

# بررسی پتانسیل استفاده از نانولیگنوسلولز فیبریل شده (NLFC) بجای نانوسلولز فیبریل شده (NFC) با تأکید بر اهداف صنایع بسته‌بندی

مینا زبردست<sup>۱\*</sup>، الیاس افرا<sup>۲</sup>

تاریخ دریافت مقاله: مرداد ماه ۱۳۹۴

تاریخ پذیرش مقاله دی ماه ۱۳۹۴

## چکیده

امروزه استفاده از نانوذرات به دلیل سبکی، تجدیدپذیری، سطح ویژه زیاد و ایجاد مقاومت فراوان در کامپوزیت‌های سلولزی و کاغذ بسیار حائز اهمیت بوده و با شناسایی و بهره‌گیری از فناوری نانو فرصت‌های عظیمی در اختیار صنایع سلولزی و بسته‌بندی قرار گرفته است. نانولیگنوسلولز مواد دارای ویژگی‌های جالبی مانند تجدیدپذیری، قیمت پایین، سطح ویژه و مقاومت بسیار زیاد، پایداری شیمیایی و مکانیکی، ساختار شبکه‌ای و ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد می‌باشند. با توجه به اهداف صنایع بسته‌بندی برای ارتقاء ویژگی‌های کاغذ و کارتن بسته‌بندی، استفاده از مواد زیست‌سازگار با محصول و همچنین قیمت پایین، امری ضروری به نظر می‌رسد. استفاده از نانو سلولز فیبریل شده برای تقویت کاغذ و کارتن مورد استفاده در صنایع بسته‌بندی اقتصادی نمی‌باشد؛ زیرا این محصولات عمدتاً دارای رنگ تیره (قهوه‌ای) هستند و الزامی برای استفاده از نانو سلولز فیبریل شده که حاوی سلولز خالص و رنگبری شده است، نمی‌باشد. بنابراین کاربرد نانو لیگنو سلولز فیبریل شده بجای نانو سلولز فیبریل شده در پوشش‌دهی کاغذ و کارتن مورد استفاده برای صنعت بسته‌بندی موجب کاهش هزینه‌های مواد اولیه، مصرف انرژی و تولید (رنگبری و همگن‌سازی) این ماده می‌گردد.

## ۱- مقدمه

سلولز فراوان‌ترین پلیمر زیستی در روی زمین می‌باشد که از ترکیبات اصلی ساختار گیاهان بوده و دارای مزایای زیادی مثل خواص مکانیکی خوب، هزینه کم، تجدیدپذیری و زیست تخریب‌پذیری می‌باشد. در سال‌های اخیر با توسعه فناوری نانو، فرصت‌های بسیار عظیمی در اختیار بخش‌های صنعتی و تحقیقاتی قرار گرفته است [۱].

شناخت و استفاده موفقیت‌آمیز از فناوری نانو در صنعت چوب به ویژه بخش سلولزی آن، تولید محصولات جدید و با ارزش افزوده بسیار زیاد را تسهیل کرده است. کمیسیون اروپا در فناوری نانو به منظور ترسیم نقشه راه،

## واژه‌های کلیدی

بسته‌بندی، پوشش‌دهی، کاغذ، نانولیگنوسلولز فیبریل شده، نانوسلولز فیبریل شده

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان.

(\*) نویسنده مسئول: m.r.pourpilekesh@gamil.com

۲- دانشیار گروه صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان (afra@gau.ac.ir).

حائز اهمیت است، به دلایل فوق، پیدا کردن راهکارهایی به منظور جایگزینی سامانه‌های انرژی‌بر و در تضاد با محیط‌زیست مثل مواد شیمیایی بر پایه نفت، امری اجتناب‌پذیر می‌باشد [۲ و ۱۳].

یکی از مهم‌ترین موادی که اخیراً جایگزین شیوه‌های سنتی شده است، سلولز میکروفیبریل<sup>۴</sup> شده یا میکروفیبریل سلولز است. در حال حاضر، مطالعات در مورد نانوسلولز فیبریل شده<sup>۵</sup> (NFC) به‌خصوص کاربرد آن در ساخت نانوکامپوزیت‌ها رشد بسیار سریع داشته است. در حقیقت (NFC) مخلوطی از میکروفیبریل‌های سلولز می‌باشد. در اکثر مقالات پژوهشی منتشر شده قطر این نانوفیبریل‌ها بین ۶۰-۵ نانومتر و طول آن‌ها در حد چندین میکرومتر گزارش شده است. به‌علاوه نسبت طول به قطر (L/d)، گروه‌های OH و سطح نسبی پیوند یافته سلولز میکروفیبریل شده بسیار زیاد می‌باشد. این ماده با عبور سوسپانسیون<sup>۶</sup> الیاف چوب از منافذ بسیار باریک در چند مرحله تحت فشار زیاد تولید می‌شود که ماده حاصل به‌صورت ژل<sup>۷</sup> چسبناک می‌باشد [۳، ۱۴ و ۱۵].

هر کاغذی جهت بهبود ویژگی‌های مقاومتی و ممانعتی نیازی به (NFC) حاصل از  $\alpha$ -سلولز ندارد. به دلیل تیمارهای شیمیایی و دسترسی به  $\alpha$ -سلولز، راندمان خمیر در تولید سلولز نانوفیبریل شده کاهش می‌یابد و مستقل از راندمان، مواد شیمیایی و تیمارهای اعمالی جهت تولید این ماده هزینه‌بر می‌باشند، بنابراین تولید (NFC) از الیاف بلند، مقرون به صرفه نیست [۱۶، ۱۷، ۱۸ و ۱۹].

تحقیق و توسعه و تشخیص پیشرفت‌های جدید در حوزه فناوری نانو و شناسایی زمینه‌های مرتبط و مناسب برای کاربردهای عملی این فناوری در بخش تولیدات چوبی، مطالعه جامعی انجام داده است [۱۲]. فناوری نانو با ساخت موادی با عملکرد بسیار بالا، می‌تواند ابزاری بسیار مهم برای پیشرف در زمینه‌های بسیاری از جمله تغییر محصولات چوبی از منبع محور به دانش محور، پیشرفت‌های غیرمنتظره واقعی در عملکرد مواد زیستی ساخته شده از منابع چوبی، تغییر رویکرد از محصولات چوبی حجیم به مواد جدید بیوکامپوزیتی<sup>۱</sup> مناسب، مقاوم سازی و سبک‌سازی کامپوزیت باشد [۱۲].

