



Comparison of urea and thiourea performance in alkaline dissolution of recycled fibers and investigation of dissolved cellulose properties

Shakiba Bagheri¹ | Mehdi Rahmaninia^{2*} | Rabi Behrooz³

1. Wood and Paper Science and Technology Department, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor, Iran. Email: sh.bagheri20@ut.ac.ir
2. Corresponding Author, Wood and Paper Science and Technology Department, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor, Iran. Email: rahmaninia@modares.ac.ir
3. Wood and Paper Science and Technology Department, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor, Iran. Email: rabi.behrooz@modares.ac.ir

ARTICLE INFO

Article type:

Research Article

Article History:

Received: 04 August 2026

Revised: 02 August 2026

Accepted: 08 August 2026

Published online: 14 September 2026

Keywords:

Recycled fibers,
Cellulose dissolution,
Urea,
Thiourea,
Sodium hydroxide.

ABSTRACT

Introduction: With the increasing attention to sustainable development and renewable resources, cellulose, as the most abundant natural polymer, is considered an ideal option for the production of biocompatible products. However, its dissolution in common solvents is challenging due to the extensive network of hydrogen bonds, and conventional methods are not sufficiently efficient due to high costs or toxicity. In this regard, the aqueous alkaline solution of sodium hydroxide is known as an inexpensive and biocompatible solvent, and previous studies have shown that the addition of urea improves the performance of this alkaline system. It also appears that thiourea may be effective in combination with alkali in the dissolution of cellulosic carbohydrates. On the other hand, recycled fibers have attracted special attention as a valuable source of cellulose. Accordingly, the aim of the present study was to optimize the alkaline dissolution of recycled printing and writing paper fibers in aqueous urea/sodium hydroxide and thiourea/sodium hydroxide systems, and to investigate the effects of process variables on dissolution efficiency, degree of polymerization, functional groups, crystalline structure, and cellulose film morphology.

Method: Unprinted, edge-trimmed printing and writing papers were converted into pulp with 1.5% consistency using a Valley Beater refiner. The fibers were first dissolved in a water/urea/sodium hydroxide solvent with weight ratios of 91:2:7 and 89:4:7, at process temperatures of -10, 0, and +10 °C. In the second phase, the fibers were dissolved in an aqueous thiourea/sodium hydroxide system with the aforementioned weight ratios at the temperature selected from the previous stage (-10 °C). Additionally, the water/urea/thiourea/sodium hydroxide mixture with a weight ratio of 89:2:2:7 was investigated at -10 °C. In all treatments, the solvent-to-fiber ratio was 100:1. After centrifugation, the dissolution yield was determined gravimetrically. The degree of polymerization was measured by viscometry, functional groups by FTIR, crystalline structure by XRD, and surface morphology by FESEM. Cellulose films were prepared from a 1 wt% solution by neutralization with 5% H₂SO₄, washing with water and acetone, and drying at 70 °C.

Results: Increasing urea concentration from 2% to 4% increased the dissolution yield from 27.37% to 37.22%, and -10 °C was identified as the optimal temperature. The 4% thiourea system exhibited the highest dissolution (55.05%) and the highest degree of polymerization (624.3), while the combined urea/thiourea system achieved 49.45% dissolution with DP ≈ 556 and the lowest crystallinity (8.65%). The urea and thiourea systems showed crystallinity values of 47.95% and 15.32%, respectively. Increasing the temperature to +10 °C in the urea-containing system reduced the dissolution to 10.2%, while DP decreased from 490 to 376. FTIR spectra confirmed the preservation of the chemical structure of cellulose and physical dissolution (no new bond formation), and FESEM images confirmed the formation of a uniform and defect-free film surface.

Conclusion: The 4% thiourea system showed the best performance with the highest dissolution (55.05%) and DP (624.3), but urea remains the preferred option due to its environmental compatibility and higher crystallinity retention (47.95%). The combined urea/thiourea system, with 49.45% dissolution and DP ≈ 556, exhibited the lowest crystallinity (8.65%), making it suitable for applications requiring an amorphous structure. FTIR confirmed physical dissolution. All three systems are competitive with the Lyocell method and hold great potential for producing biodegradable films, textile fibers, hydrogels, water treatment membranes, and nanocellulose.

Cite this article: Bagheri, S., Rahmaninia, M., Behrooz, R. (2026). Comparison of urea and thiourea performance in alkaline dissolution of recycled fibers and investigation of dissolved cellulose properties. *Journal of Forest and Wood Products*, 79 (2), 219-236. DOI: <http://doi.org/10.22059/jfwf.2026.420120.1409>





دانشگاه تهران

مقایسه عملکرد اوره و تیواوره در انحلال قلیایی الیاف بازیافتی و

بررسی ویژگی‌های سلولز انحلال یافته

شکیبا باقری^۱ | مهدی رحمانی‌نیا^{۲*} | ربیع بهروز^۳

۱. گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران، رایانامه: sh.bagheri20@ut.ac.ir
 ۲. نویسنده مسئول، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران، رایانامه: rahmaninia@modares.ac.ir
 ۳. گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران، رایانامه: rabi.behrooz@modares.ac.ir

اطلاعات مقاله

چکیده

نوع مقاله:

پژوهشی

تاریخ‌های مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۵/۰۵/۱۳

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۵/۰۶/۰۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۶/۱۴

تاریخ انتشار: ۱۴۰۵/۰۶/۲۳

کلیدواژه:

الیاف بازیافتی،
انحلال سلولز،
اوره،
تیواوره،
هیدروکسید سدیم.

مقدمه: با افزایش توجه به توسعه پایدار و منابع تجدیدپذیر، سلولز به‌عنوان فراوان‌ترین پلیمر طبیعی، گزینه‌ای ایده‌آل برای تولید محصولات زیست‌سازگار محسوب می‌شود. با این حال، انحلال آن در حلال‌های رایج به‌دلیل شبکه گسترده پیوندهای هیدروژنی با دشواری همراه است و روش‌های متداول به‌دلیل هزینه زیاد یا سمیت، کارایی مطلوبی ندارند. در این میان، محلول قلیایی هیدروکسید سدیم به‌عنوان حلالی ارزان‌قیمت و زیست‌سازگار شناخته می‌شود و مطالعات پیشین نشان داده‌اند که افزودن اوره، عملکرد این سیستم قلیایی را بهبود می‌بخشد. همچنین به‌نظر می‌رسد تیواوره نیز بتواند در همراهی با قلیا در انحلال سلولز مؤثر باشد. از سوی دیگر، الیاف بازیافتی به‌عنوان منبعی ارزشمند از سلولز، توجه ویژه‌ای را به‌خود جلب کرده‌اند. بر این اساس، هدف پژوهش حاضر، بهینه‌سازی انحلال قلیایی الیاف بازیافتی کاغذ چاپ و تحریر در سیستم‌های آبی اوره/هیدروکسید سدیم و تیواوره/هیدروکسید سدیم و بررسی اثر متغیرهای فرآیند بر کارایی انحلال، درجه پلیمریزاسیون، گروه‌های عاملی، ساختار بلورین و ریخت‌شناسی فیلم سلولزی می‌باشد.

روش پژوهش: کناره‌بری کاغذهای چاپ و تحریر چاپ‌نشده با استفاده از دستگاه پالایشگر ولی‌بتر به خمیر کاغذ با درصد خشکی ۱/۵ درصد تبدیل شدند. الیاف در حالت اول در حلال آب/اوره/هیدروکسید سدیم با نسبت وزنی ۹۱:۲:۷ درصد و همچنین ۸۹:۴:۷ درصد و دمای فرآیند (در سه سطح ۱۰-، ۰ و ۱۰+ درجه سانتی‌گراد) حل شدند و در حالت دوم این الیاف در سیستم آبی تیواوره/هیدروکسید سدیم با نسبت‌های وزنی فوق و دمای فرآیند منتخب از مرحله قبل (۱۰- درجه سانتی‌گراد) حل شدند. همچنین ترکیب آب/اوره/تیواوره/هیدروکسید سدیم با نسبت وزنی ۸۹:۲:۲:۷ در دمای ۱۰- درجه سانتی‌گراد نیز بررسی شد. در تمامی تیمارها، نسبت حلال به الیاف بازیافتی ۱:۱۰۰ بود. پس از سانتریفیوژ، درصد انحلال به روش وزنی محاسبه شد. درجه پلیمریزاسیون با ویسکومتری، گروه‌های عاملی با FTIR، ساختار بلورین با XRD و ریخت‌شناسی سطح با FESEM ارزیابی شد. فیلم سلولزی از محلول ۱ درصد وزنی با خنثی‌سازی با اسید سولفوریک ۵ درصد، شستشو با آب و استن و خشک کردن در ۷۰ درجه سانتی‌گراد تهیه شد.

یافته‌ها: افزایش غلظت اوره از ۲ به ۴ درصد، انحلال را از ۲۷/۲۲ به ۳۷/۲۲ درصد افزایش داد و دمای ۱۰- درجه سانتی‌گراد به‌عنوان دمای بهینه تعیین شد. سیستم تیواوره ۴ درصد بالاترین انحلال (۵۵/۰۵ درصد) و بالاترین درجه پلیمریزاسیون (۶۲۴/۳) را نشان داد، در حالی که سیستم ترکیبی اوره/تیواوره با انحلال ۴۹/۴۵ درصد و DP حدود ۵۵۶، کم‌ترین درصد بلورینگی (۸/۶۵ درصد) را دارا بود. سیستم‌های اوره و تیواوره به‌ترتیب دارای بلورینگی ۴۷/۹۵ درصد و ۱۵/۳۲ درصد بودند. افزایش دما به ۱۰+ درجه سانتی‌گراد در سیستم حاوی اوره، انحلال را به ۱۰/۲ درصد کاهش داد و DP از ۴۹۰ به ۳۷۶ کاهش یافت. طیف‌های FTIR نشان‌دهنده حفظ ساختار شیمیایی سلولز و خلالت فیزیکی (عدم تشکیل پیوندهای جدید) بود و تصاویر FESEM تشکیل فیلمی یکنواخت و بدون عیب سطحی را تأیید کردند.

نتیجه‌گیری: سیستم تیواوره ۴ درصد با بیشترین انحلال (۵۵/۰۵ درصد) و $DP=624$ بهترین عملکرد را داشت، اما اوره به‌دلیل سازگاری محیط‌زیستی و حفظ بلورینگی (۴۷/۹۵ درصد) گزینه ارجح است. سیستم سه‌تایی با انحلال ۴۹/۴۵ درصد و $DP=556$ ، کم‌ترین بلورینگی (۸/۶۵ درصد) را نشان داد که برای کاربردهای آمورف مناسب است. FTIR خلالت فیزیکی را تأیید کرد. هر سه سیستم قابلیت رقابت با لیوسل را داشته و پتانسیل بالایی برای تولید فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر، الیاف نساجی، هیدروژل‌ها، غشاهای تصفیه آب و نانوسلولز دارند.

استناد: باقری، شکیبا، رحمانی‌نیا، مهدی، بهروز، ربیع (۱۴۰۵). مقایسه عملکرد اوره و تیواوره در انحلال قلیایی الیاف بازیافتی و بررسی ویژگی‌های سلولز انحلال یافته. نشریه جنگل و فرآورده‌های

چوب، ۲۹ (۳)، ۲۳۶-۲۱۹. DOI: <https://10.22059/jfwf.2026.420120.1409>

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

© نویسندگان.

