مقاله پژوهشی

تهیه فیلم لیگنوسلولزی با انحلال پسماندهای کُلش برنج در محلول قلیایی

زیبا فتحی [1*]، یحیی همزه [2]، علی عبدالخانی [3]

تاریخ دریافت مقاله: مرداد ماه ۱۳۹۹

تاریخ پذیرش مقاله: آذرماه ۱۳۹۹

چکیده

با توجّه به کمبود منابع نفتی و اثرات زیست محیطی ناشی از فیلم‌های پوششی حاصل از مواد نفتی و پلاستیکی که معایب فراوانی از جمله زیست تخریب‌پذیر نبودن و آلایندگی دارند، . استفاده از زیست تود به‌عنوان یک مادهٔ پایدار و تجدیدپذیر برای تولید انواع فیلم از منابع لیگنوسلولزی از جمله کاه گندم و کُلش برنج در سال‌های اخیر افزایش یافته است. در این پژوهش، تهیهٔ فیلم لیگنوسلولزی بر پایه انحلال کُلش برنج مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا برای انحلال کُلش برنج از هیدروکسید سدیم با غلظت‌های متفاوت استفاده شد. تیمارهای مختلفی مانند انجماد-ذوب و پیش‌تیمار اسیدی برای بهبود انحلال کُلش برنج استفاده شد. بر اساس محاسبه بازده انحلال، نتایج مطلوبی برای انحلال کُلش برنج در محلول هیدروکسید سدیم حاصل نشد، اما، با اعمال پیش‌تیمار شیمیایی اسید، استفاده از محلول سود- اوره و توالی انجماد- ذوب، بازده انحلال بهبود یافت و فیلم‌هایی با استفاده از روش قالب‌ریزی تولید شدند. خواص ظاهری و شیمیایی فیلم‌های تهیه شده با روش‌های آنالیز از جمله شفافیت محلول به‌عنوان شاخصی از کیفیت انحلال، تصاویر میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی و آزمون EDX بررسی شد. نتایج نشان داد فیلم حاصل‌شده از انحلال کُلش برنج پیش‌تیمار اسیدی شده و سپس انحلال با محلول سود- اوره دارای خواص نوری، یکنواختی و توپوگرافی سطح مناسبی بوده که می‌تواند برای پوشش‌دهی در صنعت بسته‌بندی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی

فیلم لیگنوسلولزی، کُلش برنج، انحلال، خواص فیزیکی و شیمیایی، انجماد- ذوب

۱- مقدمه

بسته‌بندی یکی از بخش‌های اقتصادی در حال رشد است که گردش مالی سالانه آن ٤ درصد افزایش دارد. این بخش شامل طیف گسترده‌ای از انواع مواد شامل انواع کاغذ، تخته، پلاستیک، فلز، شیشه، چوب و سایر مواد است[۲۵، ۲٦]. مواد مورد استفاده در پوشش‌دهی مواد غذایی عمدتاً شامل طیف وسیعی از پلیمرهای وابسته به ترکیبات نفتی هستند. یکی از مهم‌ترین این مواد پلی‌الفین‌ها از جمله پلی‌پروپیلن[4](PP)، پلی‌اتیلن [5](PE)،

۱- فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکدهٔ منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

(× نویسنده مسئول:ziba.fathi@ut.ac.ir)

۲- استاد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکدهٔ منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران(hamzeh@ut.ac.ir).

۳- دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکدهٔ منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران(abdolkhani@ut.ac.ir).

4- Polypropylene

5- Polyethylene

پلی‌استایرن[1](PS)، پلی‌اتیلن ترفتالات[2](PET)، پلی‌وینیل کلراید[3](PVC) هستند که همگی از منابع نفتی و فسیلی تهیه می‌شوند. فیلم‌های پوششی که از مواد پلیمری و پلاستیکی تهیه می‌شوند در کنار مزایای زیادی که دارند معایب متعدّدی هم دارند، از جمله این معایب می‌توان به زیست تخریب‌پذیر نبودن این مواد و کاهش منابع فسیلی اشاره کرد که به‌عنوان یک آلاینده برای محیط زیست به شمار می‌آیند [۲۵]. بنابراین اهمیت استفاده از مواد طبیعی و زیست تخریب‌پذیر به‌عنوان مواد پایدار و تجدیدپذیر[4] برای تولید انواع فیلم پوششی در سال‌های اخیر افزایش یافته است [۱۳، ۱۹، ۲۰]. پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر به پلیمرهایی گفته می‌شود که ساختار مولکولی آن‌ها در محیط زیست توسط میکرو ارگانیسم‌ها شکسته شده و تجزیه می‌شوند [۱].

مواد لیگنوسلولزی می‌توانند به روش‌های مختلفی مانند تهیهٔ پوشش‌های خوراکی[5] حاصل از محلول پلیمرها یا سوسپانسیون ذرات لیگنوسلولزی استفاده شوند [۷، ۱۱، ۱۷] و یا برای تولید انواع مختلفی از کامپوزیت(چندلایه‌ها)[6]، صفحات و جعبه‌های مواد استفاده برای بسته‌بندی استفاده شوند [۲۰].

با این حال، استفاده از مواد لیگنوسلولزی برای تولید فیلم‌های بسته‌بندی به دلیل چالش‌های مربوط به جمع‌آوری، حمل و ذخیره‌سازی زیست توده محقق نشده است. با این وجود، پیش‌بینی‌های فعلی حاکی از افزایش استفاده از این مواد در سال‌های آینده به خاطر دیدگاه مرتبط با توسعهٔ پایدار[7] است [۲]. از این رو، آگاهی‌بخشی و افزایش همکاری بین بخش تحقیقاتی و صنعتی برای برنامه‌ریزی و اجرای توسعهٔ پایدار در بسته‌بندی مواد غذایی با استفاده از ضایعات و پسماندهای لیگنوسلولزی ضروری است. چالش دیگر، استفاده از مواد لیگنوسلولزی برای تولید فیلم‌های بسته‌بندی، جداسازی کارآمد سلولز، همی‌سلولزها و لیگنین از یکدیگر است [۲۵]. اخیراً، مطالعات امیدوارکننده‌ای در مورد جداسازی سلولز، همی‌سلولزها و لیگنین از منابع مختلف لیگنوسلولزی گزارش شده است. سلولز، همی‌سلولزها و لیگنین پس از جداسازی، می‌توانند در طیف وسیعی از مواد تبدیل و یا ترکیب شوند [۱۰، ۲۷]. در پایان، ماهیت آبدوست[8] الیاف لیگنوسلولزی نیز یک چالش بزرگ است که باید بر آن غلبه کرد [۲۷].

