسیاب را به ترتیب  $10 \pm 33$  میکرومتر و  $11 \pm 28$  نانومتر گزارش نمودند (۹).

(۲۰۱۴) متوسط قطر میکروفیبرها و نانوفیبرهای حاصل از خمیر آلفا سلولز سوزنی‌برگان (وارداتی) تولید شده



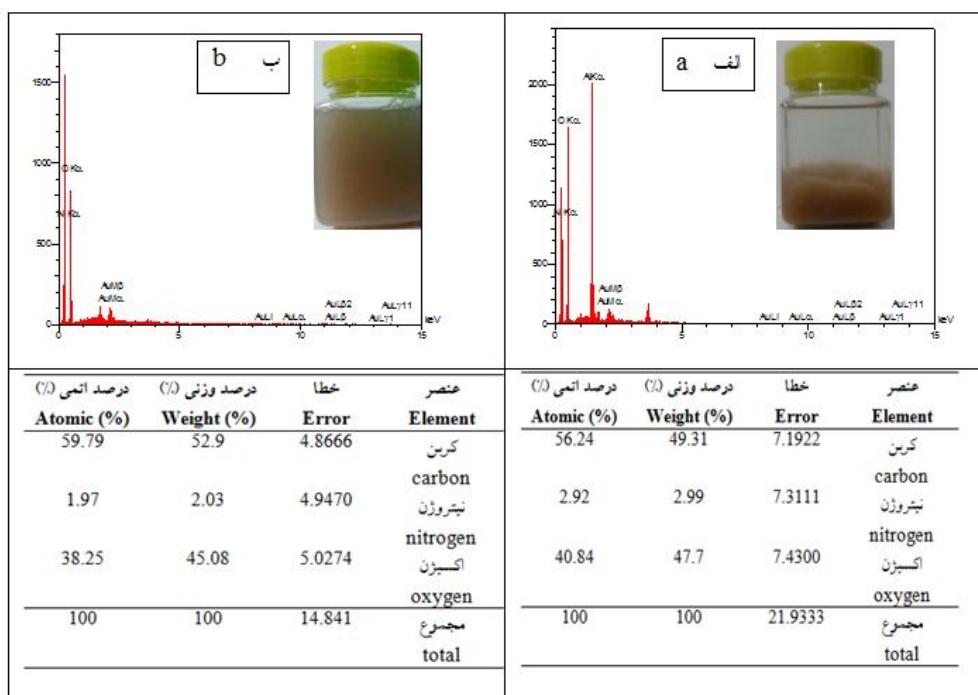
شکل ۱- اثر فرآیند آسیاب دیسکی بر ابعاد فیبرها: (الف) تصویر FE-SEM میکروفیبرلیگنوسلولز، (ب) متوسط و توزیع قطری میکروفیبرلیگنوسلولز، (ج) تصویر FE-SEM نانوفیبرلیگنوسلولز بعد از آسیاب، (د) متوسط و توزیع قطری نانوفیبرلیگنوسلولز.

Figure 1. The effect of disk grinding on fiber size: (a) FE-SEM image of LCMF; (b) average diameter distribution of LCMF; (c) FE-SEM image of LCNF after grinding; and (d) average diameter distribution of LCNF.

۴۷/۷ درصد می‌باشد. مقدار این عناصر برای نانوفیبرلیگنوسلولز به ترتیب برابر ۵۲/۹، ۲/۰۳ و ۴۵/۰۸ درصد می‌باشد. وجود تغییرات در مقادیر عناصر در دو ماده احتمالاً نشأت گرفته از مرحله تغلیظ نانوفیبرلیگنوسلولز است که با سانتریفیوژ انجام شده و بنابراین نانوفیبرلیگنوسلولز تا حدی دچار آبشویی شده و برخی مواد قابل انحلال در آب از آن خارج شدند (۲۴).