<https://doi.org/10.22059/jfwf.2026.420120.1409>



۱. مقدمه

در مواجهه با بحران‌های ناشی از مصرف منابع تجدیدنپذیر نظیر نفت و زغال سنگ، علم و فناوری به سوی توسعه پایدار و حفاظت از محیط‌زیست حرکت کرده و استفاده از منابع فراوان، تجدیدپذیر و زیست‌سازگار را در اولویت قرار داده است [۱]. سلولز به عنوان فراوان‌ترین پلیمر طبیعی، منبعی پایدار برای تولید طیف گسترده‌ای از محصولات دوستدار محیط‌زیست محسوب می‌شود. این پلیمر متشکل از واحدهای D-گلوکوپیرانوز با اتصالات (۴ → β۱) و دارای سه گروه هیدروکسیل (OH) است که قادر به تشکیل شبکه گسترده‌ای از پیوندهای هیدروژنی درون و بین مولکولی می‌باشد [۲]. اگرچه این ساختار منجر به تشکیل ریزبورهای منحصربه‌فرد در سلولز می‌شود، اما همان ویژگی، انحلال آن را در اغلب حلال‌های رایج با دشواری مواجه ساخته است [۳].

با توجه به اینکه انحلال سلولز جنبه کلیدی بسیاری از فرآیندهای تبدیل این ماده خام به محصولات با ارزش است، تلاش‌های گسترده‌ای برای شناسایی حلال‌های کارآمد صورت گرفته است [۴]. در حال حاضر، فناوری ویسکوز همچنان روش غالب در تولید الیاف و فیلم‌های سلولزی بازساخته محسوب می‌شود. با این حال، استفاده از دی‌سولفید کربن (CS_2) و تولید گاز سولفید هیدروژن (H_2S) در این فرآیند، آلودگی‌های شدید محیط‌زیستی را به همراه دارد [۵]. از سوی دیگر، سیستم‌هایی نظیر N-متیل مورفولین-N-اکسید (NMMO) که در تولید الیاف لیوسل کاربرد دارد، علاوه بر تولید محصولات جانبی مضر، نیازمند بازیابی پرهزینه حلال بوده و جایگزینی کامل برای فرآیند ویسکوز محسوب نمی‌شود. بنابراین، توسعه روش‌هایی جدید، ساده و ارزان قیمت برای تولید سلولز بازساخته شده که آلودگی محیط‌زیستی کمتری داشته باشند، ضروری به نظر می‌رسد [۶]. امروزه حلال‌های متعددی برای سلولز معرفی شده‌اند که هر یک با محدودیت‌هایی نظیر هزینه زیاد، فرار بودن یا سمیت مواجه هستند. در این میان، محلول آبی اوره/هیدروکسید سدیم به عنوان یک حلال سلولزی ارزان، غیرفرار، غیرسمی و دوستدار محیط‌زیست با قدرت حل‌کنندگی سریع شناخته می‌شود. این حلال به عنوان نقطه عطفی در تاریخ فناوری فرآوری سلولز تلقی می‌گردد. در تحقیقات اخیر، انحلال نرمه‌های الیاف بازیافتی کاغذ چاپ و تحریر در این سیستم با موفقیت گزارش شده است [۷، ۸]. الیاف سلولزی بازسازی شده حاصل از این روش، پتانسیل بالایی برای کاربرد در زمینه‌های جذاب و ارزش‌آفرین دارند. از جمله این کاربردها می‌توان به تولید فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر جهت بسته‌بندی مواد غذایی و دارویی، تهیه هیدروژل‌های سلولزی برای کاربرد در کشاورزی (نظیر حفظ رطوبت خاک) و مهندسی بافت، تولید الیاف نساجی دوستدار محیط‌زیست به عنوان جایگزین سبز برای فرآیند ویسکوز، ساخت غشاهای تصفیه آب با استفاده از سلولز بازسازی شده، و تهیه نانوسلولز از محلول‌های سلولزی جهت استفاده در کامپوزیت‌های پیشرفته اشاره نمود [۹، ۱۰].

سیستم اوره/هیدروکسید سدیم به دلیل ارزانی، غیرسمی بودن و زیست‌سازگاری، یک حلال ایده‌آل محسوب می‌شود. با این حال، عملکرد بهینه این سیستم عمدتاً در دماهای زیر صفر (معمولاً ۱۰- درجه سانتی‌گراد) حاصل می‌شود که از نظر مصرف انرژی، یکی از چالش‌های کاربردی آن به شمار می‌رود [۱۱]. در این راستا، مطالعات پیشین نشان داده‌اند که سیستم تیواوره/هیدروکسید سدیم پتانسیل انحلال سلولز در دماهای بالاتری نسبت به اوره/هیدروکسید سدیم را داراست، هرچند تیواوره به دلیل اندکی سازگاری کمتر با محیط‌زیست، گزینه‌ای کمتر سبز محسوب می‌شود [۱۲]. در پژوهش حاضر، عملکرد سه سیستم حلال قلیایی شامل اوره/هیدروکسید سدیم، تیواوره/هیدروکسید سدیم و ترکیب اوره/تیواوره/هیدروکسید سدیم با تأکید بر متغیرهای دما و غلظت حلال، بررسی و مقایسه شده است. هدف اصلی، توسعه روش‌های ارزان و زیست‌سازگار برای انحلال الیاف بازیافتی و ارائه جایگزینی برای روش‌های متداول است. با توجه به اهمیت بازیافت الیاف در کاهش ضایعات و حفظ منابع طبیعی، نتایج این مطالعه می‌تواند به بهبود فرآیندهای صنعتی و تولید محصولات با ارزش افزوده کمک نماید.

۲. روش‌شناسی پژوهش

۲-۱. مواد

اوره، تیواوره، هیدروکسید سدیم و استن همگی ساخت شرکت Merck آلمان در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت. همچنین کاغذهای چاپ و تحریر چاپ نشده کناره‌بری، طبق استاندارد TAPPI T200 sp-01 با استفاده از دستگاه پالایش‌گر

ولی بیتر^۱ به خمیر کاغذ بازیافتی با درصد خشکی ۱/۵ درصد تبدیل و به عنوان ماده اولیه در فرآیند انحلال استفاده شدند. ترکیب شیمیایی الیاف اولیه شامل ۹۸/۰۷ درصد هولو سلولز، ۱/۸۹ درصد خاکستر و ۰/۰۴ درصد مواد استخراجی بود [۸]. تمام مواد شیمیایی استفاده شده، دارای درجه خلوص بالا و مناسب برای استفاده در فرآیندهای آزمایشگاهی بودند.

۲-۲. روش‌ها

۲-۲-۱. آماده‌سازی حلال و فرآیند انحلال

۲-۲-۱-۱. انحلال اوره/هیدروکسید سدیم

برای انحلال الیاف کاغذ بازیافتی چاپ و تحریر در سیستم‌های آبی قلیایی، در قدم اول از محلول حاوی آب، اوره و هیدروکسید سدیم استفاده شد. این روش به طور کلی شامل مراحل پیش سرد کردن حلال، اضافه کردن الیاف سلولزی بازیافتی به حلال، هم‌زدن مخلوط و سانتریفیوژ محلول به منظور جداسازی بخش‌های مختلف محلول می‌باشد. علاوه بر بهینه‌سازی هم‌زمان متغیرهای مؤثر بر انحلال، در این پژوهش مکانیسم اثر متغیرها نیز بررسی شد. متغیرهای اصلی این مطالعه شامل میزان مصرف اوره در دو سطح ۲ و ۴ درصد وزنی، با ثابت ماندن مقدار سدیم هیدروکسید برابر ۷ درصد بر پایه درصد وزنی نسبت به کل سیستم حلال، دمای فرآیند در سه سطح ۱۰-، ۰ و ۱۰+ درجه سانتی‌گراد و افزودن تیواوره به میزان ۲ درصد وزنی به سیستم حلال آبی اوره/سدیم هیدروکسید بود. با توجه به نتایج تحقیق قبلی [۸]، نسبت نسبت وزنی حلال به وزن خشک ماده لیگنوسلولزی ۱:۱۰۰ به صورت ثابت در نظر گرفته شد. پس از تیمار، محلول حاصل به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد [۱۳]. در اثر سانتریفیوژ، مخلوط به دو یا سه بخش مجزا یعنی بخش حل شده (فوقانی)، در صورت وجود ژل (بخش میانی) و بخش نامحلول (ته‌نشین) تفکیک شد. ژل تشکیل شده نشان‌دهنده سلولز نیمه حل شده یا هیدراته شده است که هنوز به حالت محلول کامل در نیامده و کاملاً هم نامحلول نیست.

۲-۲-۱-۲. انحلال تیواوره/هیدروکسید سدیم

به منظور مقایسه عملکرد مستقل تیواوره با اوره، سیستم حلال دوتایی آب/تیواوره/هیدروکسید سدیم با دو نسبت وزنی ۸۹:۴:۷ (۴ درصد تیواوره) و ۸۹:۲:۷ (۲ درصد تیواوره) تهیه شد. فرآیند انحلال در دمای ۱۰- درجه سانتی‌گراد و سایر شرایط مشابه بخش انحلال با اوره انجام شد.

۲-۲-۱-۳. انحلال تیواوره/وره/هیدروکسید سدیم

برای بررسی ترکیبی تیواوره و اوره، سیستم حلال آب/وره/تیواوره/سدیم هیدروکسید با نسبت وزنی ۸۹:۲:۲:۷ تهیه شد. فرآیند انحلال در دمای ۱۰- درجه سانتی‌گراد و سایر شرایط مشابه بخش‌های قبلی انجام شد.

۲-۲-۲. بررسی درصد انحلال سلولز

انحلال‌پذیری سلولز (S_a) در آزمایش‌های انجام شده براساس روش Zhang و همکاران (۲۰۰۲) طبق معادله ۱ اندازه‌گیری شد [۱۴]:

$$S_a = [W_1 / (W_1 + W_2)] \times 100 \quad (1)$$

که در آن:

- S_a = درصد انحلال
- W_1 = وزن سلولز حل شده در بخش فوقانی (پس از تبخیر حلال و خشک کردن)
- W_2 = مجموع وزن ژل (بخش میانی) و بخش نامحلول (ته‌نشین)

نتایج حاصل از این ویژگی به منظور تحلیل تأثیر اوره بر فرآیند انحلال الیاف سلولزی و بررسی تأثیر غلظت اوره و دمای پیش سرد کردن و در نتیجه بهینه‌سازی این فرآیند بررسی شدند.

¹Valley Beater

۲-۲-۳. تهیه فیلم سلولزی

به منظور اثبات قابلیت فیلم سازی از الیاف بازیافتی حل شده، فیلم سلولزی از محلول های سلولزی حاصل از انحلال الیاف در سیستم های ذکر شده تهیه شد. بدین منظور، ابتدا، بخش حل شده پس از سانتریفیوژ با استفاده از اسید سولفوریک ۵ درصد خنثی شد. سپس محلول حاوی ۱ درصد وزنی الیاف بر روی کاغذ صافی واتمن (اندازه منافذ ۱۱ میکرومتر) ریخته شده و عملیات شستشو با آب مقطر انجام گرفت تا باقیمانده حلال و مواد قلیایی حذف گردد. در مرحله بعد، به منظور حذف آب و نیز حذف هرگونه آلودگی های آلی احتمالی، نمونه با استن شستشو داده شد. سپس با استفاده از مکش پمپ خلأ، استن از محلول خارج شد تا یک لایه نازک فیلم سلولزی بر روی کاغذ صافی پدیدار شود. فیلم حاصل در نهایت در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت یک شب خشک شد [۱۵].

