

Investigating the use of carboxymethylcellulose-based magnetic biocomposite in paper coating

Shaghayegh Rezanezhad¹, Nouredin Nazarnezhad^{2*}, Hossein Resalati³
and Seyed Majid Zabihzadeh⁴

1-Ph.D. of pulp and paper Industry, Agricultural Sciences and Natural Resources of Sari University. Iran

2*- Corresponding Author, Associate Professor, Department of Wood and Cellulose products. Faculty of Natural Resources, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran, Email: nazarnezhad91@gmail.com; n.nazarnezhad@sanru.ac.ir

3-Professor, Department of Wood and Cellulose products. Faculty of Natural Resources, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran

4-Associate Professor, Department of Wood and Cellulose products. Faculty of Natural Resources, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran

Received: November 2024

Revised: January 2025

Accepted: February 2025

Abstract

Background and objectives: Carboxy methyl cellulose (CMC) is one of the ether derivatives of cellulose and is widely used in various industries. This material is one of the most important and widely used cellulose derivatives, which has been considered in many researches as a substrate for the production of composite materials due to the presence of the carboxy methyl and hydroxyl groups. CMC can also be used as a substrate for the production of the magnetic cellulose compounds. Magnetic materials such as iron oxide are able to form effective bonds with hydroxyl groups in CMC and produce magnetic composites with biodegradable properties. The purpose of this research was to produce and analyze the magnetic properties of biocomposite made from CMC and then using as coating on the surface of paper.

Methodology: In this research, CMC was used as a substrate for the production of magnetic biocomposite. The in-situ synthesis was used to produce biocomposite. In the process, iron salts (4 and 6 H₂O) and CMC were mixed together in an aqueous solution and under nitrogen atmosphere, then adding ammonium hydroxide to reach pH 11, iron oxide particles (magnetite) were formed on CMC. The materials were stirred in water bath for 1 hour at 40 °C, in order to complete the reactions and increase the production efficiency of magnetic particles. Handsheets with the basis weight of 120 ± 5 g/m² was prepared using commercial kraft fibers, and then coated with magnetic biocomposite. The synthesized magnetic materials and coated paper with magnetic biocomposite were analyzed by X-ray diffraction. The size of iron oxide was tested by an atomic force microscope. Also, the morphology and surface characteristics of magnetic particles, magnetic biocomposite and coated fibers and paper were investigated by scanning electron microscope. The magnetic properties of the samples were evaluated with a vibrating magnetometer. Furthermore, the strength properties of the coated paper were examined measuring tensile, tear, water absorption and air resistance strength.

Results: The results of the magnetic test showed that in the first phase, the magnetic biocomposite was successfully prepared and the sample showed super paramagnetic properties. The highest magnetic saturation in the iron oxide sample was about 25 emu/g. Also, the CMC magnetic biocomposite had a magnetic saturation about 4 emu/g. The results of the microscopic evaluation of the iron oxide particles showed a uniform cubic structure. The formation of this structure is due to the accumulation of particles. In addition, mechanical engagement and connection of the magnetic biocomposite with the paper was observed. Also, the microscopic analyze of the iron oxide showed the most frequent of particles size were 45 nm. The results of the strength properties of the paper showed that the coating with magnetic material decreased the tensile and tear indices. The air resistance in the coated paper samples has increased compared to the control sample. Based on the results of Cobb test (water absorption), the lowest water absorption is related to the coated paper with CMC magnetic biocomposite. The X-ray diffraction pattern of the iron oxide sample showed five important peaks at 2 theta angles of 35, 41, 50, 67 and 74 degrees, which the main peaks indicated the iron oxide.

Conclusion: The purpose of this research was to analyze the magnetic property in the CMC biocomposite and then coat it on the surface of the paper. Therefore, the experiments were carried out in 2 stages. In the first stage, CMC magnetic biocomposite was made by in situ synthesis process with iron salts. In the second phase, handsheet was prepared by using commercial kraft fibers and coated ones. The results of the testing samples showed the successfully production of magnetic biocomposite. Also, the paper coated with this material has suitable magnetic properties.

Keywords: Magnetic paper, Coating, Magnetic biocomposite, Carboxy methyl cellulose.

بررسی استفاده از کامپوزیت زیستی مغناطیسی بر پایه کربوکسی متیل سلولز در پوشش دهی کاغذ

شقایق رضانژاد^۱، نورالدین نظرنژاد^{۲*}، حسین رسالتی^۳ و سیدمجید ذبیحزاده^۴

۱- دکتری صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

۲- نویسنده مسئول، دانشیار، گروه صنایع چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران،

پست الکترونیک: nazamezhad91@gmail.com; n.nazamezhad@sanru.ac.ir

۳- استاد، گروه صنایع چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

۴- دانشیار، گروه صنایع چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

تاریخ پذیرش: بهمن ۱۴۰۳

تاریخ اصلاح نهایی: دی ۱۴۰۳

تاریخ دریافت: آبان ۱۴۰۳

چکیده

سابقه و هدف: کربوکسی متیل سلولز جزو مشتقات اتری سلولز محسوب می‌شود و به‌طور گسترده‌ای در صنایع مختلف به‌کار می‌رود. این ماده یکی از مهمترین و پرکاربردترین مشتقات سلولزی است که به‌دلیل دارا بودن گروه‌های کربوکسی متیل و هیدروکسیل به‌عنوان بستر تولید مواد مرکب در پژوهش‌های زیادی مورد توجه قرار گرفته است. می‌توان از کربوکسی متیل سلولز به‌عنوان بستر برای تولید ترکیبات مغناطیسی سلولز نیز بهره برد. مواد مغناطیسی مانند اکسید آهن قادر به تشکیل پیوندهای مؤثری با گروه‌های هیدروکسیل موجود در کربوکسی متیل سلولز و تولید کامپوزیت مغناطیسی با ویژگی زیست‌تخریب‌پذیری هستند. هدف از این پژوهش، ساخت و بررسی ویژگی مغناطیسی در کامپوزیت زیستی حاصل از کربوکسی متیل سلولز و بعد پوشش‌دهی آن روی سطح کاغذ است.

مواد و روش‌ها: در این پژوهش برای تولید کامپوزیت زیستی مغناطیسی از کربوکسی متیل سلولز به‌عنوان بستر استفاده شد. از فرایند سنتز درجا، برای تولید کامپوزیت زیستی استفاده شد. در این فرایند نمک‌های آهن (۴ و ۶ آبه) و کربوکسی متیل سلولز در محیط آبی و در محیط نیتروژن باهم مخلوط شدند، سپس با افزودن هیدروکسید آمونیوم تا pH ۱۱، ذرات اکسید آهن (مگنتیت) روی کربوکسی متیل سلولز تشکیل شد. برای تکمیل واکنش‌ها و بازدهی تولید بیشتر ذرات مغناطیسی، مواد به مدت ۱ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد در حمام آب گرم همزده شد. با استفاده از الیاف کرافت تجاری کاغذ دست‌ساز 120 ± 5 گرمی تهیه گردید و بعد با کامپوزیت زیستی مغناطیسی پوشش داده شد. مواد مغناطیسی سنتز شده و کاغذ پوشش داده شده با کامپوزیت زیستی مغناطیسی با پراش اشعه ایکس بررسی شدند. اندازه ذرات مغناطیسی اکسید آهن با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین ریخت‌شناسی و ویژگی‌های سطحی ذرات مغناطیسی، کامپوزیت زیستی مغناطیسی، الیاف و کاغذ پوشش داده شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. ویژگی مغناطیسی نمونه‌ها با دستگاه مغناطیس‌سنج ارتعاشی مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین ویژگی‌های مقاومتی کاغذ پوشش داده شده، با آزمون‌های مقاومت کششی، مقاومت به پاره شدن، جذب آب و مقاومت به عبور هوا بررسی شد.

