

بازیافت پسماند تخته فیبر با دانسیته متوسط با استفاده از دیگ پخت و تولید نانوکریستال سلولز از الیاف بازیافتی

چکیده

در این مطالعه، الیاف موجود در پسماند تخته فیبر با دانسیته متوسط با استفاده از دیگ پخت بازیافت شدند. سپس از این الیاف برای تولید نانوکریستال سلولز استفاده شد. مورفولوژی، ساختار شیمیایی و بقایای رزین روی الیاف مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تولید نانوکریستال سلولز از روش هیدرولیز اسیدی استفاده شد. خصوصیات نانوکریستال سلولز ساخته شده از الیاف بکر و بازیافتی بررسی شد. نتایج نشان دهنده تغییر در مورفولوژی و ساختار شیمیایی الیاف بازیافتی بود. الیاف بازیافت شده با استفاده از دیگ پخت در مقایسه با الیاف بازیافت شده از روش مرسوم بازیافت (با استفاده از اتوکلاو) کیفیت بهتری داشتند. آنالیز عنصری نشان داد که بعد از بازیافت، بقایای رزین روی الیاف بجا می ماند. با توجه به مدت زمان کوتاه تر تیمار حرارتی و حذف مرحله جداسازی مکانیکی و کیفیت بهتر الیاف بازیافتی، می توان گفت استفاده از دیگ پخت روش کارآمدی برای بازیافت پسماند تخته فیبر با دانسیته متوسط محسوب می شود. بررسی خواص نانوکریستال سلولز نشان داد که هیچ تفاوتی بین نانو سلولزهای تولید شده از الیاف بکر و بازیافتی وجود ندارد و الیاف بازیافتی می توانند به خوبی برای تولید نانو کریستال سلولز مورد استفاده قرار گیرند.

واژگان کلیدی: بازیافت، پسماند ام دی اف، دیگ پخت، اتوکلاو، نانوکریستال سلولز.

بیبا معزی پور^۱
معراج شرری^{۱*}

^۱ استادیار، گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

مسئول مکاتبات:
shararim@uma.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۳/۰۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۵/۲۶

مقدمه

تخته فیبر با دانسیته متوسط^۱ (ام دی اف)، یکی از انواع فرآورده های مرکب چوب است که از اتصال الیاف لیگنوسلولزی با استفاده از چسب و حرارت و فشار پرس داغ ساخته می شود. با توجه به تقاضای فزاینده، حجم تولید ام دی اف در کل دنیا به طور مداوم افزایش یافته و از ۸ میلیون مترمکعب در سال ۱۹۹۵ به حدود ۱۰۰ میلیون مترمکعب در سال ۲۰۱۸ رسیده است. طبق آمار

به دست آمده از فائو میزان تولید ام دی اف، در ایران در سال ۲۰۱۰، ۱۸۵۰۰۰ مترمکعب بوده که در سال ۲۰۱۹، به ۲۱۰۰۰۰۰ مترمکعب افزایش یافته است [۱]. از طرفی تغییر سلیقه و رویه استفاده از مبلمان توسط مصرف کنندگان از حالت مصرفی به دکوراتیو، منجر به کوتاه شدن چرخه عمر مفید این محصولات شده است و عمر مفید مبلمان حدود ۱۴ سال برآورد می شود [۲]. در نتیجه، هرساله، حجم زیادی از پسماند ام دی اف به وجود می آید. علاوه بر این، پسماند ناشی از کناره بری تخته ها در کارخانه و پسماند ناشی از برش تخته ها و تبدیل آن به

^۱ Medium Density Fiberboard

شیمیایی آن تا حدودی کمتر از بخارزنی مستقیم است اما استفاده از این روش به دلیل نیاز به تجهیزات خاص و پیچیده با دشواری‌هایی همراه است [۴]. با توجه به این‌که همچنان نیاز به دستیابی به روشی کارآمد برای بازیافت پسماند ام‌دی‌اف وجود دارد، در این تحقیق از دیگ پخت برای بازیافت پسماند ام‌دی‌اف استفاده شد. مزیت استفاده از دیگ پخت این است که بخارزنی به‌صورت غیرمستقیم انجام می‌شود، مدت‌زمان تیمار در مقایسه با روش‌های پیشین کوتاه‌تر است و همچنین تیمار مکانیکی از طریق دفیبراتور حذف می‌شود. علاوه بر این، تجهیزات مورد استفاده در این روش، در کارخانه‌های تولیدکننده ام‌دی‌اف، وجود دارد و تجهیزات جدید و پیچیده برای بازیافت مورد نیاز نیست. راه‌حل دیگری که می‌تواند برای بازیافت پسماند ام‌دی‌اف به کار رود، استفاده از این پسماند در کاربردهای دیگری به‌جز ساخت ام‌دی‌اف است. در این راستا تلاش‌هایی توسط محققان برای یافتن کاربردهای مناسب برای پسماند ام‌دی‌اف صورت گرفته است. از جمله این کاربردها می‌توان به ساخت کامپوزیت چوب پلاستیک، تخته فیبر عایق، نانوکریستال سلولز، اتانول زیستی، سوخت زیستی و گاز زیستی اشاره کرد [۲]. استفاده از الیاف بازیافت شده از پسماند ام‌دی‌اف در هر یک از این کاربردها در درجه اول مستلزم شناخت ویژگی‌های الیاف است. بررسی ساختار شیمیایی و مورفولوژی الیاف بازیافت شده، علاوه بر امکان استفاده مؤثر از آن در ساخت تخته به تعریف کاربردهای جدید برای این منبع ارزشمند کمک می‌کند. مورفولوژی الیاف، ساختار شیمیایی الیاف، pH الیاف و وجود بقایای رزین روی الیاف از جمله مهم‌ترین ویژگی‌های الیاف هستند. یکی از کاربردهایی که می‌توان برای الیاف بازیافت شده از پسماند ام‌دی‌اف در نظر گرفت، تولید نانوکریستال سلولز از آن است. در بین ترکیبات شیمیایی الیاف، سلولز به‌دلیل ماهیت خاص خود در اثر بازیافت آسیب نمی‌بیند و مقدار سلولز الیاف بازیافتی مشابه با الیاف بکر است [۴، ۵]. نانوسلولز به‌طور وسیع از منابع چوبی و دیگر منابع گیاهی استخراج می‌شود [۶، ۷]؛ بنابراین می‌توان انتظار داشت که الیاف بازیافت شده از پسماند ام‌دی‌اف نیز به‌عنوان ماده اولیه برای تهیه نانوسلولز مورد استفاده قرار گیرند. نانوکریستال