فیلم پوششی باید دارای خواص مناسب مانند مقاومت کششی، انعطاف‌پذیری، قابلیت بازدارندگی (مانع شوندگی) مطلوب و زیست تخریب‌پذیر باشد تا بتواند کالای مورد نظر را به خوبی محافظت کند [۲۲]. اخیراً تولید فیلم‌های پوششی از مواد لیگنوسلولزی مانند سلولز، همی‌سلولزها، لیگنین و کاربرد آن‌ها برای بسته‌بندی انواع مختلفی از مواد توجّه زیادی را به خود جلب کرده است، که علت آن در طبیعی بودن، زیست تخریب‌پذیر بودن، فراوانی و ارزانی این مواد است، در کنار این مزایا انحلال این مواد به آسانی صورت نگرفته و حلال‌های مختلفی برای فرایند انحلال مورد استفاده قرار می‌گیرد که بر اساس نوع ماده اولیه لیگنوسلولزی و ترکیبات موجود در آن فرایند انحلال متفاوت می‌باشد که در پژوهش‌های اخیر نیز به این مشکل اشاره شده است [۱۳، ۲۲، ۲۵]. در برخی از این گزارشات مواد لیگنوسلولزی در حلال‌های مختلف مانند محلول سود، سود- اوره و یا حلال‌های آلی مانند اسید فرمیک حل شده و برای تولید فیلم‌ها استفاده شده است [۱۵، ۲۳]. محلول سود –اوره یک حلال ساده، ارزان و دوستدار محیط زیست است [٤،٢٤]. در این راستا، برای بهبود انحلال مواد لیگنوسلولزی، افزایش بازدهٔ انحلال و ایجاد یک فیلم مناسب و کاربردی، پیش‌تیمارهایی مانند تیمار اسیدی یا قلیایی پیشنهاد شده است [١٦].

سالانه حداقل یک میلیون تن کُلش برنج در ایران تولید می‌شود که به مقدار زیاد در مزارع کشاورزی برجای مانده و که در اکثر مواقع توسط کشاورزان سوزانده می‌شود و

1- Polystyrene
2- Polyethylene Terepthalate
3- Polyvinylidene Chloride
4- Renewable Materials
5- Edible Coating
6- Biocomposites
7- Sustainable Development
8- Hydrophilic

آلـودگی زیسـت محیطـی زیـادی ایجـاد مـی‌کنـد [۱٤]. در صورتی‌که این ماده بـا ارزش اسـت و مـی‌توانـد کاربردهـای زیادی داشته باشد [۲، ۳، ٦، ۱۲، ۲۹]. با توجّه به اینکه کُلـش برنج مقدار نسبی لیگنین کمی دارد [۹، ۱۸]، ارزان‌قیمت بوده و یک ماده طبیعی تجدیدپذیر اسـت، پتانسـیل خـوبی بـرای تبدیل به محصولات با ارزش افزودهٔ بیشتر از جمله فیلم‌های پوششی دارد. لذا، با توجه به دسترسی فراوان به کُلـش بـرنج و تمرکز نسبی آن در مناطق مشخص، در این تحقیق این ماده در محلول آبی سود- اوره[1] حل شده و محلول حاصـل از آن به روش قالب‌ریزی[2] و تبخیر حلال با استفاده از گلیسرین به یک فیلم انعطاف‌پذیر و زیست تخریب‌پذیر تبدیل شد. بدین منظور، عوامل مـؤثر در انحـلال کُلـش بـرنج بررسـی شـد و تیمارهای مختلفی مانند پیش‌تیمار اسیدی برای افزایش بـازده انحلال انجام گرفت. همچنین، برخـی از خـواص فـیلم‌هـای ساخته شده نیز بررسی گردید.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد مصرفی

در این پژوهش کلش برنج هاشمی به‌عنوان پسماند لیگنوسلولزی از شالیزارهای استان گیلان جمع‌آوری شد و به آزمایشگاه منتقل گردید. هیدروکسید سدیم ($NaOH$) و اوره ($CO(NH_2)_2$) از گروه صنعتی دکتر مجللی با خلوص بالای ۹۸٪ تهیه شد. گلیسرین ($C_3H_8O_3$) نیز با خلوص ۹۹/۵ ٪ از شرکت تماد کالا تهیه شد و به‌عنوان نرم‌کننده و منعطف‌کنندهٔ فیلم‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

برای آماده‌سازی مواد اولیه، ابتدا کُلش برنج شسته شـد و پس از خشک‌شدن در محیط آزمایشـگاهی، بـا قیچـی خـرد شده و به رشته‌هایی با طول ۲ الی ۳ سانتی‌متر تبدیل شد.

سپس با آسیاب آزمایشگاهی بـه ذرّات ریـز تبـدیل شـد. پودر حاصل با غربـال آزمایشـگاهی[3] غربـال گردیـد و ذرّات عبور کرده از غربال ۶۰ مش و باقی‌مانده بر روی غربـال ۸۰ مش به‌عنوان ماده اولیه برای تهیه فیلم استفاده شد.