نتایج: نتایج آزمون مغناطیسی نشان داد که در مرحله اول، کامپوزیت زیستی مغناطیسی با موفقیت آماده‌سازی شد و نمونه خاصیت فرا پارا مغناطیس از خود نشان داد. بالاترین مقدار اشباع مغناطیسی در نمونه اکسید آهن حدود 25 emu/g بود. همچنین کامپوزیت زیستی مغناطیسی کربوکسی متیل سلولز، اشباع مغناطیسی حدود 4 emu/g داشت. نتایج حاصل از بررسی میکروسکوپی اکسید آهن، شکل ظاهری آن را به‌صورت ساختار مکعبی شکل یکنواخت نشان داد. شکل‌گیری این ساختار، به دلیل تجمع ذرات با یکدیگر است. علاوه برگیری مکانیکی و اتصال کامپوزیت زیستی مغناطیسی با کاغذ مشاهده گردید. همچنین بررسی میکروسکوپی اندازه ذرات نشان داد که بیشترین فراوانی اندازه ذرات، 45 نانومتر است. نتایج بررسی ویژگی‌های مقاومتی کاغذ نشان داد که پوشش‌دهی با ماده مغناطیسی سبب کاهش شاخص مقاومت به پارگی و کشش شد. مقاومت به عبور هوا در نمونه‌های کاغذهای پوشش داده شده در مقایسه با نمونه شاهد افزایش نشان داد. براساس نتایج مربوط به آزمون کاب (جذب آب)، کمترین میزان جذب آب مربوط به نمونه کاغذ پوشیده شده

با کامپوزیت زیستی مغناطیسی کربوکسی متیل سلولز است. در الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه اکسید آهن، پنج پیک مهم در زوایای ۲ تنای ۳۵، ۴۱، ۵۰، ۶۷ و ۷۴ درجه ظاهر شد که مربوط به ماده اکسید آهن می‌باشند.

نتیجه‌گیری: هدف از این تحقیق، ایجاد و بررسی ویژگی مغناطیسی در کامپوزیت زیستی حاصل از کربوکسی متیل سلولز و بعد پوشش‌دهی آن روی سطح کاغذ است. از این رو، آزمایش‌ها در ۲ مرحله انجام شد. در مرحله اول کامپوزیت زیستی مغناطیسی کربوکسی متیل سلولز با فرایند سنتز درجا با نمک‌های آهن تولید شد. در مرحله دوم با استفاده از الیاف تجاری کرافت، کاغذ دست‌ساز تهیه و پوشش‌دهی شد. نتایج حاصل از آزمون نمونه‌های تهیه شده نشان داد که تولید کامپوزیت زیستی مغناطیسی با موفقیت انجام شد. همچنین کاغذ پوشش داده شده با این ماده دارای خاصیت مغناطیسی است.

واژه‌های کلیدی: کاغذ مغناطیسی، پوشش‌دهی، کامپوزیت زیستی مغناطیسی، کربوکسی متیل سلولز.

مقدمه

امروزه عواملی مانند تغییر سبک زندگی، پیشرفت تکنولوژی و ورود ابزار هوشمند در زندگی بشر، استفاده و استخراج بیش‌ازحد از منابع و خطرات زیست‌محیطی، سبب انجام مطالعات و تحقیقات جدید در زمینه تولید مواد نوین، با ویژگی‌های منحصربه‌فرد و هوشمند شده است. یکی از مهمترین موادی که پیشینه کاربرد وسیع همراه با تغییرات طی سال‌های زیادی داشته، کاغذ و فراورده‌های کاغذی است. کاغذ به‌عنوان یک محصول راهبردی نقش مهمی در رفع نیازمندی‌های زندگی انسان دارد. تاکنون پژوهشگران با روش‌ها و مواد متفاوتی تغییرات زیادی در کاغذ و فراورده‌های آن ایجاد کرده‌اند تا پاسخ‌گوی نیازهای کاربردی متفاوت این محصولات باشند. الیاف سلولز، به دلیل ساختار منحصربه‌فرد و سطح فعالیت بالا، گزینه ایده‌آلی برای مواد هوشمند هستند. این مواد هوشمند دارای ویژگی‌های جدیدی مانند رفتار حرارتی، رسانایی، ویژگی ضدباکتری و ضد قارچی، خود تمیزشوندگی و یا مغناطیسی هستند. افزون بر این، مواد بر پایه سلولز، زیست‌سازگار، زیست‌تخریب‌پذیر و غیر سمی هستند که آنها را برای استفاده در زمینه مواد زیستی مناسب می‌کند (Rashid et al., 2017).

یکی از مهمترین ویژگی‌های مواد، خاصیت مغناطیسی آنها است که از زمان‌های نسبتاً دور مورد توجه بوده و هم اکنون نیز در طیف وسیعی از کاربردهای صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است. امروزه مواد مغناطیسی کاربرد بسیاری زیادی پیدا کرده‌اند و به‌طور وسیعی در داخل تجهیزات مورد استفاده قرار

می‌گیرند (Mahdiah et al., 2015). اگرچه سال‌های زیادی است که مغناطیس و مواد مغناطیسی شناخته شده‌اند، اما مدت زمان کوتاهی است که تکنیک‌های جدید برای پردازش این مواد گسترش یافته‌اند. در مواد مغناطیسی، مولکول‌ها و اتم‌های سازنده آن خاصیت مغناطیسی دارند. به بیان ساده‌تر، عناصری مانند آهن، کبالت، نیکل و آلیاژهای آنها که توسط آهن‌ریا جذب می‌گردد، یا موادی که با اعمال میدان مغناطیسی، مغناطیس می‌شوند، مواد مغناطیسی نامیده می‌شوند (Spaldin, 2010). پلیمرهای مغناطیسی کربوهیدراتی مثل سلولز، به دلیل ویژگی‌های طبیعی ماده سلولزی، توجهات زیادی را به خود جلب کرده است (Kaco et al., 2017). یکی از مهمترین ذرات مورد استفاده، اکسید آهن (مگنتیت) است، این ذرات دارای ویژگی‌هایی مانند عدم سمیت و انطباق‌پذیری زیستی خوب هستند. همچنین با اصلاح سطح می‌توان ذرات مغناطیسی اکسید آهن را با گروه‌های عاملی ویژه‌ای مانند کربوکسیل، هیدروکسیل و آمین عامل‌دار نمود تا برای اتصال بیشتر با مولکول‌های فعال زیستی، با کاربردهای گوناگون مناسب باشند (Faraji et al., 2013). کامپوزیت مغناطیسی الیاف به دلیل ظرفیت زیاد برای کاربردهایی مانند کاغذهای حفاظتی، حفاظهای الکترومغناطیسی، ذخیره‌سازی اطلاعات، فیلترهای مغناطیسی و چاپ مگنتوگرافی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. آنها همچنین قابلیت استفاده برای اسناد با ارزش چاپی مانند اسناد و چک‌های بانکی، کارت شناسایی و پاسپورت را دارند (Pineres et al., 2020).