محصول در کارگاه‌ها و کارخانه‌های تولیدکننده مبلمان نیز به این حجم افزوده می‌شوند. در سال ۲۰۱۶، حجم پسماند ام‌دی‌اف، ۵۰ میلیون مترمکعب تخمین زده شده است [۲]. سالانه تقریباً ۲۵ درصد از ام‌دی‌اف تولیدشده در اثر برش، اشتباهات ماشین‌کاری یا آسیب در حین حمل‌ونقل و انبارداری از دست می‌رود و با توجه به این تخمین‌ها ۹۹ درصد از ام‌دی‌اف تولیدشده در مدت ۴۵ سال تبدیل به پسماند می‌شود. در حال حاضر، پسماند ام‌دی‌اف در اکثر کشورها از جمله ایران سوزانده می‌شود یا به‌عنوان زباله دفن می‌شود [۳ و ۴]. این در حالی است که سوزاندن و دفن این پسماند به‌عنوان زباله مشکلات جدی برای محیط‌زیست به همراه دارد و از طرفی حدود ۹۰ درصد از حجم این پسماند را الیاف چوبی تشکیل داده‌اند. الیافی که برای تولید آن از ذخایر جنگلی و منابع چوبی برداشت شده و برای فراوری آن هزینه و انرژی زیادی صرف شده است. با توجه به اهمیت روزافزون مقوله بازیافت در زمینه‌های مختلف، یکی از مهم‌ترین تلاش‌هایی که در تحقیقات اخیر صورت گرفته است، معرفی پسماند ام‌دی‌اف به‌عنوان پسماند قابل بازیافت و ارزشمند است که استفاده مجدد از آن می‌تواند صرفه اقتصادی مطلوبی را به دنبال داشته باشد. استفاده مجدد از الیاف بازیافت شده از پسماند، در تولید ام‌دی‌اف، متداول‌ترین روش بازیافت این پسماند است [۳]. باوجود حجم زیاد پسماند ام‌دی‌اف همچنان کاربرد شناخته‌شده و تجاری برای آن در نظر گرفته نشده و روش بازیافت مشخصی برای آن تعریف نشده است. دلیل اصلی این مشکل، تمرکز بر استفاده از این الیاف برای ساخت مجدد ام‌دی‌اف در کارخانه‌های بدون شناخت کافی از ویژگی‌های الیاف بازیافتی است. نتایج تحقیقات پیشین نشان داده که بازیافت پسماند ام‌دی‌اف، با استفاده از بخارزنی مستقیم در اتوکلاو، به دلیل مجموعه‌ای از عوامل مثل کاهش طول الیاف، تغییر در ترکیب شیمیایی و وجود بقایای رزین در سطح الیاف منجر به افت ویژگی‌های مکانیکی تخته‌های ساخته‌شده از الیاف بازیافتی در مقایسه با تخته‌های ساخته‌شده از الیاف بکر می‌شود [۲]. در تحقیقی که اخیراً انجام شده روش الکتریکی برای بازیافت پسماند ام‌دی‌اف استفاده شد و نتایج نشان داد که شدت آسیب الیاف و تغییر در ساختار

بازیافت شده نانوسلولز ساخته شد. هدف از این تحقیق، دستیابی به روشی مناسب برای بازیافت پسماند ام‌دی‌اف، بررسی ویژگی‌های الیاف بازیافتی و مقایسه آن با الیاف بکر به منظور یافتن کاربرد مناسب برای الیاف بازیافتی و هم-چنین بررسی ویژگی‌های نانوکریستال سلولز تولیدشده از الیاف بازیافتی است.

به منظور انجام این تحقیق، الیاف بکر و پسماند حاصل از کناره بری کارخانه آرتاپلاست واقع در شهرستان نمین استان اردبیل مورد استفاده قرار گرفتند. ضایعات به قطعات کوچک‌تر خرد شدند. برای بازیافت پسماند از بخارزنی مستقیم با اتوکلاو و دیگ پخت استفاده شد. بازیافت با استفاده از دیگ پخت در دو سطح دمایی مختلف انجام شد تا تیمار بهینه مشخص شود. در جدول ۱ کد مربوط به تیمارها ارائه شده است.

جدول ۱- کد مربوط به تیمارهای حاصل از عوامل متغیر

کد تخته	مشخصات
VF	الیاف بکر
HR	الیاف بازیافت شده با اتوکلاو (بخارزنی مستقیم) در دمای ۱۰۵ درجه و مدت زمان ۴۵ دقیقه
DR1	الیاف بازیافت شده با دیگ پخت در دمای ۱۳۰ درجه و مدت زمان ۵ دقیقه
DR2	الیاف بازیافت شده با دیگ پخت در دمای ۱۵۰ درجه و مدت زمان ۵ دقیقه

روش نسبت به سایر روش‌های بازیافت شناخته شده و مرسوم‌تر است. قطعات خردشده‌ی ضایعات، توسط دستگاه بخارزن (اتوکلاو) موجود در آزمایشگاه خمیرکاغذ گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ دانشگاه محقق اردبیلی در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۴۵ دقیقه بخارزنی شده و پس از آن الیاف به کمک دستگاه دفیبراتور موجود در این آزمایشگاه جداسازی شدند.