۲-۲- انحلال کُلش برنج

ابتدا فرآیند انحلال کُلش برنج در سه غلظت (وزنی) مختلف ۳، ۵ و ۷ درصد کُلش برنج، هر یک در محلول سود با سه غلظت (وزنی) ۶، ۸ و ۱۰ درصد انجام شد، تا میزان انحلال آن بررسی گردد. بدین منظور پس از اختلاط مواد، مخلوط حاصل بر روی همزن مغناطیسی[4] با سرعت ۴۰۰ rpm و در دمای محیط به‌مدّت ۲ ساعت قرار گرفت و سپس به‌وسیله کاغذ صافی واتمن فیلتر شد. با توجّه به درصد انحلال و نتایج حاصل در این بخش، برای بهبود بازده انحلال از توالی انجماد - ذوب[5] استفاده شد، لذا مخلوط حاصل از تیمار قلیایی، پس از ۲ ساعت همزدن در دمای محیط در ظروف در بسته ریخته شد و در فریزر تحت دمای ۲۰- درجهٔ سلسیوس به مدّت ۲۴ ساعت قرار گرفت. پس از این مدّت، نمونه‌ها در دمای محیط یخ‌زدایی شدند و توسط همزن مغناطیسی به مدّت دو ساعت تحت اختلاط و همگن‌سازی قرار گرفتند. توالی انجماد- ذوب سه بار تکرار شد و پس از ذوب کامل، نمونه‌ها به‌مدّت ۱۰ دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ[6] آزمایشگاهی با دور ۶۰۰۰ rpm قرار داده شدند تا مواد حل‌نشده رسوب کرده و از مواد حل‌شده جدا گردد. به منظور محاسبه بازده، مواد رسوب‌کرده در داخل آون با دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدّت ۲۴ ساعت قرار گرفت و سپس با استفاده از ترازوی آزمایشگاهی با دقّت ۰/۰۰۱ گرم توزین شد و بازده انحلال با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید که در آن صورت کسر، وزن خشک مواد حل‌نشده است که پس از

1- Aqueous NaOH/urea Solution
2- Casting
3- Laboratory Mesh
4- Magnetic stirrer
5- Freezing and thawing
6- Centrifuge

سانتریفیوژ رسوب کرده و مخرج آن وزن خشک کُلش برنج اولیه است.

$$\text{بازده انحلال (درصد)} = \left(1 - \frac{\text{وزن خشک آرد کلش ثانویه}}{\text{وزن خشک آرد کلش اولیه}}\right) \times 100$$

به‌منظور افزایش بازده انحلال، تیمارهای انحلال با افزودن اوره به محلول سود انجام شد. بدین منظور مقدار اوره در تیمارهای فوق ۵ درصد (وزنی) تنظیم گردید و تیمارها با شرایط فوق‌الذکر انجام گرفت.

در مرحلهٔ بعدی، ابتدا کُلش برنج طبق روش Shi و همکاران (۲۰۱۵) تحت پیش‌تیمار اسیدی[1] (محلول ۳ درصد اسید سولفوریک) در دمای ۶۰ درجهٔ سلسیوس به مدّت ۳ ساعت قرار گرفت [۲۳]، و سپس مادهٔ جامد باقی‌مانده تحت تأثیر تیمار انحلال با محلول سود- اوره و پس از آن تیمار انجماد- ذوب قرار گرفت و پس از اتمام تیمار انحلال، بازده انحلال محاسبه شد. هر یک از تیمارها در سه تکرار انجام شد و میانگین نتایج در این تحقیق گزارش شده است.

۲-۳- قالب‌ریزی محلول و تهیه فیلم

با استفاده از محلول‌های حاصل از تیمارهای مذکور که بازده انحلال مناسبی داشتند، فیلم نازک با روش قالب‌ریزی تهیه شد. بدین منظور، ابتدا به محلول‌های حاصل از انحلال، مقدار ۰/۲ درصد گلیسرین (بر اساس وزن جامد فیلم) به‌عنوان نرم‌کننده[2] اضافه شد و برای اختلاط کامل به مدّت ۵ دقیقه با همزن مغناطیسی اختلاط صورت گرفت و سپس در پتری دیش‌های پلی‌اتیلنی ریخته شد و به مدّت ۲۴ ساعت در دمای محیط آزمایشگاه قرار گرفت، اما با این روش فیلم مناسبی تشکیل نشد زیرا به سختی از پتری دیش قابل جدا شدن بود.

لذا برای تشکیل یک فیلم منعطف و قابل جداسازی از قالب، گلیسرین مستقیماً به سوسپانسیون اضافه نشد، بلکه ابتدا سطح پلی‌اتیلینی قالب با گلیسرین (به مقدار ۰/۲ درصد بر اساس وزن جامد فیلم) پوشش داده شد و پس از ریخته‌گیری محلول، قالب به مدّت ۲۴ ساعت در محیط آزمایشگاه قرار گرفت تا نمونه خشک شود. فیلم‌ها سپس در آون با دمای ۴۰ درجه قرار داده شد تا باقی‌مانده حلال تبخیر یا ماده نرم‌کنندهٔ گلیسرین به‌طور یکنواخت در فیلم پخش و توزیع شود.

۲-۴- ارزیابی خواص فیلم‌های تولیدی

تصاویر سطح فیلم‌های تهیه شده به کمک میکروسکوپ نوری[3] مورد بررسی قرار گرفت که به این منظور نمونه فیلم‌های تهیه‌شده به صورت یک برش بسیار کوچک آماده‌سازی شد و پس از قرارگیری بر روی لام شیشه‌ای خواص ظاهری نمونه فیلم تهیه شده بررسی گردید.

تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی[4] از سطح و مقطع عرضی نمونه‌ها تهیه شد. در آماده‌سازی نمونه‌ها برای تصویربرداری از سطح مقطع، ابتدا نمونه‌ها از سمت مقابل بر روی پایه چسبانده شد. پایه‌ها در دستگاه پوشش‌دهنده طلا [5] به‌مدّت ۴ دقیقه با طلا لایه‌نشانی شدند. همچنین، با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی فوق که به طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)[6] مجهّز بود، آنالیز EDX روی نمونه‌هایی به ابعاد ۵×۵ میلی‌متر انجام شد.

