

The effect of using sericin-modified either starch and nanocellulose on the properties of paper made from old corrugated container (OCC)

Hojjatollah Akbari^{1*}, Fatemeh Ravari², Ghasem Assadpur³  and Ashraf Sadat Ghasemi⁴

1*- Corresponding Author, Ph.D. student in Physical Chemistry, Department of Chemistry, Payam Noor University, Tehran, Iran,
Email: hojjat.akbari@gmail.com

2- Assistant Professor of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Payam Noor University, Tehran, Iran

3- Associate Professor, Department of Wood and Cellulosic Products Engineering, Sari University of
Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran

4- Assistant Professor, Department of Chemistry, Payam Noor University, Tehran, Iran

Received: 23 January 2025 Revised: 21 April 2025 Accepted: 28 April 2025 Published online: 19 September 2025

Abstract

Background and Objectives: The modification of paper components, such as fibers and chemical additives, through the incorporation of specific chemical agents plays a pivotal role in altering or reinforcing intermolecular bonding within the paper matrix. Such modifications can impart novel characteristics that expand the functional applications of cellulose-based materials. The majority of strength-enhancing additives primarily rely on the formation of multiple hydrogen bonds to ensure their retention and effectiveness. Silk sericin, a natural macromolecule, is recognized as an adhesive-like protein. As a hydrophilic biopolymer, sericin exhibits excellent compatibility with other hydrophilic polymers, including starch, polyvinyl alcohol (PVA), and alginate. Due to its versatility and exceptional physicochemical properties, sericin has been extensively utilized in the fabrication of sponges, films, and hydrogels for diverse biomedical applications. The integration of biodegradable materials as alternatives to forest-based resources holds significant importance in the papermaking industry. Although recycled pulp is widely used, a critical challenge remains the reduction in mechanical strength resulting from repeated recycling cycles. This study aims to modify starch and nanocellulose using sericin to exploit its polymeric properties for enhancing the mechanical performance of recycled paper. The research focuses on improving the physical and mechanical characteristics of paper produced from old corrugated container (OCC) pulp.

Material and Methods: This study utilized sericin, nanocellulose, and starch. A nanocellulose-based hydrogel containing sericin was synthesized under controlled laboratory conditions. Functionalization of nanocellulose and starch was achieved via epichlorohydrin (ECH), wherein the hydroxyl groups of these materials reacted with the epoxy groups of ECH. The epoxide-functionalized nanocellulose and starch subsequently reacted with silk sericin, which contains amino acids with active side groups such as amine, carboxyl, and hydroxyl groups, leading to the formation of covalent or hydrogen bonds. The interaction between the amine and amide groups of sericin and the hydroxyl groups of nanocellulose and starch resulted in the establishment of hydrogen bonds, thereby forming the final composite material. The structural modifications of starch and nanocellulose were characterized using instrumental techniques such



as Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), confirming the successful formation of starch-sericin and nanocellulose-sericin compounds. The modified materials were added into recycled pulp at varying ratios to either starch or nanocellulose (20/70, 30/70, 40/70, and 50/70), and constant weight of recycled pulp. Handmade paper samples with a grammage of 60 g/m² were produced, and their mechanical properties, including tensile strength index, tear length, burst strength index, tear resistance index, and freeness degree, were evaluated in accordance with relevant standards.

Results: The incorporation of starch and nanocellulose modified with sericin resulted in a statistically significant enhancement of tensile strength, burst strength, and tear resistance in the recycled paper samples. The greatest improvement was observed in the samples containing 20/70 modified starch. The addition of these modified materials positively influenced the mechanical properties of the paper. Given that these additives do not intrinsically alter the inherent strength of the cellulose fibers, the observed changes in tensile strength are likely attributable to an increase or decrease in fiber bonding. This enhancement may stem from the penetration of the applied materials into the interfiber voids, thereby reinforcing the fiber network. Conversely, at higher sericin concentrations, a marginal decline in certain mechanical properties was observed in specific ratios. Tear resistance is a crucial parameter in paper evaluation, influenced by factors such as average fiber length, intrinsic fiber strength, fiber bonding, and fiber orientation. In this study, fiber bonding and orientation were identified as the most significant contributors to the observed mechanical behavior. The incorporation of sericin-modified nanocellulose led to increased air resistance and facilitated a more uniform fiber distribution within the paper structure, indirectly indicating improvements in internal bonding and sheet formation quality. Furthermore, the addition of modified starch and nanocellulose resulted in a reduction in pulp freeness across the tested compositions.

Conclusion: The findings of this study demonstrate the successful bonding of sericin with starch and nanocellulose, leading to structural modifications that improve their functional properties. The utilization of sericin-modified starch and nanocellulose presents an effective and environmentally sustainable approach to enhancing the mechanical performance of recycled paper. This strategy not only improves the overall quality of paper products but also represents a significant advancement toward sustainable development through the utilization of renewable bio-based materials.

Keywords: Starch, cellulose nanofibers, sericin, recycled paper, functionalization, strength.

تأثیر استفاده از نشاسته و نانوسلولز اصلاح شده با سرسین بر ویژگی های کاغذ حاصل از مقوای کنگره ای کهنه (OCC)

حجت الله اکبری^{۱*}، فاطمه راوری^۲، قاسم اسدپور^۳  و اشرف السادات قاسمی^۴

^{۱*} - نویسنده مسئول، دانشجوی دکتری شیمی فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران، پست الکترونیکی: hojjat.akbari@gmail.com

^۲ - استادیار گروه شیمی فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

^۳ - دانشیار، گروه مهندسی چوب و فراورده های سلولزی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

^۴ - استادیار، گروه شیمی فیزیک دانشگاه پیام نور تهران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۱/۰۴ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۰۲/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۲/۰۸ تاریخ انتشار: ۱۴۰۴/۰۶/۲۸

چکیده

سابقه و هدف: افزودن برخی مواد شیمیایی و همین طور برخی اصلاحات (Modify) اجزای تشکیل دهنده کاغذ (سلولز و مواد شیمیایی افزودنی) عاملی مهم برای تغییر یا تقویت پیوندهای بین مولکولی کاغذ می شود، به نحوی که عامل بروز ویژگی هایی می گردد که کاربردهای متنوع و خاصی را برای ترکیبات سلولزی فراهم می کند. بیشتر افزودنی های مقاومتی عمدتاً بر تشکیل پیوندهای هیدروژنی متعدد برای حفظ و اثربخشی خود متکی هستند. سرسین ابریشم ماکرومولکولی طبیعی است و به دلیل یک پروتئین «چسب مانند» شناخته می شود. سرسین ماده ای آبدوست است که سازگاری عالی با سایر بیوپلیمرهای آبدوست مانند نشاسته، پلی وینیل الکل (PVA) و آلژینات دارد. با توجه به تطبیق پذیری و خواص برجسته سرسین، به طور گسترده ای برای تولید اسفنج ها، فیلم ها و هیدروژل ها (Hydrogel) برای استفاده بیشتر در کاربردهای مختلف زیست پزشکی بکار می رود. جایگزینی مواد زیست تخریب پذیر به جای منابع جنگلی در صنایع کاغذسازی اهمیت زیادی دارد. با وجود استفاده گسترده از خمیر بازیافتی، کاهش مقاومت مکانیکی این مواد به دلیل تکرار چرخه های بازیافت، چالشی جدی به شمار می آید. این پژوهش باهدف اصلاح نشاسته و نانوسلولز با سرسین با خواص پلیمری برای ایجاد خواص تقویتی و برخی خواص جدید و بررسی آن، بر بهبود ویژگی های کاغذ ساخته شده از مقوای کنگره ای کهنه (OCC) انجام شد.

مواد و روش ها: در این پژوهش از سرسین، نانوسلولز و نشاسته استفاده شده است. در شرایط آزمایشگاهی هیدروژل نانوسلولز حاوی سرسین تهیه شده است. نانوسلولز و نشاسته با اپی کلروهیدرین (ECH) با واکنش گروه های هیدروکسیل آن با گروه اپوکسی (ECH) عامل دار شده است. نانوسلولز و نشاسته عامل دار شده با اپوکسید با این گروه ها روی سرسین ابریشم که حاوی اسیدهای آمینه مختلف با گروه های جانبی فعال مانند گروه های آمین، کربوکسیل و هیدروکسیل کنش می دهد و یک پیوند کووالانسی و یا هیدروژنی ایجاد می کند. با پیوند بین گروه های آمینی و آمیدی سرسین و گروه های هیدروکسی نانوسلولز و نشاسته، پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده و کامپوزیت نهایی ایجاد می شود. نشاسته و نانوسلولز با استفاده از سرسین اصلاح شدند و با استفاده از تجهیزات آنالیز دستگاهی مانند FT-IR و دیگر دستگاه های مشابه به وجود آمدن ترکیب جدید نشاسته - سرسین و نانوسلولز - سرسین تأیید شده است و در نسبت های مختلف (۷۰/۲۰، ۷۰/۳۰، ۷۰/۴۰ و ۷۰/۵۰) به خمیر کاغذ بازیافتی اضافه شدند (۷۰ نسبت خمیر بازیافتی). کاغذ های دست ساز با گرماژ ۶۰ g/m² تهیه گردید. ویژگی های مکانیکی مانند شاخص مقاومت به کشش، طول پارگی، شاخص مقاومت به ترکیبگی، شاخص مقاومت به پارگی و درجه روانی با استفاده از استانداردهای مرتبط بررسی شد.

نتایج: افزودن نشاسته و نانوسلولز اصلاح شده با سرسین به طور معناداری موجب بهبود شاخص مقاومت به کشش، ترکیبگی و پارگی کاغذ شد. بیشترین بهبود با نسبت ۷۰/۲۰ نشاسته اصلاح شده مشاهده گردید. افزودن این مواد به خمیر کاغذ، تأثیر مثبتی بر این ویژگی ها داشته است. از آنجاکه افزودن این مواد تغییری در مقاومت ذاتی الیاف ایجاد نمی کند، تغییرات مشاهده شده در مقاومت کششی کاغذ

احتمالاً ناشی از افزایش یا کاهش پیوند بین الیاف است، این افزایش می‌تواند به دلیل نفوذ مواد اعمال‌شده در فضای بین الیاف باشد. در مقابل، افزایش غلظت سرسین در ترکیبات، در برخی نسبت‌ها موجب کاهش جزئی این ویژگی‌ها شد. شاخص مقاومت به پاره شدن از ویژگی‌های مهم در ارزیابی‌های کاغذ است. این شاخص عموماً تحت تأثیر عوامل متعددی از قبیل میانگین طول الیاف، مقاومت ذاتی الیاف، میزان پیوند بین الیاف و میزان جهت‌یافتگی الیاف است. در اینجا میزان پیوند بین الیاف و جهت‌یافتگی بیشترین تأثیر را می‌توانند داشته باشند. نانوسلولز اصلاح‌شده با سرسین مقاومت به عبور هوا را افزایش داد و پراکندگی یکنواخت‌تری در ساختار کاغذ ایجاد کرده است، یعنی به‌طور غیرمستقیم نشان‌دهنده ساختار داخلی و کیفیت شکل‌گیری کاغذ است؛ همین‌طور افزودن نشاسته و نانوسلولز اصلاح‌شده با سرسین باعث کاهش درجه روانی خمیر در نسبت‌های مختلف اشاره شده گردید.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که نشاسته و نانوسلولز با سرسین پیوند داده است و اصلاح در ساختار این دو ماده به وجود آمده است و استفاده از نشاسته و نانوسلولز اصلاح‌شده با سرسین می‌تواند راهکاری مؤثر و زیست‌سازگار برای بهبود مقاومت مکانیکی کاغذ بازیافتی باشد. این روش نه‌تنها کیفیت کاغذ را بهبود می‌بخشد، بلکه گامی مهم در راستای توسعه پایدار و استفاده از مواد زیستی تجدیدپذیر به‌شمار می‌آید.