بررسی ویژگی‌های الیاف

به منظور مطالعه میکروسکوپی طول و قطر الیاف از روش فرانکلین استفاده شد و پس از آن اسلایدهایی از نمونه‌ها تهیه شد. اندازه‌گیری طول، قطر و ضریب کشیدگی الیاف از طریق تصویربرداری از ۲۰۰ نمونه از هر گروه از الیاف انجام شد. تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ نوری موتیک توسط نرم‌افزار Image مورد بررسی قرار گرفتند و طول و قطر الیاف اندازه‌گیری شدند. برای اندازه‌گیری pH الیاف، ۲ گرم خاکاره از الیاف

سلولز با توجه به ویژگی‌های منحصربه‌فرد خود شامل ویژگی‌های مکانیکی عالی، خصوصیات نوری بی‌نظیر، رفتار رئولوژیک ویژه، سازگاری زیستی مناسب و واکنش‌پذیری بالا و کاربردهای گسترده‌ای دارد و در زمینه‌های مختلف مورد توجه قرار گرفته است. از جمله کاربردهای نانو سلولز می‌توان به مهندسی ژنتیک، بسته‌بندی لوازم آرایشی، بهداشتی و مواد غذایی و صنایع تولید کامپوزیت اشاره کرده [۸]. امروزه، استفاده از نانوسلولز بیش از پیش گسترش یافته و یافتن منبع مناسب ماده اولیه برای تولید آن بسیار حائز اهمیت است. پیش از این در تحقیقی از پسماند ام‌دی‌اف آسیاب شده برای تولید نانو کریستال سلولز استفاده شد [۵]. در این مقاله با توجه به اهمیت ابعاد الیاف در تولید نانوسلولز کریستال، ابتدا الیاف موجود در پسماند ام‌دی‌اف بازیافت شده و پس از آن از الیاف

بازیافت با استفاده از دیگ پخت

چیپس‌های چوبی بعد از غوطه‌وری در آب با نسبت ۴ به ۱ به همراه آب در داخل محفظه دیگ پخت ریخته شدند و در مدت زمان و دمای مشخص تیمار شدند. فشار در این فرایند ۴ بار در نظر گرفته شد. از دماها و زمان‌های مختلف استفاده شد و در نهایت مدت زمان ۵ دقیقه (بعد از رسیدن به دمای مورد نظر) و دمای ۱۳۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد برای بازیافت به وسیله دیگ بخار انتخاب شدند. لازم به ذکر است دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به دمای مورد استفاده برای تبدیل چیپس به الیاف در کارخانه نزدیکتر است و به همین دلیل از این دما نیز استفاده شد تا شرایط بازیافت شبیه به شرایط تولید الیاف بکر در کارخانه باشد.

بازیافت با استفاده از بخارزن (اتوکلاو)

در تحقیقات پیشین از بخارزنی مستقیم با استفاده از اتوکلاو برای بازیافت پسماند ام‌دی‌اف استفاده شده و این

به منظور اطمینان از عدم وجود ناخالصی و بالا بردن درجه خلوص سلولز، ابتدا الیاف فاقد مواد استخراجی به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط تحت تیمار محلول NaOH ۲ درصد وزنی قرار گرفتند. سپس الیاف از طریق صاف کردن از محلول جدا شدند و با آب مقطر مواد شستشو قرار گرفتند تا جایی که NaOH به طور کامل شسته شود. پس از شستشو و اطمینان از عدم وجود NaOH از طریق اندازه گیری pH الیاف آبیگری شده و برای رنگبری آماده شدند. الیاف به دست آمده مجدداً با آب ترکیب شدند (۴۰ میلی لیتر آب به ازای هر گرم الیاف) سپس با استفاده از کلریت سدیم (۲ گرم به ازای هر گرم الیاف) و اسید استیک (۱/۲ میلی لیتر به ازای هر گرم الیاف) در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد رنگبری شدند. رنگبری به مدت ۶ ساعت انجام شد. الیاف رنگبری شده به وسیله آب شستشو داده شدند تا جایی که pH به ۷ برسد. پس از آن ظرف حاوی الیاف در حمام یخ قرار داده شد و اسید سولفوریک قطره قطره به الیاف افزوده شد، در همین حین الیاف تحت چرخش توسط همزن مغناطیسی قرار داشتند. واکنش در نهایت با افزودن یخ متوقف شد. پس از تکرار آزمایش در شرایط مختلف و اندازه گیری ابعاد نانو ذرات با استفاده از روش DLS، در نهایت، استفاده از ۱۳ میلی لیتر اسید ۶۴٪ و دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و زمان ۳۰ دقیقه به عنوان شرایط بهینه برای هیدرولیز اسیدی انتخاب شد. جداسازی محلول اسیدی از سلولز در دو مرحله سانتریفوژ و دیالیز صورت گرفت. سانتریفوژ با سرعت ۳۵۰۰ rpm در زمان ۱۰ دقیقه انجام شد. عمل سانتریفوژ و شستشو ۵ مرتبه تکرار شد. سپس، برای اعمال نیروی برشی به منظور جداسازی ذرات نانو از هموژنایزر اولتراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه در بازه ۵ دقیقه ای استفاده شد. در این مقاله، نانوکریستال سلولز تولید شده از الیاف بکر با کد NC-VF و نانوکریستال سلولز تولید شده از الیاف بازیافتی با کد NC-RF نشان داده شده می شود.

بررسی ابعاد و کریستالیت نانوکریستال سلولز

تولید شده

به منظور تعیین توزیع اندازه ذرات از تفرق نور پویا DLS که با اندازه گیری حرکت براونی ذرات یا

تهیه شد و با ۴۰ میلی لیتر آب مقطر ترکیب شد. مواد حاصل در داخل حمام آب گرم با دمای ۹۵ درجه سانتی-گراد به مدت ۱۵ دقیقه استخراج شدند. مواد از صافی عبور داده شدند و pH مایع حاصل از استخراج پس از سرد شدن اندازه گیری شد [۹]. ترکیبات شیمیایی اندازه گیری شده در مورد الیاف بکر و بازیافتی و روش های استاندارد مورداستفاده برای اندازه گیری این ترکیبات به شرح زیر بوده است: تهیه پودر: تهیه پودر طبق استاندارد شماره om۸۵ - T ۲۶۷ آیین نامه TAPPI انجام گرفت. تعیین مواد استخراجی، مقدار سلولز، لیگنین و هولوسلولز به ترتیب طبق استانداردهای pm۹۹ - T ۲۸۰، om۸۸ - T ۲۶۴، om۰۲ - T ۲۲۲ و T ۲۲۲-cm۸۸ آیین نامه TAPPI انجام گرفت.