آنالیز عنصری پراش انرژی اشعه ایکس (EDX-EDS): آنالیز عنصری پراش انرژی اشعه ایکس در شکل ۲ نشان داده شده است. این آنالیز سیگنال‌های کربن، نیتروژن و اکسیژن را نشان می‌دهد که وزن آن‌ها برای میکروفیبرلیگنوسلولز به ترتیب عنصری کربن، نیتروژن و اکسیژن برابر ۴۹/۳، ۲/۹۹،

1- Energy dispersive X-ray spectrometry (EDX/EDS) analysis



شکل ۲- آنالیز عنصری اشعه ایکس پراکنش گرای انرژی (EDX/EDS): (الف) میکروفیبرلیگنوسولوز و (ب) نانوفیبرلیگنوسولوز.

Figure 2. Energy dispersive X-ray spectrometry (EDX/EDS) analysis, (a) LCMF, (b) LCNF.

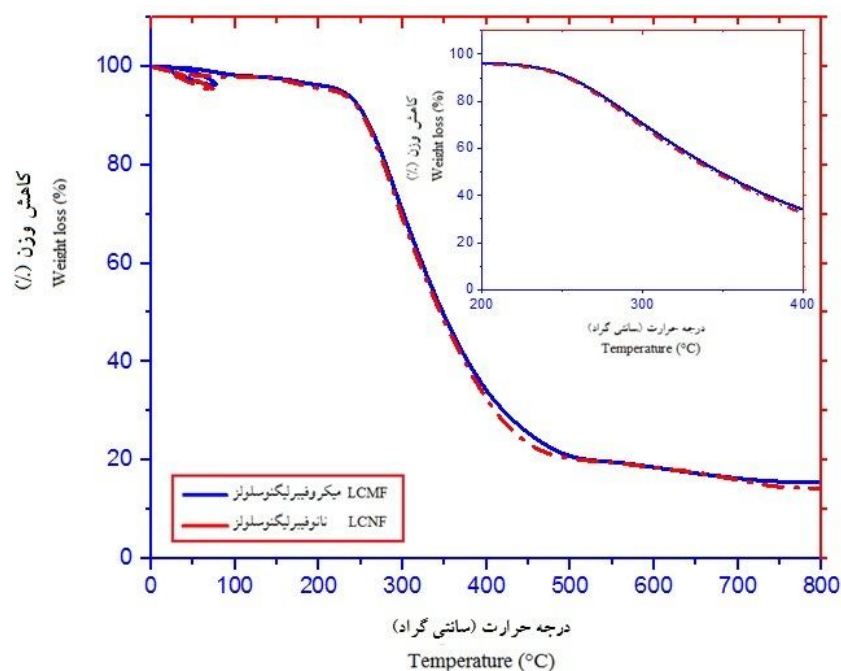
دمای حدود ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در دو نمونه شروع شد که نتیجه آن کاهش وزن اولیه به ترتیب ۵/۷ و ۷/۵ درصد برای به ترتیب میکروفیبرلیگنوسولوز و نانوفیبرلیگنوسولوز می‌باشد. کاهش وزن اولیه در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به حذف رطوبت باقی‌مانده در میکروفیبرلیگنوسولوز و نانوفیبرلیگنوسولوز می‌باشد (۱۹). به‌طور کلی همی‌سلولزها در محدوده دمایی ۲۶۰-۲۰۰، سلولز در ۳۵۰-۲۴۰ و لیگنین در ۵۰۰-۲۸۰ درجه سانتی‌گراد تجزیه می‌شود (۱۳). بیش‌ترین اتلاف وزنی میکروفیبرلیگنوسولوز و نانوفیبرلیگنوسولوز در دمای بین ۲۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد که با تجزیه حرارتی ترکیبات اصلی آن‌ها (سلولز، همی‌سلولزها و لیگنین) مرتبط است. یوسفی و همکاران (۲۰۱۳) محدوده دمایی تجزیه نانوفیبر سلولز خالص را ۲۶۰ تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد گزارش کردند (۲۳). این رقم برای نانوفیبر سلولز تولیدی به روش سنتز باکتری ۳۲۰ تا