۲-۲-۴. روش های آنالیز و شناسایی

۲-۲-۴-۱. اندازه گیری درجه پلیمریزاسیون

درجه پلیمریزاسیون (DP) سلولز براساس تعیین گرانروی و طبق استاندارد TAPPI T230 om-08 در یک حمام ویسکوزیته با دمای ۲۵ درجه سانتی گراد اندازه گیری شد. بدین منظور، گرانروی محلول سلولز ۰/۵ درصد با استفاده از کوپر اتیلن دی آمین (CED) ۰/۵ مولار به عنوان حلال در لوله موئین ویسکومتر تعیین شد. سپس درجه بسپارش از استاندارد SCAN-CM 15:88 و معادله ۲ محاسبه شد [۱۶]:

$$[\eta] = Q \cdot DP^{\alpha} \quad (2)$$

که در آن

η = گرانروی (دسی لیتر بر گرم)

$Q = 2/28$ (ثابت)

DP = درجه پلیمریزاسیون (بسپارش)

$\alpha = 0.76$ (ثابت)

۲-۲-۴-۲. طیف سنجی پرتو ایکس

به منظور بررسی ساختار کریستالی و درصد بلورینگی نمونه ها، از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. الگوهای پراش با پراش سنج پرتو ایکس Philips (ساخت هلند) در محدوده زاویه ۲θ از ۵ تا ۴۰ درجه ثبت گردید [۱۵]. درصد بلورینگی براساس روش تجربی Segal و همکاران (۱۹۵۹) طبق معادله ۳ محاسبه شد [۱۷]:

$$CrI = \frac{1002 - I_{am}}{I_{002}} \quad (3)$$

که در آن I_{002} بیشترین شدت پراش مربوط به شبکه (۲۰۰) در حدود ۲۲-۲۳=۲θ درجه و I_{am} شدت پراش در ناحیه آمورف در حدود ۱۸=۲θ درجه می باشد.

۲-۲-۴-۳. آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

به منظور بررسی ریخت شناسی سطح فیلم های سلولزی، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) ۴ (ساخت شرکت TE-SCAN، جمهوری چک) استفاده شد. نمونه ها ابتدا با لایه نازکی از طلا (۱۰ نانومتر) پوشانده شده و توسط چسب نقره بر روی صفحات خاصی تثبیت و سپس تحت ولتاژ شتاب مناسب در بزرگنمایی های مختلف بررسی شدند [۱۸].

۲-۲-۴-۴. طیف سنجی تبدیل فوریه زیرقرمز

برای شناسایی گروه های عاملی و بررسی تغییرات پیوندهای شیمیایی الیاف بازیافتی قبل و بعد از فرآیند انحلال، از طیف سنجی

²Degree of Polymerization

³X-Ray Diffraction

⁴Field Emission Scanning Electron Microscopy

تبدیل فوریه زیرقرمز (FTIR)^۵ استفاده شد. طیف‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌سنج FTIR مدل Bruker (ساخت آلمان) در محدوده ۴۰۰-۴۰۰۰ سانتی‌متر^{-۱} و با قدرت تفکیک ۴ سانتی‌متر^{-۱} ثبت شدند. آماده‌سازی نمونه‌ها به روش KBr (پتاسیم برمید) انجام گرفت. بدین‌منظور، مقدار ۱-۲ میلی‌گرم از نمونه خشک شده با حدود ۱۰۰-۲۰۰ میلی‌گرم پودر KBr (درجه خلوص طیف‌سنجی) به‌طور کامل مخلوط و آسیاب شده و سپس تحت فشار هیدرولیک به‌صورت قرص‌های شفاف و یکنواخت درآمد. طیف‌های FTIR حاصل، اطلاعات مربوط به پیوندهای هیدروژنی، گروه‌های هیدروکسیل و تغییرات ساختاری سلولز را در اثر فرآیند انحلال و بازسازی ارائه می‌دهند [۱۹].

۳. یافته‌های پژوهش و بحث

۳-۱. بهینه‌سازی غلظت اوره در انحلال الیاف بازیافتی کاغذ چاپ و تحریر با سیستم آبی اوره/سدیم هیدروکسید:

رویکردی به مکانیسم

به‌منظور بررسی تأثیر غلظت اوره بر کارایی انحلال الیاف بازیافتی، آزمایش‌ها در دو سطح ۲ و ۴ درصد وزنی اوره (با ثابت ماندن غلظت هیدروکسید سدیم برابر ۷ درصد) و در دمای ۱۰- درجه سانتی‌گراد انجام شد. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت اوره از ۲ درصد به ۴ درصد، انحلال الیاف بازیافتی از ۲۷/۳۷ درصد به ۳۷/۲۲ درصد افزایش یافت. این افزایش ۱۰ درصدی نشان‌دهنده نقش مثبت و قابل توجه اوره در فرآیند انحلال کربوهیدرات‌ها می‌باشد. مطالعات اولیه با استفاده از آنالیز گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)^۶ نشان دادند که اوره مستقیماً با سلولز برهمکنش ندارد و نقش اصلی آن جذب مولکول‌های آب و در نتیجه تثبیت کمپلکس‌های سلولز-سدیم هیدروکسید است. براساس این دیدگاه، اوره با تشکیل یک کمپلکس یون‌تکتیک با آب (نسبت یک مول اوره به هشت مول آب)، از یخ‌زدگی سیستم در دماهای پایین جلوگیری کرده و امکان دسترسی یون‌های OH⁻ به زنجیرهای سلولز را فراهم می‌آورد [۲۰]. با این حال، تحقیقات جدیدتر با استفاده از طیف‌سنجی رامان، طیف‌سنجی فوتوالکترن پرتو ایکس (XPS)^۷ و محاسبات نظریه تابعی چگالی (DFT)^۸ تصویر دقیق‌تری از مکانیسم ارائه داده‌اند. یافته‌های این مطالعات نشان می‌دهد که یون‌های OH⁻ حاصل از هیدروکسید سدیم عمدتاً مسئول شکستن پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی سلولز هستند، در حالی که اوره نقش کلیدی در شکستن پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی ایفا می‌کند. به‌عبارت دیگر، این دو جزء به‌صورت مکمل عمل کرده و هر یک به اهداف متفاوتی در ساختار سلولز حمله می‌کنند. همچنین محاسبات DFT وجود یک حالت اتصال دوگانه-هیدروژنی بین اوره و سلولز را تأیید کرده است [۲۱].

افزایش غلظت اوره از ۲ درصد به ۴ درصد، تعداد مولکول‌های اوره در دسترس برای برهمکنش با زنجیرهای سلولزی را افزایش می‌دهد. این امر موجب می‌شود که پوسته هیدراته اطراف زنجیرهای سلولز حل شده پایدارتر شده و از تجمع مجدد آنها (ژل شدن) جلوگیری شود [۲۲]. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که غلظت ۴ درصد اوره در مقایسه با ۲ درصد، کارایی انحلال را به‌طور قابل توجهی بهبود می‌بخشد. بنابراین، غلظت ۴ درصد اوره به عنوان غلظت بهینه انتخاب شده و در ادامه آزمایش‌ها (بررسی اثر دما، افزودن تیواوره و تهیه فیلم) از این ترکیب استفاده شده است.

۳-۲. تأثیر دمای فرآیند بر کارایی انحلال الیاف بازیافتی در سیستم اوره/هیدروکسید سدیم

به‌منظور بررسی تأثیر دما بر کارایی انحلال، آزمایش‌ها در سه سطح دمایی ۱۰-، ۰ و ۱۰+ درجه سانتی‌گراد و با استفاده از ترکیب حلال بهینه (۴ درصد اوره، ۷ درصد سدیم هیدروکسید) انجام شد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، با افزایش دما از ۱۰- به ۱۰+ درجه سانتی‌گراد، درصد انحلال الیاف بازیافتی به‌طور چشمگیری کاهش یافت. بیشترین میزان انحلال در دمای ۱۰- درجه سانتی‌گراد (۳۷/۲۲ درصد) حاصل شد، در حالی که با افزایش دما به ۰ درجه سانتی‌گراد، درصد انحلال به حدود ۱۵ درصد کاهش

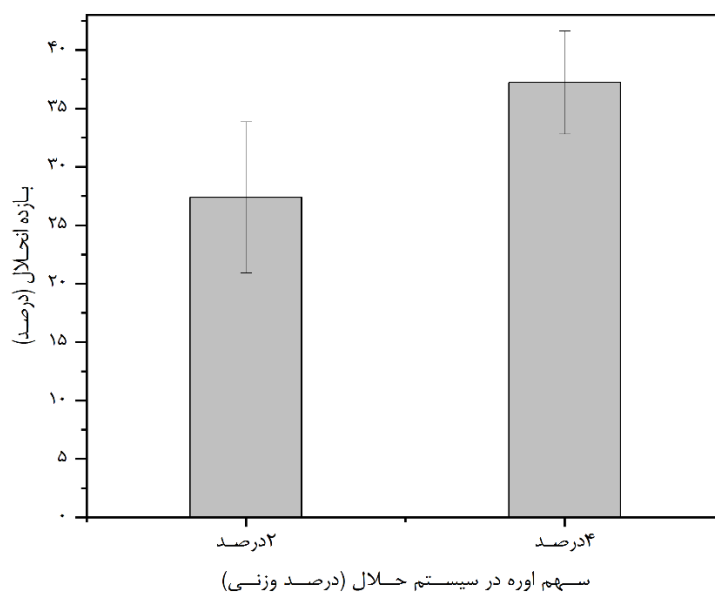
^۵Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

^۶Differential Scanning Calorimetry

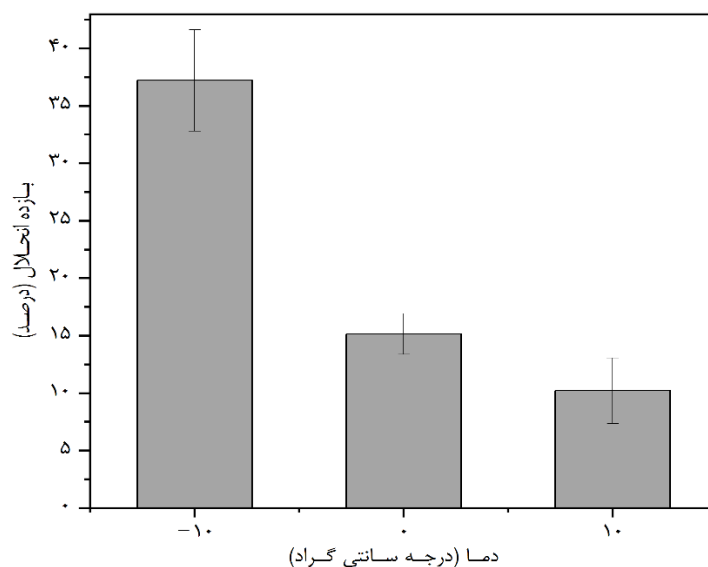
^۷X-ray Photoelectron Spectroscopy

^۸Density Functional Theory

یافت و در دمای $+10$ درجه سانتی گراد عملاً انحلال قابل توجهی مشاهده نشد.