آنالیز عنصری CHNS و طیفسنجی با اشعه

مادون قرمز FTIR

به منظور بررسی وجود بقایای رزین روی سطح الیاف بکر و الیاف بازیافت شده از روش آنالیز عنصری استفاده شد. به این منظور مقدار نیتروژن الیاف بکر، بازیافتی و پسماند ام دی اف اندازه گیری شد. آنالیز عنصری نمونه ها با استفاده از دستگاه Elementer مدل Vario EL III انجام شد. به این منظور از گاز خالص هلیم به عنوان گاز حامل و گاز اکسیژن به عنوان اکسیدکننده استفاده شد. پاسخ نهایی بر اساس درصد نیتروژن موجود به دست آمد. برای بررسی تغییر ساختار شیمیایی و گروه های عاملی الیاف و نانوسلولز تولید شده از آزمون طیفسنجی با مادون قرمز محدوده طول موج ۴۰۰۰-۴۰۰ cm⁻¹ استفاده شد. به این منظور از دستگاه طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز مدل Spectrum RX I ساخت شرکت PerkinElmer استفاده شد. تهیه نمونه ها به روش قرص برمید پتاسیم انجام شد.

تولید نانوکریستال سلولز از الیاف بازیافتی و بکر

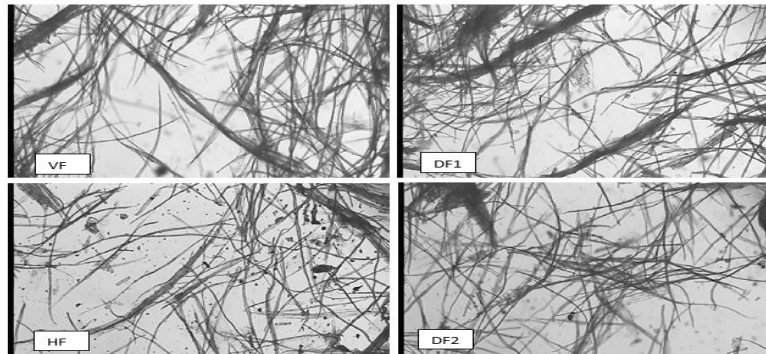
پس از بررسی ویژگی های مختلف الیاف، تیمار بهینه برای بازیافت الیاف از پسماند ام دی اف انتخاب شد. برای تولید نانوکریستال سلولز از الیاف بازیافت شده با دیگ پخت در دمای ۱۳۰ درجه و الیاف بکر استفاده شد.

تهیه طیف پراش اشعه ایکس، نمونه‌ها در جهت عمود با تابش اشعه X قرار گرفتند. از دامنه زاویه پراش ۵ تا ۴۰ درجه استفاده شد. ولتاژ به مقدار ۳۰ کیلوولت و شدت جریان در حد ۳۰ میلی‌آمپر تنظیم شد.

نتایج و بحث

ساختار مورفولوژی و شیمیایی الیاف

تصاویر به‌دست‌آمده از الیاف توسط میکروسکوپ نوری در شکل ۱ ارائه شده است. این تصاویر با بزرگنمایی ۴۰ برابر تهیه شده‌اند.



شکل ۱: تصاویر میکروسکوپی الیاف بکر و بازیافتی (VF: الیاف بکر، DF1: الیاف بازیافت شده با استفاده از دیگ پخت در دمای ۱۳۰ درجه، DF2: الیاف بازیافت شده با دیگ پخت در دمای ۱۵۰ درجه، HF: الیاف بازیافت شده با اتوکلاو)

به دلیل پخت ناقص، باعث افزایش شکستگی در الیاف می‌شود و مقدار زیادی از الیاف ریز (نرمه) به وجود می‌آیند [۳]. در جدول ۲ میانگین مقادیر اندازه‌گیری شده طول و قطر الیاف ارائه شده است که نشان‌دهنده کاهش طول و قطر الیاف بازیافتی نسبت به الیاف بکر است.

همان‌طور که در تصاویر فوق قابل مشاهده است، الیاف بازیافتی در مقایسه با الیاف بکر دچار آسیب شده‌اند و در مورد روش بخارزنی مستقیم (اتوکلاو) در تصاویر نیز واضح است که مقدار بیشتری از الیاف ریز (نرمه) وجود دارد که نشان‌دهنده تخریب بیشتر الیاف در این روش بازیافت می‌باشد. در روش بخارزنی مستقیم نرمی ناکافی ساختار الیاف

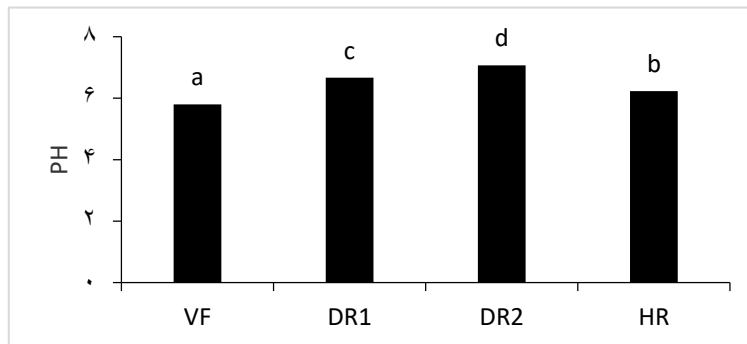
جدول ۲: میانگین طول و قطر الیاف بکر و بازیافتی

نوع الیاف	طول (میلی‌متر)	قطر (میکرون)
VF	۴۶/۵	۳۰
DR1	۲۲/۹	۲۵
DR2	۱۸/۸	۲۴
HR	۱۰/۷	۲۴