1- Acid Pretreatment
2- Plasticizer

3- Upright Microscope Oxion Series
4- Philips- XL30, Rotterdam, Netherlands
5- Sputter coater, SCDOOS, BAL-TEC CO. Switzerland
6- Energy Dispersive X ray

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج تیمارهای انحلال کُلش برنج

در(جدول ۱) نتـایج بـازده انحـلال کُلـش بـرنج توسـط تیمارهای مختلف مندرج در بخش قبل ارائه شده است.

سلسیوس، بازده ۵۰ درصد گزارش شده است که تقریباً مشابه نتایج پژوهش حاضر است [۹]. همچنین، در مطالعه‌ای بر روی اثر پیش تیمار اسید سولفوریک و انجماد- ذوب بر روی کاه گندم، مشخص شده است که

جدول ۱- درصد بازده انحلال غلظت کُلش با تیمارهای مختلف

نوع تیمار	غلظت سود (درصد)								
	۶			۸			۱۰		
	غلظت کُلش (درصد)			غلظت کُلش (درصد)			غلظت کُلش (درصد)		
	۳	۵	۷	۳	۵	۷	۳	۵	۷
تیمار با سود	۱۸	۵	۱۵	۲۱	۱۱	۱۲/۵	۳۰	۱۲	۷/۲
تیمار با سود – انجماد – ذوب	۱۵	۱۱	۱۴	۱۷	۲۲/۳	۱۱	۳۶	۲۵/۹	۲۰/۱
تیمار با سود/ اوره – انجماد – ذوب	۳۲	۲۷	۲۹/۶	۴۵/۸	۴۲/۹	۳۸	۶۴/۹	۵۹/۸	۶۱/۶
پیش تیمار اسیدی – تیمار با سود/ اوره – انجماد – ذوب	۴۵/۱	۳۶	۳۳	۴۶/۳	۴۹/۷	۵۰/۵	۷۵/۸	۷۰/۵	۶۸/۳

با توجّه به جدول فوق، تیمار با سود به تنهایی بازده قابل قبولی در انحلال کُلش برنج نداشت، اما تأثیر خوبی در تورم الیاف و بهبود فرآیند انحلال دارد. همچنین فرایند ذوب و انجماد متوالی کُلش برنج و سود موجب تجزیه بیشتر بافت کُلش و افزایش بازده انحلال شد، به طوری که بازده ایجاد شده در حد بازده تهیه خمیر کاغذ از کُلش برنج است [۲۱]. در پژوهشی به منظور تهیهٔ فیلم از سلولز، همی‌سلولزها و لیگنین کُلش برنج آسیاب شده و بدون مواد استخراجی با استفاده از تیمار با سود ۶ درصد وزنی و دمای ۸۰ درجه توالی انجماد- ذوب و افزودن اسید سولفوریک در دمای محیط موجب افزایش بازده انحلال کاه گندم به میزان ۷۰ درصد می‌شود که با افزایش توالی انجماد – ذوب تا ۵ بار، بازده نیز به صورت محسوسی افزایش داشته است [۲۸]. با توجّه به داده‌های حاصل، پس از افزودن ۵ درصد اوره به تیمار کُلش برنج و سود و اعمال مجدّد انجماد- ذوب، افزایش زیادی در بازده انحلال حاصل شد.

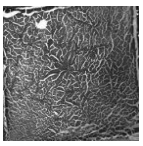
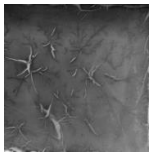
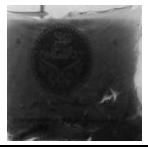
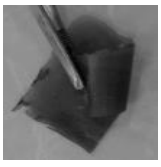
در مرحله بعد تیمار سود – اوره و انجماد – ذوب بر روی آرد کُلش برنج تحت پیش تیمار اسیدی با اسید سولفوریک انجام گرفت که بیشترین بازده را در میان سایر تیمارها داشت و از میان تکرارهای این تیمار، غلظت کُلش ۳ درصد و سود ۱۰ درصد بیشترین بازده انحلال را نشان داد. Hsu و همکاران در سال ۲۰۱۰ میزان تأثیر پیش تیمار اسید سولفوریک رقیق بر روی هیدورلیز آنزیمی و خواص ساختاری کُلش برنج را بررسی کردند و دریافتند که تیمار پودر کُلش برنج با ۳ درصد وزنی اسید سولفوریک در دمای ۱۸۰–۱۶۰ درجه سلسیوس به مدّت ۳۰ دقیقه موجب افزایش بازده انحلال تا ۸۰ درصد می‌شود [۸]. در این راستا، بررسی پروفیل ساختار و ترکیب شیمیایی کُلش برنج به‌عنوان یک زیست توده نشان داده است که ساختار لیگنین در کُلش برنج شامل لیگنین سیرینجیل(S)، لیگنین گواياسیل(G) و هیدروکسی فنیل (H) است که میزان لیگنین S و G نسبت به H بیشتر بوده و بیشترین تأثیر را بر فرآیند انحلال کُلش برنج دارد و انحلال سلولز کُلش برنج به انحلال لیگنین آن وابسته است [۵].