داده شده، توسط دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی بررسی شد و ویژگی‌های مکانیکی کاغذ پوشش داده شده نیز مورد آزمون قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد

خمیر کرافت الیاف بلند از کارخانه چوب و کاغذ مازندران، کلرید آهن چهار آبه ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) با خلوص ۹۸٪، کلرید آهن شش آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) با خلوص ۹۸٪ و هیدروکسید آمونیوم ۲۸ درصد (NH_4OH) از شرکت مرک و کربوکسی متیل سلولز ($\text{CH}_2\text{-COOH}$) با درجه استخلاف ۰/۸ تا ۱/۲ و خلوص ۹۹٪، ویسکوزیته ۱۵۰۰ تا ۳۰۰۰ mPa.s و pH بین ۶ تا ۸/۵ از شرکت سامچون تهیه شد.

روش‌ها

آماده‌سازی خمیر کاغذ

ابتدا ورق‌های خمیر کرافت الیاف بلند به اندازه‌های کوچک برش داده شد و بعد به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر خیس گردید و توسط دستگاه بازکننده الیاف به خمیر کاغذ تبدیل شدند. خمیر آماده‌سازی شده هوا خشک گردید و برای ثابت ماندن رطوبت آن در کیسه‌های نایلونی در بسته نگه‌داری شد. خمیر کاغذ آماده‌سازی شده با دستگاه پالایشگر مدل IDM ساخت اتریش برای دستیابی به درجه روانی ۳۰۰ تحت فرایند مکانیکی قرار گرفت.

سنتز کامپوزیت زیستی مغناطیسی

برای تولید کامپوزیت زیستی مغناطیسی از کربوکسی متیل سلولز، کلرید آهن چهار آبه (۰/۵ گرم) و کلرید آهن شش آبه (۱ گرم) در ۲۰۰ میلی‌لیتر سوسپانسیون آبی کربوکسی متیل سلولز ۱/۵ درصد وزنی (wt%) در محیط نیتروژن و در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد مخلوط شدند. سپس pH مخلوط حاصل، با افزودن هیدروکسید آمونیوم به ۱۱ رسانده شد. مخلوط به مدت ۱ ساعت تحت هم زدن پیوسته قرار گرفت. پس از مدت زمان تیمار، رسوب حاصل تا رسیدن به pH خنثی با آب

پلیمرهای زیستی مشتق شده از منشأ حیوانی یا گیاهی به دلیل در دسترس بودن، پایداری، زیست سازگاری و تنوع در سراسر جهان، محبوبیت زیادی پیدا کرده‌اند (Raghuvanshi *et al.*, 2023). کربوکسی متیل سلولز یک پلیمر زیستی، پلی الکترولیت خطی و جزء مشتقات اتری سلولز است که محلول در آب، غیر سمی، فراوان و زیست‌تخریب‌پذیر است (Abe *et al.*, 2022; Pinto *et al.*, 2018). این ماده نخستین بار در سال ۱۹۱۸ تولید و تاکنون تلاش‌های بسیاری برای بهینه کردن شرایط آن انجام شده است (Hivechi *et al.*, 2015). تولید کربوکسی متیل سلولز با روش‌های متفاوتی انجام می‌شود. روش متداول تولید دارای دو مرحله است: تبدیل سلولز به سلولز قلیایی در محیط غلیظ هیدروکسید سدیم و واکنش سلولز قلیایی با کلر و استیک اسید در محیط‌های الکلی مانند متانول، اتانول و ایزوپروپیل الکل می‌باشد (Nevell *et al.*, 1987). از کربوکسی متیل سلولز می‌توان فیلم مستحکم و انعطاف‌پذیر در کاربردهای مختلف تولید کرد. همچنین کاربردهای زیادی در صنایع مختلف مانند صنایع غذایی و بهداشتی دارد. از جمله کاربردهای آن به‌عنوان روان کننده، پایدار کننده، حجم دهنده و تغلیظ کننده است (Mehdikhani *et al.*, 2017). کربوکسی متیل سلولز به دلیل دانسیته زیاد یون‌های کربوکسیل در زنجیره، سبب اتصال فیزیکی بیشتر و جذب ذرات اکسید آهن می‌شود. همچنین پایداری زیاد این ماده و قابلیت انحلال آن در آب، آن را به ماده‌ای مناسب برای اصلاح ذرات اکسید آهن تبدیل کرده است (Aguilera *et al.*, 2019; Pinto *et al.*, 2022).

در این پژوهش کامپوزیت زیستی مغناطیسی با استفاده از کربوکسی متیل سلولز به‌عنوان بستر و نمک‌های آهن به روش سنتز درجا تولید شد. همچنین قابلیت کربوکسی متیل سلولز در تهیه کامپوزیت و ایجاد خاصیت مغناطیسی با پوشش‌دهی روی کاغذ الیاف بلند کرافت مورد بررسی قرار گرفت. ریخت‌شناسی و ساختار نمونه‌های تهیه شده با دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفت. قابلیت کامپوزیت زیستی کربوکسی متیل سلولز در اشیاع مغناطیسی کاغذ پوشش

یونزدایی شده شستشو داده شد (Cao et al., 2015).

آماده‌سازی نمونه‌های کاغذ مغناطیسی

ابتدا کاغذهای دست‌ساز با وزن پایه 5 ± 120 گرم مطابق با استاندارد شماره T205 om-88 آیین‌نامه TAPPI و با استفاده از الیاف بلند کرافت ساخته شد. سپس محلول پوشش‌دهی با غلظت ۲ درصد از ترکیب یک گرم بیوکامپوزیت مغناطیسی با آب یونزدایی‌شده تهیه شد. کاغذ آماده شده روی یک صفحه و بین دو حلقه ثابت شده، سپس کاغذ با محلول پوشش‌دهی آغشته شد.