واژه‌های کلیدی: نشاسته، نانوالیاف سلولزی، سرسین، کاغذ بازیافتی، عامل‌دار کردن، ویژگی‌های مقاومتی.

مقدمه

در علم شیمی، کاغذسازی به عنوان شیمی کلوییدی در نظر گرفته می‌شود و در حقیقت شاخه‌ای از شیمی فیزیک است. چون ذرات سطح ویژه بالایی دارند و اغلب پدیده‌های شیمیایی در سیستم کاغذسازی در سطح ذرات انجام می‌شود و این روابط متقابل بین ذرات موجب به وجود آمدن پیوندهای بین‌مولکولی یا پیوندهای ثانویه می‌شوند. به‌طور کلی خواص کاغذ و فراورده‌های آن تحت تأثیر سه عامل: خواص ماده خام لیگنوسلولزی، فراوری مکانیکی مواد اولیه و به‌کارگیری افزودنی‌های شیمیایی است. افزودنی‌ها در شیمی برای رسیدن به دو هدف عمده است: یکی تولید کاغذ با خواص و ویژگی‌های مناسب، دومی افزایش قابلیت عبور ورق کاغذ در ماشین کاغذ، اضافه کردن برخی مواد شیمیایی و همین‌طور برخی اصلاحات (Modify)، اجزای تشکیل‌دهنده کاغذ (سلولز و مواد شیمیایی افزودنی)، عاملی مهم برای تغییر یا تقویت پیوندهای بین‌مولکولی کاغذ می‌شود که عامل بروز ویژگی‌هایی می‌شود که کاربردهای متنوع و خاص را برای ترکیبات سلولزی فراهم می‌کند.

امروزه تحقیقات گسترده‌ای بر روی یافتن جایگزینی مناسب برای مواد جنگلی مورد استفاده در صنایع کاغذسازی متمرکز شده است. در میان جایگزین‌های ممکن، توسعه خمیر

و کاغذ با استفاده از کاغذ بازیافتی در حال حاضر در مرکز توجه قرار دارد (Filipova et al., 2023). استفاده از کاغذهای باطله در دنیا به دلیل نگرانی‌های زیست‌محیطی، رشد جمعیت و کمبود تأمین چوب به‌طور پیوسته در حال افزایش است (Chacon et al., 2022). با این حال، می‌توان گفت که خواص خمیر بازیافتی در طول فرایندهای دوباره کاهش می‌یابد و استفاده از الیاف بازیافتی در ترکیب نهایی محدودیت‌هایی دارد. کاهش کیفیت الیاف بازیافتی عمدتاً به دلیل تغییرات غیرقابل بازگشت در ساختار الیاف است که ناشی از تیمارهای الیاف بازیافتی برای برآوردن نیاز صنعت کافی نیست؛ بنابراین، باید مقاومت آنها بهبود یابد.

کارتن کنگره‌ای کهنه (OCC) (Old Corrugated Containers) مهمترین دسته از کاغذهای باطله برای بازیافت است که براساس درصد نرخ بازیابی و میزان تناژ در نظر گرفته می‌شود (Ashori & Nourbakhsh, 2008). به دلیل محتوای بالای لیگنین، همی‌سلولز، افزودنی‌ها، آلاینده‌ها، سخت‌شدگی و تخریب الیاف و دیگر مشکلات ناشی از فرایند تبدیل خمیر به کارتن، ویژگی‌های فیزیکی آنها با هر بار بازیافت یا فراوری کاهش می‌یابد که لزوم ارزیابی مجموعه‌ای از فناوری‌ها برای بهبود آن را توجیه می‌کند (Aguilar-Zhang et al., 2024; Rivera., 2021). در نتیجه ادعا شده

غده‌ها، لوبیا و میوه‌ها استخراج کرد. نشاسته از نظر شیمیایی همانند سلولز و پلیمری از واحدهای گلوکوپیرانوزی با پیوند ۱ به ۴ است (Cao et al., 2023). نشاسته به دلیل قابلیت تشکیل فیلم، زیست‌سازگاری خوب، منابع فراوان، هزینه کم، تجدیدپذیری و زیست‌تخریب‌پذیری، علاقه زیادی را در تحقیقات و کاربردها برانگیخته است. نشاسته برای چندین دهه در صنایع مختلف برای کاربردهای غذایی و غیر غذایی مورد استفاده قرار گرفته است (Lu et al., 2023). استفاده از این مواد افزایش مقاومت خشک ده‌ها سال است که رواج دارد و با افزایش الیاف بازیافتی در کاغذسازی اهمیت بسیار زیادی یافته است و رایج‌ترین ماده افزودنی خشک، به‌ویژه در کاغذهای بازیافتی است (Shen et al., 2012).

به‌تازگی مزایای استفاده از نانوسلولز به‌عنوان عامل توسعه مقاومت کاغذ مورد بررسی قرار گرفته است، استفاده از آن موجب افزایش قابل‌ملاحظه شاخص کششی (Alinia et al., 2013)، بهبود پیوند داخلی ورقه کاغذ (Hii et al., 2012) و بهبود نفوذپذیری به هوا (Taipale et al., 2013) شده است. نانوسلولز مهمترین و فراوان‌ترین نانوپلیمر زیستی است که در طبیعت وجود دارد و قطری در حدود ۱ تا ۱۰۰ نانومتر دارد (Asadi et al., 2016) و به دلیل ویژگی‌های زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، ایمن و ارزان بودن، سطح ویژه زیاد، مقاومت‌های مکانیکی زیاد، خواص ممانعتی و نوری مطلوب، باهدف بهبود ویژگی‌ها در محصولات ازجمله کاغذسازی دارای کاربرد فراوان است (Bárta et al., 2023).

سرسین ابریشم یک پروتئین ماکرومولکولی طبیعی است و به‌عنوان یک پروتئین «چسب مانند» شناخته می‌شود، زیرا دو رشته فیبروئین را در کنار هم نگه می‌دارد و از کرم ابریشم بومبیکس موری Bombyx mori گرفته شده است (شکل ۱) (Kunz et al., 2016). در طی مراحل مختلف تولید ابریشم خام و منسوجات، می‌توان سرسین را برای دیگر مصارف بازیابی کرد. بازیافت و استفاده دوباره از سرسین که معمولاً توسط صنایع نساجی دور ریخته می‌شود، نه‌تنها مسائل زیست‌محیطی را به حداقل می‌رساند، بلکه از ارزش علمی و

است که مقاومت چنین الیاف بازیافتی برای پاسخگویی به تقاضای صنعت کافی نیست، بنابراین باید مقاومت آنها بهبود یابد (Hamzeh et al., 2013). روش‌های سنتی برای افزایش مقاومت کاغذ بازیافتی شامل کوبش الیاف یا افزودن مواد تقویت‌کننده خشک است. کوبش الیاف خام فرایندی پیچیده و یکی از مؤثرترین فرایندها در تولید کاغذ است، از سوی دیگر، کوبش خمیرکاغذ بدون معایب نیست (Ashori et al., 2013). اگرچه این فرایند برخی از خواص کاغذ، مانند مقاومت کششی و مقاومت به ترکیدگی را بهبود می‌بخشد، اما به‌وضوح به برخی دیگر از خواص آسیب می‌رساند، ازجمله کاهش سرعت زهکشی در ماشین کاغذسازی و کاهش مقاومت به پارگی و کدری کاغذ نهایی (Chen et al., 2010). همچنین، این فرایند از نظر مصرف انرژی بسیار پرهزینه است (Ashori et al., 2013).

برای غلبه بر این معایب، می‌توان از مواد تقویت‌کننده خشک استفاده کرد. این مواد به‌خوبی به سطح الیاف متصل می‌شوند و قادرند فاصله‌های بین الیاف را پل بزنند. اغلب نتایج بهینه با استفاده همزمان از روش‌های مکانیکی و شیمیایی برای افزایش پیوند بین الیاف به دست می‌آید (Ashori et al., 2013). پلیمرها می‌توانند به شیوه‌های مختلف با الیاف تعامل داشته باشند. به ترتیب افزایش قدرت پیوند، این تعاملات معمولاً به دلیل نیروهای واندروالسی، پیوند هیدروژنی، جذب یونی و تشکیل پیوند کووالانسی نامیده می‌شوند. بیشتر افزودنی‌های مقاومتی، عمدتاً بر تشکیل پیوندهای هیدروژنی متعدد برای نگهداری و اثربخشی آنها تکیه دارند. برای نمونه، نشاسته که اندازه مولکولی کافی برای پوشش دادن فاصله‌های بین فیبری دارد و تمایل به تشکیل پیوندهای هیدروژنی با مواد سلولزی دارد، به‌وضوح با افزایش تعداد پیوندهای کم انرژی بین الیاف عمل می‌کند (Hamzeh et al., 2013).

در این میان، نشاسته مهمترین ماده افزودنی بهبوددهنده مقاومت خشک کاغذ شناخته می‌شود. نشاسته یک کربوهیدرات است که به فراوانی در دسترس است و به‌راحتی می‌توان آن را از منابع مختلف گیاهی طبیعی ازجمله غلات،

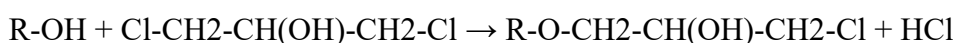
تأثیر مثبت بر محیط زیست ایجاد می کند ([Aad et al., 2024](#))؛ بنابراین، هدف از این تحقیق، ارزیابی تأثیر استفاده از نشاسته اصلاح شده با سرسین و نانوسلولز اصلاح شده با سرسین بر ویژگی های کاغذ حاصل از خمیر OCC است. عامل دار کردن نشاسته با اپی کلروهیدرین برای واکنش با سرسین ابریشم با استفاده از روش حمله اپوکسی شامل یک سری واکنش های شیمیایی است. هدف اصلی این فرایند، بهبود خواص نشاسته مانند حلالیت، پایداری، ایجاد برخی خواص جدید و سازگاری آن و ترکیب خواص زیست فعال سرسین ابریشم است. در زیر توضیح گام به گام سازوکار آورده شده است.

۱. فعال سازی نشاسته: ابتدا نشاسته بومی را در آب پراکنده می کنند و مقدار کمی هیدروکسید سدیم (قلیایی) به آن اضافه می نمایند، این باعث متورم شدن دانه های نشاسته می شود و آنها را برای معرف های شیمیایی قابل دسترس تر می کند.

۲. فعال سازی اپوکسی: اپی کلروهیدرین به نشاسته فعال شده اضافه می شود که با گروه های هیدروکسیل روی مولکول های نشاسته از طریق یک واکنش جانشینی نوکلئوفیل واکنش می دهد. این منجر به تشکیل نشاسته دارای عامل اپوکسی می شود که در آن مولکول های نشاسته دارای گروه های اپوکسی متصل هستند.

تجاری بالایی نیز برخوردار است و بازیابی آن اثرهای زیست محیطی تولید ابریشم را نیز کاهش می دهد ([Aad et al., 2024](#)). سرسین یک پروتئین آبدوست است که با محتوای بالای گروه های هیدروکسیل، گروه های کربوکسیل و اسیدهای آمینه قطبی با ویژگی های چسبنده مانند ژلاتین مشخص می شود. سرسین حاوی اسید آمینه هایی مانند آلانین، آرژنین، اسید آسپارتیک، سیستئین، گلوتامیک اسید، گلیسین، هیستیدین، ایزولوسین، لوسین، لیزین، متیونین، فنیل آلانین، پرولین، ترئونین، تربیتوفان، تیروزین و والین است ([Das et al., 2021](#)).