آنالیز گرما وزن‌سنجی حرارتی (TGA): در آنالیز TGA، کاهش وزنی رخ داده در دمای زیر ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به حذف حلال، رطوبت یا آب نمونه است. بعد از تبخیر حلال یا رطوبت ماده، زمانی که شیب خط دیاگرام به‌طور ناگهانی افت می‌کند در دمای شروع حرارت می‌نامند. همچنین فاصله وسط خط شیب‌دار نیز دمای ۵۰ درصد تخریب نامیده می‌شود (۷). دمای میزان خاکستر نیز مربوط به دمای بعد از خط شیب‌دار است یعنی دمایی که از آن به بعد منحنی تقریباً افقی می‌شود. تغییرات وزن‌سنجی حرارتی بر اساس این سه نقطه با همدیگر مقایسه می‌شوند. آنالیز TGA میکروفیبرلیگنوسولوز و نانوفیبرلیگنوسولوز در شکل ۳ آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، آنالیز TGA این دو ماده از روند مشابهی نسبت به یکدیگر برخوردار است. کاهش اولیه وزن از تبخیر آب جذب‌شده در

#### 1- Thermal gravimetric analysis (TGA)

عمدتاً شامل ذغال و ترکیبات غیرآلی در خاکستر است. سوزا و همکاران (۲۰۱۷) در پژوهش خود گزارش نمودند که بیش‌ترین تخریب حرارتی و افت وزن نانوسلولز حاصل از ضایعات کاغذ در محدوده ۳۰۰-۴۰۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق افتاده است (۲۰). با توجه به این‌که افت وزن نانوفیبرلیگنوسلولز در این پژوهش در محدوده ۲۰۰-۴۰۰ درجه سانتی‌گراد بیش‌ترین مقدار خود بوده است، به‌نظر می‌رسد علت اختلاف نتیجه فوق‌روش تهیه نانوسلولز (شیمیایی یا مکانیکی) و همچنین منشأ ضایعات کاغذ بازیافتی و همچنین تعداد دفعات بازیافت آن باشد.

۳۸۰ درجه سانتی‌گراد ذکر شد (۲۳). همچنین یوسفی و همکاران (۲۰۱۸) پایداری حرارتی نانوالیاف حاصل از چوب پالونیا را نسبت به نوع میکروالیاف آن تا حدودی کم‌تر و در محدوده ۲۵۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد گزارش کردند (۲۴). کم‌تر بودن پایداری حرارتی میکرو و نانوفیبرلیگنوسلولز تهیه شده در این مطالعه حاضر نسبت به پایداری حرارتی میکرو و نانوفیبر خالص سلولز ذکر شده در گزارش‌های قبلی را می‌توان به حضور ناخالصی‌هایی مانند همی‌سلولزها و لیگنین در میکرو و نانوفیبرلیگنوسلولز نسبت داد (۲۴). مقدار مواد باقی‌مانده حاصل از آنالیز TGA حدود ۱۸-۲۰ درصد وزن خشک ماده اولیه است که



شکل ۳- نتایج آنالیز TGA میکرو فیبر لیگنوسلولز و نانوفیبر لیگنوسلولز.

Figure 3. Thermal gravimetric analysis (TGA) of LCMF and LCNF.