شکل ۱. تأثیر غلظت اوره بر درصد انحلال الیاف بازیافتی (دمای -10 درجه سانتی گراد، نسبت حلال به الیاف ۱:۱۰۰). داده‌ها براساس میانگین سه تکرار ($n=3$) گزارش شده‌اند و میله‌های خطا نشان‌دهنده انحراف معیار می‌باشند.



شکل ۲. تأثیر دما بر درصد انحلال الیاف بازیافتی کاغذ چاپ و تحریر در سیستم آبی اوره/هیدروکسید سدیم (غلظت اوره ۴ درصد وزنی، نسبت حلال به الیاف ۱:۱۰۰). داده‌ها براساس میانگین سه تکرار ($n=3$) گزارش شده‌اند و میله‌های خطا نشان‌دهنده انحراف معیار می‌باشند.

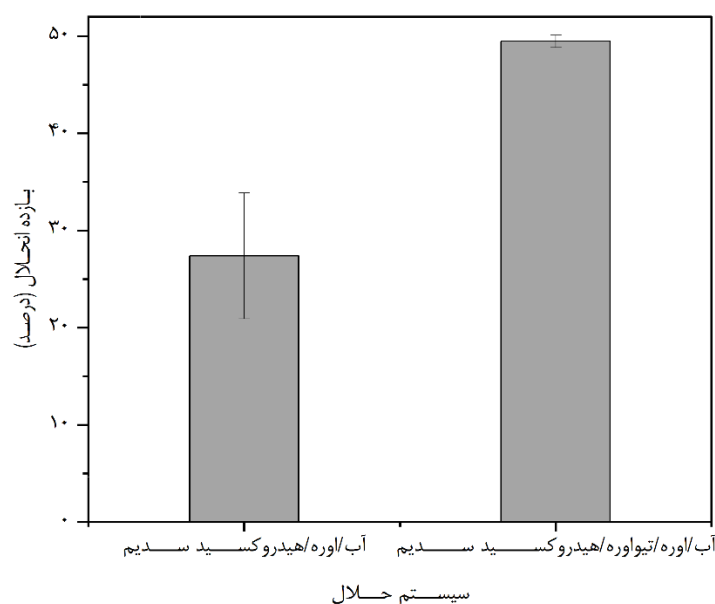
این رفتار برخلاف بسیاری از فرآیندهای معمول انحلال است که در آنها افزایش دما معمولاً حلالیت را افزایش می‌دهد [۲۳]. در این راستا به نظر می‌رسد توجه به مکانیسم حلالیت در سیستم اوره/هیدروکسید سدیم ضروری است. به نظر می‌رسد در سیستم حلال اوره/هیدروکسید سدیم، دماهای پایین نقش کلیدی در پایداری محلول سلولزی ایفا می‌کنند. در واقع، در دمای -10 درجه سانتی گراد، مولکول‌های حلال تحرک کمتری داشته و تمایل به تشکیل تجمعی از مولکول‌های هیدراته پایدار با ساختار منظم دارند. این مولکول‌های هیدراته می‌توانند در اطراف زنجیرهای سلولز قرار گرفته و از تجمع مجدد آنها جلوگیری کنند [۲۴].

مقابل، افزایش دما منجر به تضعیف استحکام پیوندهای هیدروژنی بین سلولز و مولکول‌های حلال می‌گردد. در واقع، در دمای بالا مولکول‌های کوچک حلال به سرعت حرکت کرده و به سرعت ماکرومولکول‌های سلولزی را ترک می‌کنند. بنابراین ماکرومولکول‌ها شانس بیشتری برای برقراری ارتباط مجدد با یکدیگر داشته که این موضوع به نفع پایداری محلول نیست [۳، ۸، ۱۹، ۲۵].

نتایج این بخش به وضوح نشان می‌دهد که دمای ۱۰- درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای بهینه برای انحلال الیاف بازیافتی در سیستم اوره/سدیم هیدروکسید می‌باشد. بنابراین، همه آزمایش‌های بعدی (از جمله بررسی اثر افزودن تیواوره و تهیه فیلم سلولزی) در این دما انجام شده است.

۳-۳. ارزیابی عملکرد سیستم حلال ترکیبی حاوی اوره و تیواوره

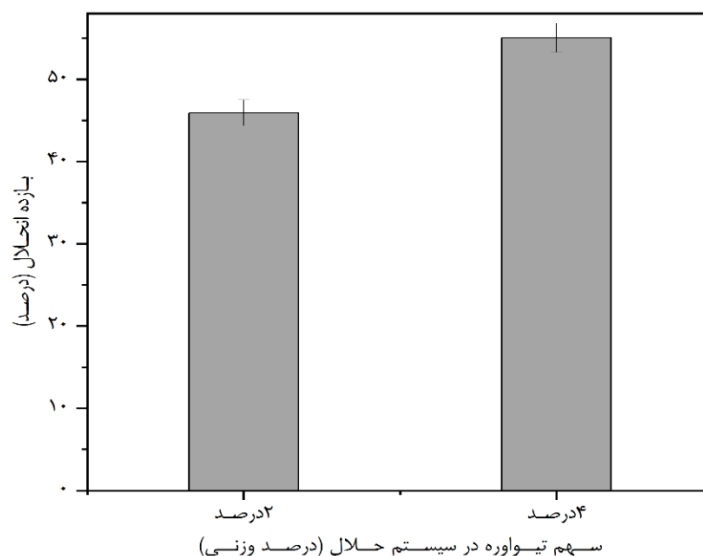
به منظور ارزیابی اثر افزودن تیواوره بر کارایی انحلال، سیستم حلال سه‌تایی آب/وره/تیواوره/سدیم هیدروکسید با نسبت وزنی ۸۹:۲:۲:۷ در دمای ۱۰- درجه سانتی‌گراد مورد آزمایش قرار گرفت و نتایج با سیستم دوتایی اوره/سدیم هیدروکسید (با ۲ درصد اوره) مقایسه شد. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، افزودن ۲ درصد تیواوره به سیستم حاوی ۲ درصد اوره، درصد انحلال الیاف بازیافتی را از ۲۷/۳۷ درصد به ۴۹/۴۵ درصد افزایش داد. این افزایش ۲۲ درصدی نشان‌دهنده نقش مثبت و قابل توجه تیواوره در بهبود فرآیند انحلال می‌باشد. مطالعات نشان داده‌اند که اجزای منفرد این سیستم حلال (وره یا تیواوره به تنهایی) قادر به انحلال کربوهیدرات‌های سلولزی نیستند، بلکه برهمکنش‌های بین هیدروکسید سدیم و اوره و همچنین بین هیدروکسید سدیم و تیواوره نقش مهمی در بهبود انحلال کربوهیدرات‌های سلولزی ایفا می‌کنند. به عبارت دیگر، پس از ایجاد واکنشیدگی و نفوذ هرچه بیشتر بین زنجیره‌های سلولزی توسط هیدروکسید سدیم، تیواوره و اوره به مولکول‌های سلولز متصل شده و مانع تجمع مجدد ماکرومولکول‌های سلولز می‌شود [۲۶]. البته در این میان در تیواوره وجود اتم گوگرد باعث ایجاد برهمکنش‌های هم افزا همانند پیوندهای هیدروکسید با زنجیره‌های سلولزی می‌شود که منجر به تشکیل کمپلکس پایدارتر سلولز-حلال و در نتیجه افزایش درصد انحلال می‌گردد [۲۷]. البته باید توجه داشت که اوره نسبت به تیواوره اندکی سازگاری محیط‌زیستی بیشتری دارد؛ اما هردوی این مواد نسبت به سایر حلال‌های متداول سلولز بسیار دوست‌دار محیط‌زیست بوده و با توجه به کارایی ترکیبی آنها در انحلال کربوهیدرات‌های سلولزی، می‌توان به عنوان ترکیبات مناسب کمک‌کننده به حلال قلیایی مدنظر قرار داد [۲۸]. بنابراین در کاربردهایی که به درصد انحلال بالاتر نیاز است، استفاده از سیستم سه‌تایی اوره/تیواوره/سدیم هیدروکسید می‌تواند به عنوان یک گزینه مؤثر مطرح گردد.



شکل ۳. مقایسه درصد انحلال الیاف بازیافتی در سیستم دوتایی اوره/سدیم هیدروکسید (۲ درصد اوره) و سیستم سه‌تایی اوره/تیواوره/سدیم هیدروکسید (۲ درصد اوره + ۲ درصد تیواوره) در دمای ۱۰- درجه سانتی‌گراد. داده‌ها براساس میانگین سه تکرار (n=۳) گزارش شده‌اند و میله‌های خطا نشان‌دهنده انحراف معیار می‌باشند.

۳-۴. بررسی عملکرد سیستم تیواوره / هیدروکسید سدیم

به منظور مقایسه عملکرد مستقل تیواوره و ارزیابی تأثیر غلظت آن بر کارایی انحلال، سیستم حلال دوتایی تیواوره/هیدروکسید سدیم در دو غلظت ۲ و ۴ درصد وزنی (با ثابت ماندن مقدار هیدروکسید سدیم برابر ۷ درصد) و در دمای ۱۰- درجه سانتی گراد مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج با سیستم بهینه اوره/سدیم هیدروکسید (۴ درصد اوره، انحلال ۳۷/۲۲ درصد) و سیستم سه تایی (۲ درصد اوره + ۲ درصد تیواوره، انحلال ۴۹/۴۵ درصد) مقایسه شد. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود، با افزایش غلظت تیواوره از ۲ درصد به ۴ درصد، درصد انحلال الیاف بازیافتی از ۴۵/۹۱ درصد به ۵۵/۰۵ درصد افزایش یافت. این افزایش ۱۰ درصدی نشان دهنده نقش مثبت غلظت تیواوره در بهبود فرآیند انحلال می باشد.



شکل ۴. تأثیر غلظت تیواوره بر درصد انحلال الیاف بازیافتی در سیستم دوتایی تیواوره/سدیم هیدروکسید (دمای ۱۰- درجه سانتی گراد، نسبت حلال به الیاف ۱:۱۰۰). داده ها براساس میانگین سه تکرار (n=۳) گزارش شده اند و میله های خطا نشان دهنده انحراف معیار می باشند.

در مقایسه با سیستم اوره/هیدروکسید سدیم، سیستم تیواوره/هیدروکسید سدیم با غلظت ۴ درصد، انحلال ۵۵/۰۵ درصد را نشان داد که به طور قابل توجهی بیشتر از سیستم اوره/هیدروکسید سدیم با غلظت مشابه (۴ درصد اوره، انحلال ۳۷/۲۲ درصد) می باشد. این موضوع حاکی از قدرت حلالیت بالاتر تیواوره نسبت به اوره در شرایط دمایی یکسان (۱۰- درجه سانتی گراد) است که احتمالاً به علت اثر هم افزای وجود گوگرد در ساختار تیواوره باشد [۲۹]. همچنین سیستم سه تایی (۲ درصد اوره + ۲ درصد تیواوره) با انحلال ۴۹/۴۵ درصد، عملکردی بین دو سیستم دوتایی اوره و تیواوره نشان داد. سیستم تیواوره ۴ درصد به دلیل تشکیل کمپلکس های قوی تر و پایدارتر $\cdots\text{OH}^-$ تیواوره در مقایسه با کمپلکس های $\cdots\text{OH}^-$ اوره که منجر به شکست مؤثرتر پیوندهای هیدروژنی سلولز و جلوگیری از اتصال مجدد زنجیرها می شود، عملکرد بهتری نسبت به سیستم اوره ۴ درصد و سیستم سه تایی دارد. برتری تیواوره نسبت به اوره در انحلال کربوهیدرات های سلولزی احتمالاً به دلایلی مانند اسیدیته بالاتر تیواوره و وجود اتم گوگرد با الکترون گاتیوی کمتر نسبت به اکسیژن می باشد. این شرایط امکان برهم کنش های هیدروژنی قوی تری با یون های هیدروکسید و تشکیل کمپلکس پایدارتر حلال-سلولز را امکان پذیر می نماید [۲۶]. همچنین به نظر می رسد؛ سیستم تیواوره/هیدروکسید سدیم توانایی انحلال کربوهیدرات های سلولزی در دماهای بالاتری (نسبت به اوره/هیدروکسید سدیم) را دارد و کمپلکس های تشکیل شده با تیواوره از پایداری بیشتری برخوردارند [۳۰].