آزمون‌های فیزیکی و مغناطیسی نمونه‌ها

برای بررسی ریخت‌شناسی سطح نمونه‌های مغناطیسی آماده شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل SEC-SNE-4500 ساخت کره جنوبی و برای تعیین اندازه نانوذرات مغناطیسی از میکروسکوپ نیروی اتمی مدل Easyscan2Flex ساخت سوئیس استفاده شد. همچنین نمونه‌های تولید شده به‌وسیله پراش پرتو ایکس، با دستگاه XRD مدل X'Pert MPD شرکت فیلیپس ساخت کشور هلند با ولتاژ ۴۰ کیلووات و ۳۰ میلی‌آمپر در زاویه دو تتا بین ۵-۸۵ درجه مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی‌های مغناطیسی

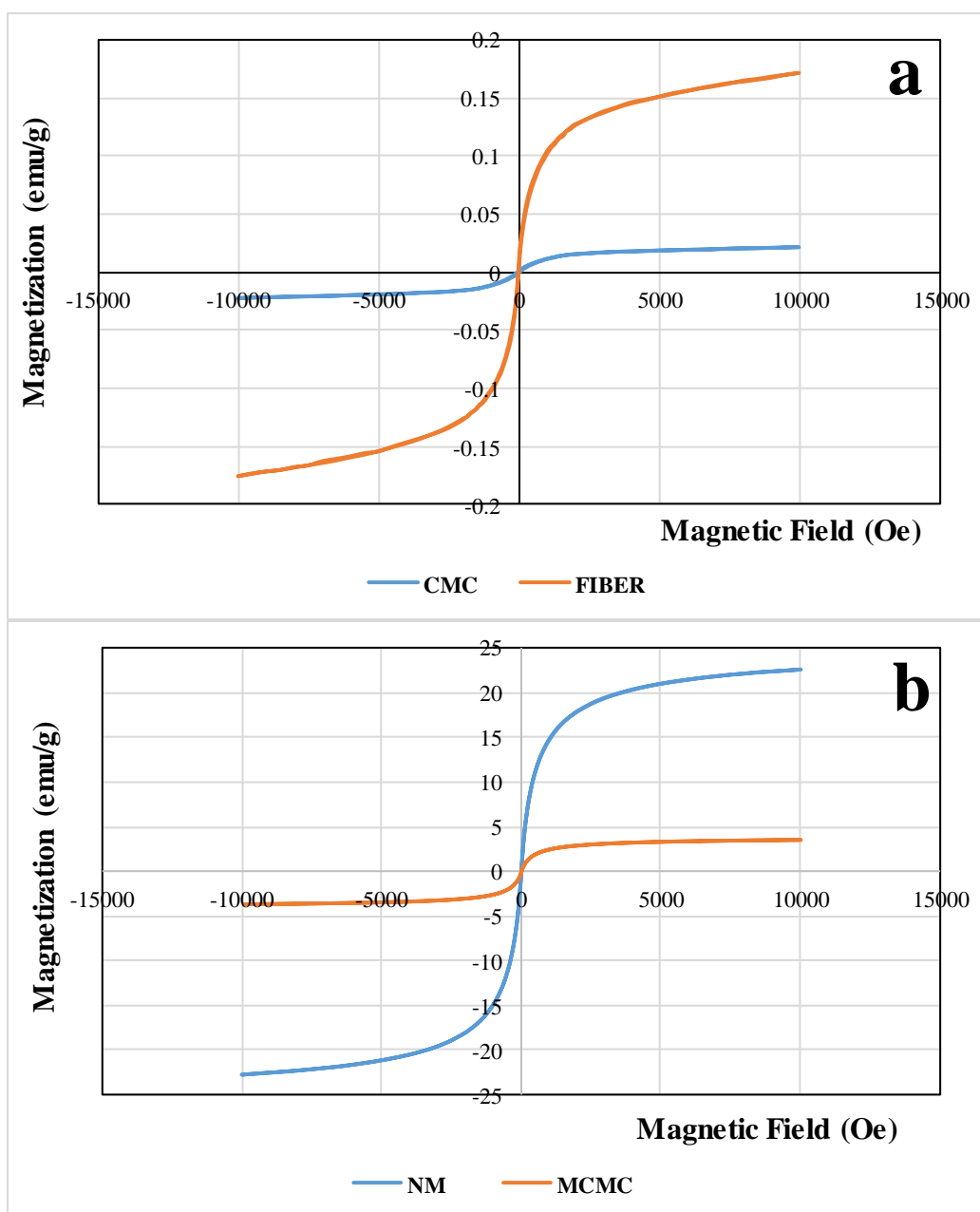
نمونه‌ها با دستگاه مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM) ساخت شرکت کویر و با میدان مغناطیسی اعمال شده ± 10000 اورستد (O_e)، واحد اندازه‌گیری قدرت میدان مغناطیسی) انجام شد.

مقاومت کششی، مقاومت به پارگی شدن، آزمون کاب (cobb) و مقاومت به عبور هوا در کاغذهای شاهد و پوشش داده شده با کامپوزیت زیستی مغناطیسی به ترتیب طبق استانداردهای T414OM-04، T494OM-01، T441OM-04 و T460OM-02 آیین‌نامه TAPPI اندازه‌گیری شد.

نتایج

ویژگی مغناطیسی و ریخت‌شناسی نمونه‌ها

ویژگی‌های مغناطیسی و ریخت‌شناسی نمونه‌های اکسید آهن، الیاف، کربوکسی متیل سلولز و کاغذ پوشش داده شده با کامپوزیت زیستی مغناطیسی تولید شده، به‌وسیله مغناطیس‌سنج ارتعاشی نمونه و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱ (a) نمودار اشباع مغناطیسی الیاف و کربوکسی متیل سلولز و (b) اشباع مغناطیسی اکسید آهن سنتز شده و کاغذ پوشش داده شده با کامپوزیت زیستی مغناطیسی کربوکسی متیل سلولز را نشان می‌دهد.