مواد نانو به خاطر ابعاد در مقیاس نانومتری به طور قابل توجهی ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی الیاف در مقیاس معمول را بهبود می‌بخشند. نانوالیاف به عنوان الیافی که قطر آن‌ها در محدوده ۱۰۰-۱ نانومتر و نسبت طول به قطر بزرگ‌تر از ۵۰ است، شناخته می‌شوند.

علت توجهات جهانی به این ساختار، این است که هنگامی که قطر نانو الیاف پلیمری از مقیاس میکرومتر به زیر میکرون یا نانومتر کاهش می‌یابد، خواص جالبی از قبیل سطح ویژه زیاد، انعطاف‌پذیری و کارایی مکانیکی بالا در مقایسه با بسیاری از مواد شناخته شده حاصل می‌شود.

یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های انواع کاغذها اعم از چاپ، تیشو<sup>۲</sup>، کاغذهای مخصوص (این کاغذها شامل طیف وسیعی از کاغذها هستند که کاربردهای خاص دارند به عنوان مثال کاغذ مورد استفاده در صنایع الکتریکی، کاغذهای رسانا، کاغذهای تحریر و کاغذ اسکناس) بسته‌بندی، خواص مقاومتی و تا حدی خواص ممانعتی است. راهکارهای زیادی برای بهبود ویژگی‌های مقاومتی و ممانعتی از گذشته وجود داشته است [۱].

یکی از این راهکارها، استفاده از مواد سنتزی<sup>۳</sup> بر پایه نفت است. از آنجایی که انرژی بحث روز و کاهش مصرف آن تحت تیمارهای مکانیکی و جنبه‌های زیست‌محیطی بسیار

4- Microfibrillated Cellulose

5- Nano Microfibrillated

6- Suspension

7- Gel

1- Biocomposites

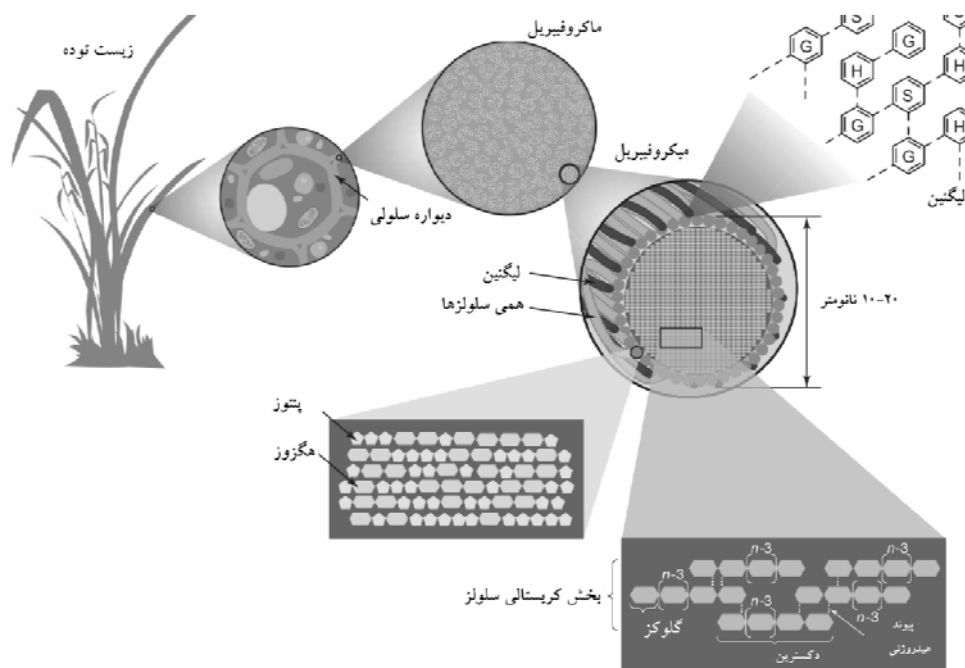
2- Tissue

3- Synthetic

## ۲- ساختار زیست توده لیگنوسلولزی

لیگنوسلولز، ماده‌ای متشکل از سلولز، همی سلولزها<sup>۱</sup> و لیگنین<sup>۲</sup> بوده و یک پلیمر آروماتیکی<sup>۳</sup> می‌باشد. سلولز یک کربوهیدرات<sup>۴</sup> است، یعنی از کربن، هیدروژن و اکسیژن تشکیل شده است و نسبت دو عنصر اخیر، همانند نسبت آن‌ها در آب است [۴ و ۲۰]. سلولز یک پلی ساکارید<sup>۵</sup> نیز هست، به این معنا که متشکل از واحدهای قندی گلوکوپیرانوزی<sup>۶</sup> تکرار شونده است. ابتدا عقیده بر این بود که همی سلولزها ترکیب‌های واسطه‌ای در بیوسنتز<sup>۷</sup> سلولز هستند؛ اما امروزه معلوم شده است که همی سلولزها از جمله پلی ساکاریدهای ناهمگن هستند و مسیر بیوسنتز آن‌ها با مسیر بیوسنتز سلولز متفاوت است.

برخلاف سلولز که هوموپولی ساکارید<sup>۸</sup> است، همی سلولزها هتروپولی ساکارید<sup>۹</sup> می‌باشند [۲۲]. لیگنین یک پلیمر نامحلول است که از نظر شیمیایی توسط پیوند کووالانسی<sup>۱۰</sup> به همی سلولزها متصل است [۲۳]. ساختار شیمیایی دیواره سلولی ترکیبی از سه پلیمر مهم سلولز، همی سلولزها و لیگنین می‌باشد. وجود یا عدم وجود و تغییر در مقدار و ساختار هر یک از این پلیمرها، نقش بسیار مهمی در بررسی چگونگی نانوفیبر پله شدن الیاف سلولزی دارد. در گذشته و در حال حاضر، بسیاری از محققین بر این عقیده هستند که بهترین سلولز نانوفیبر پله شده را از لحاظ ریخت‌شناسی می‌توان از سلولز کاملاً خالص (صد درصد آلفاسلولز<sup>۱۱</sup>) تهیه کرد [۲۴ و ۲۵].