۳-۵. بررسی درجه پلیمریزاسیون سلولز انحلال یافته در شرایط مختلف

درجه پلیمریزاسیون (DP) که نشان دهنده تعداد واحدهای گلوکز در یک زنجیر سلولزی است، یکی از ویژگی های ساختاری مؤثر

بر قابلیت انحلال کربوهیدرات‌ها می‌باشد. به‌طور کلی، سلولزهای با DP بالاتر به‌دلیل افزایش نسبت پیوندهای کووالانسی در مقایسه با پیوندهای هیدروژنی، مقاومت بیشتری در برابر حلال‌های سلولزی دارند و انحلال‌پذیری آنها با افزایش DP کاهش می‌یابد [۱۴، ۳۱]. محلول آبی هیدروکسید سدیم به‌تنهایی فقط قادر به حل سلولزهایی با DP کمتر از ۲۰۰ می‌باشد. بنابراین، این حلال برای انحلال الیاف بازیافتی کاغذ چاپ و تحریر مناسب نیست و تنها محلولی ناپایدار ایجاد می‌کند که به‌سرعت تبدیل به ژل می‌شود [۳۲]. در مقابل، افزودن اوره به سیستم قلیایی، کیفیت حلال را بهبود بخشیده و امکان انحلال کامل سلولز را فراهم می‌آورد. طبق گزارش Cai و همکاران (۲۰۰۷)، با افزودن اوره به محلول آبی هیدروکسید سدیم، سلولز باکتریایی با DP برابر ۶۸۰ با موفقیت حل شد [۲۰]. در پژوهش حاضر نیز سیستم‌های آبی بررسی شده برای انحلال الیاف بازیافتی موفق عمل کردند که در نتایج آن در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱. درصد انحلال و درجه پلیمریزاسیون سلولز بازسازی شده در ترکیبات حلال و دماهای مختلف

درجه پلیمریزاسیون	بازده انحلال (درصد)	دما (درجه سانتی‌گراد)	ترکیب حلال
$490 \pm 5/3$	$37/22 \pm 4/42$	-۱۰	۴ درصد اوره / ۷ درصد هیدروکسید سدیم / ۸۹ درصد آب
$551 \pm 4/2$	$27/37 \pm 6/47$	-۱۰	۲ درصد اوره / ۷ درصد هیدروکسید سدیم / ۸۹ درصد آب
$556 \pm 6/1$	$49/45 \pm 0/64$	-۱۰	۲ درصد اوره / ۲ درصد تیواوره / ۷ درصد هیدروکسید سدیم / ۸۹ درصد آب
$624 \pm 8/2$	$55/05 \pm 1/77$	-۱۰	۴ درصد تیواوره / ۷ درصد هیدروکسید سدیم / ۸۹ درصد آب
$421 \pm 4/3$	$15/14 \pm 1/78$	۰	۴ درصد اوره / ۷ درصد هیدروکسید سدیم / ۸۹ درصد آب
$376 \pm 2/5$	$10/02 \pm 2/86$	+۱۰	۴ درصد اوره / ۷ درصد هیدروکسید سدیم / ۸۹ درصد آب

همه مقادیر براساس میانگین سه تکرار ($n=3$) $\pm$ انحراف معیار گزارش شده‌اند.

همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت اوره از ۲ درصد به ۴ درصد، درصد انحلال از ۲۷/۳۷ درصد به ۳۷/۲۲ درصد افزایش یافت و درجه پلیمریزاسیون از ۵۵۱ به ۴۹۰ کاهش یافت. تأثیر افزودنی‌های مختلف بر DP سلولز انحلال یافته متفاوت است. نکته قابل توجه، عملکرد برجسته سیستم تیواوره ۴ درصد با DP برابر ۶۲۴ می‌باشد که بالاترین مقدار را در میان تمام تیمارها نشان می‌دهد. این موضوع حاکی از آن است که تیواوره در غلظت ۴ درصد، بهترین عملکرد را در حفظ طول زنجیر سلولزی داشته است.

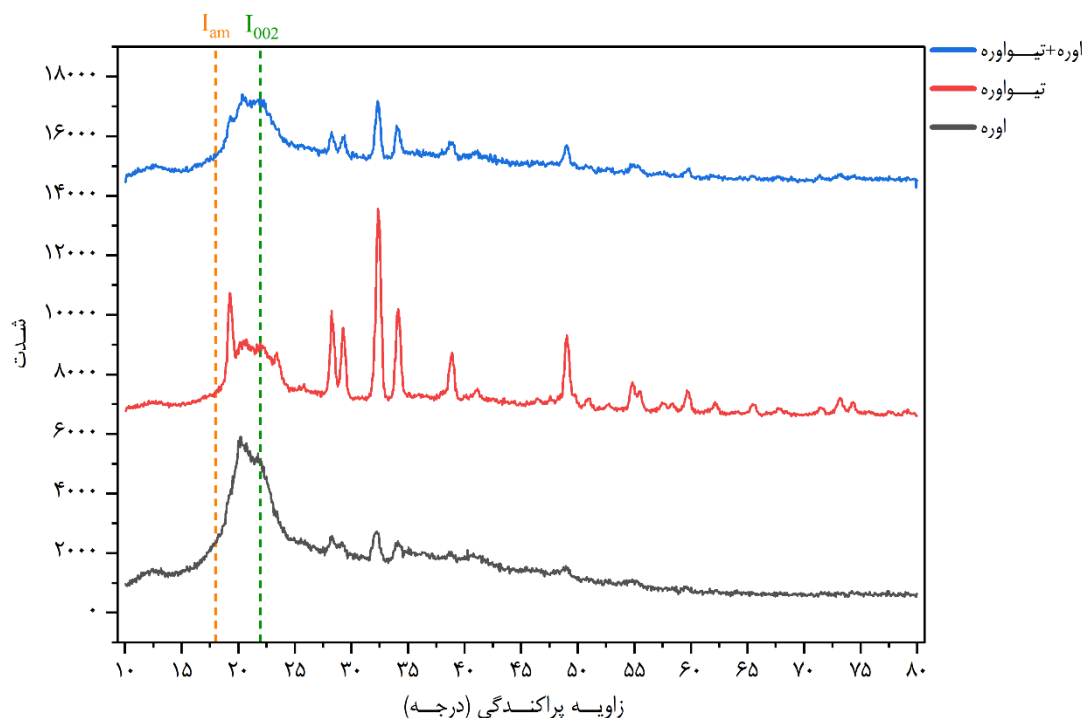
در مقایسه با سیستم اوره با غلظت مشابه (۴ درصد اوره، $DP=490$)، سیستم تیواوره (۴ درصد تیواوره، $DP=624$) به‌طور قابل توجهی برتری دارد. این تفاوت را می‌توان به اسیدیت بالاتر تیواوره و تشکیل کمپلکس‌های پایدارتر بین تیواوره و هیدروکسید سدیم (OH^- تیواوره) نسبت داد که منجر به شکست مؤثرتر پیوندهای هیدروژنی با تخریب کمتر زنجیرهای اصلی سلولز می‌گردد. در میان سیستم‌های حاوی اوره، کاهش غلظت اوره از ۴ درصد به ۲ درصد منجر به افزایش DP از ۴۹۰/۵ به ۵۵۱ شده است. این موضوع نشان می‌دهد که در غلظت بالاتر اوره در کمپلکس اوره-هیدروکسید سدیم با توجه به ایجاد شرایط پایدار در نفوذ هیدروکسید سدیم داخل زنجیرهای سلولزی، تخریب زنجیرهای سلولزی افزایش می‌یابد. سیستم سه‌تایی (۲ درصد اوره + ۲ درصد تیواوره) با $DP=556$ ، بالاترین مقدار را در میان سیستم‌های حاوی اوره نشان داده و عملکردی نزدیک به سیستم تیواوره ۴ درصد دارد.

براساس گزارش‌های موجود، DP الیاف بازیافتی کاغذ چاپ و تحریر معمولاً در محدوده ۷۰۰-۱۱۰۰ قرار دارد [۳۳]. در این پژوهش، بالاترین DP به‌دست آمده (۶۲۴) مربوط به سیستم تیواوره ۴ درصد در محدوده پایین‌تر این طیف قرار گرفته که نشان‌دهنده تخریب ساختاری نسبتاً محدود در طی فرآیند انحلال می‌باشد. این میزان تخریب در مقایسه با فرآیندهای شیمیایی مرسوم (که کاهش DP تا ۵۰-۶۰ درصد را به‌دنبال دارند) قابل‌قبول ارزیابی می‌شود. در مقایسه تأثیر دما بر DP سلولز انحلال یافته (در سیستم ۴ درصد اوره)، مشاهده می‌شود که با کاهش دما، میزان کاهش DP نیز کمتر می‌شود. در دمای -۱۰ درجه سانتی‌گراد DP برابر ۴۹۰، در دمای ۰ درجه سانتی‌گراد DP به ۴۲۱ کاهش یافته و در دمای +۱۰ درجه سانتی‌گراد به ۳۷۶ رسیده

است. این روند نشان می‌دهد که دمای پایین علاوه بر افزایش درصد انحلال، به حفظ طول زنجیر سلولز نیز کمک می‌کند. به نظر می‌رسد دماهای پایین‌تر سبب می‌شود تا اوره (و احتمالاً تیواوره) در کمپلکس تشکیل شده با هیدروکسید سدیم یک سپر حفاظتی در اطراف زنجیرهای سلولز ایجاد کند. این سپر هم مانع از تجمع مجدد زنجیرها (افزایش انحلال) می‌شود و هم آنها را از شکست محافظت کرده و طول زنجیر (DP) را حفظ می‌کند. نتایج حاصل از اندازه‌گیری درجه پلیمریزاسیون به‌وضوح نشان می‌دهد که سیستم‌های حلال مورد بررسی، ضمن ایجاد انحلال مؤثر الیاف بازیافتی، تخریب قابل توجهی در زنجیرهای سلولزی ایجاد نمی‌کنند. محدوده درجه پلیمریزاسیون به‌دست‌آمده (۳۷۶ تا ۶۲۴) برای طیف گسترده‌ای از کاربردهای صنعتی مناسب است. براساس مطالعات پیشین، سلولز با DP حدود ۵۰۰-۶۰۰ برای تولید فیلم‌های کامپوزیتی در بسته‌بندی مواد غذایی و الکترونیک چاپی کاربرد دارد [۳۴]. همچنین، سلولز بازسازی شده با DP در محدوده ۴۰۰-۶۰۰ برای تولید جداکننده‌های باتری‌های لیتیوم-یون با عملکرد بالا مناسب است؛ به‌گونه‌ای که با افزایش مناسب DP، استحکام مکانیکی، تخلخل و هدایت یونی جداکننده بهبود می‌یابد [۳۵]. در زمینه داروسازی، سلولز با DP پایین‌تر (حدود ۳۸۰) برای تولید ماتریس‌های دارورسانی و قرص‌های با رهایش کنترل‌شده استفاده می‌شود [۳۶]. همچنین، سلولز با DP در محدوده ۳۰۰ تا ۵۰۰ به‌عنوان افزودنی در صنایع رنگ و پوشش برای کنترل ویژگی‌های رئولوژیکی کاربرد دارد [۳۷]. به‌طور کلی، محدوده DP به‌دست‌آمده در این پژوهش، پتانسیل بالایی برای کاربرد در تولید فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر، الیاف نساجی، هیدروژل‌های سلولزی و غشاهای تصفیه آب را نشان می‌دهد [۳۸].