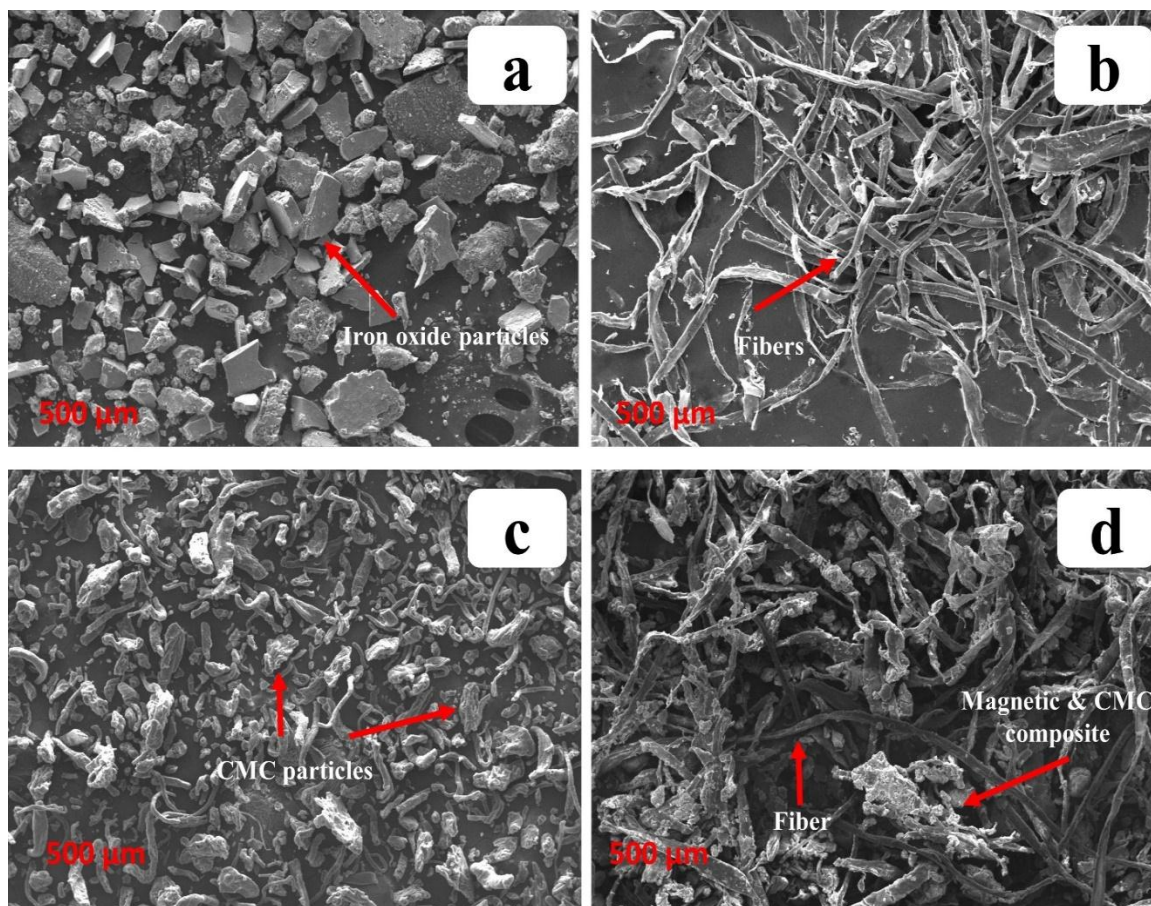


شکل ۱- اشباع مغناطیسی الیاف و کربوکسی متیل سلولز (a) و اکسید آهن سنتز شده و کاغذ پوشش داده شده با کامپوزیت زیستی مغناطیسی کربوکسی متیل سلولز (b)

Figure 1. Hysteresis loop of the fiber and carboxy methyl cellulose (a) and iron oxide and magnetic paper coated by CMC biocomposite

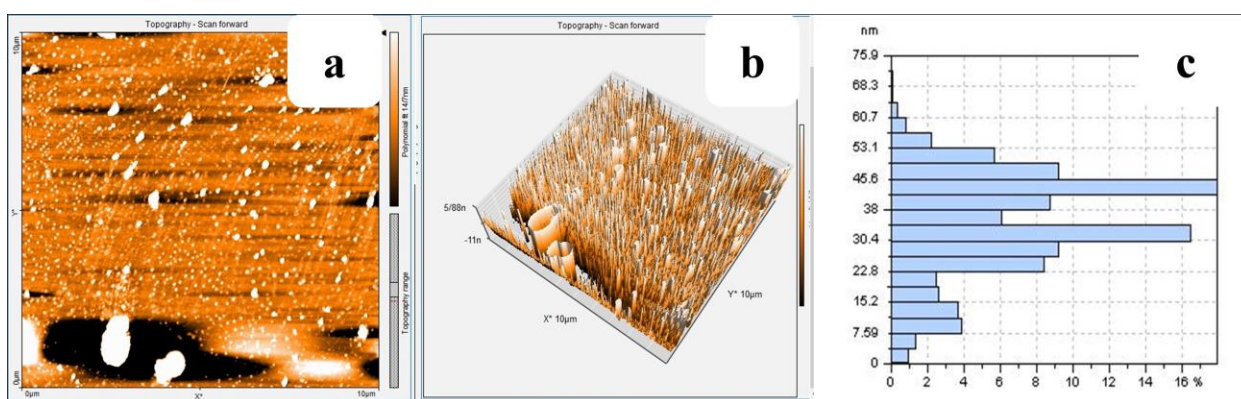
پوشش داده شده و توزیع اندازه ذرات اکسید آهن را نشان می‌دهد.

شکل ۲ و ۳ به ترتیب تصویر میکروسکوپ الکترونی برای نمونه‌های اکسید آهن، کامپوزیت زیستی سنتز شده و کاغذ



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های اکسید آهن (a)، الیاف (b)، کربوکسی متیل سلولز (c) و کاغذ پوشش داده شده با کامپوزیت زیستی مغناطیسی کربوکسی متیل سلولز (d)

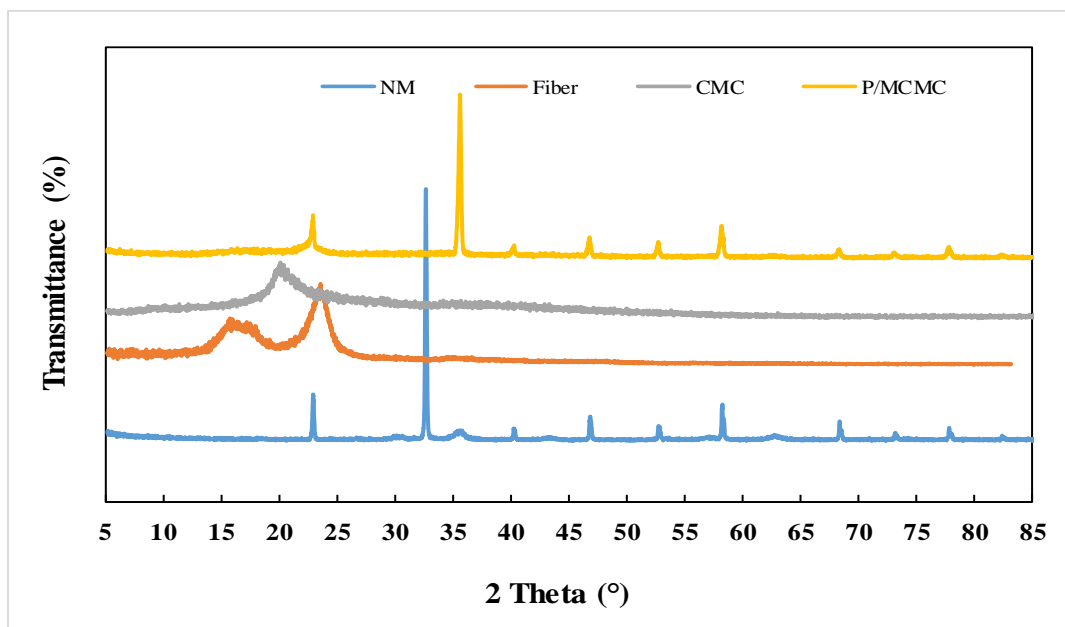
Figure 2. SEM images of the iron oxide (a), fibers (b), carboxy methyl cellulose (c), and magnetic paper coated by CMC biocomposite (d)



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی، عارضه‌نگاری سطح (a)، تصویر سه‌بعدی (b) و توزیع اندازه ذرات اکسید آهن (c)
 Figure 3. The AFM image of the surface topography (a), the 3D topography (b), and the frequency of the iron oxide particles diameter diagram (c)