این پروتئین به دلیل داشتن خواصی مانند مقاومت در برابر اکسیداسیون، آنتی باکتری بودن، مقاومت در برابر اشعه ماوراءبنفش، جذب و آزادسازی آسان رطوبت بسیار مفید است ([Silva et al., 2022](#); [Wang Miguel et al., 2020](#); [Aad et al., 2024](#); [et al., 2024](#)). سرسین در زمینه فیلم ها به عنوان ساختارهای بسیار انعطاف پذیر و الاستیک برای تسهیل تبادل گاز، انتقال بخار آب و جداسازی باکتری ها عمل می کنند ([Felgueiras et al., 2017](#)). همچنین، برای ایجاد خواص ضد باکتریایی به مواد پانسمان، نانو ذرات با خواص ضد باکتریایی در فیلم های مبتنی بر سرسین گنجانده شد ([Ahmed et al., 2023](#); [Noosak et al., 2022](#)). با این حال، سرسین می تواند به عنوان یک افزودنی یا کمکی در مخلوط های پلیمری استفاده شود، در نتیجه ارزش افزوده و

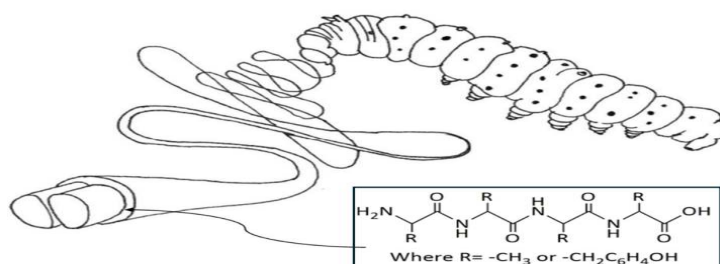


مواد و روش ها

تهیه و آماده سازی مواد

در این تحقیق نشاسته معمولی (خام) از کارخانه پردیس کاغذ پارسیان بینالود که تولید شرکت فروری فروکتوز ناب است تهیه و مورد استفاده قرار گرفت (ویژگی نشاسته مورد استفاده در جدول ۱ بیان شده است).

۳. استخراج سرسین ابریشم: سرسین ابریشم پروتئینی است که در الیف ابریشم وجود دارد و باید از الیف استخراج شود (معمولاً با صمغ زدایی پيله های ابریشم). این فرایند با استفاده از روش هایی مانند آب گرم، روش قلیایی یا تیمارهای آنزیمی انجام می شود.



شکل ۱- ساختار شیمیایی سرسین اطراف فیبروئین از کرم ابریشم بومبیکس موری

Figure 1 - Chemical structure of sericin surrounding fibroin fibers from the silkworm *Bombyx mori*

جدول ۱- مشخصات نشاسته

Table 1- Starch specifications

Moisture (%)	pH of 10% solution Moisture%	Complete solubility in water%	Ash (%)	Gelatinization temperature C°
11.3	5.49	Insolubility in cold water	0.07	74

ماده اولیه مورد استفاده در این تحقیق کارتن‌های کنگرهای کهنه بازیافتی (OCC) بوده است که ابتدا به تکه‌های کوچک تبدیل و در محفظه‌ای مناسب به مدت ۴۸ ساعت در آب خیس شد. سپس با استفاده از استاندارد شماره ۹۸-۲۵۰ om آیین‌نامه TAPPI در دستگاه الیاف بازک (Disintegrator)، جداسازی شد. درجه روانی خمیر، طبق استاندارد شماره ۹۴-۲۲۷ om اندازه‌گیری و سوسپانسیون الیاف به صورت یکنواخت آگیری شده و به طور تصادفی ۵ نمونه ۲ گرمی به منظور تعیین میانگین درصد رطوبت، به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۱۰۳ درجه سلسیوس قرار گرفت. برای استفاده در مراحل بعد، الیاف آگیری شده در کیسه‌های پلی‌اتیلن بسته‌بندی و در دمای یخچال نگهداری شدند. خمیر اولیه با درجه روانی ۳۶۰ csf در دستگاه PFI طبق استاندارد شماره ۸۵-۲۲۴۸ cm پالایش گردید و پس از هر دور پالایش درجه روانی آن محاسبه شد. ماده سرسین مورد استفاده در این مطالعه از شرکت پری روی ابریشم گیلان تهیه شده است که به صورت مایع شیری‌رنگ امولسیون و محصول جانبی در فرایند تولید ابریشم از کرم ابریشم بوده است.

تهیه نانوفیبرسلولز با روش سوپراکسیاب دیسکی نانو فیبر سلولز مورد استفاده در این مطالعه از شرکت دانش‌بنیان نانو نوین پلیمر با غلظت ۲۵٪ تهیه گردید. ماده اولیه نانو فیبر سلولز تهیه شده خمیر سوزنی‌برگان بوده و برای تولید سوسپانسیون با غلظت یک درصد میکرو فیبرها تهیه شده و از دستگاه آسیاب (MKCA6-2; Masuko Sangyo Co., Ltd., Japan) به تعداد ۵ بار عبور داده شد تا نانوسلولز تهیه گردد (شکل ۲). برای افزایش کیفیت نانو فیبرها مراحل فشرده‌سازی دیسک‌ها به تدریج انجام شده، به طوری که در مرحله آخر فاصله دیسک‌ها ۶۰۰- میکرومتر بود، از این رو فشار و نیروی برشی نسبتاً بالایی بین دیسک‌ها شکل گرفته و سبب تولید نانوسلولز گردید. این دستگاه دارای دو دیسک بوده که یکی ثابت و دیگری متحرک است. در هنگام عبور میکرو فیبرها از بین دو سنگ در اثر نیروهای برشی و فشاری فرایند فیبریله شدن در مقیاس نانو اتفاق می‌افتد. به همین دلیل به این شکل از نانوسلولز، گاهی سلولز نانو فیبریله شده نیز (Nanofibrillated Cellulose) می‌گویند.



شکل ۲- دستگاه آسیاب و دیسک

Figure 2. Grinding machine and disc

اصلاح نانوسلولز با سرسین

واکنش نانوسلولز عامل دار شده با اپی کلروهیدرین با سرسین ابریشم، امکان توسعه بیومواد جدید با خواص منحصربه فرد را فراهم می کند.

برای عامل دار کردن نانوسلولز توسط اپی کلروهیدرین (Epichlorohydrin)، ابتدا مقدار ۷۰ گرم از آن در مقداری اتانول توسط اولتراسونیک پراکنده گردید. پس از اندکی اسیدی شدن محیط واکنش، اپی کلروهیدرین به محلول مخلوط اضافه شد. در مرحله بعد واکنش تحت رفلکس در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد توسط هم خوردن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه نگهداری شد. اپی کلروهیدرین از سمت کلر با نانوسلولز استفاده شده واکنش داده و کلر از چرخه واکنش خارج می شود و اسیدی شدن محیط نیز با کاتالیز کردن حلقه اپوکسی و تبدیل آن به حلقه اکسونیوم روند واکنش را برای باز شدن حلقه تسهیل می نماید. سپس مقدار مورد نیاز سرسین به محلول مخلوط قبلی اضافه شد و دوباره تحت شرایط مذکور به مدت ۲۴ ساعت تحت رفلکس قرار گرفت. حال که کلر از چرخه خارج شده است، سرسین با حمله به اپوکسی، حلقه را باز می کند. پس از طی شدن زمان لازم، محصول مورد نظر پس از شست و شو با اتانول و سانتریفوژ، در آون خلأ خشک گردید. واکنش در نسبت های ۲۰-۳۰-۴۰ و ۵۰ گرم از سرسین برای نانوسلولز انجام گردید. این واکنش برای نانوسلولز، به طور جداگانه با همین روند با نسبت ثابت ۷۰ گرم و نسبت متغیر سرسین در هر چهار واکنش انجام شد.

اصلاح نشاسته با سرسین

برای عامل دار کردن نشاسته توسط اپی کلروهیدرین (Epichlorohydrin)، ابتدا مقدار ۷۰ گرم از آن در مقداری اتانول توسط اولتراسونیک دیسپرس گردید. سپس پس از اندکی اسیدی شدن محیط واکنش، اپی کلروهیدرین به محلول مخلوط اضافه شد. در مرحله بعد واکنش تحت رفلکس در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد توسط هم خوردن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه نگهداری شد. اپی کلروهیدرین از سمت کلر با نشاسته استفاده شده واکنش داده و کلر از چرخه واکنش خارج می شود و اسیدی شدن محیط نیز با کاتالیز کردن حلقه اپوکسی و تبدیل آن به حلقه اکسونیوم روند واکنش را برای باز شدن حلقه تسهیل می نماید. سپس مقدار مورد نیاز سرسین به محلول مخلوط قبلی اضافه شد و دوباره در شرایط مذکور به مدت ۲۴ ساعت تحت رفلکس قرار گرفت. حال که کلر از چرخه خارج شده است، با حمله به اپوکسی، حلقه را باز می کند. پس از طی شدن زمان لازم، محصول مورد نظر پس از شست و شو با اتانول و سانتریفوژ، در آون خلأ خشک گردید.

- چهار واکنش در نسبت های ۲۰-۳۰-۴۰ و ۵۰ گرم از سرسین برای نشاسته انجام گردید.

- این واکنش هم برای نشاسته با نسبت ثابت ۷۰ گرم و

نسبت متغیر سرسین در هر چهار واکنش انجام شد.

نحوه اختلاط نشاسته اصلاح شده با سرسین و نانوسلولز

اصلاح شده با سرسین بر خمیر و کاغذ OCC

دستگاه ساخت کاغذ دست‌ساز، کاغذهایی با استفاده از غلظت‌های مختلف مواد در نسبت‌های مختلف ۲۰-۷۰، ۷۰-۳۰، ۷۰-۴۰ و ۵۰-۷۰ (جدول ۲) ساخته شده است و این تیمارها با کاغذ دست‌ساز شاهد مورد مقایسه قرار گرفته است.

اندازه‌گیری ویژگی‌های کاغذ حاصل از خمیر OCC جدول ۳ فهرست ویژگی‌های اندازه‌گیری شده در این تحقیق به همراه استاندارد متناظر و واحد مورد نظر را نشان می‌دهد.