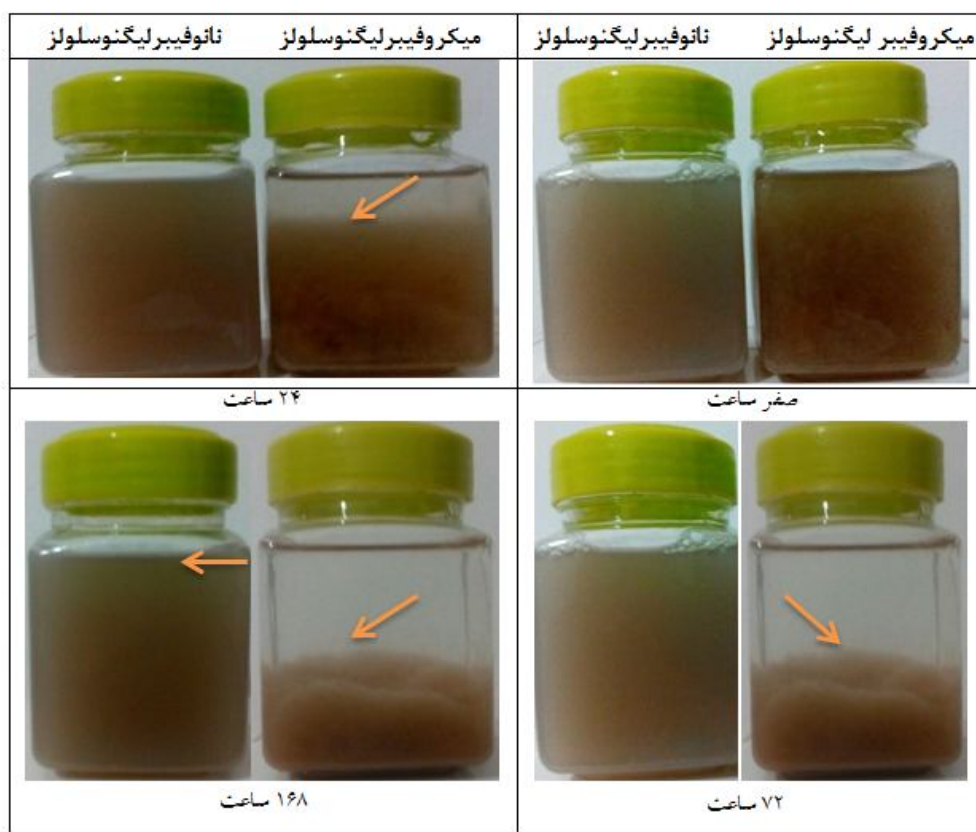
حالی‌که سوسپانسیون نانوفیبرلیگنوسلولز به‌ترتیب در زمان‌های ۲۴، ۷۲ و ۱۶۸ ساعت هم‌چنان پایدار ماند و تنها لایه نازکی (کم‌تر از ۲ میلی‌متر) از آب روی سطح زیاد سوسپانسیون قرار گرفت. پایداری زیاد

پایداری سوسپانسیون: شکل ۴ عکس دوربین دیجیتال از پایداری سوسپانسیون میکرو فیبر لیگنوسلولز و نانوفیبر لیگنوسلولز نشان می‌دهد. بعد از ۱۰ دقیقه سوسپانسیون میکرو فیبر لیگنوسلولز ته‌نشین شد، در



آزمایش پایداری سوسپانسیون این مطالعه مطابقت دارد (۹). مان و همکاران (۲۰۱۱) در پژوهش به این نکته اشاره می‌کنند که استفاده از اسید سولفوریک جهت استخراج نانوذرات سلولزی به‌طور معمول به‌دلیل تولید بار منفی سطح ذرات منجر به افزایش پایداری سوسپانسیون می‌شود (۱۶). از این‌رو کاربرد بهینه پایداری سوسپانسیون در طیفی وسیعی از کاربردهای مهندسی به‌خصوص در تقویت پلیمرها با این نانومواد نیازمند انتخاب روش مناسب تولید نانوذرات سلولزی می‌باشد.