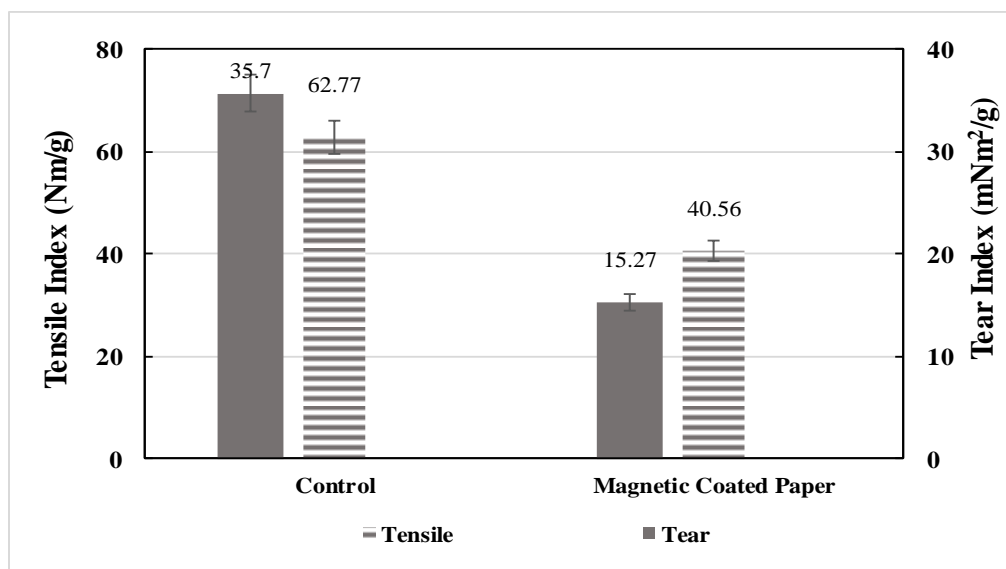
کامپوزیت زیستی مغناطیسی کربوکسی متیل سلولز را نشان می‌دهد.

پراش اشعه ایکس
 شکل ۴ الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به اکسید آهن، الیاف، کربوکسی متیل سلولز و کاغذ پوشش داده شده با



شکل ۴- پراش اشعه ایکس نمونه‌های اکسید آهن (NM)، الیاف (Fiber)، کربوکسی متیل سلولز (CMC) و کاغذ پوشش داده شده با کامپوزیت زیستی مغناطیسی کربوکسی متیل سلولز (P/MCMC)

Figure 4. XRD diffraction patterns of the iron oxide, fibers, CMC, and magnetic paper coated by CMC biocomposite

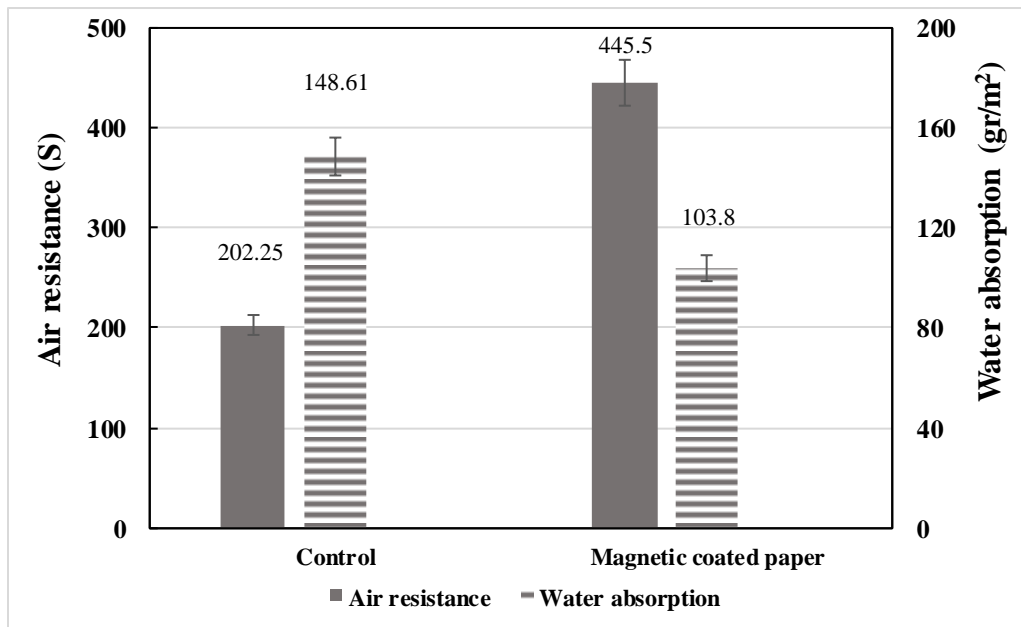


شکل ۵- شاخص مقاومت در برابر کشش و پاره شدن در نمونه‌های شاهد و کاغذ با پوشش مغناطیسی

Figure 5. Tensile and tear index of the control and magnetic coated papers

۵ و ۶ به ترتیب نمودارهای مربوط به آزمون مقاومت به کشش و پاره شدن کاغذ و مقاومت به عبور هوا و جذب آب در نمونه‌های شاهد و کاغذهای پوشش داده شده با کامپوزیت زیستی مغناطیسی را نشان می‌دهد.

آزمون مقاومتی و مانعیتی کاغذ ویژگی‌های مقاومتی کاغذها شامل شاخص کششی، پارگی، مقاومت به عبور هوا و جذب آب در نمونه‌های شاهد و کاغذهای پوشش داده شده مورد بررسی قرار گرفتند. شکل



شکل ۶- مقاومت به عبور هوا و جذب آب در نمونه‌های شاهد و کاغذ با پوشش مغناطیسی

Figure 6. Air resistance and water absorption (cobb) of the control and magnetic coated papers

اول، نانو کامپوزیت زیستی مغناطیسی با موفقیت آماده‌سازی شده است. الیاف سلولزی وقتی تحت تأثیر میدان مغناطیسی خارجی قوی قرار می‌گیرند از خود رفتار دیامغناطیس منفی بروز می‌دهند و می‌توانند عمود بر میدان مغناطیسی اعمال شده هم‌راستا شوند. به دلیل اینکه خاصیت دیامغناطیس یک رفتار مغناطیسی ضعیف است، میدان مغناطیسی خارجی اعمال شده باید به اندازه کافی قوی باشد تا گشتاور کافی برای هم‌راستا شدن الیاف سلولزی عمود بر میدان مغناطیسی را دارا باشد (Mashkour *et al.*, 2011). از این رو، برای ایجاد خاصیت مغناطیسی و شدت و ماندگاری بیشتر، مواد سلولزی با مواد با خاصیت مغناطیسی مانند اکسید آهن ترکیب شده و مواد مرکب مغناطیسی - سلولزی تولید می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱ (a) مشاهده می‌شود، اشباع مغناطیسی الیاف بدون تیمار حدود ۰/۱۷ emu/g و کربوکسی متیل سلولز