شکل ۱- ساختار لیگنوسلولز [۲۱]

- 1- Hemicellulose
- 2- Lignin
- 3- Aromatic
- 4- Carbohydrate
- 5- Polysaccharide
- 6- Glucopyranose
- 7- Biosynthesis

- 8- Homopolysaccharides
- 9- Heteropolysaccharides
- 10- Covalent
- 11- Alpha Cellulose

### ۳- نانوسلولز فایبریل شده (NFC)

استفاده از نانو رشته‌های سلولزی به عنوان تقویت‌کننده در سامانه‌های پلیمری زیست تخریب پذیر، رشته جدیدی در نانو فناوری محسوب می‌شود. نانو رشته‌های سلولز به دلیل تجدیدپذیری، ویژگی‌های مکانیکی مطلوب و سطح مخصوص بالا، مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند [۲۶].

با توجه به مدول الاستیک<sup>۱</sup>، نانو رشته‌های سلولز، افزودن آن به پلیمر باعث بهبود قابل توجهی در ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌ها (ویژگی‌های مکانیکی، بازدارندگی نسبت به گازها و حتی افزایش زیست تخریب پذیری نانوکامپوزیت‌ها) نسبت به پلیمر خالص و یا میکرو و ماکروکامپوزیت‌ها می‌شوند [۲۷ و ۲۸].

فیبرهای سلولز دسته‌هایی از میکروفیبریل‌ها (فیبریل‌های ابتدایی) بوده که در آن مولکول‌های سلولز به صورت طولی توسط پیوندهای هیدروژنی<sup>۲</sup> بین گروه‌های هیدروکسیل<sup>۳</sup> خود به هم وصل شده‌اند.

میکروفیبریل‌ها شامل نواحی تک کریستالی سلولز بوده که به نواحی آمورف<sup>۴</sup> متصل شده‌اند. هر فیبریل ۱۰-۵ نانومتر قطر و طولی در حدود چند صد نانومتر تا چندین میکرومتر دارد. در حین هیدرولیز<sup>۵</sup> اسیدی، میکروفیبریل‌ها متحمل شکستگی در نواحی آمورف و سلولز کریستالی گشته یا رشته‌ها آزاد می‌شوند. به دلیل دارا بودن آرایش کریستالی، رشته‌های سلولز مدول بالایی داشته و به عنوان مواد تقویت‌کننده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۵].

به طور کلی، نانوسلولزها بر اساس ابعاد، عملکرد و روش تهیه که وابسته به منابع سلولزی و شرایط تولید می‌باشند، عمدتاً در سه گروه طبقه‌بندی می‌شوند که در (جدول ۱) آورده شده است.

جدول ۱- انواع نانوسلولز [۲۹]

انواع نانوسلولز	سایر اسامی	منابع	شکل‌گیری و میانگین ابعاد
سلولز میکروفیبریل شده <sup>۱</sup> (MFC)	نانو/ میکرو فیبریل و سلولز نانوفیبریل شده	چوب، چغندر قند، سیبزمینی، کنف، کتان	- لایه لایه شدگی خمیر چوب با فشار مکانیکی قبل و بعد از فرآوری آنزیمی یا شیمیایی. - قطر: ۶۰-۵ نانومتر. - طول: در حد چند میکرومتر.
نانوکریستال سلولز (NCC) <sup>۱</sup>	سلولز بلوری شده، ویسکرها، میکروکریستال‌های میله‌ای شکل	چوب، کتان، کاه گندم، پوست درخت توت، رامی، سلولز جلبک و باکتری	- هیدرولیز اسیدی سلولز از منابع مختلف - قطر: ۷۰-۵ نانومتر - طول: ۲۵۰-۱۰۰ نانومتر (از سلولزهای گیاهی): ۱۰۰ نانومتر تا چندین میکرومتر (از سلولزهای غلاف‌داران، جلبک، باکتری).
نانوسلولز باکتریایی (BNC) <sup>۱</sup>	سلولز باکتریایی، سلولز میکروبی، زیست سلولز	قندها و الکل‌هایی با وزن مولکولی کم	- سنتز باکتریایی - قطر: ۱۰۰-۲۰ نانومتر و با انواع شبکه‌های مختلف نانو الیاف

1- Elastic Modulus

2- Hydrogen

3- Hydroxyl

4- Amorphous

5- Hydrolysis

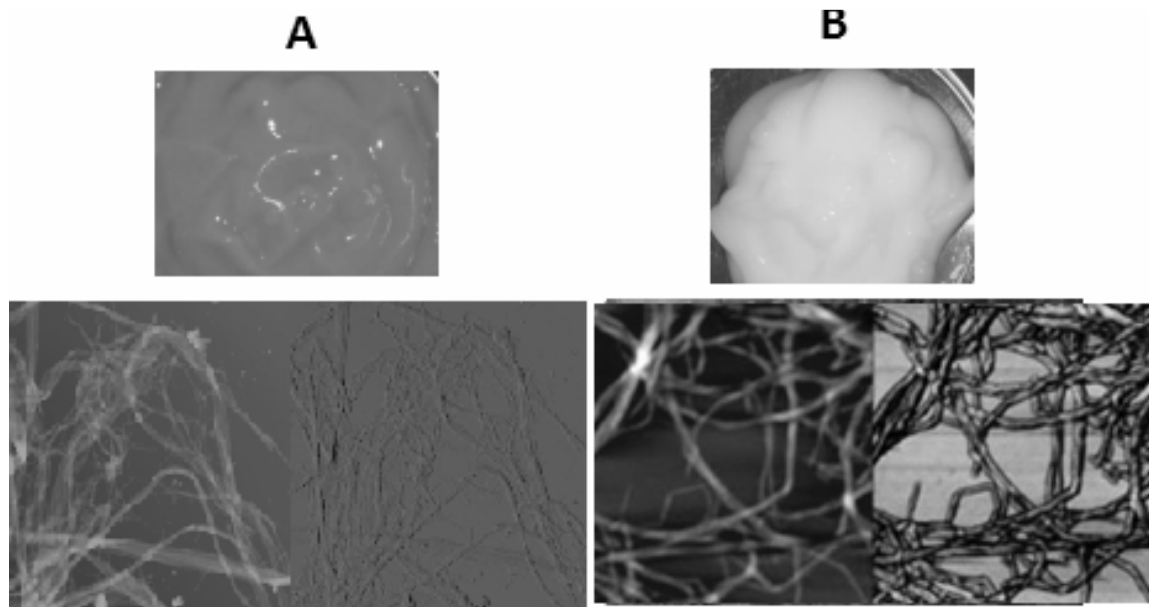
#### ۴- نانولیگنوسلولز فیبریل شده (NLFC)