تخته‌ها و پس‌از آن بازیافت الیاف از پسماند ام‌دی‌اف است. فرایند بازیافت منجر به کاهش در طول الیاف می‌شود درحالی‌که قطر الیاف تغییر چندانی نکرده است [۲]. الیاف

نتایج نشان می‌دهد که طول و قطر الیاف بازیافتی نسبت به الیاف بکر کاهش یافته است که نشان‌دهنده آسیب و خرد شدن الیاف در حین فرایند ساخت اولیه

دارند و علت آن حذف مرحله تیمار مکانیکی و مدت زمان کوتاه‌تر حرارت دهی در فرایند بازیافت می‌باشد. در بازیافت به روش بخارزنی مستقیم (اتوکلاو) به دلیل شرایط ناقص حرارت دهی در بخار و جداسازی مکانیکی الیاف به شدت آسیب می‌بینند و طول آن‌ها کاهش می‌یابد [۱۰]: میانگین مقدار pH الیاف بکر و بازیافتی در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود pH الیاف بعد از بازیافت افزایش می‌یابد. کمترین تغییر pH در الیاف بازیافت شده با استفاده از دیگ پخت در دمای ۱۳۰ درجه مشاهده می‌شود که علت آن شرایط ملایم‌تر حرارت دهی الیاف در حین فرایند بازیافت بوده است.



شکل ۲: مقدار pH الیاف بکر و بازیافتی

آمونیاک و دی اکسیدکربن تشکیل شده است. آمونیاک در محیط آبی تبدیل به هیدروکسید آمونیوم (NH_4OH) می‌شود که یک ماده‌ی قلیایی قوی است؛ بنابراین، در نهایت نتیجه‌ی تعادل بین این دو فرایند هیدرولیز، افزایش pH الیاف بازیافتی می‌باشد [۱۳] در کاربرد الیاف بازیافتی باید به قلیایی بودن آن‌ها توجه کرد. مقدار ترکیبات شیمیایی الیاف بکر و بازیافتی شامل لیگنین، سلولز، همی سلولزها و مواد استخراجی در جدول ۳ ارائه شده است. ترکیبات شیمیایی از عوامل اصلی مؤثر بر ویژگی‌های مکانیکی الیاف چوبی هستند و تغییرات آن‌ها روی کیفیت تخته‌های ساخته شده اثرگذار است [۴].

پیش‌ازاین در فرایند تولید ام‌دی‌اف جدا شده‌اند و رزین آن‌ها را در کنار هم نگه‌داشته که این اتصالات رزین با کمترین شدت بازیافت از بین می‌روند [۳]. کاهش طول الیاف بازیافت شده به روش خمیر سازی در ۱۵۰ درجه بیشتر از ۱۳۰ درجه است که علت آن افزایش شدت حرارت‌دهی و آسیب بیشتر به الیاف است. اثر شدت تیمار بخاردهی بر ترکیب شیمیایی و مورفولوژی الیاف کاملاً ثابت شده است [۳]. در واقع تغییر در مورفولوژی الیاف بازیافت شده اجتناب‌ناپذیر است؛ اما همان‌طور که از نتایج پیداست الیاف بازیافت شده به روش خمیرسازی وضعیت بهتری از الیاف بازیافت شده به روش بخارزنی مستقیم

مقادیر بالاتر pH در الیاف بازیافتی نشان‌دهنده‌ی تخریب رزین اوره فرمالدهید در دماهای بالاست یا می‌تواند به دلیل وجود بقایای رزین اوره فرمالدهید باشد و هم‌چنین علت آن می‌تواند کاهش مواد استخراجی باشد. علاوه بر این، می‌تواند به دلیل آزاد شدن آمونیاک موجود در رزین اوره فرمالدهید و یا دیگر محصولات قلیایی حاصل از تخریب تخته‌های بازیافت شده باشد [۱۱، ۱۲]. در حین فرایند بازیافت ضایعات ام‌دی‌اف، دو واکنش هیدرولیز اتفاق می‌افتد، شامل هیدرولیز ترکیبات تشکیل دهنده‌ی چوب که منجر به کاهش pH در اثر آزاد شدن اسید می‌شود و هیدرولیز رزین اوره فرمالدهید که pH را افزایش خواهد داد. رزین اوره فرمالدهید حاوی اوره است که از

جدول ۳: ترکیب شیمیایی الیاف بکر و بازیافتی

نوع الیاف	لیگنین (%)	سلولز (%)	همی سلولزها (%)	مواد استخراجی (%)
VF	۲۹	۴۷/۲	۲۱/۸	۱/۸۷
DR1	۲۸/۳	۴۷/۳	۱۶/۷	۱/۶۶
DR2	۲۸/۷	۴۶/۹	۱۴/۳	۱/۵۴
HR	۲۰	۴۷/۵	۱۵/۴	۱/۴

بررسی وجود بقایای رزین اوره فرمالدهید روی

الیاف با استفاده از روش آنالیز عنصری

نتایج مربوط به آنالیز عنصری ام‌دی‌اف، الیاف بکر و الیاف بازیافت‌شده به روش‌های مختلف در جدول ۴ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که مقدار نیتروژن در ام‌دی‌اف بیشتر از الیاف بازیافتی است که مشخص می‌کند، رزین در اثر هیدرولیز از سطح الیاف تا حدودی حذف شده است. میانگین مقدار نیتروژن در الیاف بازیافتی ۱ تا ۲٪ بوده که با آنالیز به روش کج‌دال نیز مشابه همین نتایج به دست آمده است [۱۸، ۱۹]. رزین اوره فرمالدهید از اتصالات آمیدی تشکیل شده که شامل پیوندهای C=O-N-H است بنابراین اندازه‌گیری مقدار N در الیاف بازیافتی می‌تواند نشان دهد که چقدر رزین اوره فرمالدهید از روی الیاف حذف شده است [۱۹]. بر اساس جدول ۴، بعد از بازیافت به روش بخارزنی مستقیم (اتوکلاو)، ۵۵٪ از نیتروژن حذف شده و پس از بازیافت با دیگ پخت در دمای ۱۳۰ و ۱۵۰ درجه به ترتیب، ۳۷/۱۱٪ و ۵۸٪ از نیتروژن حذف شده است. بسته به مواد شیمیایی به کاررفته برای بازیافت، دما و مدت‌زمان حرارت دهی مقدار نیتروژن بیشتری از الیاف خارج می‌شود. هرچقدر دما و شرایط اسیدی بیشتر باشد، مقدار کمتری از رزین روی سطح الیاف باقی می‌ماند. نتایج تحقیقات دیگر که از روش کج‌دال برای اندازه‌گیری نیتروژن استفاده شده بود، مقدار حذف نیتروژن ۶۰٪ گزارش شده بود [۱۸، ۱۹].