بحث

هدف از این پژوهش، ساخت و بررسی ویژگی مغناطیسی در کامپوزیت زیستی حاصل از کربوکسی متیل سلولز و بعد پوشش‌دهی آن روی سطح کاغذ است. از این رو، آزمایش‌ها در ۲ مرحله انجام شد. در مرحله اول، کامپوزیت زیستی مغناطیسی کربوکسی متیل سلولز با فرایند سنتز درجا با نمک‌های آهن تولید شد. در مرحله دوم، با استفاده از الیاف تجاری کرافت، کاغذ دست‌ساز تهیه و پوشش‌دهی شد. ویژگی‌های فیزیکی، مقاومتی، مورفولوژیکی و مغناطیسی کاغذهای ساخته شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش اشعه ایکس و مغناطیس سنج ارتعاشی نمونه و آزمون‌های مقاومت به کشش، پارگی، مقاومت به عبور هوا و جذب آب بررسی شدند. شکل ۱ نتایج آزمون مغناطیسی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. این نتایج نشان داد که در مرحله

۴۸/۴۱، ۹۲/۵۴، ۰۹/۶۲، ۳۷/۷۴ و ۴۲/۸۱ درجه نشان داد که پیک‌های ظاهر شده در زاویه ۲۶ درجه مربوط به سلولز موجود در بافت کاغذ ساختار نانو کامپوزیت مغناطیسی هستند (Ren *et al.*, 2017). همچنین دیگر پیک‌های مشاهده شده مربوط به اکسید آهن می‌باشند (Cao *et al.*, 2015).

ویژگی‌های مقاومتی کاغذها شامل شاخص کششی، پاره شدن کاغذ، مقاومت به عبور هوا و جذب آب در نمونه‌های شاهد و کاغذهای پوشش داده شده مورد بررسی قرار گرفتند. شکل ۵ نمودارهای مربوط به آزمون مقاومت به کشش و پاره شدن را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که در هر دو شاخص، کاغذ شاهد دارای بیشترین مقاومت است و پس از پوشش کاغذ با کامپوزیت مغناطیسی، مقاومت‌های مکانیکی افت پیدا کرده است. از آنجایی که مواد پوشش‌دهنده به صورت محلول آبی مورد استفاده قرار گرفته و پوشش‌دهی روی کاغذ پس از خشک شدن انجام شده است؛ آب موجود در محلول وارد فضای بین الیاف شده و باعث شکسته شدن برخی از اتصالات هیدروژنی بین الیاف شده است که منجر به تورم الیاف کاغذ می‌شود. Hubbe و همکاران (۲۰۱۷) نیز به این موضوع اشاره کرده‌اند. همچنین ذرات اکسید آهن به دلیل اندازه کوچک به همراه آب وارد فضای بین الیاف شده و مانند پرکننده عمل کرده و از پیوند دوباره الیاف در هنگام خشک شدن کاغذ جلوگیری کرده است که باعث کاهش مقاومت‌های مکانیکی کاغذ می‌شوند (Mo *et al.*, 2017) بنابراین ورود و اتصال این ذرات در بین الیاف سبب سفت‌تر شدن الیاف شده و مکان‌های پیوند الیاف با الیاف دیگر را کاهش می‌دهد (Pineres *et al.*, 2020).

شکل ۶ مقاومت به عبور هوا و جذب آب در نمونه‌های شاهد و کاغذهای پوشش داده شده با کامپوزیت زیستی مغناطیسی را نشان می‌دهد. در آزمون مقاومت به عبور هوا، زمان بیشتر، نشان‌دهنده میزان نفوذپذیری کمتر در کاغذ است. مقاومت به عبور هوا در نمونه‌های کاغذهای پوشش داده شده در مقایسه با نمونه شاهد افزایش یافته است. پوشش‌دهی با مسدود کردن خلل و فرج بین الیاف و با افزایش وزن نسبت به حجم، دانسیته ظاهری کاغذ و مقاومت به عبور هوا را

۰/۰۲ emu/g است. اشباع مغناطیسی کاغذ با پوشش کامپوزیت زیستی مغناطیسی کربوکسی متیل سلولز حدود ۴ emu/g است. بالاترین مقدار اشباع مغناطیسی در نمونه اکسید آهن حدود ۲۵ emu/g بود. همچنین با توجه به اینکه نمودار از مبدأ عبور کرده، واداردگی اجباری نمونه صفر بود که نشان‌دهنده خاصیت فرا پارامغناطیس در اکسید آهن و کامپوزیت زیستی حاوی کربوکسی متیل سلولز و اکسید آهن است (Mashkour *et al.*, 2011).

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اکسید آهن در شکل ۲ (a)، ساختار مکعبی شکل یکنواختی را نشان داد. شکل‌گیری این ساختار به دلیل تجمع ذرات با یکدیگر است. ذرات اکسید آهن به دلیل جاذبه قوی بین ذرات، نیروی واندروالس و انرژی سطحی بالا تمایل به تجمع دارند (Attarad *et al.*, 2016). شکل ۲ (d) ساختار میکروسکوپی کاغذ پوشش داده شده با کامپوزیت زیستی مغناطیسی کربوکسی متیل سلولز را نشان می‌دهد. در این شکل درگیری فیزیکی و اتصال کامپوزیت زیستی روی سطح الیاف به وضوح قابل مشاهده است. شکل ۳ نقشه‌برداری از سطح (a)، تصویر سه‌بعدی (b) و توزیع اندازه ذرات اکسید آهن (c) را نشان می‌دهد. توزیع اندازه ذرات اکسید آهن بین ۱ تا ۷۵ نانومتر است و بیشترین فراوانی اندازه ذرات، ۴۵ نانومتر می‌باشد.

شکل ۴ الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به اکسید آهن، الیاف، کربوکسی متیل سلولز و کاغذ پوشش داده شده با کامپوزیت زیستی مغناطیسی کربوکسی متیل سلولز را نشان می‌دهد. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه اکسید آهن، پنج پیک مهم را در زاویه ۲ تناهای ۳۵، ۴۱، ۵۰، ۶۷ و ۷۴ درجه نشان می‌دهد، به طوری که پیک‌های اصلی نشان‌دهنده اکسید آهن هستند. نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس در این پژوهش، با نتایج Small & Johnston, 2009 هم‌خوانی دارد. طیف پراش اشعه ایکس کربوکسی متیل سلولز دارای ۳ پیک اصلی در زوایای ۲ تنای ۱۰/۹، ۲۳/۵۴ و ۲۶/۳۱ درجه است (Hivechi *et al.*, 2015). طیف پراش اشعه ایکس برای کاغذ پوشش داده شده با کامپوزیت زیستی مغناطیسی کربوکسی متیل سلولز پیک‌هایی در زوایای ۲۳/۳۲، ۲۶/۶۶،

کاربردهای آن تداخل داشته باشد (Hubbe *et al.*, 2017). بنابراین، کنترل جذب آب در کاغذ ضروریست. بنابراین، براساس نتایج مربوط به آزمون کاب (جذب آب)، کمترین میزان جذب آب مربوط به نمونه کاغذ پوشیده شده با کامپوزیت زیستی مغناطیسی کربوکسی متیل سلولز است. در یک شبکه کاغذی، مولکولهای آب توسط الیاف و فضای خالی بین فیبرها جذب می‌شوند. پوشش‌دهی با کامپوزیت‌ها سطح کاغذ را پوشش داده و منافذ را پر می‌کند و سطح کاغذ را به صورت یک لایه یکنواخت درمی‌آورد. همچنین پوشش - دهی سبب افزایش زاویه تماس مولکولهای آب با سطح کاغذ می‌شود، بنابراین سطح کاغذ تمایل به آبگریزی دارد (Marvzadeh *et al.*, 2017).