نانولیگنوسلولز متشکل از فیبر (ماده اصلی سازنده دیواره سلولی زیست توده لیگنوسلولزی) و لیگنوسلولز (سلولز+ همی سلولزها+ لیگنین) در مقیاس نانو می‌باشد. این ماده به صورت ژل قهوه‌ای می‌باشد و به روش مکانیکی و از زیست توده لیگنوسلولزی تهیه می‌گردد. در واقع نانولیگنوسلولز یکی از نازک‌ترین و ظریف‌ترین فیبرها در طبیعت است که دارای ویژگی‌های جالبی مانند تجدیدپذیری، قیمت پایین، سطح ویژه و مقاومت بسیار زیاد، پایداری شیمیایی و مکانیکی، ساختار شبکه‌ای و ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد می‌باشد [۳۰]. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از نانو لیگنوسلولز و نانو سلولز در (شکل ۲) آورده شده است. طبق این شکل، به دلیل اینکه نانوفیبر لیگنوسلولز حاوی لیگنین است، نانوفیبرهای آن در میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی با لیگنین پوشانده شده و به وضوح دیده نمی‌شوند. منبع مهم مواد اولیه برای تولید NLFC<sup>۲</sup>، خمیر مکانیکی است.

این خمیر از طریق مکانیکی و بدون استفاده از مواد شیمیایی و توسط بخار آب جوش، تحت فشار تولید می‌گردد که معمولاً برای تهیه کاغذهای ارزان و گاهی، مانند کاغذ روزنامه متداول است. در این مرحله، خمیر قهوه‌ای رنگی حاصل می‌شود که از آن در تهیه مقوا، کارتن و یا کاغذهای گاهی استفاده می‌شود. استفاده از نرمه‌های خمیر مکانیکی در تولید (NLFC)، ضمن عدم استفاده از توالی‌های رنگبری کلردار برای سفیدسازی، باعث افزایش بازده تولید نانولیگنوسلولز، کاهش مصرف انرژی و مشکلات زیست‌محیطی می‌شود [۳۰].

#### ۵- روش‌های تولید نانوسلولز

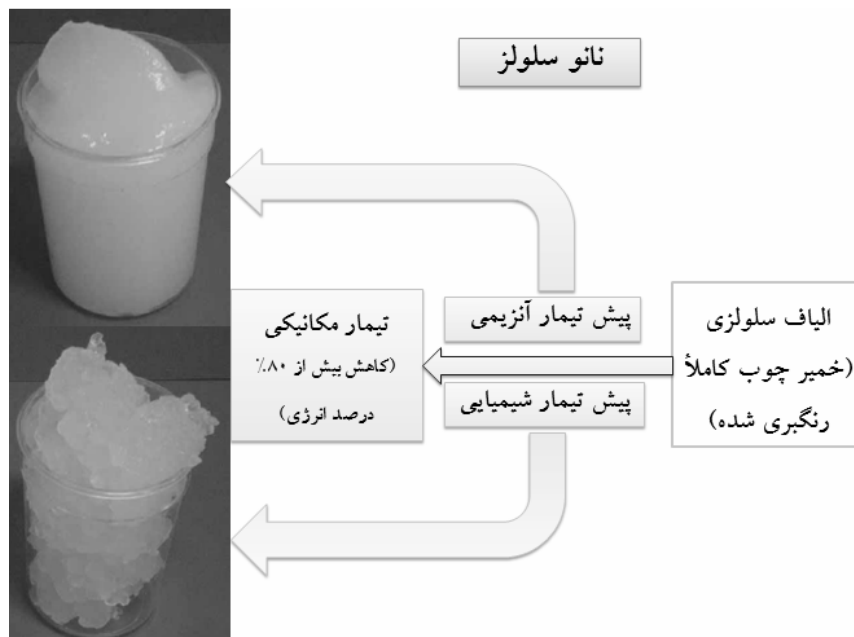
به طور کلی فیبرهای نانوسلولزی از پیش ماده‌های چوبی با استفاده از یک ماده همگن‌کننده در فشار زیاد تهیه می‌شود. این فرآیند منجر به ورقه ورقه شدن دیوارهای سلولی الیاف‌های گیاهی شده و فیبریل‌های سلولزی نانو ساختار به صورت مجزا تولید می‌شوند.



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از نانو لیگنوسلولز (A)؛ نانو سلولز (B) [۳۰]

1- Transmission Electron Microscope

2- Nano Lignocellulose Fibrillated



شکل ۳- روش استخراج مکانیکی یا شیمیایی / مکانیکی [۲۹ و ۳۱]

مقاومت (در برابر آب، روغن، اسید، نور UV و غیره)، فرآیندپذیری (در خط بسته‌بندی)، شفافیت، چاپ و در دسترس بودن دارند [۱۰ و ۱۱]. پتانسیل‌های عظیم و مؤثری از این ماده به عنوان یک پلیمر زیست تخریب پذیر مؤثر در زمینه‌های مختلف مشاهده شده است که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به کاربرد در بخش‌های صنعتی سامانه‌های تصفیه آب، مواد مورد استفاده در بخش کاغذسازی، نانو کامپوزیت‌ها و کامپوزیت‌های زیست‌سازگار، تصفیه مواد غذایی، پوشش‌های قابل انعطاف و کاربردهای زیست پزشکی، پوست مصنوعی، تقویت سازه‌های بر پایه چوب (ایجاد سطوح آبگریز و آب دوست، پایدارسازی ابعاد و کنترل خزش) و کاغذهای هوشمند اشاره کرد [۳۲، ۳۳ و ۳۴].