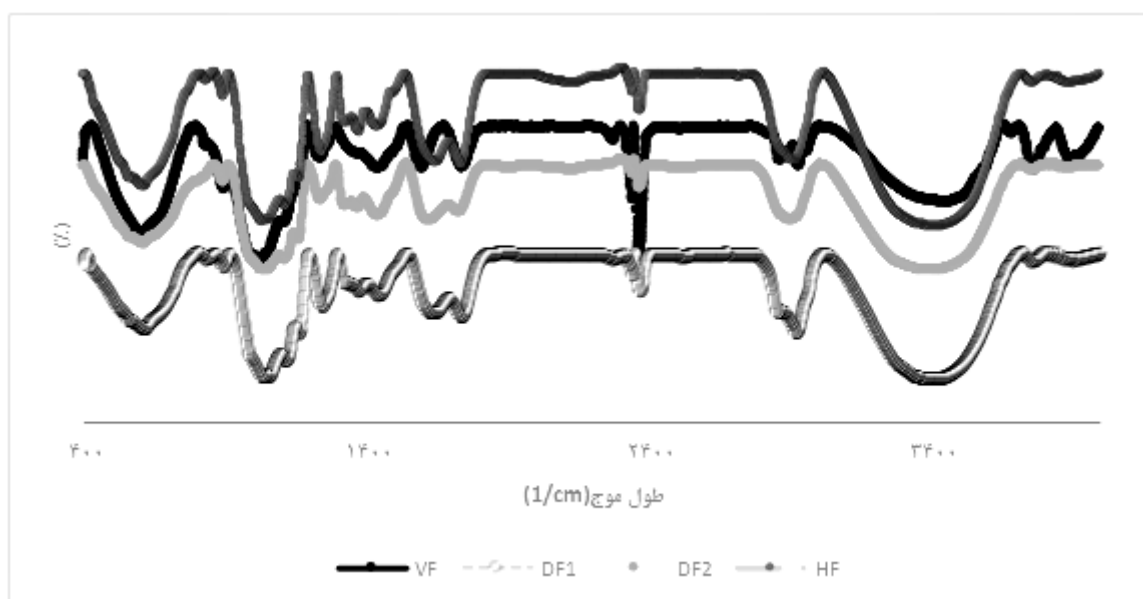
طیف‌سنجی با اشعه مادون قرمز

نمودارهای مربوط به FT-IR الیاف بکر و بازیافتی در شکل ۳ و FT-IR نانو کریستال‌های سلولزی تهیه شده از الیاف بکر و بازیافتی در شکل ۴ نشان داده شده است.

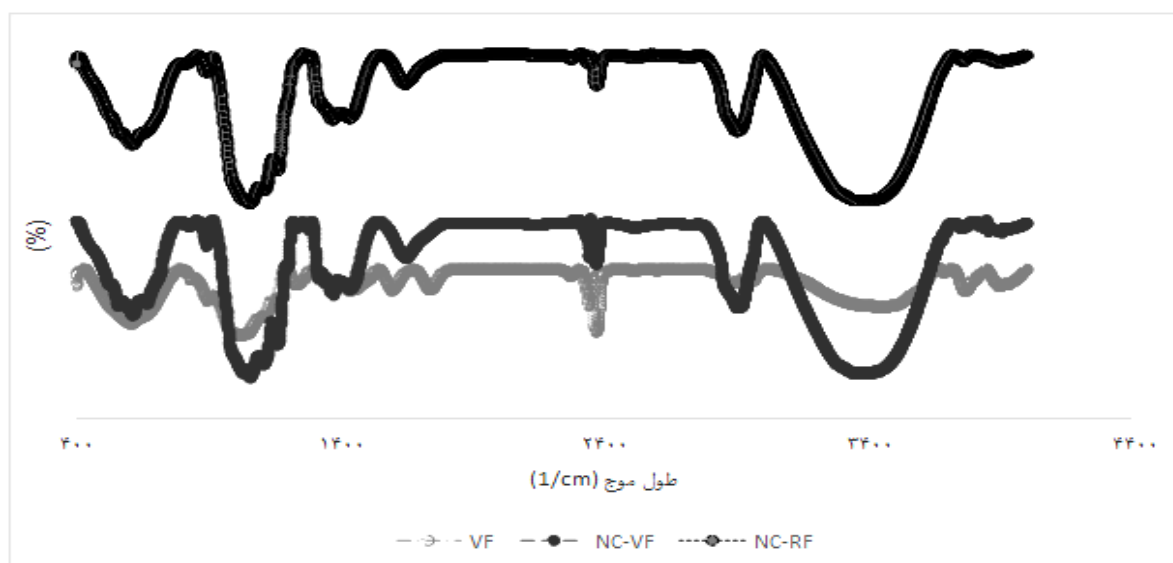
نتایج به دست آمده در مورد ترکیب شیمیایی الیاف نشان می‌دهد که مقدار مواد استخراجی و همی‌سلولزها در الیاف بازیافتی به شکل مشخصی کمتر از الیاف بکر می‌باشد و لیگنین نیز تا حدودی دستخوش تغییر شده و در حین بازیافت مخصوصاً در روش بخارزنی مستقیم کاهش یافته است؛ اما مقدار سلولز تغییر مشخصی نداشته است. تفاوت در ماهیت ساختار و طبیعت شیمیایی این سه ترکیب باعث تفاوت در رفتار حرارتی آن‌ها می‌شود [۱۴، ۱۵]. علت تجزیه‌ی سریع‌تر همی‌سلولزها و لیگنین نسبت به سلولز ساختار آمورف (بی‌شکل) این ترکیبات می‌باشد [۱۶]. همی‌سلولزها به دلیل وجود گروه‌های استیل کمترین پایداری حرارتی را بین ترکیبات شیمیایی چوب دارند. لیگنین در دامنه‌ی گسترده‌ای از دما که از دماهای خیلی پایین (حدود ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد) شروع می‌شود تا حدودی تجزیه می‌شود [۱۷]. در الیاف بازیافتی قرار گرفتن الیاف تشکیل‌دهنده‌ی تخته در معرض حرارت بالای پرس و محیط اسیدی و هم‌چنین پس‌از آن، تیمار حرارتی مورد استفاده برای بازیافت منجر به تخریب همی‌سلولز می‌شود. تخریب سلولز در دمای بالای ۲۱۰ تا ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد [۱۴]. به همین دلیل همان‌طور که در نتایج مشاهده می‌شود، پروسه‌ی بازیافت که در این تحقیق در دمای ۱۰۰ تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام شده تأثیری بر مقدار سلولز نداشته است و در زمان پرس نیز با دمای ۱۸۰ درجه‌ی اعمال شده، تغییری در سلولز ایجاد نمی‌شود. با توجه به نتایج مربوط به مورفولوژی الیاف و ترکیب شیمیایی، بازیافت با دیگ پخت و در دمای ۱۳۰ درجه به‌عنوان تیمار مناسب برای بازیافت پسماند ام‌دی‌اف انتخاب شد.