برای بررسی تأثیر نشاسته و نانوسلولز اصلاح‌شده با سرسین، بر خمیر و کاغذ از آزمایشگاه شرکت صنایع چوب و کاغذ مازندران استفاده شده است. براساس نوع تیمار، میزان نشاسته و نانوسلولز اصلاح‌شده مورد استفاده برای هریک، ابتدا خمیرکاغذ توسط همزن مکانیکی با سرعت چرخش ۸۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد و بعد نشاسته و نانوسلولز اصلاح‌شده به میزان تعیین‌شده به آن اضافه گردید و پس از ۱۰ دقیقه، سوسپانسیون حاصل برای انجام ارزیابی‌ها و ساخت کاغذ دست‌ساز با میانگین ۶۰ گرم بر مترمربع طبق استاندارد TAPPI T205 sp-95 به دستگاه ساخت کاغذ دست‌ساز منتقل شد. با استفاده از

جدول ۲- ترکیب نهایی تیمارها

Table 2- Final combination of treatments

Treatment code	Description
MS 70-20/30/40/50	Modified starch with different percentages of sericin
MNFC 70-20/30/40/50	Modified cellulose nanofibers with different percentages of sericin

جدول ۳- فهرست ویژگی‌های مورد بررسی و استاندارد متناظر آنها

Table 3- List of features examined and their corresponding standards

Properties under review	Standard used	Unit
Paper grammage	ISO 536	g/m ²
Paper sheet thickness	ISO 534	mμ
Tensile strength index	ISO	Nm/g
Tear length	ISO 1924-2	Km
Burst resistance index	ISO 2758	Kpa
Tear resistance index	ISO 1974	mN
Porosity (Gurley)	ISO 5636-5	s
Csf	TAPPI 229 om-94	ml

و براساس طرح کاملاً تصادفی انجام شد. از آزمون تجزیه واریانس برای بررسی معنی‌داری داده‌ها و از آزمون دانکن به منظور مقایسه چندگانه میانگین‌ها ($P \leq 0.05$) استفاده گردید.

تجزیه و تحلیل آماری

هریک از آزمایش‌ها و ویژگی‌های مختلف برای حداقل سه مرتبه تکرار گردید و نتایج حاصل ثبت شد. کلیه محاسبات آماری با استفاده از نرم‌افزار SPSS (نسخه ۱۶، SPSS Inc)

نتایج

با توجه به واکنش‌های انجام شده بین نشاسته و سرسین در شرایط آزمایشگاهی و انتظار به وجود آمدن ترکیب جدید نشاسته اصلاح شده از این واکنش‌ها، بررسی‌های انجام شده به وسیله دستگاه‌های FT-IR نشان‌دهنده اثبات به وجود آمدن ترکیب جدید است.

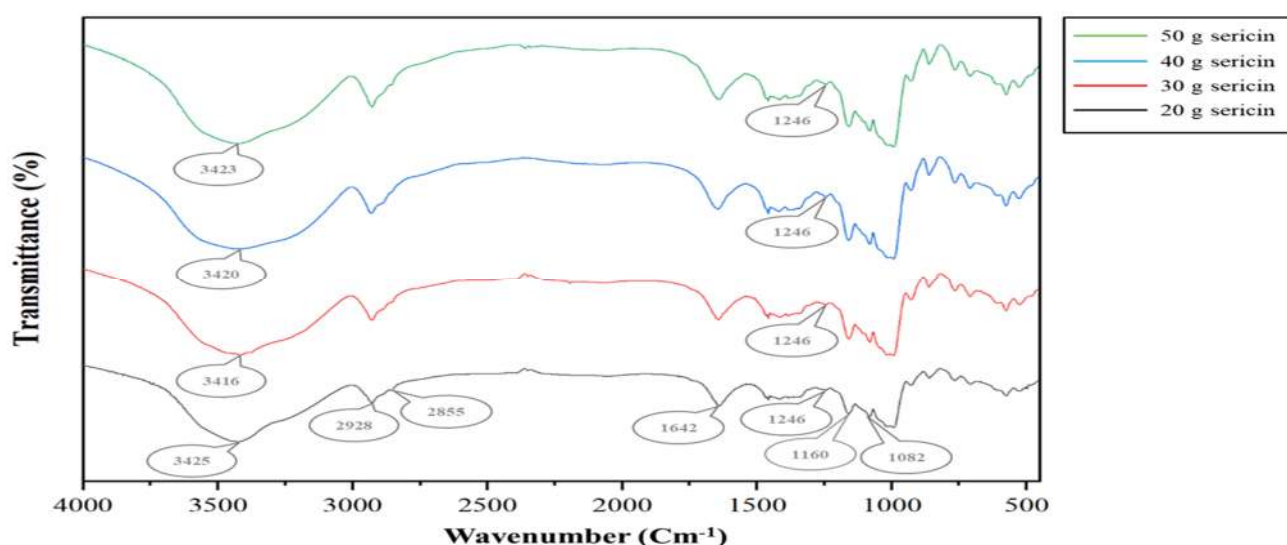
تجزیه و تحلیل FT-IR سرسین نشاسته

تجزیه و تحلیل FT-IR برای تعیین گروه‌های عملکردی هیدروژل/سرسین نشاسته انجام شد.

شکل ۱ طیف FT-IR محتویات مختلف سرسین در نمونه‌ها را نشان می‌دهد، در حالی که تنها ۷۰ گرم نشاسته به همه نمونه‌ها اعمال شد. باند جذب در حدود 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی O-H است. ارتعاشات کششی C-H بین 2800 cm^{-1} و 3000 cm^{-1} تشخیص داده شد

(Warren et al., 2016). ارتعاش کششی C=O در طیف در 1642 cm^{-1} ، مربوط به آمید I در ساختار سرسین آشکار شد (Saha et al., 2019). اوج جذب در 1246 cm^{-1} با ترکیبی از خمش N-H و ارتعاشات کششی C-N (آمید III) در سرسین مرتبط است (Nayak et al., 2012). ارتعاشات کششی پیوندهای C-O در گروه‌های C-O-H و C-O-C در حلقه انیدرگلوکز ساختار نشاسته در 1082 cm^{-1} و 1160 cm^{-1} ظاهر شد (ARIK KIBAR, 2014). علاوه بر این، ارتعاشات حلقه مشخصه C-O-C روی نشاسته در محدوده $700-900 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده شد (Wang 2015). (et al.,

نتایج نشان می‌دهد که افزایش محتوای سرسین در نمونه با شدت بیشتری از باندهای جذب (1642 ، 1246 و 1082 و 1160 عکس سانتی‌متر) مربوط به سرسین است.



شکل ۳- FT-IR سرسین - نشاسته

Figure 3. FT-IR sericin – starch

اتری (C-O-C) بین رشته‌های پلیمری تشکیل می‌شود که وجود پیک پهن در ناحیه 1023 cm^{-1} هم‌پوشانی پیوندهای (C-O) و (C-O-C) را نشان می‌دهد که تشکیل پیوند بین کراس لینکر و سلولز را به‌وضوح اثبات می‌کند.

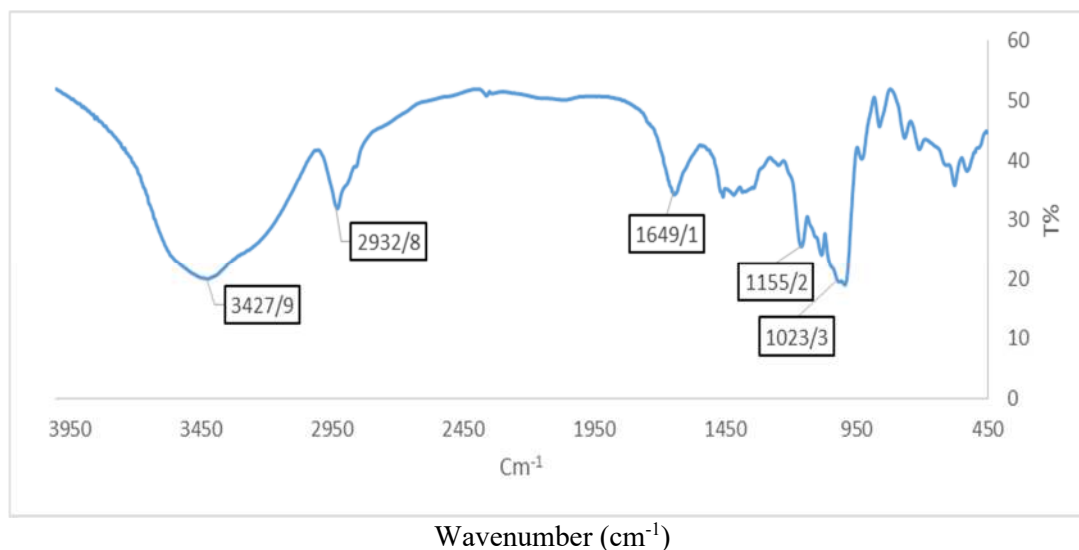
تجزیه و تحلیل FT-IR سرسین - نانوسلولز

تجزیه و تحلیل FT-IR برای تعیین گروه‌های عملکردی هیدروژل/سرسین نانوسلولز انجام شد.

از واکنش سلولز با کراس لینکر اپی کلروهیدرین، پیوندهای

سلولز و کراس لینکر (بعد از اتصال به رشته‌های پلیمری) نشان می‌دهد و پیک تیز در ناحیه 2932 cm^{-1} مربوط به پیوندهای (C-H) رشته‌های سلولزی است (Cheng, 2018).

وجود پیک‌هایی در ناحیه 1155 cm^{-1} و 1649 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوندهای (C-N) و آمیدی (CO-N) است که متعلق به سرسین استفاده شده است. پیک پهن در ناحیه 3427 cm^{-1} وجود پیوند هیدروکسیلی (O-H) را در ساختار



شکل ۴- FT-IR سرسین - نانوسلولز

Figure 4. FTIR sericin – nanocellulose

۴) بررسی شده است. نتایج نشان داد که بین مقادیر به‌دست آمده، در سطح خطای ۵ درصد اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد.

دانسیتته

مقادیر دانسیته کاغذ شاهد، کاغذهای حاوی نشاسته اصلاح‌شده با سرسین و کاغذهای حاوی نانوسلولز اصلاح‌شده با سرسین به‌وسیله آزمون تجزیه واریانس (جدول

جدول ۴- تجزیه واریانس دانسیته کاغذ شاهد، کاغذهای حاوی نشاسته اصلاح‌شده با سرسین و نانوسلولز اصلاح‌شده با سرسین

Table 4- Analysis of variance of density of control paper, papers containing starch modified with sericin and nanocellulose modified with sericin

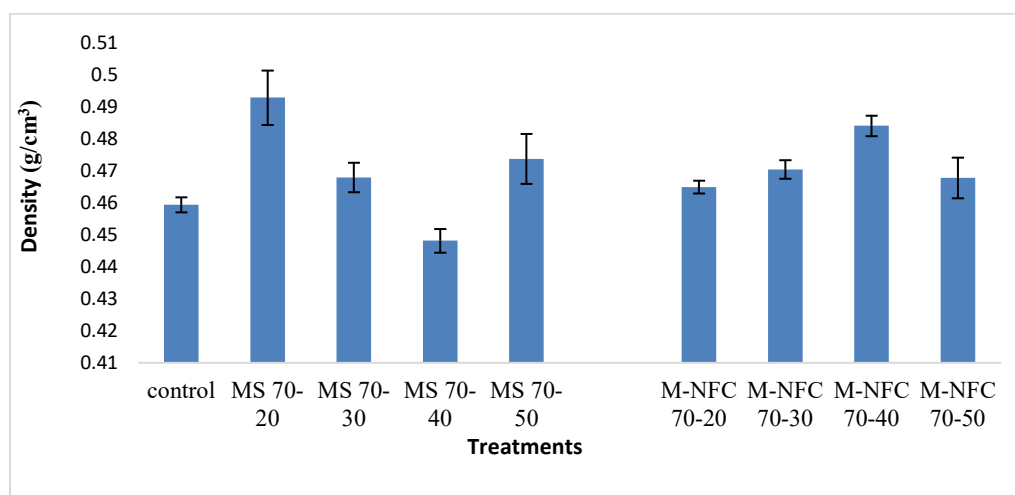
Variation sources	Sum of squares	degree of freedom	Average of squares	test statistic	Significance level 5%
Between groups	0/004	8	0/001	6/424	0/001
Withing groups	0/001	18	0/000		
Total	0/005	26			

اصلاح‌شده با سرسین در شکل ۳ نشان داده شده است. دانسیته ظاهری با استفاده از نسبت گراماژ کاغذ به ضخامت آن

تغییرات در مقادیر دانسیته کاغذ شاهد، کاغذهای حاوی نشاسته اصلاح‌شده با سرسین و کاغذهای حاوی نانوسلولز

با این حال، غلظت‌های بالاتر سرسین، به‌ویژه از سطح ۷۰/۲۰ برای نشاسته اصلاح‌شده و ۷۰/۴۰ برای نانوسلولز اصلاح‌شده، روند یکنواختی ندارد. با وجود این کاهش، در بیشتر تیمارها دانسیته کاغذهای حاوی این ترکیبات همچنان بیشتر از کاغذ شاهد است.