۳-۲- بررسی خواص فیزیکی محلول و فیلم حاصل از آن

۳-۲-۱- خواص ظاهری محلول و فیلم حاصل از آن

در(جدول ۲)، شفافیت محلول‌های حاصل از انحلال با تیمارهای مختلف و همچنین خواص ظاهری فیلم‌های حاصل از آن‌ها ارائه شده است. بستر تفلونی برای ساخت فیلم‌های تهیه شده بستر مناسبی بود و فیلم‌هایی با ضخامت کمتر از ۷۰ میکرومتر تهیه شد، اما فیلم‌ها ترک داشتند، لذا به منظور رفع این مشکل، ضخامت فیلم‌های تولیدی اندکی افزایش یافت که قبلاً نیز برای فیلم‌های حاصل از چوب اعمال شده بود [۹]. همانطور که مشاهده می‌شود در(جدول ۲) تصاویر دیجیتالی و خواص مربوط به میزان کیفیت، شفافیت و انعطاف‌پذیری فیلم‌های تهیه

جدول ۲- وضعیت محلول و فیلم‌های حاصل از تیمار کُلش برنج با تیمارهای مختلف

نوع تیمار	وضعیت انحلال	شکل ظاهری فیلم	میزان شفافیت فیلم	میزان انعطاف فیلم
تیمار با سود			تیره	شکننده و ترک‌دار شده/ بدون انعطاف
تیمار با سود و انجماد – ذوب			تیره اما نسبت به تیمار قبل شفاف‌تر	دارای ترک و انعطاف کم
تیمار با سود– اوره و انجماد – ذوب			تقریباً شفاف 	دارای ترک جزئی و قابل جدا شدن از قالب
پیش تیمار اسیدی – تیمار با سود– اوره و انجماد – ذوب(تیمار بهینه)			شفاف و یکنواخت	انعطاف بالا 

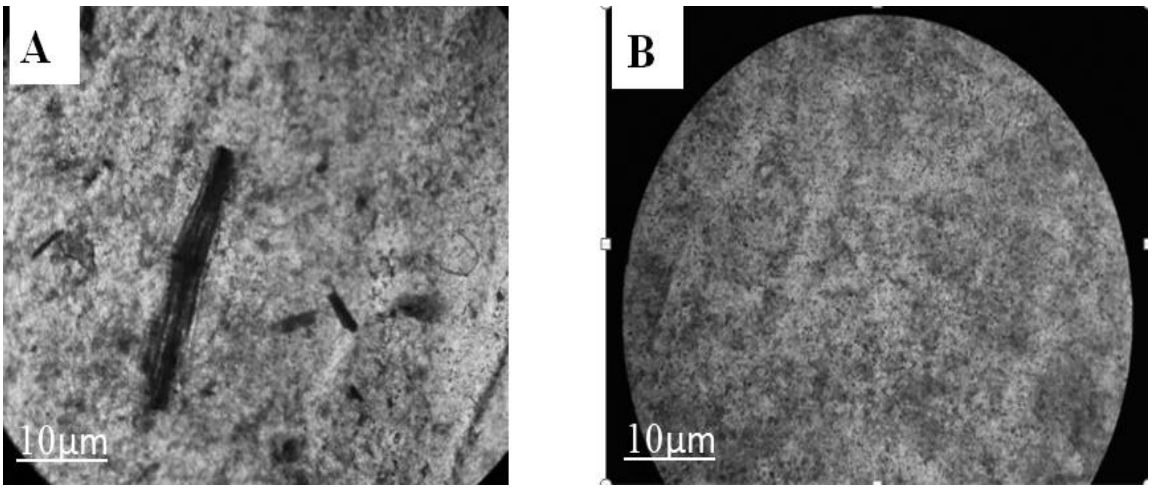
شده نیز ارائه شده است. با توجّه به (جدول ۲) می‌توان گفت تیمار بهینهٔ مربوط به فیلم تهیه شده از کُلش تحت پیش تیمار اسیدی با تیمار سود- اوره و توالی انجماد- ذوب است که محلول حاصل از آن کاملاً شفاف بوده و فیلم تهیه شده به‌راحتی از قالب قابل جدا شدن بود و شفافیت و انعطاف‌پذیری آن نیز قابل قبول است.

۳-۲-۲- بررسی سطح فیلم‌ها با میکروسکوپ نوری

از بین تیمارهای انجام شده فقط دو تیمار سود- اوره و انجماد - ذوب و پیش تیمار اسیدی - تیمار با سود- اوره و انجماد - ذوب منجر به تولید محلول‌هایی با قابلیت تشکیل فیلم‌های یکنواخت و قابل جدا شدن از قالب شدند که تصاویر سطح فیلم‌های تهیه شده به کمک میکروسکوپ نوری در(شکل ۱) نشان داده شده است. مشخص است در کاملاً سالم را مشاهده کردند، اما در نمونه چوب حل‌شده در NaOH - اوره، الیاف متورم شده و تا حدود زیادی از هم جدا شده بودند [۲۳].

۳-۲-۳- بررسی فیلم‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)[۲]

تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی مربوط به تیمار بهینه با سطح بدون ترک و یکنواخت از مقطع عرضی و سطح آن تهیه شد که در(اشکال ۲ و ۳) قابل مشاهده است.