جدول ۴: آنالیز عنصری الیاف بکر، بازیافتی و ام‌دی‌اف

نوع الیاف	نیتروژن (%)	C/N
VF	۱/۰۲۷	۴۴/۴۴
DR1	۱/۸۹۱	۲۵/۸۱
DR2	۱/۲۵۷	۳۶/۵۴
HR	۱/۳۴۵	۳۴/۴۶
MDF	۳/۰۰۷	۱۴/۴۷



شکل ۳: طیف FT-IR الیاف بکر و بازیافتی (VF: الیاف بکر، DF1: الیاف بازیافت شده با دیگ پخت در دمای ۱۳۰ درجه، DF2: الیاف بازیافت شده با دیگ پخت در دمای ۱۵۰ درجه، HF: الیاف بازیافت شده با اتوکلاو)



شکل ۴: طیف FT-IR نانوکریستال سلولز تهیه شده از الیاف بکر و بازیافتی (VF: الیاف بکر، NC-VF: نانوسلولز تهیه شده از الیاف بکر، NC-RF: نانوسلولز تهیه شده از الیاف بازیافتی)

شرایط مرطوب قرار گرفته‌اند (در زمان تبدیل چوب به الیاف) و در واقع در آن‌ها استیل‌زدایی رخ داده است و پیک کربونیل در آن‌ها به شدت کاهش یافته یا حذف شده است؛ اما در مورد الیاف بازیافتی این الیاف پس از تبدیل چوب به الیاف در زمان پرس، تحت حرارت بالا و در شرایط غیره مرطوب و اسیدی قرار گرفته‌اند (دمای ۱۸۰ درجه) و این

در شکل ۳، پیک مشاهده شده در 1735 cm^{-1} مربوط به گروه‌های استیل و اورونیک استر همی‌سلولزها است [۲۰]. این پیک که در الیاف بازیافتی مشاهده می‌شود و در الیاف بکر وجود ندارد، نشان‌دهنده‌ی وجود گروه کربونیل استری ناشی از فرایند استری شدن است [۱۶]. الیاف بکر الیافی هستند که یک بار تحت تیمار حرارتی در

در 1636 cm^{-1} نشان‌دهنده کشش در C-C و ترکیب با آب جذب شده است. پیک 1372 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی پیوندهای C-H است. پیک 895 cm^{-1} مربوط به کشش پیوندهای گلیکوزیدی است [۵، ۷]. پیک 1440 cm^{-1} که در الیاف بکر دیده می‌شود در طیف نانوسولوز ضعیف شده و جایجا شده و پیک‌هایی در 1200 cm^{-1} شکل گرفته‌اند که نشان‌دهنده تغییر ساختاری در شکل سلولز است. همه این ارتعاشات نشان می‌دهد که در فرایند تولید نانو سلولز همی سلولزها و لیگنین حذف می‌شوند [۶]. هم‌چنین از مقایسه طیف FT-IR نانوسولوز تولیدشده از الیاف بکر و بازیافتی می‌توان دریافت که ساختار این دو یکسان است که علت آن عدم تغییر در ساختار سلولز در الیاف بازیافتی است.

ابعاد نانوکریستال سلولز

میانگین ابعاد نانوسولوز تولیدشده از الیاف بکر و بازیافتی اندازه‌گیری شده با روش DLS در جدول ۵ ارائه شده است. میانگین طول الیاف در CNC حاصل از الیاف بکر $138/8$ نانومتر و میانگین طول الیاف در CNC حاصل از الیاف بازیافتی $116/1$ نانومتر می‌باشد. دامنه طول الیاف نانوکریستال سلولز تولیدشده از الیاف چوبی بین 100 تا 200 نانومتر است [۵، ۶].