۳-۶. تغییرات ساختار بلورین سلولز با پراش پرتو ایکس

به‌منظور بررسی تأثیر فرآیند انحلال بر ساختار بلورین سلولز، الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) از سه نمونه فیلم سلولزی حاصل از سلولز انحلال‌یافته در سیستم‌های حلال آبی اوره/NaOH، تیواوره/NaOH و سیستم سه‌تایی اوره/تیواوره/NaOH ثبت شد. شکل ۵ الگوهای پراش این نمونه‌ها را در محدوده زاویه پراش ۱۰ تا ۴۰ درجه نشان می‌دهد. همچنین درصد بلورینگی (CrI) براساس روش تجربی Segal (۱۹۵۹) محاسبه و نتایج در جدول ۲ ارائه شده است [۱۷].



شکل ۵. الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) سلولز انحلال‌یافته

در سیستم‌های حلال آبی اوره/NaOH، تیواوره/NaOH و اوره/تیواوره/NaOH در محدوده زاویه پراش ۱۰-۴۰ درجه

جدول ۲. درصد بلورینگی سلولز انحلال‌یافته در سیستم‌های حلال مختلف

سیستم حلال آبی	درصد بلورینگی
۴ درصد اوره/ ۷ درصد NaOH	۴۷/۹۵
۴ درصد تیواوره/ ۷ درصد NaOH	۱۵/۳۲
۲ درصد اوره + ۲ درصد تیواوره/ ۷ درصد NaOH	۸/۶۵

الگوهای پراش هر سه نمونه، پیک‌های مشخصه سلولز نوع I را در زوایای 2θ حدود 16.5° ، 22.5° و 15° نشان می‌دهند که به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (۲۰۰)، (۱۱۰) و (۱۱۰) می‌باشند [۳۹]. حضور این پیک‌ها در هر سه نمونه، حاکی از حفظ ساختار سلولز نوع I پس از فرآیند انحلال است. با این حال، شدت پیک اصلی (۲۰۰) در نمونه‌های مختلف تفاوت قابل توجهی دارد که نشان‌دهنده تأثیر نوع سیستم حلال بر میزان نظم و بلورینگی سلولز انحلال‌یافته می‌باشد. اگرچه الگوی پراش الیاف اولیه (شاهد) در این پژوهش ثبت نشد، اما براساس گزارش‌های موجود، الیاف بازیافتی کاغذ چاپ و تحریر دارای ساختار سلولز نوع I با درصد بلورینگی بالای ۷۰ درصد هستند [۴۰]. بنابراین، کاهش درصد بلورینگی مشاهده‌شده در نمونه‌های تیمار شده (۸/۶۵ تا ۴۷/۹۵ درصد) نسبت به الیاف اولیه، ناشی از شکسته شدن پیوندهای هیدروژنی در مناطق بلوری طی فرآیند انحلال می‌باشد.

نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد که سیستم اوره/NaOH با درصد بلورینگی ۴۷/۹۵، بالاترین بلورینگی را در میان نمونه‌ها دارد. در مقابل، سیستم تیواوره/NaOH با درصد بلورینگی ۱۵/۳۲ و سیستم اوره/تیواوره/NaOH با ۸/۶۵ درصد به ترتیب کاهش قابل توجهی در بلورینگی نشان می‌دهند. این کاهش شدید به‌ویژه در سیستم سه‌تایی، حاکی از اثر هم‌افزایی اوره و تیواوره در تخریب ساختار بلوری سلولز است.

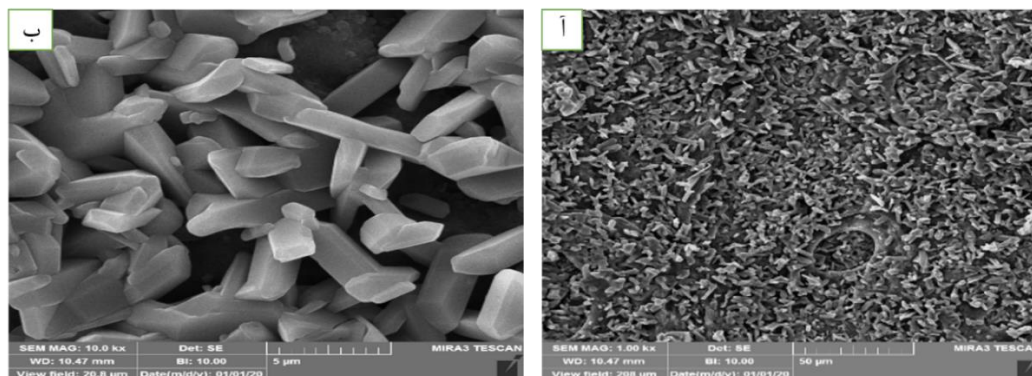
سیستم تیواوره/NaOH با درصد بلورینگی ۱۵/۳۲، بلورینگی کمتری نسبت به سیستم اوره نشان می‌دهد. این کاهش را می‌توان به برهمکنش قوی‌تر تیواوره با یون‌های هیدروکسید نسبت داد که منجر به تخریب بیشتر مناطق بلوری می‌شود. سیستم اوره/تیواوره/NaOH با درصد بلورینگی ۸/۶۵ درصد، کمترین بلورینگی را در میان تیمارها نشان می‌دهد. این کاهش شدید نشان‌دهنده اثر هم‌افزایی اوره و تیواوره در تخریب ساختار بلوری سلولز است و حاکی از آن است که حضور همزمان این دو ماده، اختلال بیشتری در نظم بلوری ایجاد می‌کند. نتایج بلورینگی همخوانی مناسبی با نتایج درجه پلیمریزاسیون دارد. این موضوع نشان می‌دهد که اگرچه سیستم اوره/تیواوره/NaOH بالاترین بازده انحلال (۴۹/۴۵ درصد) را در میان سیستم‌های حاوی اوره نشان می‌دهد، اما پایین‌ترین درصد بلورینگی (۸/۶۵ درصد) را داراست. این مسئله نشان می‌دهد که افزایش انحلال در این سیستم با کاهش شدید نظم بلوری همراه بوده است. این یافته‌ها با نتایج FTIR که در بخش ۳-۸ ارائه شده است و نشان‌دهنده حفظ ساختار شیمیایی سلولز می‌باشد؛ همخوانی داشته و مکمل اطلاعات مربوط به درجه پلیمریزاسیون می‌باشد.

۳-۷. مطالعه ریخت‌شناسی سطح فیلم سلولزی با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

به منظور بررسی ویژگی‌های مورفولوژیکی سطح، تصاویر FESEM از فیلم سلولزی تهیه شده از محلول حاصل از انحلال ۱ درصد وزنی الیاف کاغذ بازیافتی چاپ و تحریر در سیستم حلال پایه (آب: اوره: هیدروکسید سدیم با نسبت وزنی ۸۹ : ۴ : ۷) ثبت شد. شکل ۶ تصاویر FESEM را در بزرگنمایی‌های مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، سطح فیلم سلولزی انحلال‌یافته از ساختاری نسبتاً یکنواخت و بدون هرگونه عیب و ترک قابل توجه برخوردار است. این موضوع حاکی از تشکیل فیلمی پیوسته و همگن در طی فرآیند انحلال سلولز می‌باشد.

در طی فرآیند انحلال کربوهیدرات‌های سلولزی، سیستم‌های قلیایی حاوی اوره (و حتی تیواوره) با ایجاد پوشش محافظتی بر روی سطح زنجیرهای سلولز و اکسیده شده توسط قلیا، از بازتشکیل پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی در سلولز جلوگیری می‌کنند. این پوشش باعث می‌شود که زنجیرهای سلولز در محلول به حالت جدا از هم باقی بمانند. هنگامی که محلول سلولز در حضور عامل انعقاد (مانند اسید سولفوریک) خنثی می‌شود، این پوشش محافظتی از بین رفته و زنجیرهای سلولز به تدریج در کنار یکدیگر قرار گرفته و یک شبکه سه‌بعدی پیوسته را تشکیل می‌دهند که در نهایت به صورت یک فیلم سلولزی یکنواخت ظاهر می‌شود.

[۴۱]. نبود ترک‌های سطحی در تصاویر FESEM نشان‌دهنده کنترل مناسب فرآیند بازسازی و پایداری ساختاری فیلم تهیه شده می‌باشد. این ویژگی از نظر کاربردهایی نظیر بسته‌بندی، غشاهای تصفیه آب و مهندسی بافت حائز اهمیت است، زیرا وجود عیوب به‌ویژه ترک‌ها می‌تواند منجر به کاهش استحکام مکانیکی و نفوذپذیری غیریکنواخت شود [۴۲].

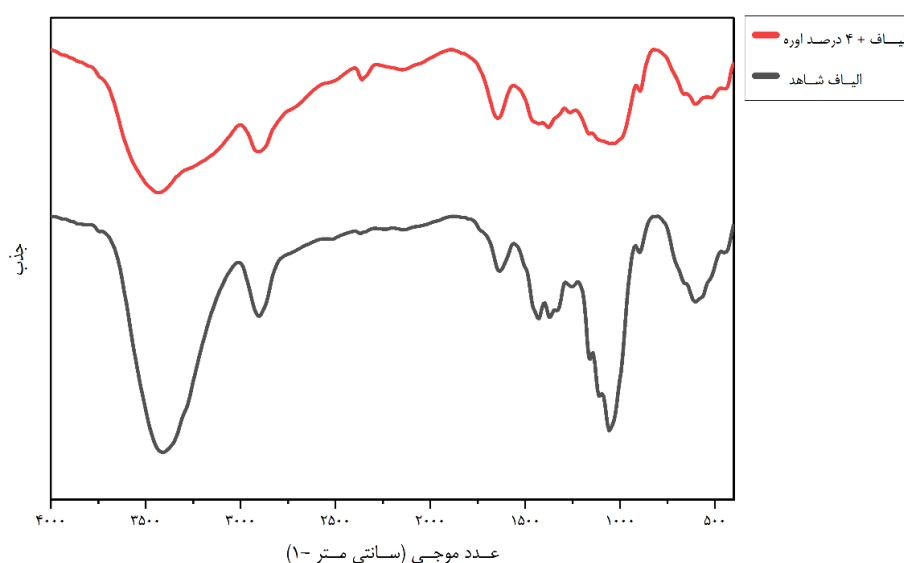


شکل ۶. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) از سطح فیلم سلولزی تهیه شده از محلول حاصل از انحلال ۱ درصد وزنی الیاف کاغذ بازیافتی چاپ و تحریر در سیستم حلال حاوی آب: اوره: هیدروکسید سدیم با نسبت وزنی ۸۹: ۴: ۷ در بزرگنمایی‌های مختلف

در مقایسه با مطالعات پیشین [۸، ۱۴]، فیلم سلولزی تهیه شده در پژوهش حاضر از کیفیت سطحی قابل‌قبولی برخوردار است. اگرچه ممکن است ناهمگنی‌های جزئی در سطح مشاهده شود، اما به‌طور کلی می‌توان گفت سیستم حلال اوره/سدیم هیدروکسید قادر به تولید فیلم‌های سلولزی با ریخت‌شناسی مطلوب از الیاف بازیافتی می‌باشد.