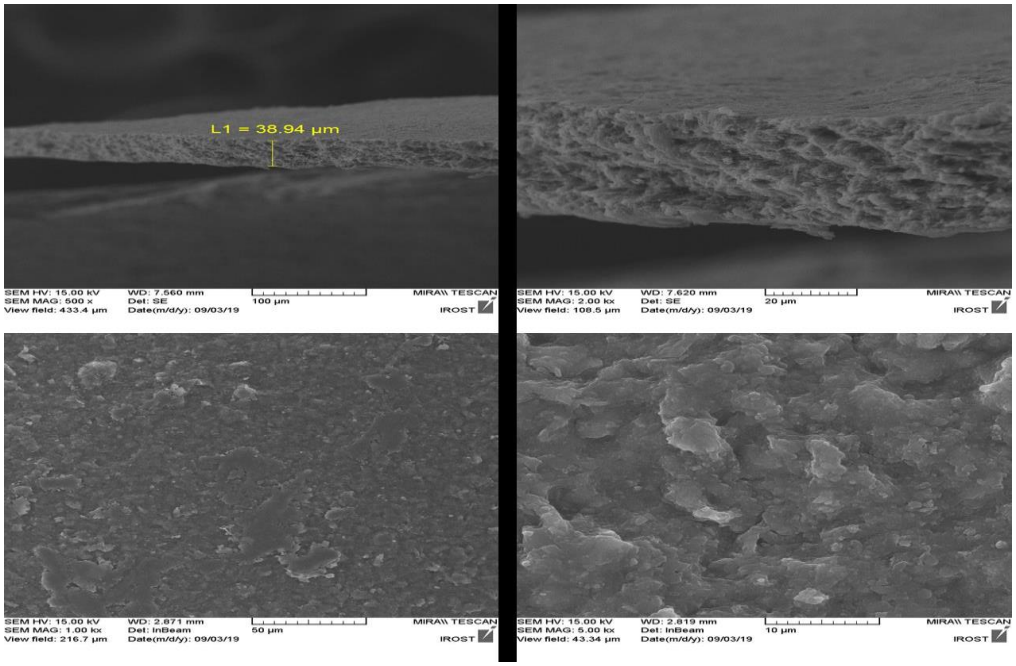


شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ نوری فیلم‌های تهیه شده (A: کُلش برنج تیمارشده با سود، B: کُلش برنج تیمار شده با سود- اوره

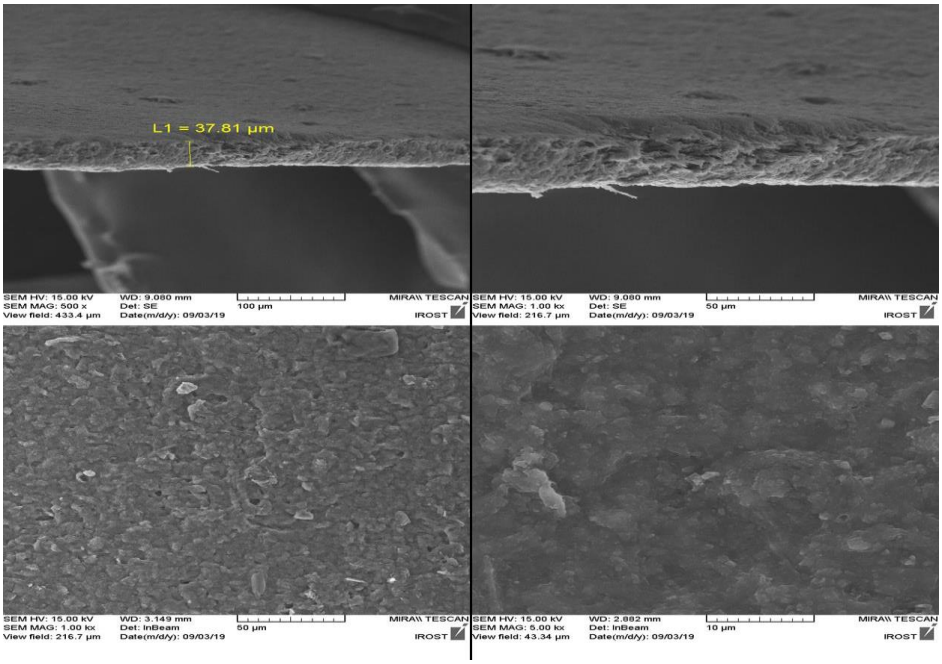
الیاف کُلش به خوبی در نمونهٔ A دیده می‌شود که نشان‌دهندهٔ انحلال ناقص و بازده پایین این نمونه می‌باشد، اما نمونهٔ B، دارای بافتی یکنواخت‌تر و بدون الیاف حل‌نشده است. شی[۱] و همکاران (۲۰۱۵) نیز در تصاویر میکروسکوپ نوری فیلم‌های تهیه شده از انحلال پودر چوب در NaOH، الیاف

1- Shi

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



شکل ۲- تصاویر FE-SEM مربوط به سطح مقطع و سطح فیلم حاصل از انحلال کُلش برنج با تیمار سود – اوره و انجماد- ذوب با دو بزرگ‌نمایی مختلف



شکل ۳ – تصاویر FE-SEM مربوط به سطح مقطع و سطح فیلم حاصل از انحلال کُلش برنج با پیش تیمار اسیدی و سپس تیمار با سود- اوره و انجماد- ذوب با دو بزرگ‌نمایی مختلف

با توجّه به تصاویر بالا می‌توان گفت که فیلم تهیه شده از انحلال کُلش برنج با پیش تیمار اسیدی – سود/ اوره – انجماد- ذوب سطح هموارتر و یکنواخت‌تری نسبت به فیلم حاصل از انحلال کُلش برنج با سود / اوره و انجماد- ذوب داشته و همچنین مقطع عرضی آن نیز ضخامت کمتر و سطح یکنواخت‌تری نسبت به نمونه بدون پیش تیمار اسیدی دارد. هو[1] و همکاران (۲۰۱۶) اعلام کردند که زبری سطح نمونه با یکنواختی تصاویر SEM آن مطابقت دارد و هرچه