سوسپانسیون نانو را می‌توان به‌طور عمده به دلایلی مانند زیاد بودن سطح ویژه نانوفیبرها، وجود نیروی الکترواستاتیکی به‌دست آمده از بارهای هم‌نام گروه‌های هیدروکسیلی و زیاد بودن جنبش براونی تصادفی<sup>۱</sup> نانوفیبرها در واحد حجم دانست (۲۲). در پژوهش هادیلام و همکاران (۲۰۱۴) پایداری سوسپانسیون نانوسلولز حاصل از خمیر آلفا سلولز سوزنی‌برگان (وارداتی) با درصد خشکی ۰/۲ درصد پس از ۱۶۸ ساعت (یک هفته) همچنان برقرار بوده است و ته‌نشینی بسیار اندکی داشته است که با نتایج

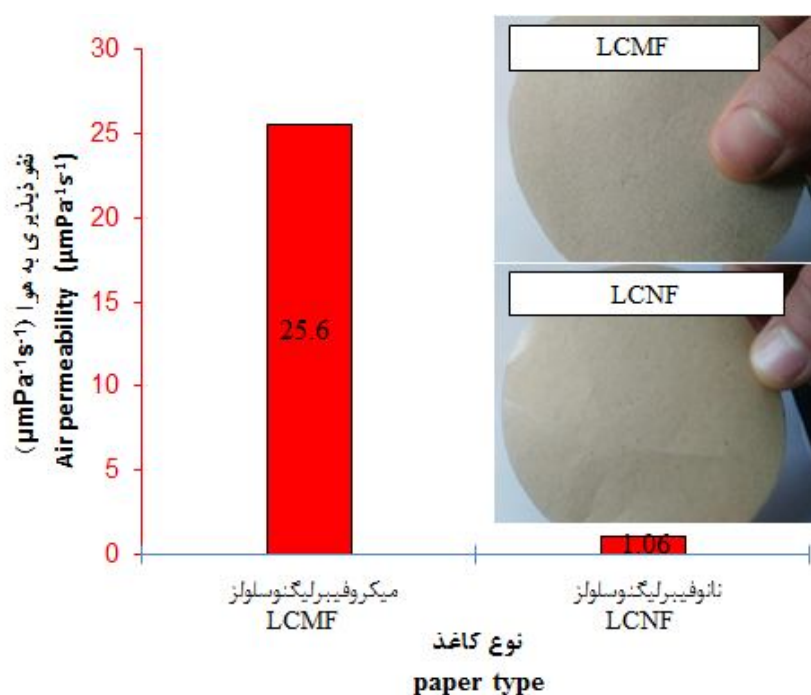


شکل ۴- تصاویر دوربین دیجیتالی از پایداری سوسپانسیون میکروفیبر لیگنوسلولز و نانوفیبر لیگنوسلولز.

Figure 4. Digital camera images of suspension stability of LCMF and LCNF.

فرآیند سوپراسیاب و افزایش سطح ویژه مرتبط دانست. کاهش قطری و افزایش سطح ویژه سبب تشکیل ساختاری چگال‌تر در زیر پرس و ایجاد سطح پیوند بسیار گسترده‌تری در ساختار نانو کاغذ می‌شود. اجزای اصلی در نانو کاغذ، نانو ساختارهای نفوذناپذیرند که مولکول‌های هوا برای عبور از بین آن‌ها باید مسیر پیچ در پیچ و طولانی‌تری را طی نمایند (۹).

مقاومت به عبور هوا: نتایج آزمون نفوذپذیری به هوا نشان داد که مقدار نفوذپذیری مربوط به کاغذ حاصل از میکروفیبرلیگنوسلولز (۲۵/۶ میکرومتر بر پاسکال در ثانیه) بسیار بیش‌تر از نفوذپذیری نانو کاغذ حاصل از نانوفیبرلیگنوسلولز (۱/۰۶ میکرومتر بر پاسکال در ثانیه) بوده است (شکل ۵). کاهش شدید نفوذپذیری کاغذ حاصل از نانوفیبرلیگنوسلولز را می‌توان به عواملی مانند کاهش ابعاد از میکرو به نانو در اثر



شکل ۵- نفوذپذیری به هوای کاغذ و نانو کاغذ میکروفیبرلیگنوسلولز و نانوفیبرلیگنوسلولز.