حالت بلوری نانوسلولز توسط هیدرولیز اسیدی فیبرهای سلولزی طبیعی با استفاده از محلول‌های غلیظ نمک معدنی و اسید سولفوریک<sup>۱</sup> و هیدروکلریک<sup>۲</sup> به دست می‌آید. حالت آمورف سلولز طبیعی نیز از محصول هیدرولیز شده، پس از زمان‌بندی دقیق و جداسازی از بخش‌های بلوری و مراحل شستشو قابل استحصال است (شکل ۳) [۳۱، ۱۸].

## ۶- کاربردهای NFC و NLFC در صنایع

### بسته‌بندی

استفاده از فیلم‌های شفاف و غیرشفاف تقویت شده با مشتقات سلولز در بسته‌بندی مواد غذایی باعث بازدارندگی بهتر در مقابل ترکیب‌های عطری و طعمی می‌شود و مواد غذایی در طول بسته‌بندی، حمل و نقل و توزیع حفظ شده و از وارد آمدن تنش به آن‌ها جلوگیری می‌گردد. انواع مختلفی از مواد بسته‌بندی بر پایه سلولز، ویژگی‌های منحصر بفردی از لحاظ عبور بخار آب و گازها، خواص مکانیکی، حرارتی،

- 1- Sulfuric Acid
- 2- Hydrochloride

## ۷- تفاوت‌های نانولگن سلولز نسبت به نانوسلولز

سلولز میکروفیبره شده معمولاً از خمیر چوب و به‌وسیله همگن‌سازی با فشار زیاد و بدون استفاده از هیدرولیز تولید می‌شود. مانع اصلی برای تولید تجاری موفق این ماده، مصرف بسیار بالای انرژی (بالغ بر ۲۵۰۰۰ کیلو وات ساعت بر تن) در تولید سلولز میکروفیبره شده می‌باشد. به‌علت مشکلاتی که در تولید این ماده از چوب و تجهیزات قدیمی‌تر وجود داشت، روش آسان‌تر و با مصرف انرژی کمتر برای تولید NFC از موادی که دارای دیواره اولیه بودند (مثل سلول‌های پارانشیمی<sup>۱</sup> از چغندر قند و خانواده مرکبات)، ابداع شد [۲۹]. از لحاظ فرآیندی عملیات پالایش الیاف (کوتاه کردن طول الیاف) بسیار انرژی‌بر است و منجر به ایجاد نرمه‌های فیبری می‌شود که این امر موجب افت ویژگی‌های کاغذ می‌شود [۳۵، ۱۷، ۲۹ و ۱۹]. در (جدول ۲) مقدار انرژی مصرفی مورد نیاز برای تولید سلولز میکروفیبره شده گزارش شده است.

مطابق این جدول مصرف انرژی خمیرهای کرافت<sup>۲</sup> به دلیل تولید خمیر محکم‌تر و تیره‌تر نسبت به فرآیند تهیه خمیر کاغذ به‌روش سولفیت<sup>۳</sup> بیشتر بوده است که در این میان، پیش‌عمل‌آوری بر کاهش مصرف انرژی تأثیر عمده داشته است.

این بدان معنی است که این فرآیندها دارای واکنش‌های تخصصی‌تر می‌باشند و نیاز به شرایط معمولی‌تری دارند. همچنین در مقایسه با فرآیندهای شیمیایی، آلودگی کمتری تولید می‌کنند. در نتیجه هزینه و انرژی مصرفی فرآیند را به‌طور قابل توجهی کاهش می‌دهند. در حال حاضر سلولز میکروفیبره شده از منابع متعدّد سلولزی قابل تولید می‌باشد. بدیهی است که چوب مهم‌ترین و فراوان‌ترین منبع الیاف سلولزی به صورت صنعتی برای تولید این ماده می‌باشد. خمیرهای تهیه شده به روش کرافت و سولفیت رنگبری شده، اغلب بیشترین استفاده را برای تولید سلولز میکروفیبره شده دارند. تولید این ماده از پسماندهای کشاورزی نیز مزایای زیست‌محیطی فراوان و مصرف انرژی کمتری دارد [۳۶]. نتایج تحقیقات میسون<sup>۴</sup> و همکاران (۲۰۱۳) نشان داد که مواد اولیه سلولزی، تأثیر اندکی بر ویژگی‌های نهایی سلولز نانو فیبره شده داشتند، در حالی که نقش مهمی را در مصرف انرژی در فرآیند تولید آن ایفا کردند [۳۷]. بنابراین به‌نظر می‌رسد همی سلولز در مراحل خمیرسازی و پالایش روی سطوح جذب شده و باعث افزایش پیوندهای فیبر می‌شود. وجود همی سلولزها در خمیر نهایی به دلیل ساختار غیر بلوری و آبدوست بودن، باعث شکل‌گیری بهتر کاغذ خواهد شد [۶].

جدول ۲- انرژی مصرفی مورد نیاز برای تولید سلولز میکروفیبره شده [۲۹]

پیش تیمار	نوع خمیر رنگبری شده	انرژی مورد نیاز (کیلووات ساعت بر تن)
-	کرافت	۱۲/۰۰۰ - ۷۰/۰۰۰
-	سولفیت	۲۷۰۰۰
کربوکسی متیل دار کردن	کرافت	۵۰۰
درجه استخلاف (DS= ۰/۱)	سولفیت	-
آنزیمی / پالایش	سولفیت	۱۵۰۰

1- Parenchyma Cells

2- Kraft

3- Sulphite

4- Missoum



مطلوب و کاهش اثرات نامطلوب پوشش‌دهی متداول هستند [۳۹]. از جمله‌ی این مواد می‌توان به نانوذرات آلی اشاره کرد. نانوذرات آلی نیز انواع مختلفی مانند نانوذرات آلی سلولزی و نانوذرات آلی تولید شده از پلیمرهای آلی مانند استایرن مالئیک انیدرید<sup>۳</sup> را شامل می‌شود. از سوی دیگر، نانوذرات معدنی مختلفی نیز در ترکیب با نانو ذرات آلی برای ارتقاء ویژگی‌های چاپ‌پذیری کاغذ در فرآیند پوشش‌دهی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۹، ۳۰ و ۲۸]. استفاده از (NFC) برای تقویت کاغذ و کارتن مورد استفاده در صنایع بسته‌بندی اقتصادی نمی‌باشد؛ زیرا این محصولات، عمدتاً دارای رنگ تیره (قهوه‌ای) هستند و الزامی برای استفاده از (NFC) که حاوی سلولز خالص و رنگبری شده است، نمی‌باشد. بنابراین با توجه به توضیحات فوق‌الذکر، استفاده از (NLFC) بجای (NFC) در پوشش‌دهی کاغذ و کارتن مورد استفاده برای صنعت بسته‌بندی، موجب کاهش هزینه‌های تولید (رنگبری و همگن‌سازی) می‌گردد.