1- Hu

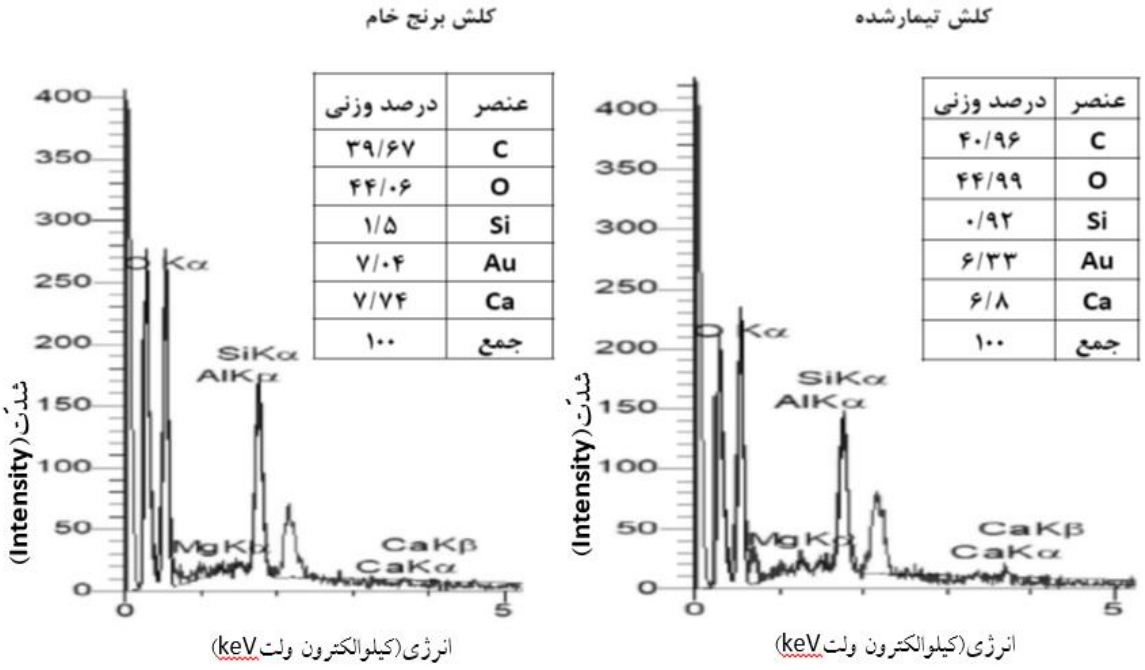
سطح هموژن‌تر و ضخامت کمتری داشته باشد، زبری سطح فیلم‌ها کمتر است [۹]. اثر موثر و مطلوب پیش تیمار اسیدی در فرآیند تهیهٔ فیلم حاصل از کلش برنج و بهبود سطح و کاهش زبری سطح فیلم قبلاً نیز گزارش شده است [۸].

۳-۲-٤- طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)

به منظور بررسی عناصر موجود در فیلم‌ها از آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس استفاده شد (شکل ٤). با توجّه به نتایج حاصل از این آنالیز، به خوبی مشخص است که در الگوی مربوط به کلش برنج خام، میزان سیلیس نسبت به الگوی کُلش برنج تحت پیش تیمار اسیدی، بیشتر است [۳]. پیک‌ها مربوط به عناصر موجود در فیلم کُلش برنج شاهد، کربن، اکسیژن، سیلیس و کلسیم است که مقدار تقریبی آن‌ها در شکل قابل مشاهده است.

۴- نتیجه گیری

هدف از این پژوهش، توسعهٔ کاربرد پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر و دوستدار محیط زیست برای تهیه یک فیلم قابل استفاده در بسته‌بندی است که در این راستا کُلش برنج به‌عنوان یک پسماند مورد استفاده قرار گرفت. مشاهده شد که کُلش برنج به میزان قابل توجّهی شاخص‌های مورد نیاز برای تهیه یک فیلم قابل قبول را دارا است، با توجّه به ترکیبات موجود در کُلش برنج و ترکیبات آلی موجود در آن که همگی منشأ زیستی دارند و حلال‌های مورد استفاده در فرایند انحلال کُلش برنج که کاملاً دوست‌دار محیط زیست‌اند، می‌توان فیلم حاصل را کاملاً زیستی و دوست‌دار محیط زیست نامید که از نظر خواص ظاهری، شفافیت و انعطاف‌پذیری دارای ویژگی‌های قابل قبول است. نتایج نشان داد فیلم حاصل از انحلال کُلش برنج با پیش‌تیمار اسیدی و سپس انحلال در محلول سود/ اوره دارای خواص نوری و توپوگرافی[1]



شکل ۴ – آنالیز EDX کلش خام و فیلم تهیه شده از آن

1- Topographic

سطح در حد قابل انتظار و راضی‌کننده بود و بررسی خواص ظاهری آن‌ها نیز نتایج رضایت‌بخشی را حاصل نمود. با توجّه به نتایج حاصل، پیشنهاد می‌شود که روش‌های دیگری مانند استفاده از پیش‌تیمار ازون‌دهی و ماکروویو برای افزایش بازده انحلال مواد لیگنوسلولزی بررسی شود و کارایی مواد حل‌شده برای پوشش‌دهی مواد غذایی به‌عنوان یک پوشش خوراکی مانند انواع میوه‌ها مورد بررسی قرار گیرد.

۵- منابع

1. Arora A., & Padua G.W. (2010). **"Review: Nanocomposites in food packaging,"** *Journal of Food Science*, *75*(1), 43-49.
2. Bhardwaj, A., Alam, T., Sharma, V., Alam, M. S., Hamid, H., & Deshwal, G. K. (2020). **"Lignocellulosic agricultural biomass as a biodegradable and eco-friendly alternative for polymer-based food packaging,"** *Journal of Packaging Technology and Research*, *4*(1), 1-12.
3. Bilo, F., Pandini, S., Sartore, L., Depero, L. E., Gargiulo, G., Bonassi, A., Federici, S., & Bontempi, E. (2018). **"A sustainable bioplastic obtained from rice straw,"** *Journal of Cleaner Production*, *200*, 357-368.
4. Cai, J., & Zhang, L. (2006). **"Unique gelation behavior of cellulose in NaOH/urea aqueous solution,"** *Biomacromolecules*, *7*(1), 183-189.
5. Chen, C., Chen, Z., Chen, J., Huang, J., Li, H., Sun, S., Liu, X., Wu, A., & Wang, B. (2020). **"Profiling of chemical and structural composition of lignocellulosic biomasses in tetraploid rice straw,"** *Polymers*, *12*(2), 340.
6. Goodman, B.A. (2020). **"Utilization of waste straw and husks from rice production: A review,"** *Journal of Bioresources and Bioproducts*, *5*(3), 145-169.
7. Gustafsson, J., Landberg, M., Bátori, V., Åkesson, D., Taherzadeh, M. J., & Zamani, A. (2019). **"Development of bio-based films and 3D objects from apple pomace,"** *Polymers*, *11*(2), 289.
8. Hsu, T. C., Guo, G. L., Chen, W. H., & Hwang, W. S. (2010). **"Effect of dilute acid pretreatment of rice straw on structural properties and enzymatic hydrolysis,"** *Bioresource Technology*, *101*(13), 4907-4913.
9. Hu, S., Gu, J., Jiang, F., & Hsieh, Y. L. (2016). **"Holistic rice straw nanocellulose and hemicelluloses/lignin composite films,"** *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *4*(3), 728-737.
10. Isikgor, F. H., & Becer, C. R. (2015). **"Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers,"** *Polymer Chemistry*, *6*(25), 4497-4559.
11. Kouhi, M., Prabhakaran, M. P., & Ramakrishna, S. (2020). **"Edible polymers: An insight into its application in food, biomedicine and cosmetics,"** Trends in Food Science & Technology. *Trends in Food Science & Technology*, 103, 248-263.
12. Marques, B., Tadeu, A., Almeida, J., António, J., & de Brito, J. (2020). **"Characterisation of sustainable building walls made from rice straw bales,"** *Journal of Building Engineering*, *28*, 101041.