محاسبه می‌شود (Marzbani *et al.*, 2021) و به دلیل یکی از مهمترین خصوصیات کاغذ، تأثیر گسترده‌ای بر خواص مکانیکی، فیزیکی و ... آن دارد (Rahmaninia *et al.*, 2018). طبق نتایج، افزودن نشاسته و نانوسلولز اصلاح‌شده با سرسین به کاغذ منجر به افزایش دانسیته آن می‌شود.



شکل ۵- تغییرات دانسیته کاغذ شاهد، کاغذهای حاوی نشاسته اصلاح‌شده با سرسین و نانوسلولز اصلاح‌شده با سرسین

Figure 5. Density changes of control paper, papers containing starch modified with sericin, and nanocellulose modified with

شکل‌گیری کاغذ است و عموماً با بهبود کیفیت شکل‌گیری کاغذ، مقدار مقاومت به عبور هوا افزایش و تخلخل کاغذ کاهش می‌یابد (Cho *et al.*, 2000).

نتایج در شکل ۶ نشان داد که افزایش استفاده از نشاسته اصلاح‌شده و نانوسلولز اصلاح‌شده باعث افزایش مقاومت کاغذ در برابر عبور هوا شده است. در میان تیمارهای مختلف، بیشترین مقاومت به عبور هوا در کاغذ حاوی نانوسلولز با ترکیب ۷۰/۵۰ مشاهده شد، در حالی که کمترین مقاومت مربوط به خمیر کاغذ شاهد بوده است.

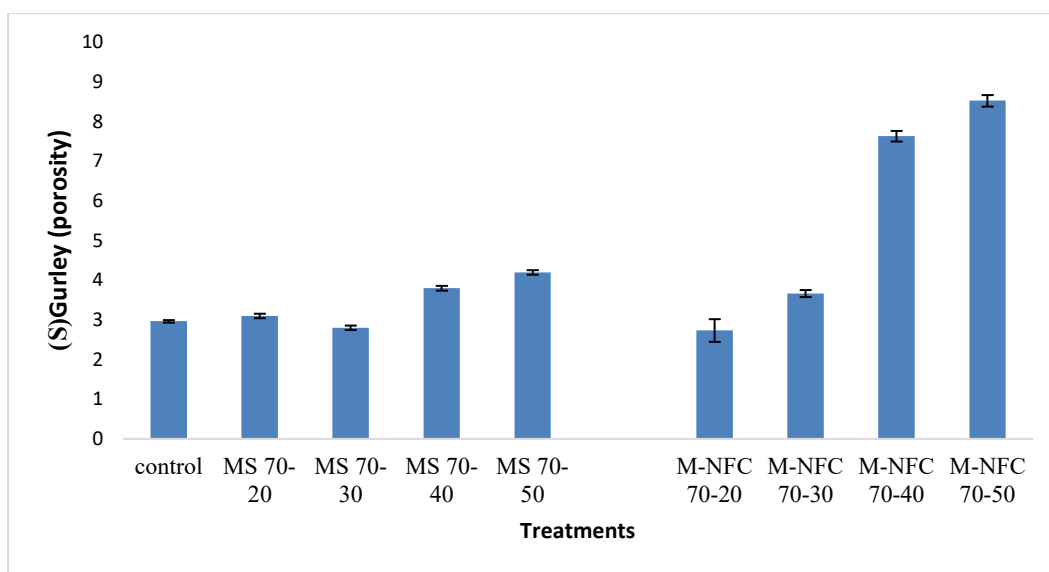
مقاومت به عبور هوا

نتایج آنالیز واریانس حاصل از بررسی مقاومت به عبور هوای کاغذ شاهد، کاغذهای حاوی نشاسته اصلاح‌شده با سرسین و نانوسلولز اصلاح‌شده با سرسین نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار در سطح خطای ۵ درصد بین تیمارهای مختلف بوده است (جدول ۵). این مقاومت بیانگر زمان لازم برای عبور ۱۰۰ سی‌سی هوا از سطح معینی از کاغذ است که با استفاده از دستگاه تراکم‌سنج (Gurley) اندازه‌گیری می‌شود (Chauhan *et al.*, 2012). مقاومت به عبور هوا به‌طور غیرمستقیم نشان‌دهنده ساختار داخلی و کیفیت

جدول ۵- تجزیه واریانس مقاومت به عبور هوای کاغذ شاهد، کاغذهای حاوی نشاسته اصلاح شده با سرسین و نانوسلولز اصلاح شده با سرسین

Table 5- Analysis of variance of gurley resistance of control sample paper, papers containing starch modified with sericin and nanocellulose modified with sericin

Variation sources	Sum of squares	degree of freedom	Average of squares	test statistic	Significance level 5%
Between groups	112/667	8	14/083	297/072	0/000
Withing groups	0/853	18	0/047		
Total	113/521	26			



شکل ۶- تغییرات مقاومت به عبور هوای کاغذ شاهد، کاغذهای حاوی نشاسته اصلاح شده با سرسین و نانوسلولز اصلاح شده با سرسین
Figure 6. Changes in air permeability resistance of control paper, papers containing starch modified with sericin, and nanocellulose modified with sericin

مقاومت به کشش یکی از ویژگی‌های مهم مقاومتی در کاغذسازی است که تحت تأثیر مقاومت ذاتی الیاف، تعداد و سطح پیوند بین الیاف، مقاومت هر پیوند، نحوه توزیع الیاف در ورقه کاغذ و در نهایت، کیفیت شکل‌گیری ورقه کاغذ قرار دارد (Rahmaninia et al., 2017). از میان عوامل ذکرشده، مقاومت الیاف به نوع گونه چوبی یا غیرچوبی، فرایند خمیرسازی، فرایند رنگ‌بری و بازیافت دوباره الیاف وابسته است.

ویژگی‌های مکانیکی

شاخص مقاومت به کشش و طول پارگی

مقادیر شاخص مقاومت کششی و طول پارگی کاغذ شاهد، کاغذهای حاوی نشاسته اصلاح شده با سرسین و کاغذهای حاوی نانوسلولز اصلاح شده با سرسین به وسیله آزمون تجزیه واریانس (جدول ۶) بررسی شد. نتایج نشان داد که بین مقادیر به دست آمده، در سطح خطای ۵ درصد اختلاف معنی‌دار آماری وجود داشته است.

جدول ۶- تجزیه واریانس شاخص مقاومت به کشش و طول پارگی کاغذ شاهد، کاغذهای حاوی نشاسته اصلاح شده با سرسین و نانوسلولز اصلاح شده با سرسین

Table 6 -Analysis of variance of tensile strength index and tear length of control paper sample, papers containing starch modified with sericin and nanocellulose modified with sericin

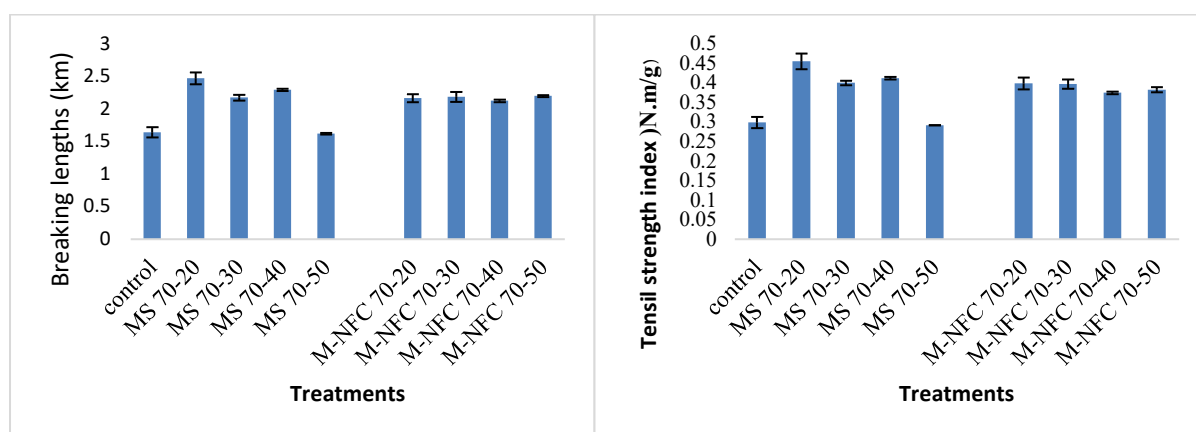
Variation sources	Sum of squares	degree of freedom	Average of squares	test statistic	Significance level 5%
Between groups	0/069	8	0/009	23/682	0/000
Withing groups	0/007	18	0/000		
Total	0/076	26			
Between groups	1.923	8	0/240	26/754	0/000
Withing groups	0/162	18	0/009		
Total	2/085	26			

است. این کاهش پس از سطح ۷۰/۲۰ در نشاسته اصلاح شده با سرسین و ۷۰/۴۰ در نانوسلولز اصلاح شده با سرسین مشاهده شده است. همچنین نتایج نشان داد که افزودن نشاسته اصلاح شده با سرسین و نانوسلولز اصلاح شده با سرسین به خمیر کاغذ منجر به افزایش طول پارگی در کاغذ حاصل شده است، به طوری که در بین تیمارهای مختلف، بیشترین طول پارگی در کاغذ حاصل از افزودن سطح ۷۰/۲۰ در نشاسته اصلاح شده با سرسین مشاهده شد که با نتایج حاصل از شاخص مقاومت به کشش همخوانی دارد. همچنین نتایج، تطابق مناسب روند نتایج دانسیته با مقاومت به کشش را نشان داده است.

شاخص مقاومت به ترکیدگی

مقادیر شاخص مقاومت ترکیدگی کاغذ شاهد، کاغذهای حاوی نشاسته اصلاح شده با سرسین و کاغذهای حاوی نانوسلولز اصلاح شده با سرسین به وسیله آزمون تجزیه واریانس (جدول ۷) بررسی شد. نتایج نشان داد که بین مقادیر به دست آمده، در سطح خطای ۵ درصد اختلاف معنی دار آماری وجود داشته است.