Figure 5. Air permeability of paper and nanopaper prepared with LCMF and LCNF.

خواص این نانوفیبرها شامل ویژگی‌های ریخت‌شناسی (قطر و توزیع قطری)، پایداری سوسپانسیون و خواص کاغذ (نفوذپذیری هوا) و تا حدی مقادیر عناصر تشکیل‌دهنده دچار تغییراتی شد. مقایسه متوسط قطری میکروفیبرها (۴۷±۱۰ میکرومتر) و نانوفیبرها (۶۹±۱۰ نانومتر) نشان داد که فرآیند آسیاب دیسکی با کاهش ۵۶۰ برابری قطر، در تولید این مواد عملکرد مناسبی داشته است. بر خلاف ته‌نشینی

### نتیجه‌گیری

نانوفیبرسلولز و نانوفیبرلیگنوسلولز به‌عنوان فراوان‌ترین نانوپلیمرهای زیستی در دهه اخیر توجه پژوهشگران رشته‌های مختلف را به خود جلب کرده است. با فرآیند ساده، سریع و پربازده آسیاب دیسکی میکروفیبرهای لیگنوسلولزی به نانوفیبرلیگنوسلولزی کوچک‌سازی<sup>۱</sup> شدند. در اثر کوچک‌سازی ابعاد،

1- Downsizing

حاصل از این مطالعه می‌تواند به‌عنوان یک ماده چندمنظوره با انواع مختلفی از کاربردهای بالقوه در بخش‌های مهمی همچون صنایع کاغذسازی و بسته‌بندی (به‌عنوان عامل پوشش‌دهی، پرکننده و تقویت‌کننده)، رنگ، مهندسی پزشکی (ساخت داربست‌ها و اندام‌های مصنوعی)، لوازم آرایشی و بهداشتی، تثبیت‌کننده در صنایع غذایی، وسایل نقلیه، لوازم خانگی، وسایل الکترونیک و مغناطیسی، نیز داروسازی و دارورسانی، کامپوزیت‌های هوشمند و ... مورد استفاده قرار گیرد.

### سیاسگزاری

از شرکت دانش بنیان نانو نوین پلیمر (ساری، استان مازندران) جهت تأمین دستگاه سوپراسیاب دیسکی برای این مطالعه سیاسگزاری به‌عمل می‌آید.

سوسپانسیون خمیرکاغذ اولیه (میکروفیبرلیگنوسلولز) پس از ۱۰ دقیقه، سوسپانسیون نانوفیبرلیگنوسلولز پس از ۱۶۸ ساعت کاملاً پایدار بوده است. پایداری سوسپانسیون می‌تواند در توزیع یکنواخت ساختارهای سلولزی در محصول نهایی تأثیرگذار باشد. مقدار نفوذپذیری کاغذ حاصل از میکروفیبرلیگنوسلولز بسیار بیشتر (حدود ۴۰ برابر) از نفوذپذیری نانوکاغذ حاصل از نانوفیبرلیگنوسلولز بوده که نشان می‌دهد با کوچک‌سازی ابعاد سلولز از مقیاس میکرو به نانو، سطح ویژه و پیوند افزایش یافته و ساختار کاغذ به‌دست آمده یکنواختی بیشتر و تخلخل کم‌تری می‌یابد. آگاهی از خصوصیات نانوفیبر تهیه‌شده با فرآیند سوپراسیاب دیسکی که در این مطالعه بررسی شد به پژوهشگران در تحلیل نتایج پژوهش‌های بعدی کمک شایان‌توجهی خواهد نمود. به‌علاوه نانولگنوسلولز