۳-۸. تحلیل طیف‌های FTIR و تغییرات پیوندهای شیمیایی

به‌منظور شناسایی گروه‌های عاملی و بررسی تغییرات پیوندهای شیمیایی الیاف بازیافتی در اثر فرآیند انحلال، طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) از دو نمونه الیاف شاهد (فاقد هرگونه فرآوری) و الیاف تیمار شده با سیستم حلال بهینه (۴ درصد اوره / ۷ درصد NaOH) در محدوده عدد موجی ۴۰۰۰-۴۰۰ سانتی‌متر^{-۱} ثبت شد (شکل ۷). هر دو طیف، الگوی مشخصه سلولز را نشان دادند که حاکی از حفظ اسکلت اصلی سلولز پس از فرآیند انحلال می‌باشد.



شکل ۷. طیف‌های FTIR الیاف شاهد و الیاف تیمار شده با سیستم حلال اوره / NaOH (۴ درصد اوره) در محدوده عدد موجی ۴۰۰۰-۴۰۰ سانتی‌متر^{-۱}

در این رابطه، نوار مشخص و پهن در محدوده ۳۵۰۰-۳۰۰۰ سانتی‌متر^{-۱} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل (O-H) ناشی از پیوندهای هیدروژنی درون و بین مولکولی سلولز است [۴۳]. در نمونه تیمارشده با اوره، کاهش جزئی در شدت این نوار نسبت به نمونه شاهد مشاهده شد که بیانگر گسست نسبی شبکه پیوندهای هیدروژنی طی فرآیند انحلال و بازسازی می‌باشد. این کاهش شدت، مؤید نقش اوره در تضعیف ساختار هیدروژنی سلولز است. همچنین در محدوده ۲۹۰۰ سانتی‌متر^{-۱} نوار مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های متیلن (C-H) در حلقه‌های پیرانوزی سلولز مشاهده می‌شود [۴۴]. یکنواختی شدت و موقعیت این نوار در هر دو نمونه، نشان‌دهنده حفظ اسکلت کربنی زنجیر سلولز و عدم تخریب ساختاری در این بخش طی فرآیند است. به علاوه، نوار در محدوده ۱۶۴۰~ سانتی‌متر^{-۱} به ارتعاش خمشی آب جذب‌شده (δ O-H) نسبت داده می‌شود [۴۵]. مشاهده نوار در محدوده ۱۳۶۰-۱۴۳۰ سانتی‌متر^{-۱} به ارتعاش خمشی CH₂ و ارتعاش کششی C-O در حلقه‌های پیرانوزی اختصاص دارد [۴۶]. یکنواختی شدت این نوار در هر دو نمونه، مؤید حفظ یکپارچگی حلقه‌های پیرانوزی سلولز طی فرآیند انحلال و بازسازی است. ضمناً نوار در محدوده ۱۱۰۰-۱۰۰۰ سانتی‌متر^{-۱} که به‌عنوان ناحیه انگشت‌نگاری سلولز شناخته می‌شود، شامل نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی C-O-C در پیوندهای گلیکوزیدی و ارتعاشات کششی C-O در گروه‌های هیدروکسیل است [۴۷]. حضور سه نوار متمایز در حدود ۱۰۰۰، ۱۰۳۰ و ۱۰۶۰ سانتی‌متر^{-۱} در هر دو طیف، نشان‌دهنده حفظ ساختار-β گلوکوزیدی سلولز است. عدم تغییر محسوس در این نوارها مؤید آن است که فرآیند انحلال با سیستم اوره/NaOH تخریب شیمیایی قابل توجهی در زنجیرهای اصلی سلولز ایجاد نکرده است. مشاهده نوار در محدوده ۸۹۵ سانتی‌متر^{-۱} نیز مربوط به ارتعاش خارج از صفحه گروه‌های C-H در پیوندهای-β گلیکوزیدی است که به‌عنوان نشانه‌ای برای ساختار سلولز نوع I شناخته می‌شود [۴۸]. حضور این نوار در هر دو نمونه، به‌ویژه در نمونه تیمارشده، حاکی از حفظ ساختار بلوری سلولز نوع I پس از فرآیند انحلال است.

جمع‌بندی نتایج حاصل از مقایسه طیف‌های IR نمونه شاهد و تیمارشده نشان می‌دهد که فرآیند انحلال در سیستم اوره/NaOH تغییرات شیمیایی اساسی در ساختار سلولز ایجاد نکرده است. کاهش نسبی شدت نوار مربوط به گروه‌های هیدروکسیل، ناشی از گسست فیزیکی پیوندهای هیدروژنی به‌عنوان پیش‌نیاز انحلال است، در حالی که حفظ تمامی نوارهای مشخصه سلولز و عدم ظهور نوارهای جدید، حلالیت فیزیکی (نه شیمیایی) سلولز در این سیستم حلال را تأیید می‌کند. این یافته‌ها با نتایج حاصل از درصد انحلال و درجه پلیمریزاسیون همخوانی کامل داشته و نشان می‌دهد که سیستم حلال اوره/NaOH قادر است سلولز را با حداقل تخریب شیمیایی حل نماید.

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش، انحلال الیاف بازیافتی کاغذ چاپ و تحریر در سیستم‌های آبی اوره/هیدروکسید سدیم و تیواوره/هیدروکسید سدیم با موفقیت انجام شد و اثر متغیرهای فرآیند شامل غلظت افزودنی، دما و ترکیب سیستم‌های حلال بر کارایی انحلال، درجه پلیمریزاسیون، گروه‌های عاملی، ساختار بلورین و ریخت‌شناسی فیلم سلولزی بررسی شد. نتایج نشان داد که سیستم تیواوره ۴ درصد با بالاترین درصد انحلال (۵۵/۰۵ درصد) و بالاترین درجه پلیمریزاسیون (۶۲۴/۳) از نظر کارایی انحلال و حفظ طول زنجیر سلولزی برتری دارد، اما اوره به‌دلیل سازگاری بیشتر با محیط‌زیست و حفظ ساختار بلوری (با بلورینگی ۴۷/۹۵ درصد) گزینه ارجح برای کاربردهایی است که حفظ نظم ساختاری اهمیت دارد. سیستم ترکیبی اوره/تیواوره اگرچه با انحلال ۴۹/۴۵ درصد و ۵۵۶ DP= عملکرد مطلوبی داشت، اما با بلورینگی ۸/۶۵ درصد، کمترین نظم بلوری را نشان داد که می‌تواند برای کاربردهایی که نیاز به ساختار آمورف دارند (مانند جاذب‌ها یا هیدروژل‌ها) مناسب باشد. نتایج FTIR تأیید کرد که انحلال صرفاً فیزیکی بوده و واکنش شیمیایی جدیدی رخ نداده است. به‌طور کلی، هر سه سیستم قابلیت رقابت با روش لیوسل را داشته و بسته به نیاز کاربرد (حفظ بلورینگی یا افزایش انحلال)، پتانسیل بالایی برای تولید فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر، الیاف نساجی، هیدروژل‌های سلولزی، غشاهای تصفیه آب و نانوسلولز دارند.

ملاحظات اخلاقی

پیروی از اصول اخلاق پژوهش: نویسندگان اصول اخلاقی را در انجام و انتشار این پژوهش علمی رعایت نموده‌اند و این موضوع مورد تأیید آنهاست.

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان این مقاله تعارض منافع ندارد.

حامی مالی

حمایت مالی از این پژوهش از طرف دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تربیت مدرس در قالب پژوهانه پایان‌نامه دانشجویی نویسنده اول و همچنین پژوهانه برای سایر نویسندگان انجام شده است.

مشارکت نویسندگان

نویسنده اول: دانشجو: تهیه و آماده‌سازی نمونه‌ها، انجام آزمایش و گردآوری داده‌ها، انجام محاسبات، تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها، تحلیل و تفسیر اطلاعات و نتایج، تهیه پیش‌نویس مقاله
نویسنده دوم: استاد راهنمای پایان‌نامه، طراحی پژوهش، نظارت بر مراحل انجام پژوهش، بررسی و کنترل نتایج، اصلاح، بازبینی و نهایی‌سازی مقاله
نویسنده سوم: استاد مشاور پایان‌نامه، مشارکت در طراحی پژوهش، نظارت بر پژوهش، مطالعه و بازبینی مقاله

بیانیه دسترسی به داده‌ها

داده‌های پژوهش حاضر از طریق درخواست از نویسندگان قابل دسترسی است.

References

- [1] Rahmaninia, M., Mirshokraei, S.A., Ebrahimi, G. & Nazhad, M.M. (2011). Effect of Cationic Starch-Nanosilica system on retention and drainage of washed OCC pulp. *Journal of Forest and Wood Products*, 64(1), 15-22.
- [2] Szabó, L., Milotskyi, R., Sharma, G. & Takahashi, K. (2023). Cellulose processing in ionic liquids from a materials science perspective: turning a versatile biopolymer into the cornerstone of our sustainable future. *Green Chemistry*, 25(14), 5338-5389. <https://doi.org/10.1039/D2GC04730F>
- [3] Medronho, B. & Lindman, B. (2015). Brief overview on cellulose dissolution / regeneration interactions and mechanisms. *Advances in Colloid and Interface Science*, 222, 502-508. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.05.004>
- [4] Abouzeid, R.E., Khiari, R., El-Wakil, N. & Dufresne, A. (2019). Current State and New Trends in the Use of Cellulose Nanomaterials for Wastewater Treatment. *Biomacromolecules*, 20(2), 573-597. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b00839>
- [5] Majumdar, D., Bhanarkar, A., Rao, C. & Gouda, D. (2022). Carbon disulphide and hydrogen sulphide emissions from viscose fibre manufacturing industry: A case study in India. *Atmospheric Environment: X*, 13, 100157. <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2022.100157>
- [6] Zhang, S., Chen, C., Duan, C., Hu, H., Li, H., Li, J., Liu, Y., Ma, X., Stavik, J. & Ni, Y. (2018). Regenerated cellulose by the Lyocell process, a brief review of the process and properties. *BioResources*, 13(2), 4577-4592. <https://doi.org/10.15376/biores.13.2.Zhang>
- [7] Onwukamike, K.N., Grelier, S., Grau, E., Cramail, H. & Meier, M.A.R. (2019). Critical Review on Sustainable Homogeneous Cellulose Modification: Why Renewability Is Not Enough. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(2), 1826-1840. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04990>