با این حال، وضعیت پیوندی الیاف می تواند تحت تأثیر عوامل متعددی قرار گیرد، از جمله کیفیت فیبریلایون الیاف، دانسیته ورقه و استفاده از افزودنی ها. افزودنی ها، از جمله روش های متداول برای تقویت پیوند کششی در ورقه کاغذ محسوب می شوند (Rohi et al., 2016). همان طور که در شکل ۵ مشاهده می شود، افزودن نشاسته اصلاح شده با سرسین و نانوسلولز اصلاح شده با سرسین به خمیر کاغذ، تأثیر مثبتی بر ویژگی مقاومت به کشش داشته است. از آنجاکه افزودن این مواد تغییری در مقاومت ذاتی الیاف ایجاد نمی کند، تغییرات مشاهده شده در مقاومت کششی کاغذ احتمالاً ناشی از افزایش یا کاهش پیوند بین الیاف است. این افزایش می تواند به دلیل نفوذ مواد اعمال شده در فضای بین الیاف باشد. در واقع، پس از اعمال پرس، فشار ایجاد شده به این فرایند کمک کرده و مواد شیمیایی وارد شده به این فضاها می توانند با افزایش سطح اتصال بین الیاف، موجب بهبود این ویژگی شوند (Ashori et al., 2007). در بین تیمارهای مختلف، بیشترین شاخص مقاومت کششی و طول پارگی در کاغذ حاصل از نشاسته اصلاح شده با سرسین با نسبت ۷۰/۲۰ مشاهده شده است. نکته قابل توجه دیگر، کاهش شاخص مقاومت به کشش با افزایش بیش از حد مصرف مواد شیمیایی



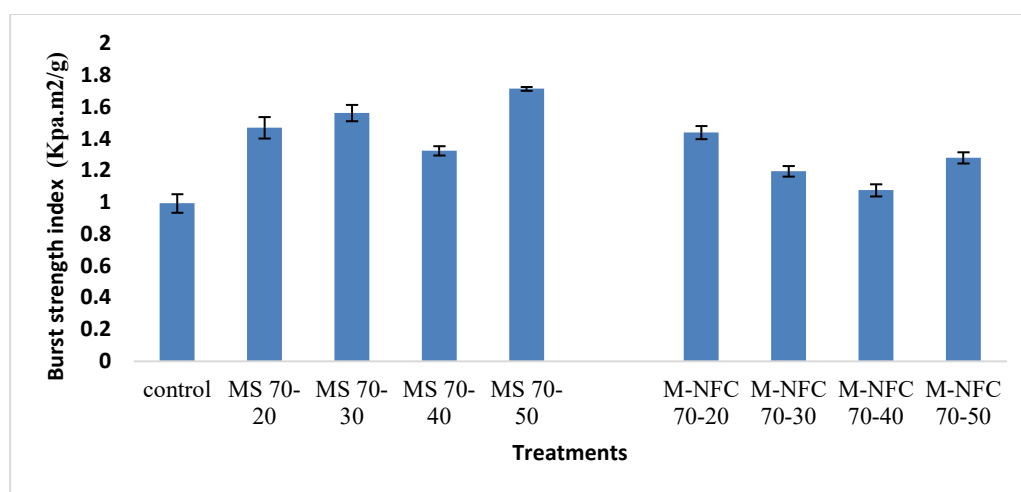
شکل ۷- تغییرات شاخص مقاومت به کشش و طول پارگی کاغذ شاهد، کاغذهای حاوی نشاسته اصلاح شده با سرسین و نانوسلولز اصلاح شده با سرسین

Figure 7. Changes in tensile strength index and tear length of control paper, papers containing starch modified with sericin, and nanocellulose modified with sericin

جدول ۷- تجزیه واریانس شاخص مقاومت ترکیدگی کاغذ شاهد، کاغذهای حاوی نشاسته اصلاح شده با سرسین و نانوسلولز اصلاح شده با سرسین

Table 7- Analysis of variance of bursting resistance index of control paper, papers containing starch modified with sericin and nanocellulose modified with sericin

Variation sources	Sum of squares	Degree of freedom	Average of Squares	Test statistic	Significance level 5%
Between groups	1/287	8	0/161	28/140	0/000
Withing groups	0/103	18	0/006		
Total	1/389	26			



شکل ۸- تغییرات شاخص مقاومت ترکیدگی کاغذ شاهد، کاغذهای حاوی نشاسته اصلاح شده با سرسین و نانوسلولز اصلاح شده با سرسین

Figure 8. Changes in burst strength index of control paper, papers containing starch modified with sericin, and nanocellulose modified with sericin

سطح ۷۰/۲۰ افزایش می‌دهد.

شاخص مقاومت پارگی

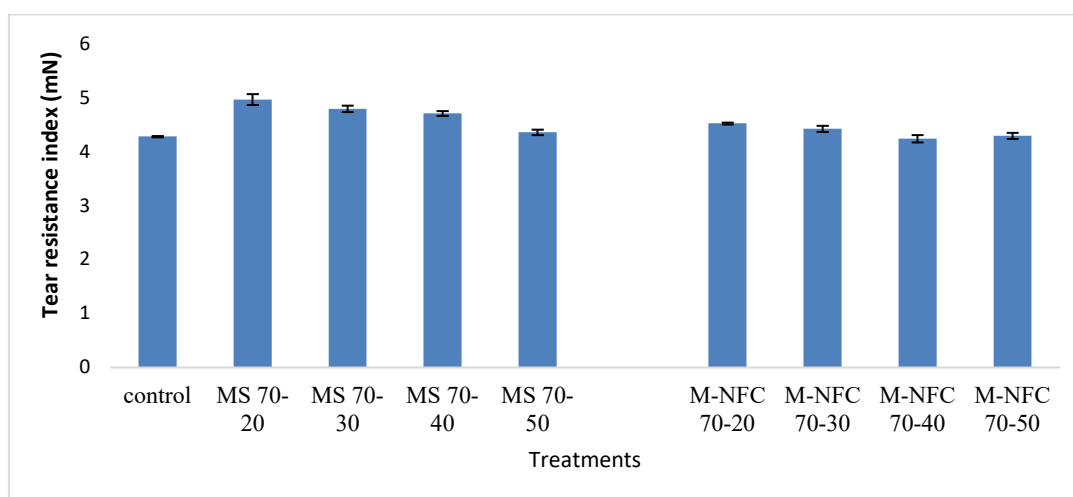
مقایسه میانگین شاخص مقاومت به پارگی کاغذ شاهد، کاغذهای حاوی نشاسته اصلاح شده با سرسین و نانوسلولز اصلاح شده با سرسین براساس آزمون دانکن بررسی شد. نتایج نشان داد که بین میانگین کلیه مشخصه‌ها در سطح خطای ۵ درصد اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد (جدول ۸). شاخص مقاومت به پاره شدن از ویژگی‌های مهم و رایج در ارزیابی‌های کاغذ است. این شاخص عموماً تحت تأثیر عوامل متعددی از قبیل میانگین طول الیاف، مقاومت ذاتی الیاف، میزان پیوند بین الیاف و میزان جهت‌یافتگی الیاف است (Ek et al., 2014).

همانند شاخص مقاومت به کشش، افزودن نشاسته و نانوسلولز اصلاح شده منجر به افزایش معنی‌دار شاخص مقاومت به ترکیدگی شده است (شکل ۸). با این حال، افزایش غلظت سرسین مورد استفاده در اصلاح این مواد، باعث کاهش جزئی شاخص مقاومت به ترکیدگی گردید، هرچند همچنان مقادیر بالاتری نسبت به تیمار شاهد داشته است. البته برای سطوح بالای غلظت سرسین تأثیر قابل توجهی در بهبود شاخص مقاومت به ترکیدگی کاغذ نشان نداد. در میان تیمارهای مورد بررسی، بیشترین مقاومت به ترکیدگی در کاغذ حاوی نشاسته اصلاح شده با سرسین در سطح ۷۰/۵۰ مشاهده شد، در حالی که کمترین مقدار آن مربوط به کاغذ شاهد بود. همچنین، نتایج نشان داد که افزودن نانوسلولز به‌طور قابل توجهی مقاومت به ترکیدگی کاغذ را به‌ویژه در

جدول ۸- تجزیه واریانس شاخص مقاومت پارگی کاغذ شاهد و کاغذهای حاوی نشاسته و نانوسلولز اصلاح شده با سرسین

Table 8 - Analysis of variance of tear resistance index of control paper and papers containing starch and nanocellulose modified with sericin

Variation sources	Sum of squares	degree of freedom	Average of squares	test statistic	Significance level 5%
Between groups	1/596	8	0/200	20/134	0/000
Withing groups	0/178	18	0/010		
Total	1/775	26			



شکل ۹- تغییرات شاخص مقاومت پارگی کاغذ شاهد، کاغذهای حاوی نشاسته اصلاح شده با سرسین و نانوسلولز اصلاح شده با سرسین

Figure 9. Changes in the tear strength index of control paper, papers containing starch modified with sericin, and nanocellulose modified with sericin

اثر نانوسلولز اصلاح شده با سرسین بر آبرگیری از خمیر کاغذ قابلیت آبرگیری از خمیر کاغذ یکی از پارامترهای تأثیرگذار در فرایند تولید کاغذ است که افزایش این قابلیت در صنعت کاغذسازی می تواند بر سرعت تولید، کاهش مصرف انرژی و فاکتورهای متعدد دیگری تأثیرگذار باشد.

شاخص مقاومت به پارگی در کاغذهای حاوی نشاسته و نانوسلولز اصلاح شده با سرسین ابتدا افزایش و بعد اندکی کاهش یافت ولی در مجموع از تیمار شاهد بیشتر بوده است. در بین تیمارهای مختلف، بیشترین شاخص مقاومت به پاره شدن در کاغذهای حاوی نشاسته اصلاح شده با سرسین با نسبت ۲۰-۷۰ و کمترین میزان در کاغذ شاهد در شکل ۹ مشاهده شده است.

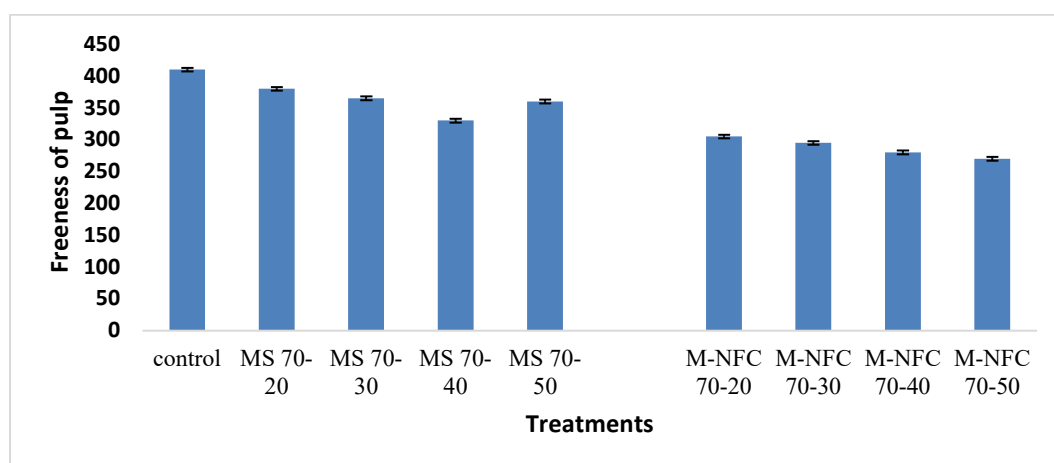
جدول ۹- تجزیه واریانس درجه روانی کاغذ شاهد، کاغذهای حاوی نشاسته اصلاح شده با سرسین و نانوسلولز اصلاح شده با سرسین

Table 9 - Analysis of variance of freeness of control paper, papers containing starch modified with sericin and nanocellulose modified with sericin

Variation sources	Sum of squares	degree of freedom	Average of squares	test statistic	Significance level 5%
Between groups	56716/667	8	7089/583	283/583	0/000
Withing groups	450/000	18	25/000		
Total	57166/667	26			

در این شبکه شده که سبب جذب بیشتر آب و کندی در خروج آب می گردد. همچنین روند مشابهی برای سوسپانسیون حاوی نشاسته اصلاح شده سرسین مشاهده شده است که با توجه به جدول ۹ در سطح احتمال ۵ درصد معنی دار بوده است.