References

- Abe, T. O., Lajide, L., Owolabi, B. J., Adebayo, A. O., Ogunjobi, J. K. and Oluwasina, O. O., 2018. Synthesis and application of carboxy methylcellulose from *Gliricidia sepium* and *Cola gigantea*. *Bioresources*, 13(3): 6077-6097.
- Aguilera, G., Berry, C. C., West, R. M., Gonzalez-Monterrubio, E., Angulo-Molina, A., Arias-Carrion, A. and Mendez-Rojas, M. A., 2019. Carboxy methyl cellulose coated magnetic nanoparticles transport across a human lung microvascular endothelial cell model of the blood-brain barrier. *Nanoscale Advances*, 1: 671-685.
- Attarad, A., Zafar, H., Zia, M., Ul Haq, I., Phull, A. R., Sarfraz Ali, J. and Altaf, H., 2016. Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnology, Science and Applications*, 9: 49-67.
- Biliuta, G. and Coseri, S., 2016. Magnetic cellulosic materials based on TEMPO- oxidized viscose fibers. *Cellulose*, 23(6): 3407-3415.
- Cao, Sh. L., Xu, H., Li, X., Lou, W. Y. and Zong, M., 2015. Novel Papain - magnetic nano crystalline cellulose nano - biocatalyst: a highly efficient biocatalyst for dipeptide biosynthesis in deep eutectic solvents. *Aspect Sustainable Chemistry Engineering*, 3(7): 1589-1599.
- Charani, P. R., Dehghani, M., Afra, E., Blademo, A., Naderi, A. and Lindostrom, T., 2013. Production of microfibrillated cellulose from unbleached kraft pulp of kenaf and Scotch pine and its effect on the properties of hardwood kraft: microfibrillated cellulose paper. *Cellulose*, 20(5): 2559-2567.

افزایش می‌دهد (Gällstedt *et al.*, 2005). تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز حکایت از رسوب لایه پوشش کامپوزیت زیستی مغناطیسی روی سطح الیاف و نفوذ به ساختار کاغذ و رسوب در فضای خالی بین الیاف دارد. این رسوب یک لایه پوشش را تشکیل می‌دهد. Charani و همکاران (۲۰۱۳) نیز در تحقیقی اعلام کردند که پوشش‌دهی تأثیر زیادی در افزایش مقاومت کاغذ به عبور هوا دارد (Charani *et al.*, 2013).

یکی از مشکلات مواد سلولزی، حساسیت زیاد و مقاومت کم در برابر نفوذ و جذب آب است که ممکن است با برخی از

- Faraji, M. and Fadavi, GH., 2013. Applications of magnetic nanoparticles in food science and technology. *Iranian Journal of Nutrition Sciences and Food Technology*, 8(2): 239-252. (In Persian).
- Gällstedt, M., Brottman, A. and Hedenqvist, M. S., 2005. Packaging-related properties of protein- and chitosan-coated paper. *Packaging Technology and Science*, 18(4): 161-170.
- Hivechi, A., Bahrami, S. H., Arami, M. and Karimi, A., 2015. Production of Alpha-cellulose and carboxy methyl cellulose from cellulose waste. The 1st national conference on wood and lignocellulosic products, Gonbad Kavous, 10 p.
- Hubbe, M., Ferre, A., Tyagi, P., Yin, Y., Salas, C., Pal, L. and Rojas, O., 2017. Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications: A review. *Bioresources*, 12(1): 2143-2233.
- Kaco, H., Waznah, Kh., Jaafar, N. and Gan, Y. S., 2017. Preparation and characterization of Fe₃O₄ / Regenerated cellulose membrane. *Sains Malaysiana*, 46(4): 623-628.
- Mahdieh, A., Mahdavian, A., Farhadnezhad, H. and Salehi, H., 2015. Introduction to magnetic nanoparticles, their synthesis methods and their application. *Nanoscience*, 41: 25-35.
- Marvzadeh, M. M., Oladzadababadi, N., Mohammadi Nafchi, A. and Jokar, M., 2017. Preparation and characterization of bionanocomposite film based on tapioca starch/bovine gelatin/nano rod zinc oxide. *International Journal of Biological Macromolecules*, 99: 1-7.
- Mashkour, M., Tajvidi, M., Kimura, T., Kimura, F. and

- Ebrahmi, Gh., 2011. Fabricating unidirectional magnetic papers using permanent magnets to align magnetic nanoparticles covered natural cellulose fibers. *Bioresources*, 6(4): 4731-4738.
- Mehdikhani, H., Jalali, H., Djafari, R. and Mirshokraee, A., 2017. Production of carboxy methyl cellulose (CMC) from bagasse bleached and deinked of waste paper: Identification and comparison of characteristics. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 7(3): 311-321. (In Persian).
- Mo, Z., Gou, H. and Wang, Y., 2017. Surface modification of graphene oxide sheets on magnetic particles for magnetic paper. *Journal of Alloy and Compounds*, 695: 2525-2531.
- Nevell, T. P. and Zeronian, S. H., 1987. *Cellulose chemistry and its applications*: Ellis Horwood Ltd., Chichester, England, 552 p.
- Pineres, O. H., Salcedo, E. C., Herrera, A. P., Sanchez, J. H. and Quintana, C. G., 2020. Magnetic paper from sugarcane bagasse fibers modified with cobalt ferrite nanoparticles. *Cellulose*, 27: 3903-3918.
- Pinto, E., Aggrey, W. N., Boakye, P., Amenuvor, G., Sokama-Neuyam, Y. A., Fokuo, M. K., Karimaie, H., Sarkodie, K., Adenutsi, C. D., Erzuah, S. and Rockson, M. A. D., 2022. Cellulose processing from biomass and its derivatization into carboxy methyl cellulose: A review. *Scientific African*, 15: e01078.
- Raghuvanshi, S., Khan, H., Saroha, V., Sharma, H., Gupta, H. S., Kadam, A. and Dutt, D., 2023. Recent advances in biomacromolecule-based nanocomposite films for intelligent food packaging- a review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 253 (7): 127420.
- Rashid, M., Abdul Ghafur, M., Sharafat, K. M., Minami, H., Miah, M. J. and Ahmad, H., 2017. Biocompatible microcrystalline cellulose particles from cotton wool and magnetization via a simple in situ co-precipitation method. *Carbohydrate Polymers*, 170: 72-79.
- Ren, S., Zhang, X., Dang, L., Lei, T., Teng, Zh., Song, K., Sun, X. and Wu, Q., 2017. Cellulose nanocrystal supported superparamagnetic nano rods with laminated silica shell: synthesis and properties. *Journal of Materials Science*, 52: 6432-6441.
- Small, A.C. and Johnston, J. H. 2009. Novel hybrid materials of magnetic nanoparticles and cellulose fibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 331: 122-126.
- Spaldin, N. A., 2010. *Magnetic materials, fundamentals and applications*. Cambridge University Press, New York, 291 p.