### منابع

1. Afra, E. 2006. Properties of Paper an Introduction. Aiij Press, 392p. (Translated In Persian)
2. Danial, W.H., Majid, Z.A., Muhid, M.N.M., Triwahyono, S., Bakar, M.B., and Ramli, Z. 2015. The reuse of wastepaper for the extraction of cellulose nanocrystals. Carbohydrate Polymer. 118: 165-169.
3. Chirayil, C.J., Mathew, L., and Thomas, S. 2014. Review of recent research in nanocellulose preparation from different lignocellulose fibers. Rev. Adv. Mater. Sci. 37: 20-28.
4. Colognato, R., Park, M.V.D.Z., Wick, P., and De Jong, W.H. 2012. Interactions with the human body (chapter 1), adverse effects of engineered nanomaterials: Exposure, toxicology, and impact on human health. Edited by Bengt Fadeel, Antonio Pietroiusti, and Anna A. Shvedova, Academic press (AP). 55:6. 722-723.
5. Dufresne, A. 2013. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. Materials Today. 16: 6. 220-227.
6. Ghasemian, A., and Khalili, A. 2011. Principle and methods of paper recycle. Tehran: Aiij press, 184p. (In Persian)
7. Golestanifard, F., Bahrehvar, M.A., and Salahi, E. 2017. Methods of Identification and Analysis of Materials. Iran University of Science & Technology press. 380p. (In Persian)
8. Guo, J., and Catchmark, J.M. 2012. Surface area and porosity of acid hydrolyzed cellulose nanowhiskers and Cellulose Produced by *Gluconacetobacter Xylinus*. Carbohydrate polymers. 87: 2. 1026-1037.
9. Hadilam, M.M., Afra, E., Ghasemian, A., and Yousefi, H. 2014. Preparation and properties of ground cellulose nanofibers. J. Wood Forest Sci. Technol. 20: 2. 139-149. (In Persian)
10. Hubbe, M.A. 2007. Flocculation and re-dispersion of cellulosic fiber suspensions: a review of effects of hydrodynamic shear and polyelectrolytes. BioResources. 2: 2. 296-331.

11. Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindstrom, T., Ankerfors, M., Gray, D., and Dorris, A. 2011. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*. 50: 5438-5466.
12. Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., and Bras, J. 2012. Microfibrillated cellulose - its barrier properties and applications in cellulose materials: A review. *Carbohydrate Polymers*. 90: 735-764.
13. Mirshokraei, S.A. 2002. *Wood chemistry: fundamentals and applications* (Eero Sjöström). Aiij Publications. 198p. (Translated In Persian)
14. Mirshokraei, S.A. 2003. *Pulp and paper technology* (edition 2). Aiij Press, 501p. (Translated In Persian)
15. Missoum, K., Belgacem, M.N., and Bras, J. 2013. Nanofibrillated cellulose surface modification: A Review. *Materials*. 6: 1745-1766.
16. Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., and Youngblood, J. 2011. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*. 40: 3941-3994.
17. Osong, S.H. 2014. *Mechanical pulp based Nano\_ligno\_cellulose; production, characterization and their effect on paper properties*. Licentiate thesis. Mid Sweden University. 76 Pp.
18. Osong, S.H., Norgren, S., Engstrand, P., Lundberg, M., and Hansen, P. 2014. Crill: A novel technique to characterize nano-ligno-cellulose. *Nord. Pulp Paper Res. J.* 29: 2.190-194.
19. Shakeri, A., and Staiger, M.P. 2010. Phase transformations in regenerated microcrystalline cellulose following dissolution by an ionic liquid. *BioResources*, 5: 2. 979-989.
20. Souza, A.G., Kano, F.S., Bonvent, J.J., and Rosa, D. 2017. Cellulose nanostructures obtained from waste paper industry: A comparison of acid and mechanical isolation methods. *Materials research*. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0863>.
21. Yang, C., Gao, C., Wan, Y., Tang, T., Zhang, S., and Dai, K. 2011. Preparation and characterization of three-dimensional nanostructured macroporous bacterial cellulose/agarose scaffold for tissue engineering. *J. Porous Mater.* 18: 5. 545-552.
22. Yousefi, H., Faezipour, M., Nishino, T., Shakeri, A., and Ebrahimi, G. 2011. All-cellulose composite and nanocomposite made from partially dissolved micro and nano fibers of canola straw. *Poly. J.* 43: 6. 559-564.
23. Yousefi, H., Faezipour, M., Hedjazi, S., Mousavi, M. M., Azusa, Y., and Heidari, A.H. 2013. Comparative study of paper and nanopaper properties prepared from bacterial cellulose nanofibers and fibers/ground cellulose nanofibers of canola straw. *Industrial Crops and Products*. 43: 732-737.
24. Yousefi, H., Azari, V., and Khazaeian, A. 2018. Direct mechanical production of wood nanofibers from raw woodmicroparticles with no chemical treatment. *Industrial crops and products*. 115: 26-31.