شکل ۱۰ اثر افزودن کاغذهای حاوی نشاسته اصلاح شده با سرسین و نانوسلولز اصلاح شده با سرسین بر درجه روانی کاغذ را نشان می دهد. در شکل مشاهده می شود که با افزودن نانوالیاف اصلاح شده به خمیرشاهد، کاهش درجه روانی رخ داده است. تشکیل شبکه نانوالیاف سبب ایجاد نیروی مؤینگی



شکل ۱۰- تغییرات درجه روانی کاغذ شاهد و کاغذهای حاوی نشاسته اصلاح شده با سرسین و نانوسلولز اصلاح شده با سرسین

Figure 10. Changes in freeness of control paper and papers containing starch modified with sericin and nanocellulose modified with sericin

بحث

افزایش دانسیته کاغذ در حضور نشاسته و نانوسلولز اصلاح شده احتمالاً ناشی از پر شدن فضای بین الیاف، افزایش تراکم ساختاری و بهبود پیوند بین الیاف سلولزی است. نشاسته و نانوسلولز اصلاح شده می توانند حفره های خالی موجود در ساختار سلولزی را پر کرده و تراکم کلی کاغذ را افزایش دهند. کاهش دانسیته در غلظت های بالاتر سرسین ممکن است به تغییرات در ساختار یا توزیع ترکیبات بر روی سطح و بین الیاف مرتبط باشد که می تواند منجر به کاهش تراکم یا فشردگی ساختار کاغذ شود. با وجود این، حتی در این شرایط، دانسیته کاغذ های حاوی نشاسته و نانوسلولز اصلاح شده همچنان بیشتر از کاغذ شاهد باقی می ماند. این یافته ها نشان می دهد که اصلاح نشاسته و نانوسلولز با سرسین تأثیر مثبتی بر بهبود ویژگی دانسیته دارد. اگرچه در غلظت های بالاتر سرسین کاهش جزئی در دانسیته مشاهده می شود، اما ساختار کلی همچنان متراکم تر از کاغذ شاهد است که نشان دهنده اثرگذاری این اصلاحات در بهبود بعضی از ویژگی های کیفی است.

نتایج نشان داد که استفاده از نشاسته اصلاح شده و نانوسلولز اصلاح شده باعث افزایش مقاومت کاغذ در برابر عبور هوا شده است. پراکندگی یکنواخت تر نانوالیاف سلولزی و افزایش شبکه و سطح پیوند بین الیاف، خلل و فرج موجود در ساختار کاغذ را کاهش داده است. این تغییرات موجب طولانی تر شدن مسیر عبور مولکول های هوا از میان کاغذ می شود، به طوری که حجم معینی از هوا به زمان بیشتری برای عبور نیاز دارد. به همین دلیل، نفوذپذیری کاهش یافته و مقاومت به عبور هوا افزایش پیدا کرده است (Syverud et al., 2009). به طور کلی، نانوسلولز و نشاسته اصلاح شده با کاهش فضاهای خالی و منافذ موجود در ساختار فیبری، یک ساختار فشرده تر ایجاد می کنند. همچنین، حضور سرسین در نشاسته و نانوسلولز اصلاح شده، اتصال بین الیاف سلولزی را تقویت می کند. این اتصالات قوی تر موجب کاهش تخلخل کاغذ شده و مسیرهای عبور هوا را محدودتر می کند که در نهایت به

افزایش مقاومت کاغذ در برابر عبور هوا منجر می شود. افزودن نشاسته اصلاح شده با سرسین و نانوسلولز اصلاح شده با سرسین به خمیر کاغذ، تأثیر مثبتی بر شاخص مقاومت به کشش و طول پارگی داشته است. نانوالیاف به دلیل دارا بودن سطح ویژه و نسبت ابعاد بالا (high aspect ratio) با قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی، سبب افزایش سطح پیوند شده که همین موضوع نیز سبب افزایش شاخص مقاومت به کشش گردیده است. نشاسته به طور طبیعی دارای گروه های هیدروکسیل است که قادر به تشکیل پیوندهای هیدروژنی با فیبرهای سلولزی و مواد دیگر در خمیر کاغذ است. این پیوندها باعث افزایش انسجام و چسبندگی الیاف می شود که استحکام کاغذ را افزایش می دهد. سرسین به دلیل داشتن گروه های فعال مانند گروه های هیدروکسیل و آمین، می تواند پیوندهای هیدروژنی و برهم کنش های بین مولکولی قوی تری با الیاف سلولزی ایجاد کند. این پیوندها منجر به فشردگی بیشتر الیاف می شوند، زیرا مولکول های سلولزی به یکدیگر نزدیک تر شده و فضای خالی بین الیاف را کاهش می دهند. اصلاح نشاسته با سرسین موجب تقویت پیوندهای شیمیایی بین نشاسته و سایر اجزای کاغذ می شود که این موضوع مقاومت به کشش کاغذ را به طور قابل توجهی افزایش می دهد. نشاسته اصلاح شده می تواند باعث افزایش تماس بین الیاف و مواد مختلف در ساختار کاغذ شود. این موضوع به توزیع یکنواخت تر مواد و مقاومت بهتر در برابر کشش و پارگی کمک می کند. پیوندهای شیمیایی حاصل از اصلاح نشاسته با سرسین می توانند مقاومت کاغذ را در برابر نیروهای فشار و کشش افزایش دهند. در نتیجه، کاغذ های حاوی نشاسته اصلاح شده مقاومت بیشتری در برابر پارگی و شکست نشان می دهند.

شاخص مقاومت به کشش پس از سطح ۷۰/۲۰ در نشاسته اصلاح شده با سرسین کاهش یافته است. برخی محققان علت این پدیده را به افزایش حضور مواد شیمیایی در فضای بین الیاف نسبت داده اند. به گفته این پژوهشگران، با افزایش میزان این مواد، یک فیلم تشکیل می شود که

احتمال اتصال بین مولکول‌های ماده شیمیایی و الیاف را کاهش می‌دهد (Hubbe, 2006; Kim et al., 2008). همانند شاخص مقاومت به کشش، افزودن نشاسته و نانوسلولز اصلاح‌شده منجر به افزایش معنی‌دار شاخص مقاومت به ترکیدگی شده است. در حقیقت، استفاده از نشاسته و نانوسلولز اصلاح‌شده به دلیل نفوذ این ترکیبات به منافذ کاغذ و تقویت اتصال بین الیاف، شاخص‌هایی که تحت تأثیر پیوند بین الیاف هستند، مانند کشش و ترکیدگی را بهبود می‌بخشد.

نشاسته به‌طور طبیعی می‌تواند به دلیل یک عامل پیونددهنده عمل کند، اما زمانی که با سرسین اصلاح می‌شود، این خاصیت تقویت می‌گردد. سرسین به دلیل یک پروتئین با قابلیت برقراری پیوند با گروه‌های هیدروکسیل موجود در نشاسته، پیوندهای قوی‌تری بین فیبرها ایجاد می‌کند. این پیوندهای قوی‌تر موجب افزایش استحکام و مقاومت کاغذ در برابر پارگی می‌شوند. نانوسلولز اصلاح‌شده با سرسین می‌تواند سطح تماس بیشتری با فیبرهای سلولزی ایجاد کند و به بهبود پیوندها و استحکام ساختار کاغذ کمک نماید. این موضوع به دلیل بهبود کلی ساختار و پیوندهای بین فیبرهاست. در واقع افزایش شاخص مقاومت به پارگی به دلیل بهبود پیوندها و استحکام کاغذ با استفاده از نشاسته و نانوسلولز اصلاح‌شده با سرسین است. با افزایش غلظت سرسین و افزایش جذب نشاسته بر سطح کاغذ، شاخص پارگی را به دلیل تشکیل فیلم شکننده نشاسته بر سطح کاهش می‌دهد. همچنین در شکل ۹ مشاهده می‌گردد که با افزودن نانوسلولز اصلاح‌شده با نسبت ۲۰-۷۰ به خمیرکاغذ، شاخص مقاومت به پاره شدن افزایش قابل‌توجهی داشته است که دلیل این موضوع را همان‌طور که در مورد مقاومت به کشش

بیان گردید، می‌توان به قابلیت نانوالیاف در افزایش سطح پیونددار و بهبود پیوندیابی نسبت داد. اما با افزایش غلظت سرسین و افزایش نانوسلولز مشاهده می‌شود که شاخص مقاومت به پاره شدن کاغذ تقلیل یافته است. به نظر می‌رسد این نتیجه را می‌توان به کاهش میانگین طول الیاف در اثر افزودن نانوالیاف کاغذ مرتبط دانست. باوجود کاهش جزئی در غلظت‌های بالای سرسین، مقاومت به پارگی کاغذهای حاوی نشاسته و نانوسلولز اصلاح‌شده با سرسین همچنان از تیمار شاهد بیشتر است.

افزودن نانوالیاف اصلاح‌شده به خمیرشاهد، منجر به کاهش درجه روانی شده است. بنابراین می‌توان بیان کرد که افزودن نانوالیاف با سطح ویژه بسیار زیاد پوشیده از گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل آبدوست می‌تواند باعث افزایش قابلیت نگهداری آب در خمیرکاغذ گردد. از سوی دیگر، نانوالیاف قابلیت تشکیل شبکه نانویی در درون سوسپانسیون الیاف را دارد و پس از تشکیل لایه الیاف بر روی توری، سبب بسته شدن منافذ و روزنه‌های باز باقی‌مانده بین الیاف (مسیر خروج آب) می‌شود و آبگیری را کندتر می‌کند. همچنین روند مشابهی برای سوسپانسیون حاوی نشاسته اصلاح‌شده سرسین مشاهده شده است.

سپاسگزاری

تشکر صمیمانه از همکاری:

- آقای دکتر ملکی و دکتر عیوض‌زاده از دانشکده شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران؛
- از کارکنان آزمایشگاه‌های شیمی و تجزیه دستگاهی دانشگاه علم و صنعت ایران؛
- از مدیریت و کارکنان محترم کنترل و تضمین کیفیت و آزمایشگاه شرکت صنایع چوب و کاغذ مازندران.