#### ۲-۸- پایانه تر کاغذسازی

در این روش، الیاف مورد استفاده برای کاغذسازی به صورت سوسپانسیون<sup>۴</sup> الیاف در آب درمی‌آیند و تحت تیمارهای مختلف مکانیکی قرار می‌گیرند و ناخالصی‌های موجود در خمیر از آن جدا می‌شوند [۱]. سپس خمیر کاغذسازی وارد بخش پایانه تر می‌شود. در این مرحله، انواع مواد افزودنی برحسب خواص مورد انتظار از فرآورده کاغذی به سوسپانسیون خمیر اضافه شده و خمیر با درصد خشکی کم ضمن عبور از آخرین مراحل تمیزسازی و غربالگری بر روی توری کاغذسازی ارسال می‌شود. در روی توری کاغذسازی ضمن آبیگری از خمیر، تشکی از الیاف روی توری تشکیل می‌شود که پس از مراحل مختلف آبیگری و فشار به ورق تر کاغذ تبدیل می‌شود تا این مرحله از ساخت کاغذ با نام پایانه تر

پالایش از مهم‌ترین فرآیندها در حین تهیه خمیر کاغذ می‌باشد، که الیاف تحت تأثیر سه نیروی برشی، کششی و فشاری قرار گرفته و عمل بازشدن الیاف صورت می‌گیرد [۷]. همی سلولزها به دلیل ساختار آمورف (بی‌شکل)، بسیار آب‌دوست می‌باشند. این خاصیت، باعث افزایش واکنش‌پذیری الیاف و در نهایت افزایش انعطاف‌پذیری الیاف می‌شود. خمیرهایی که دارای همی سلولز بیش‌تری هستند، به هنگام پالایش، عمل فیبریل شدن در آنها نسبت به کوتاه‌شدن الیاف بیش‌تر صورت می‌گیرد و دلیل آن انعطاف‌پذیری بیش‌تر الیاف می‌باشد. گزارشات نشان می‌دهند با ابقای همی سلولزها در خمیر کاغذ، پالایش‌پذیری الیاف بیشتر می‌گردد، که افزایش اتصال بین الیاف و شاخص کشش کاغذ را نتیجه می‌دهد. در نتیجه استفاده از همی سلولزها در تولید نانوسولوز، بازده تولید نیز افزایش می‌یابد [۳۸ و ۲۴].

### ۸- انواع روش‌های استفاده از NFC و NLFC با

#### اهداف تقویت مواد صنایع بسته‌بندی

##### ۱-۸- پوشش‌دهی

امروزه با افزایش مصرف کاغذهای بسته‌بندی، نیاز این نوع فرآورده‌ها به داشتن ویژگی‌های مناسب سطحی و چاپ‌پذیری نیز افزایش یافته است. از این رو برای دستیابی به این هدف، سطح این فرآورده‌ها، پوشش‌دهی می‌شوند [۳۹]. پوشش‌دهی رنگدانه‌ای و پوشش‌دهی عاملی<sup>۱</sup> دو نوع مختلف از پوشش‌دهی می‌باشند. در تشکیل کاغذ پوشش‌دهی شده، سه مرحله آماده‌سازی محلول پوشش، فرآیند پوشش‌دهی و خشک کردن دارای اهمیت می‌باشد [۸]. بهینه‌سازی شرایط خشک کردن پیچیده است و سینتیک<sup>۲</sup> خشک کردن به وسیله چندین پدیده کنترل می‌گردد. در این راستا، هم شرایط عملیاتی و هم ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی محلول مورد توجه است. پژوهشگران به دنبال تولید و استفاده از مواد جدیدی برای دستیابی به کاغذهایی با ویژگی‌های سطحی

3- Styrene Maleic Anhydride

4- Suspension

1- Functional Coating

2- Synthetic



کاغذسازی مطرح شود. مواد پوشش‌دهی عمدتاً برای بهبود خصوصیات کاغذ استفاده می‌شود. [۴۰، ۳۴، ۳۷]. از این رو (NLFC) و (NFC) این قابلیت را دارند که در سوسپانسیون خمیر کاغذ همراه مواد کمک نگهدارنده و یا در بخش هدباکس به‌طور مجزا به منظور تقویت و ارتقاء کاغذهای بسته‌بندی مورد استفاده قرار بگیرند.

### ۳-۸- ویژگی‌ها و رفتار شیمیایی NFC و NLFC برای واکنش‌پذیری

پتانسیل بالایی برای استفاده از (NLFC) در صنایع کاغذ و مقواسازی وجود دارد. نانولیگنوسولوزها اتصال ایف-ایف روی بسیار قوی را ایجاد می‌کنند و از این رو تأثیر زیادی بر روی استحکام مواد کاغذی دارند. نانولیگنوسولوز در کاغذهای ضد چربی به عنوان لایه محافظ به کار می‌رود و همچنین به عنوان یک افزودنی تر به منظور افزایش مقاومت تر و خشک در انواع کاغذ و مقوا کاربرد دارد [۳۴، ۳۰].

تغییر واکنش‌پذیری سطح نانوذرات سلولز می‌تواند بر روی نفوذپذیری فیلم‌های نانوسولوزی مؤثر باشد. فیلم‌هایی که از نانویسکرهای سلولز شارژ شده منفی باشند، می‌توانند نفوذ یون‌های شارژ شده منفی را کاهش دهند، در حالی که روی یون‌های خنثی اثری ندارند. یون‌های شارژ شده مثبت بیشتر در غشاء تجمع یافته بودند. اصلاح سطحی نانوسولوز مانند استیله کردن، کربوکسی متیل دار<sup>۲</sup> کردن و کاتیونی کردن در حال حاضر بسیار مورد توجه قرار گرفته است که می‌تواند واکنش‌پذیری و خصوصیات این ماده را بهبود دهد [۳ و ۱۸].