- [8] Bagheri, S., Rahmaninia, M. & Behrooz, R. (2021). Performance of UREA/NaOH as a green solvent in dissolving recycled cellulosic fiber fines residues. *Cellulose Chemistry and Technology*, 55(9-10), 971-979. <https://doi.org/10.35812/CelluloseChemTechnol.2021.55.83>
- [9] Chashchilov, D.V. (2024). Regenerated Cellulose. Review. Part 2. Pretreatment of Cellulose. Technologies for Producing Regenerated Cellulose. *Polymer Science, Series D*, 17(3), 657-664. <https://doi.org/10.1134/S1995421224701120>
- [10] Bacakova, L., Pajorova, J., Bacakova, M., Skogberg, A., Kallio, P., Kolarova, K. & Svorcik, V. (2019). Versatile Application of Nanocellulose: From Industry to Skin Tissue Engineering and Wound Healing. *Nanomaterials*, 9(2), 164. <https://doi.org/10.3390/nano9020164>
- [11] Zhu, K., Shi, S., Cao, Y., Lu, A., Hu, J. & Zhang, L. (2019). Robust chitin films with good biocompatibility and breathable properties. *Carbohydrate Polymers*, 212(January), 361-367. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.02.054>
- [12] Yang, Y., Zhang, Y., Dawelbeit, A., Deng, Y., Lang, Y. & Yu, M. (2017). Structure and properties of regenerated cellulose fibers from aqueous NaOH/thiourea/urea solution. *Cellulose*, 24(10), 4123-4137. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1418->
- [13] Qin, X., Lu, A. & Zhang, L. (2013). Gelation behavior of cellulose in NaOH/urea aqueous system via cross-linking. *Cellulose*, 20(4), 1669-1677. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-9961-z>
- [14] Zhang, L., Ruan, D. & Gao, S. (2002). Dissolution and regeneration of cellulose in NaOH/thiourea aqueous solution. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40(14), 1521-1529. <https://doi.org/10.1002/polb.10215>
- [15] Zhang, L., Mao, Y., Zhou, J. & Cai, J. (2005). Effects of Coagulation Conditions on the Properties of Regenerated Cellulose Films Prepared in NaOH/Urea Aqueous Solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(3), 522-529. <https://doi.org/10.1021/ie0491802>
- [16] Malešič, J., Kraševac, I. & Kralj Cigić, I. (2021). Determination of Cellulose Degree of Polymerization in Historical Papers with High Lignin Content. *Polymers*, 13(12), 1990 <https://doi.org/10.3390/polym13121990>
- [17] Amanda, P., Nabila, S., Qonita, N., Ningrum, R. S., Ismadi, & Masruchin, N. (2021). The Properties of OPEFB Cellulose Nanofibrils Produced by A Different Mode of Ultrafine Grinding. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 891(1), 012016. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/891/1/012016>
- [18] Morsi, M.A., Oraby, A.H., Elshahawy, A.G. & Abd El-Hady, R.M. (2019). Preparation, structural analysis, morphological investigation and electrical properties of gold nanoparticles filled polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose blend. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), 5996-6010. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.074>
- [19] Aridi, A.S., Chin, N.L., Ishak, N.A., Mohamad Yusof, N.N., Kadota, K., Manaf, Y.N. & Yusof, Y.A. (2021). Effect of sodium hypochlorite concentration during pre-treatment on isolation of nanocrystalline cellulose from *Leucaena leucocephala* (Lam.) mature pods. *BioResources*, 16(2), 3137-3158. <https://doi.org/10.15376/biores.16.2.3137-3158>
- [20] Egal, M., Budtova, T. & Navard, P. (2008). The dissolution of microcrystalline cellulose in sodium hydroxide-urea aqueous solutions. *Cellulose*, 15(3), 361-370. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9185-1>
- [21] Zeng, H., Wang, C., Liu, M., Li, H. & Ma, J. (2026). Ion-solvation-mediated structure-preserving regeneration of colored waste cotton fabrics for the construction of cellulose-based gel electrolytes. *Chemical Engineering Journal*, 546(June), 180215. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2026.180215>
- [22] Qin, H., Ma, C., Gärtner, S., Headen, T.F., Zuo, T., Jiao, G., Han, Z., Imberti, S., Han, C.C. & Cheng, H. (2021). Neutron total scattering investigation on the dissolution mechanism of trehalose in NaOH/urea aqueous solution. *Structural Dynamics*, 8(1). <https://doi.org/10.1063/4.0000065>
- [23] Wei, X., Wang, Y., Li, J., Wang, F., Chang, G., Fu, T. & Zhou, W. (2018). Effects of temperature on cellulose hydrogen bonds during dissolution in ionic liquid. *Carbohydrate Polymers*, 201, 387-391. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.031>
- [24] Xiong, B., Zhao, P., Hu, K., Zhang, L. & Cheng, G. (2014). Dissolution of cellulose in aqueous NaOH/urea solution: role of urea. *Cellulose*, 21(3), 1183-1192. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0221-7>

- [25] Lindman, B., Karlström, G. & Stigsson, L. (2010). On the mechanism of dissolution of cellulose. *Journal of Molecular Liquids*, 156(1), 76-81. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2010.04.016>
- [26] Jiang, Z., Fang, Y., Ma, Y., Liu, M., Liu, R., Guo, H., Lu, A. & Zhang, L. (2017). Dissolution and Metastable Solution of Cellulose in NaOH/Thiourea at 8 °C for Construction of Nanofibers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 121(8), 1793-1801. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10829>
- [27] Fan, P., Ren, J., Pang, K., Cheng, Y., Wu, X., Zhang, Z., Ren, J., Huang, W. & Song, R. (2018). Cellulose-Solvent-Assisted, One-Step Pyrolysis to Fabricate Heteroatoms-Doped Porous Carbons for Electrode Materials of Supercapacitors. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(6), 7715-7724. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00589>
- [28] Bocek, A.M., Serov, I.V., Novoselov, N.P., Zabivalova, N.M., Lavrent'ev, V.K., Vlasova, E.N. & Volchek, B.Z. (2015). Dissolution of Cellulose in Aqueous Alkaline Solutions with Added Urea and Thiourea. *Fibre Chemistry*, 47(3), 166-170. <https://doi.org/10.1007/s10692-015-9659-0>
- [29] Wernersson, E., Stenqvist, B. & Lund, M. (2015). The mechanism of cellulose solubilization by urea studied by molecular simulation. *Cellulose*, 22(2), 991-1001. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0548-8>
- [30] Zhang, S., Li, F., Yu, J. & Hsieh, Y. (2010). Dissolution behaviour and solubility of cellulose in NaOH complex solution. *Carbohydrate Polymers*, 81(3), 668-674. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.03.029>
- [31] Deng, Y., Zhu, T., Cheng, Y., Zhao, K., Meng, Z., Huang, J., Cai, W. & Lai, Y. (2024). Recent Advances in Functional Cellulose-Based Materials: Classification, Properties, and Applications. *Advanced Fiber Materials*, 6(5), 1343-1368. <https://doi.org/10.1007/s42765-024-00454-0>
- [32] Demilecamps, A., Reichenauer, G., Rigacci, A. & Budtova, T. (2014). Cellulose-silica composite aerogels from "one-pot" synthesis. *Cellulose*, 21(4), 2625-2636. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0314-3>
- [33] Sangtarashani, S.M.H., Rahmaninia, M., Behrooz, R. & Khosravani, A. (2020). Lignocellulosic hydrogel from recycled old corrugated container resources using ionic liquid as a green solvent. *Journal of Environmental Management*, 270(June), 110853 <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110853>
- [34] Amoroso, L., De France, K. J., Milz, C. I., Siqueira, G., Zimmermann, T. & Nyström, G. (2022). Sustainable Cellulose Nanofiber Films from Carrot Pomace as Sprayable Coatings for Food Packaging Applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10(1), 342-352. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c06345>
- [35] Lin, G., Tong, L., Zhao, C., Wu, Y. & Jia, K. (2025). Controlled phase separation of regenerated cellulose with super-engineering thermoplastics into porous membranes with hierarchical morphology as high-performance separators for lithium-ion batteries. *Journal of Membrane Science*, 716(October 2024), 123505. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2024.123505>
- [36] Seddiqi, H., Oliaei, E., Honarkar, H., Jin, J., Geonzon, L.C., Bacabac, R.G. & Klein-Nulend, J. (2021). Cellulose and its derivatives: towards biomedical applications. *Cellulose*, 28(4), 1893-1931. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03674-w>
- [37] Handbook of Formulating Dermal Applications. (2016). In N. Dayan (Ed.), *Handbook of Formulating Dermal Applications*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781119364221>
- [38] Barbosa de Brito, B., Krüger, B., Souza da Silva, L., Marangoni, C. & Cristiane Krause Bierhalz, A. (2025). Regenerated Cellulose Filaments from the Recycling of Textile Cotton Waste Using Ionic Liquids. *ACS Omega*, 10(19), 19983-19991. <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c01867>
- [39] de Souza, A.G., Junqueira, M.T., de Lima, G.F., Rangari, V.K. & Rosa, D.S. (2020). A New Proposal of Preparation of Different Polymorphs of Nanocellulose from Eucalyptus citriodora. *Journal of Polymers and the Environment*, 28(4), 1150-1159. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01672>
- [40] Fang, Q., Sun, H.N., Zhang, M., Mu, T.H. & Garcia-Vaquero, M. (2025). Cellulose Nanofibers: Current Status and Emerging Development of Sources, Pretreatment, Production, and Applications. *ACS Agricultural Science & Technology*, 5(1), 3-27. <https://doi.org/10.1021/acsaagritech.4c00593>
- [41] Li, R., Wang, S., Lu, A. & Zhang, L. (2015). Dissolution of cellulose from different sources in an NaOH/urea aqueous system at low temperature. *Cellulose*, 22(1), 339-349. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0542-6>
- [42] Tu, H., Zhu, M., Duan, B. & Zhang, L. (2021). Recent Progress in High-Strength and Robust Regenerated Cellulose Materials. *Advanced Materials*, 33(28), 1-22. <https://doi.org/10.1002/adma.202000682>

- [43] Lin, S.Y., Wang, S.L., Wei, Y.S. & Li, M.J. (2007). Temperature effect on water desorption from methylcellulose films studied by thermal FT-IR microspectroscopy. *Surface Science*, 601(3), 781-785. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.11.006>
- [44] Somseemee, O., Saeoui, P., Schevenels, F.T. & Siriwong, C. (2022). Enhanced interfacial interaction between modified cellulose nanocrystals and epoxidized natural rubber via ultraviolet irradiation. *Scientific Reports*, 12(1), 6682. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-10558-5>
- [45] Kudo, S., Ogawa, H., Yamakita, E., Watanabe, S., Suzuki, T. & Nakashima, S. (2017). Adsorption of Water to Collagen as Studied Using Infrared (IR) Microspectroscopy Combined with Relative Humidity Control System and Quartz Crystal Microbalance. *Applied Spectroscopy*, 71(7), 1621-1632. <https://doi.org/10.1177/0003702817693855>
- [46] Kowalczyk, D. (2020). FTIR Characterization of the Development of Antimicrobial Catheter Coatings Loaded with Fluoroquinolones. *Coatings*, 10(9), 818. <https://doi.org/10.3390/coatings10090818>
- [47] Eriksson, R., Mariam, I., Ramser, K. & Patel, A. (2026). Characterization of bacterial nanocellulose cultivated on polyethylene terephthalate (PET) monomers via raman and fourier transform infrared spectroscopy. *Scientific Reports*, 16(1), 13133. <https://doi.org/10.1038/s41598-026-46886-z>
- [48] Illa, M.P., Sharma, C.S. & Khandelwal, M. (2019). Tuning the physiochemical properties of bacterial cellulose: effect of drying conditions. *Journal of Materials Science*, 54(18), 12024-12035. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03737-9>