References

- Aad, R., Dragojlov, I. & Vesentini, S., 2024. Sericin Protein: Structure, Properties, and Applications. *Journal of Functional Biomaterials*, 15(11), 322. <https://doi.org/10.3390/jfb15110322>
- Aguilar-Rivera, N., 2021. Emerging technology for sustainable production of bleached pulp from recovered cardboard. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 23, 2575-2588. <https://doi.org/10.1007/s10098-021-02171-3>
- Ahmed, A.B., Tahir, H.M., Yousaf, M.S., Munir, F. & Ali, S., 2023. Efficacy of silk sericin and Jasminum grandiflorum L. leaf extract on skin injuries induced by burn in mice. *Journal of Burn Care & Research*, 44(1), 58-64. <https://doi.org/10.1093/jbcr/irac069>
- Alinia, S., Afra, E., Resalati, H. & Yousefi, H., 2013. Effect of Mixing Temperature of CMP Pulp and Cellulose Nanofiber on Paper Properties. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 3(2), 77-90.
- Amiri, E., Rahmaninia, M. & Khosravani, A., 2018. Effect of chitosan electrostatic charge on the performance of chitosan-nanosilica in recycled old corrugated container pulp. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 9(3), 459-469. <https://doi.org/10.15376/biores.14.4.7687-7701>
- Arik kabir, E.A. & Us, F., 2014. Evaluation of structural properties of cellulose ether-corn starch-based biodegradable films, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* 63(7) (2014) 342-351. <https://doi.org/10.1080/00914037.2013.845190>
- Asadi, F., Nazarneshad, N. & Attouei, G.A., 2016. Preparation of nano-cellulose from cladophora, fibrous algae, and utilizing at the product to improve the strength properties of CMP pulp.
- Ashori, A. & Nourbakhsh, A., 2008. A comparative study on mechanical properties and water absorption behavior of fiber-reinforced polypropylene composites prepared by OCC fiber and aspen fiber. *Polymer Composites*, 29(5), 574-578. <https://doi.org/10.1002/pc.20582>
- Ashori, A., Harun, J., Zin, W.M. & Mohd. Yusoff, M.N., 2006. Enhancing dry-strength properties of kenaf (*Hibiscus cannabinus*) paper through chitosan. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45(1), 125-129. <https://doi.org/10.1080/03602550500373709>
- Ashori, A., Marashi, M., Ghasemian, A. & Afra, E., 2013. Utilization of sugarcane molasses as a dry-strength additive for old corrugated container recycled paper. *Composites Part B: Engineering*, 45(1), 1595-1600. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.09.030>
- Bárta, J., Hájková, K., Sikora, A., Jurczykova, T., Popelková, D. & Kalous, P., 2023. Effect of a Nanocellulose Addition on the Mechanical Properties of Paper. *Polymers*, 16(1), 73. <https://doi.org/10.3390/polym16010073>
- Canto-Pinto, J. C., Reyes-Pérez, E., Pérez-Pacheco, E., Ríos-Soberanis, C. R., Chim-Chi, Y.A., Lira-Maas, J.D. & Mina-Hernández, J.H., 2022. A Novel Starch from *Talisia floresii* Standl Seeds: Characterization of Its Physicochemical, Structural and Thermal Properties. *Polymers*, 15(1), 130. <https://doi.org/10.3390/polym15010130>
- Cao, F., Lu, S., Wang, L., Zheng, M. & Quek, S.Y., 2023. Modified porous starch for enhanced properties: Synthesis, characterization and applications. *Food Chemistry*, 415, 135765. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.135765>
- Chacon, L., Lavoine, N. & Venditti, R.A., 2022. Valorization of mixed office waste as macro-, micro-, and nano-sized particles in recycled paper containerboards for enhanced performance and improved environmental perception. *Resources, Conservation and Recycling*, 180, 106125. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.106125>
- Chauhan, V. S. & Bhardwaj, N.K., 2012. Effect of particle size of talc filler on structural and optical properties of paper. *Lignocellulose*, 1(3), 241-259.
- Chen, Y., Wan, J., Ma, Y. & Lv, H., 2010. Modification of properties of old newspaper pulp with biological method. *Bioresource technology*, 101(18), 7041-7045. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.015>
- Cheng, Lan, 2018. "Effect of different additives in diets on secondary structure, thermal and mechanical properties of silkworm silk." *Materials* 12.1 (2018): 14. <https://doi.org/10.3390/ma12010014>
- Cho, B.U. & Garnier, G., 2000. Effect of the paper structure and composition on the surface sizing pickup. *Tappi journal*, 83(12).
- Das, G., Shin, H.S., Campos, E.V.R., Fraceto, L.F., del Pilar Rodriguez-Torres, M., Mariano, K.C. F., & Patra, J.K., 2021. Sericin based nanoformulations: a comprehensive review on molecular mechanisms of interaction with organisms to biological applications. *Journal of Nanobiotechnology*, 19, 1-22. <https://doi.org/10.1186/s12951-021-00774-y>
- Ek, M., Gellerstedt, G. and Henriksson, G., 2014. Pulp and Paper Chemistry and Technology, Volume 4, Paper Products Physics and

- Technology, 251p. <https://doi.org/10.1515/9783110213461>
- Felgueiras, H.P. & Amorim, M.T.P., 2017. Functionalization of electrospun polymeric wound dressings with antimicrobial peptides. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 156, 133-148. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.05.001>
- Filipova, I., Andze, L., Skute, M., Zoldners, J., Irbe, I. & Dabolina, I., 2023. Improving Recycled Paper Materials through the Incorporation of Hemp, Wood Virgin Cellulose Fibers, and Nanofibers. *Fibers*, 11(12), 101. <https://doi.org/10.3390/fib11120101>
- Hamzeh, Y. & Rostam Pourhaftkhani A., 2008. Principles of Papermaking Chemistry, Tehran University Press.
- Hamzeh, Y., Najafi, S.M. H., Hubbe, M.A., Salehi, K. & Firouzabadi, M.R.D., 2012. Recycling potential of unbleached and bleached chemical pulps from juvenile and mature wood of *Populus deltoids*. *Holzforschung*, 66(2), 155-161.
- Hamzeh, Y., Sabbaghi, S., Ashori, A., Abdulkhani, A. & Soltani, F., 2013. Improving wet and dry strength properties of recycled old corrugated carton (OCC) pulp using various polymers. *Carbohydrate polymers*, 94(1), 577-583. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.078>
- Hii, C., Gregersen, Ø.W., Chinga-Carrasco, G. & Eriksen, Ø., 2012. The effect of MFC on the pressability and paper properties of TMP and GCC based sheets. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 27(2), 388-396. <https://doi.org/10.3183/npprj-2012-27-02-p388-396>
- Hubbe, M. A. (2006). Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents—A review. *BioResources*, 1(2), 281-318. <https://doi.org/10.15376/biores.1.2.281-318>
- Kim, T.Y., Jung, Y.J., Jang, Y.J., Yoon, J.H. & Heo, Y.D., 2008. Effects of Base Paper Properties and the Composition of Adhesives on the Physical Properties of Multilayered Paper. *Journal of Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry*, 40(4), 34-42. <https://doi.org/10.7584/ktappi.2014.46.4.001>
- Kermanian, H., Razmpour, Z., Ramezani, O., Mahdavi, S., Rahmaninia, M. & Ashtari, H., 2013. The Influence of Refining History of Waste NSSC Paper on its Recyclability. *BioResources*, 8(4). <https://doi.org/10.15376/biores.8.4.5424-5434>
- Khosravani, A., Latibari, A.J., Mirshokraei, S.A., Rahmaninia, M. & Nazhad, M.M., 2010. Studying the effect of cationic starch-anionic nanosilica system on retention and drainage. *BioResources*, 5(2): 939-950. <https://doi.org/10.15376/biores.5.2.939-950>
- Kunz, R. I., Brancalhão, R.M.C., Ribeiro, L.D.F.C. & Natali, M.R.M., 2016. Silkworm sericin: properties and biomedical applications. *BioMed research international*, 2016(1), 8175701. <https://doi.org/10.1155/2016/8175701>
- Lu, Z., Liu, Y., Lee, Y.E.J., Chan, A., Lee, P.R. & Yang, H., 2023. Effect of starch addition on the physicochemical properties, molecular interactions, structures, and in vitro digestibility of the plant-based egg analogues. *Food Chemistry*, 403, 134390. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134390>
- Marzbani, P., Azadfallah, M., Yousefzadeh, M., Najafi, F., Pourbabaee, A.A., Koivula, H. & Ritala, M., 2021. Effect of polyethylene wax/soy protein-based dispersion barrier coating on the physical, mechanical, and barrier characteristics of paperboards. *Journal of Coatings Technology and Research*, 18, 247-257. <https://doi.org/10.1007/s11998-020-00403-7>
- Miguel, G.A. & Álvarez-López, C., 2020. Extraction and antioxidant activity of sericin, a protein from silk. *Brazilian Journal of Food Technology*, 23, e2019058. <https://doi.org/10.1590/1981-6723.05819>
- Nayak, S., Talukdar, S. & Kundu, S.C., 2012. Potential of 2D crosslinked sericin membranes with improved biostability for skin tissue engineering, Cell, and tissue research 347 (2012) 783-794. <https://doi.org/10.1007/s00441-011-1269-4>
- Noosak, C., Jantorn, P., Meesane, J., Voravuthikunchai, S. & Saeloh, D., 2022. Dual-functional bioactive silk sericin for osteoblast responses and osteomyelitis treatment. *PLoS One*, 17(3), e0264795. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0264795>
- Rahmaninia, M., Hosseinian, K. and Khosravani, A., 2017. The influence of nanochitosan addition on the process and quality properties of printing and writing paper made from recycled fibers. *Journal of Forest and Wood Products (JFWP)*, Iranian Journal of Natural Resources, 69(4): 831-840.
- Rahmaninia, M., Rohi, M., Hubbe, M.A., Zabihzadeh, S.M. & Ramezani, O., 2018. The performance of chitosan with bentonite microparticles as wet-end additive system for paper reinforcement. *Carbohydrate polymers*, 179, 328-332. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.>

09.036

- Rohi, M., Ramezani, O., Rahmaninia, M., Zabihzadeh, S.M. & Hubbe, M.A., 2016. Influence of pulp suspension pH on the performance of chitosan as a strength agent for hardwood CMP paper. *Cellulose Chemistry and Technology*, 50(7-8), 873-878. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.036>
- Saha, J. & Mondal, M.I., 2019. Extraction, structural and functional properties of silk sericin biopolymer from Bombyx mori silk cocoon waste, J. Text. Sci. Eng 9(2) (2019). <https://doi.org/10.4172/2165-8064.1000390>
- Sericin cocoon bio-compatibilizer for reactive blending of thermoplastic cassava starch ScientificReports volume 11,Article number: 199 45 (2021) Cite this article 5908 Accesses. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-701614/v1>
- Shen, J., Zhou, X., Wu, W. & Ma, Y., 2012. improving paper strength by gelation of native starch and borax in the presence of FIBERS. *BioResources*, 7(4). <https://doi.org/10.15376/biores.7.4.5542-5551>
- Silva, A. S., Costa, E. C., Reis, S., Spencer, C., Calhelha, R. C., Miguel, S. P., ... & Coutinho, P. (2022). Silk sericin: A promising sustainable biomaterial for biomedical and pharmaceutical applications. *Polymers*, 14(22), 4931. <https://doi.org/10.3390/polym14224931>
- Syverud, K. & Stenius, P., 2009. Strength and barrier properties of MFC films. *Cellulose*, 16, 75-85. <https://doi.org/10.1007/s10570-008-9244-2>
- Taipale, T., Österberg, M., Nykänen, A., Ruokolainen, J. & Laine, J., 2010. Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose*, 17, 1005-1020. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9431-9>
- Wang, L. & Wu, Y., 2015. Thermal-sensitive Starch-g-PNIPAM prepared by Cu (0) catalyzed SET-LRP at the molecular level, RSC advances 5(87) (2015) 70758-70765. <https://doi.org/10.1039/c5ra14765d>
- Wang, J., Liu, H., Shi, X., Qin, S., Liu, J., Lv, Q., ... & Wang, L., 2024. Development and Application of an Advanced Biomedical Material-Silk Sericin. *Advanced Materials*, 2311593. <https://doi.org/10.1002/adma.202470178>
- Warren, F.J., Gidley, M.J. & Flanagan, B.M., 2016. Infrared spectroscopy as a tool to characterize starch ordered structure—a joint FTIR–ATR, NMR, XRD and DSC study, Carbohydrate polymers 139 (2016) 35-42. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.066>
- Zhang, X., Cai, B., Luo, Q., Dang, J., Liu, X. & Ma, X., 2024. Two-step modification strategy enhances carbon fiber/old corrugated container fiber flexible conductive film. *Diamond and Related Materials*, 146, 111209. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.111209>