نانوسولوز تراکم زیادی از گروه‌های هیدروکسیلی را از خود نشان می‌دهد که می‌تواند واکنش دهند. اگرچه، پیوندهای هیدروژنی به طور مؤثری واکنش‌پذیری گروه‌های هیدروکسیلی را تحت تأثیر قرار می‌دهند. به علاوه ناخالصی‌هایی که بر روی سطح نانوسولوز هستند، از قبیل

- 1- Acetylated
- 2- Carboxymethylation

گلوکوسیدیک<sup>۳</sup> و اجزاء لیگنین باید قبل از اصلاح سطحی حذف شوند تا تکرارپذیری قابل قبول بین دسته‌های مختلف حاصل شود [۳۵، ۱۷، ۳۶، ۳۸].

### ۹- نتیجه‌گیری

پیشرفت‌های اخیر در حوزه نانوفناوری نشان‌دهنده اهمیت آن در علوم مختلف است و ظرف سالیان اخیر تهیه سنتز نانومواد و بررسی امکان کاربرد آن‌ها در صنایع مرتبط در سرلوحه فعالیت‌های پژوهشی کشور قرار گرفته است. از آنجایی که زیست پلیمرها از منابع تجدیدپذیر به دست می‌آیند و زیست تخریب‌پذیرند، بنابراین استفاده از آن‌ها در مقایسه با پلیمرهای بر پایه ترکیبات نفتی دارای حداقل آثار منفی زیست محیطی است. بین زیست پلیمرها، پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر بر پایه مواد لیگنوسولوزی مورد توجه بسیاری از محققان و همچنین تولیدکنندگان قرار گرفته است. هزینه کم، تجدیدپذیر بودن، دسترس‌پذیری و پایداری گرمایی مناسب از مزایای اصلی این نوع پلیمرها می‌باشد.

نانوسولوز یک ماده توسعه یافته 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. توسعه مقیاس نیمه تجاری برای تجاری‌سازی تولید نانوسولوز شروع شده است. این بدین معنی است که شناسایی انواع، روش‌های تولید و کاربردهای نانوسولوز امری ضروری است. از دیدگاه اقتصادی نیز تولید (NLFC) باعث کاهش مصرف انرژی در بخش همگن‌سازی می‌شود. با توجه به استفاده از همه اجزاء لیگنوسولوز در تولید نانولیگنوسولوز و به دلیل آب‌دوستی ذاتی این مواد، سرعت تولید این ماده افزایش می‌یابد که در نتیجه این امر، ظرفیت تولید افزایش یافته و موجب تقویت قدرت اقتصادی واحد تولیدی خواهد شد.

3- Glycosidic

مجله علمی ترویجی علوم و فنون بسته‌بندی،  
(۱۹)۵: ۲۲-۳۱.

۱۱. گنجیه، م.، جعفری، م.، جانی، م.، (۱۳۹۲).  
«استفاده از پوشش‌های با خاصیت  
ضدمیکروبی در بسته‌بندی مواد غذایی»،  
مجله علمی ترویجی علوم و فنون بسته‌بندی،  
(۱۶)۴: ۲۳-۱۶.

12. Candan, Z., and Akbulut, T., (2013). **"Developing environmentally friendly wood composite panels by nanotechnology,"** BioResources, 8(3):3590-3598.
13. Gagnon, G. Rigdal, R. Schual-Berke, J. Bilodeau, M and W. Bousfield, D. (2010). **"The effect of nano-fibrillated cellulose on the mechanical properties of polymer films."** TAPPI Nanotechnology. September 28-30.
14. Kettunen, M., (2013). **"Cellulose Nanofibrils as a functional material,"** Ph.D. Thesis, Aalto University, 98 pages.
15. 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.
16. Henriette, M.S., (2009). **"Nanocomposites for food packaging applications,"** Food Research International, 42:1241–1253.
17. Ioelovich, M., (2008). **"Cellulose as a nanostructure polymer: A short review,"** BioResources, 3(4):1413-1418.
18. Tingaut, P., Eyholzer, C., and Zimmermann, T. (2011). **"Functional polymer Nanocomposite materials from microfibrillated cellulose,"** Advances in Nanocomposite technology, Dr. Abbass Hashim (Ed.), ISBN:978-953-307-347-7, InTech, Available from <http://www.intechopen.com/books/advances-in-nanocomposite->

۱. یدالهی، ر.، همزه، ی.، مهدوی، ح.، پورموسی، ش.، (۱۳۹۳). «سنتر و بررسی خواص پلی‌آکریل آمید گلی اکسال‌دار شده به عنوان عامل مقاومت‌دهی تر و خشک در کاغذ»، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، ۲۷(۲):۱۲۹-۱۲۱.
۲. رشیدی جویباری، ا.، آزاد فلاح، م.، همزه، ی.، رسالتی، ح.، مهدوی، س.، (۱۳۹۲). «تأثیر اصلاح الیاف با روش پیوندزنی بر خواص مقاومتی خمیر کاغذ CMP»، مجله تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران، ۲۸(۱):۳۴-۲۴.
۳. هادیلام، م.، افرا، ا.، قاسمیان، ع.، یوسفی، ح.، (۱۳۹۲). «تهیه و ارزیابی خواص نانوفیبر سلولز تهیه شده با روش آسیاب»، مجله پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل، ۲۰(۲):۱۴۹-۱۳۹.
۴. میرشکرایی، ا.، (۱۳۸۱). «شیمی چوب (ترجمه)»، انتشارات آبیژ.
۵. نوشیروانی، ن.، قنبرزاده، ب.، انتظامی، ع.، (۱۳۹۰). «مورفولوژی، زاویه تماس و ویژگی‌های رنگی فیلم‌های بیو نانو کامپوزیت نشاسته- پلی‌وینیل الکل - نانوکریستال سلولز»، نشریه پژوهش‌های صنایع غذایی، ۲۱(۲): ۱۵۴-۱۴۱.
۶. میرشکرایی، ا.، صادقی فر، ح.، (۱۳۸۱). «شیمی کاغذ»، تهران: انتشارات آبیژ.
۷. افرا، ا.، (۱۳۸۵). «مبانی ویژگی‌های کاغذ، ساختاری، مکانیکی، اپتیکی» (ترجمه الیاس افرا بندی)، تهران: انتشارات آبیژ.
۸. میرشکرایی، س.ا.، (۱۳۸۷). «فن آوری خمیر و کاغذ (ترجمه)»، چاپ دوم، تهران: انتشارات آبیژ.
۹. همزه، ی.، رستم‌پور هفتخوانی، ا.، (۱۳۸۷). «اصول شیمی کاغذسازی»، انتشارات دانشگاه تهران.
۱۰. تاتاری، ع.، شکاریان، ا.، (۱۳۹۳). «اهمیت مشتقات سلولزی در تولید فیلم‌های زیست تخریب پذیر برای بسته‌بندی مواد غذایی».