## Evaluation of micro and nano-fibers produced from old corrugated container (OCC) fibers by super disk grinding method

\*M. Ghaffari<sup>1</sup>, A. Ghasemian<sup>2</sup>, M.R. Dehghani Firouzabadi<sup>2</sup> and H. Yousefi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ph.D. Graduate of Pulp and Paper Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources,

<sup>2</sup>Associate Prof., Dept. of Pulp and Paper Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources,

<sup>3</sup>Assistant Prof., Dept. of Wood Composites Products, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

Received: 03.04.2018; Accepted: 05.30.2018

### Abstract

**Background and Objectives:** Cellulose Nano-fiber (CNF) and lignocellulose Nano-fiber (LCNF) are the most abundant bio-Nano-polymers that attracted much attention in researches and applications during recent decades. Super disk grinding method has prominent characteristics compared to the other methods such as simplicity, high speed, and high yield of production and owning single-stage process.

**Materials and Methods:** In this study, old corrugated container (OCC) was converted to lignocellulose microfibrils (LCMF) and LCNF. LCNF was produced with ultra-fine friction grinding process, as a simple, fast and one-step downsizing method. The objective of this study was to investigate the grinding method on morphological characteristics (fiber diameter and distribution) with field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy dispersive X-ray spectrometry (EDX/EDS) analysis, thermal gravimetric analysis (TGA), suspension stability and air permeability of papers made from LCMF and LCNF.

**Results:** The average diameter of LCMF and LCNF obtained was  $47 \pm 10 \mu\text{m}$  and  $69 \pm 10 \text{ nm}$ , respectively. The EDX/EDS analysis showed that the LCMF and LCNF contain substantial amounts of organic matter (predominantly C, N and O). The results of TGA showed that most of weight losses of LCMF and LCNF are among  $250\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$ , which related to main components (cellulose, hemicellulose and lignin) degradation. The suspension of LCMF was unstable over checking stability time (after 2 min.), while the LCNF suspension had a long-term stability. The air-permeability of LCMF and LCNF papers was  $25.6$  and  $1.06 \mu\text{mPa}^{-1}\text{s}^{-1}$ , respectively. With downsizing lignocellulose fibers from micro to Nano scale, specific surface and bonding area increased and higher uniformity and lower porosity obtained.

**Conclusions:** In general, the results of this study showed that the production of LCNF and its paper from OCC pulp were succeeded. Further investigations on the production of LCNF and evaluation its potential to produce different products compared to CNF pure (free of lignin and hemicelluloses) can bring many practical and industrial benefits (conservation of the environment and the lack of use of bleaching sequences) to further commercialization of this value-added product.

**Keywords:** Disk super-grinding, Lignocellulose microfiber, Lignocellulose nanofiber, Old corrugated container (OCC)

---

\*Corresponding author: [papermaker862@gmail.com](mailto:papermaker862@gmail.com)