13. Martínez-Sanz, M., Erboz, E., Fontes, C., & López-Rubio, A. (2018). **"Valorization of Arundo donax for the production of high performance lignocellulosic films,"** *Carbohydrate Polymers*, *199*, 276-285.

14. Nikkhah, A., Bagheri, I., Psomopoulos, C., Payman, S. H., Zareiforoush, H., El Haj Assad, M., Bakhshipour, A., & Ghnimi, S. (2019). **"Sustainable second-generation biofuel production potential in a developing country case study,"** *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1-14.

15. Nishiwaki-Akine, Y., Kanazawa, S., Uneyama, T., Nitta, K. H., Yamamoto-Ikemoto, R., & Watanabe, T. (2017). **"Transparent woody film made by dissolution of finely divided Japanese beech in formic acid at room temperature,"** *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *5*(12), 11536-11542.

16. Oriez, V., Peydecastaing, J., & Pontalier, P. Y. (2020). **"Lignocellulosic biomass mild alkaline fractionation and resulting extract purification processes: Conditions, yields, and purities,"** *Clean Technologies*, *2*(1), 91-115.

17. Otoni, C. G., Avena-Bustillos, R. J., Azeredo, H. M., Lorevice, M. V., Moura, M. R., Mattoso, L. H., & McHugh, T. H. (2017). **"Recent advances on edible films based on fruits and vegetables-a review,"** *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, *16*(5), 1151-1169.

18. Passoth, V., & Sandgren, M. (2019). **"Biofuel production from straw hydrolysates: current achievements and perspectives,"** *Applied Microbiology and Biotechnology*, *103*(13), 5105-5116.

19. Rampazzo, R., Alkan, D., Gazzotti, S., Ortenzi, M. A., Piva, G., & Piergiovanni, L. (2017). **"Cellulose nanocrystals from lignocellulosic raw materials, for oxygen barrier coatings on food packaging films,"** *Packaging Technology and Science*, *30*(10), 645-661.

20. Sánchez-Safont, E. L., Aldureid, A., Lagarón, J. M., Gámez-Pérez, J., & Cabedo, L. (2018). **"Biocomposites of different lignocellulosic wastes for sustainable food packaging applications,"** *Composites Part B: Engineering*, *145*, 215-225.

21. Shao, S., Wu, C., & Chen, K. (2017). **"Refining, dewatering, and paper properties of soda-anthraquinone (soda/AQ) pulp from rice straw,"** *BioResources*, *12*(3), 4867-4880.

22. Shen, Z., & Kamdem, D. P. (2015). **"Antimicrobial activity of sugar beet lignocellulose films containing tung oil and cedarwood essential oil,"** *Cellulose*, *22*(4), 2703-2715.

23. Shi, Z., Yang, Q., Kuga, S., & Matsumoto, Y. (2015). **"Dissolution of wood pulp in aqueous NaOH/urea solution via dilute acid pretreatment,"** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *63*(27), 6113-6119.

24. Singh, P., Duarte, H., Alves, L., Antunes, F., Le Moigne, N., Dormanns, J., Duchemin, B., Staiger, M.P. and Medronho, B. (2015). **"From cellulose dissolution and regeneration to added value applications-**

Synergism between molecular understanding and material development," *Cellulose-Fundamental Aspects and Current Trends*, 1-44.

25. Su, Y., Yang, B., Liu, J., Sun, B., Cao, C., Zou, X., Lutes, R., & He, Z. (2018). **"Prospects for replacement of some plastics in packaging with lignocellulose materials: A brief review,"** *BioResources*, *13*(2), 4550-4576.
26. Tarrés, Q., Pellicer, N., Balea, A., Merayo, N., Negro, C., Blanco, A., Delgado-Aguilar. M., & Mutjé, P. (2017). **"Lignocellulosic micro/nanofibers from wood sawdust applied to recycled fibers for the production of paper bags,"** *International Journal of Biological Macromolecules*, *105*, 664-670.
27. Yang, J., Ching, Y. C., & Chuah, C. H. (2019). **"Applications of lignocellulosic fibers and lignin in bioplastics: A review,"***Polymers*, *11*(5), 751.
28. Wang, X. M., Wang, L. J., Yu, M., & Chen, H. (2013). **"Freeze-thaw and sulfuric acid pretreatment of wheat straw for fermentable sugar release,"** In *Advanced Materials Research* (Vol. 724, pp. 257-260). Trans Tech Publications Ltd.
29. Zhang, G., Huang, K., Jiang, X., Huang, D., & Yang, Y. (2013). **"Acetylation of rice straw for thermoplastic applications,"** *Carbohydrate polymers*, *96*(1), 218-226.

آدرس نویسنده

ایران- کرج- دانشکدهٔ منابع طبیعی دانشگاه تهران