- challenges," *Bioresources*, 10(4):6310-6313.
27. Torres, F.G., Commeaux, S., and Troncoso, O.M. (2012). **"Biocompatibility of bacterial cellulose based biomaterials,"** *Functional Biomaterials*, 3: 864-878.
  28. Yahya, M., Lee, H. V., and Abd Hamid, S. B., (2015). **"Preparation of nanocellulose via transition metal salt-catalyzed hydrolysis pathway,"** *BioResources*, 10(4):7627-7639.
  29. 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.
  30. Osong, S.H., (2014). **"Mechanical pulp based Nano\_ligno\_cellulose; production, characterization and their effect on paper properties, Licentiate thesis."** Mid sweden university.
  31. Mishra, S. P., Manent, A.-S., Chabot, B., and Daneault, C., (2012), **"Production of nanocellulose from native cellulose - Various options utilizing ultrasound,"** *BioResources*, 7(1):422-436.
  32. Ashori, A., sheykhnazari, S., Tabarsa, T., Shakeri, A., and Gosalipour, M. (2012). **"Bacterial cellulose/silica nanocomposites: preparation and characterization,"** *Carbohydrate Polymers*, 90: 413-418.
  33. Heinze, T., and Liebert, T. (2012). **"Celluloses and Polyoses/Hemicelluloses,"** *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, 10: 83–152.
  34. Cetin, N.S., Tingaut, P., Ozmen, N., Henry, N., Harper, D., Dadmum, M., and Sebe, G., (2009). **"Acetylation of cellulose Nanowhiskers with vinyl acetate under moderate conditions,"** *Macromolecule Biosciences*, 9:997-1003.
  19. Khanari, K. (a), Syverud, K., Stenius, P., (2011). **"Emulsions stabilized by Microfibrillated cellulose: the effect of hydrophobization, concentration",** *Dispersion Science and Technology*, 32:447-452.
  20. Lv, P., Almeida, G., and Perré, P., (2015). **"TGA-FTIR analysis of torrefaction of lignocellulosic components (cellulose, xylan, lignin) in isothermal conditions over a wide range of time durations,"** *BioResources*, 10(3):4239-4251.
  21. Zheng, Y., Pan, Z., and Zhang, R., (2009). **"Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production,"** *Int. J. Agric. & Biol. Eng.*, 2(3):51-68.
  22. Blomstedt, M., (2007). **"Modification of cellulosic fibers by carboxymethyl cellulose (CMC), effects on fiber and sheet properties,"** Ph.D. Thesis, Helsinki University of Technology, Laboratory of Forest Products Chemistry, 90 pages.
  23. Lai, L.X.,(2010). **"Bioproducts from sulfite pulping: bioconversion of sugar streams from pulp, sludge, and spent sulfite liquor."** M.Sc. thesis, University of Washington. 45 pages.
  24. Dajafari Petroudy, S.R., Ghasemian, A., Resalati, H., Syverud, K., and Chinga Carrasco, G., (2015). **"The effect of xylan on the fibrillation efficiency of DED bleached soda bagasse pulp and on nanopaper characteristics,"** *Cellulose*, 22:385-395.
  25. Nogi, M., Iwamoto, S., Nakagaito, A.N., and Yano, H. (2009). **"Optically transparent Nanofiber paper."** *Advanced.Material*, 20 ,1-4.
  26. Gamelas, J. A. F., and Ferraz, E., (2015). **"Composite films based on nanocellulose and nanoclay minerals as high strength materials with gas barrier capabilities: Key points and**

35. Dufresne, A. (2013). "**Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial,**" *Materials Today*, 16(6):220-227.
36. Shen, J., and Qian, X., (2012). "**Application of fillers in cellulosic paper by surface filling: An interesting alternative or supplement to wet-end addition,**" *BioResources*, 7(2):1385-1388.
37. Missoum, K., Belgacem, N., and Krouit, M. (2010). "**Influence of fibrillation degree & surface grafting of micro-fibrillated cellulose on their rheological behavior in aqueous suspension,**" 2010 Tappi nanotechnology conference for the forest product industry, 27-28 th of September 2010.
38. Wang, S., Sun, X., You, F., Dai, H., Mao, S., and Wang, J., (2012). "**Application of cationic modified carboxymethyl starch as a retention and drainage aid in wet-end system,**" *BioResources*, 7(3):3870-3882.
39. Caner, E., Farnood, R. and Yan, N., (2005). "**Effect of the Coating Formulation on the Gloss Properties of Coated Papers,**" *Pulp & Paper Centre, University of Toronto*.
40. Park, J., Shin, H., Yoo, S., Zoppe, J. O., and Park, S., (2015). "**Delignification of lignocellulosic biomass and its effect on subsequent enzymatic hydrolysis,**" *BioResources*, 10(2):2732-2743.

#### آدرس نویسنده

استان گلستان - گرگان - دانشگاه علوم کشاورزی  
و منابع طبیعی گرگان - دانشکده مهندسی چوب و  
کاغذ - گروه صنایع خمیر و کاغذ،  
کدپستی: ۴۹۱۸۹۴۳۴۶۴