منجر به فرایند استری شدن تحت شرایط اسیدی شده است و به همین دلیل پیک کربونیل ظاهر شده است [۲۰]. پیک مشاهده شده در 1640 cm^{-1} در الیاف بازیافتی، مربوط به آب جذب شده است. چسب‌های مورد استفاده در صنایع پانل‌های چوبی، معمولاً اوره فرمالدهید یا فنول فرمالدهید هستند که باعث افزایش جذب در منطقه 1550 تا 1660 cm^{-1} می‌شود. پیک 1660 cm^{-1} مربوط به کشش کربونیل در آمید اولیه است که وجود ترکیبات اوره را تأیید می‌کند [۵]. جایجایی جزئی پیک 3400 cm^{-1} در الیاف بازیافتی که مربوط به گروه‌های هیدروکسیل است به 3375 cm^{-1} می‌تواند نشان‌دهنده وجود رزین باقی‌مانده روی سطح الیاف باشد چراکه در طیف مربوط به رزین اوره فرمالدهید این پیک نشان‌دهنده ارتعاش N-H می‌باشد [۲۰]. در کل می‌توان نتیجه گرفت تغییرات ساختار شیمیایی الیاف مربوط به پروسه‌ی چسب‌زنی و ساخت تخته از آن‌هاست و در واقع زمانی که الیاف در پرس داغ تحت حرارت بالا و در محیط اسیدی قرار می‌گیرند، تغییراتی در ساختار آن‌ها ایجاد می‌شود که هم در تخته‌های ساخته شده و هم در الیاف بازیافت شده قابل مشاهده است. در شکل ۴، در مورد نانوکریستال‌های سلولز تهیه شده از الیاف بکر و بازیافتی، پیک‌های 3700 تا 3000 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل کربوهیدرات‌ها در نانو سلولز است [۵]. جذب

جدول ۵: میانگین ابعاد نانوکریستال تولیدشده از الیاف بکر و بازیافتی

تیمار	میانگین طول ذرات (nm)	SD	میانگین قطر ذرات (nm)	SD
NC-VF	۱۳۸/۸	۷/۸	۲/۶	۰/۲
NC-RF	۱۱۶/۱	۶/۷	۲/۷	۰/۲

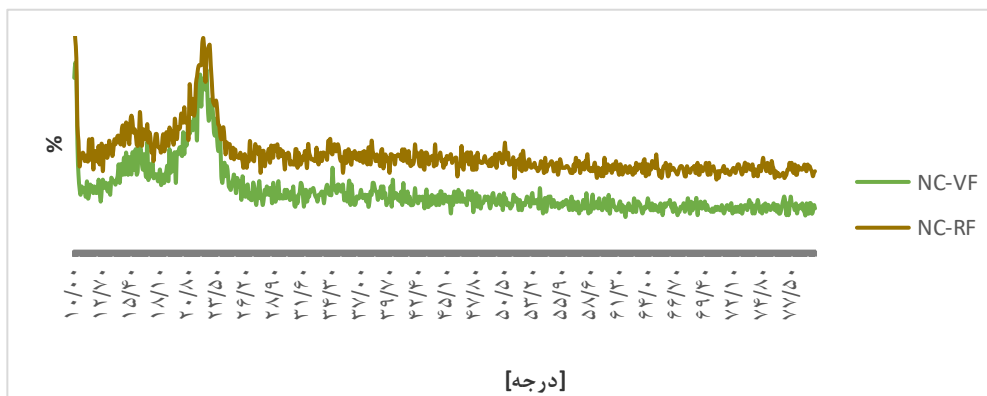
ندارد در نتیجه نانوکریستال سلولز تولیدشده از الیاف بکر و بازیافتی ابعادی مشابه هم دارند.

بررسی درجه بلورینگی نانوسولوزهای تولیدشده

از الیاف بکر و بازیافتی با استفاده از XRD

در شکل ۵ طیف‌های XRD نانوسولوزهای تولیدشده از الیاف بکر و بازیافتی نشان داده شده است. بر اساس فرمول سگال، بلورینگی نانوکریستال سلولز تولیدشده از الیاف بکر $72/91$ و بلورینگی نانوکریستال سلولز تولیدشده از الیاف بازیافتی، $73/52$ می‌باشد.

نتایج نشان می‌دهد که نانوسولوز تولیدشده از الیاف بازیافتی وضعیتی مشابه با نانوسولوز تولیدشده از الیاف بکر دارند. در مطالعه‌ای که در سال ۲۰۱۷ انجام شد نیز میانگین طول CNC حاصل از الیاف بکر $151/8$ نانومتر و میانگین طول CNC حاصل از پسماند ام‌دی‌اف، $164/7$ نانومتر گزارش شد [۵]. میانگین قطر ذرات نانوسولوز تولیدشده از الیاف بکر و بازیافتی، همان‌طور که در جدول ۵ نشان داده شده است حدود ۲ نانومتر گزارش شده است که مشابه با نتایج تحقیقات مشابه است [۷]. در ساختار سلولز الیاف بازیافتی نسبت به الیاف بکر تفاوتی وجود



شکل ۵: XRD نانوکریستال سلولز تولید شده از الیاف بکر و بازیافتی

سرعت عمل بالایی برای جداسازی الیاف برخوردار است. البته باید در نظر داشت در هر صورت الیاف بازیافتی ساختار متفاوتی با الیاف بکر دارند و در استفاده مجدد از این الیاف در هر کاربردی باید این واقعیت را در نظر داشت. علاوه بر تفاوت در ویژگی‌های شیمیایی و مورفولوژی الیاف بازیافتی، عامل دیگری نیز در این الیاف متفاوت با الیاف بکر است و آن وجود بقایای رزین است. بخش زیادی از رزین اوره فرمالدهید در فرایند بازیافت از سطح الیاف حذف می‌شود و هر اندازه شدت حرارت دهی و هیدرولیز رزین بیشتر باشد، بقایای رزین روی الیاف کمتر خواهد بود؛ اما در هر صورت بقایای رزین روی سطح الیاف بازیافتی وجود دارند و این خود می‌تواند ویژگی‌های این الیاف را تحت تأثیر قرار دهد. با توجه به دشواری‌های استفاده از الیاف بازیافتی برای ساخت مجدد ام‌دی‌اف می‌توان از این الیاف در کاربردهای دیگری استفاده کرد تا محدودیت‌های مربوط به ساختار متفاوت این الیاف با الیاف بکر مرتفع شود. یکی از کاربردهای مناسب برای الیاف بازیافتی استفاده از آن در تهیه نانوسلولز است. نانو کریستال سلولز به دست آمده از الیاف بازیافتی ساختار و کریستالیت‌ها مشابه با الیاف بکر دارند و الیاف بازیافت شده از پسماند ام‌دی‌اف می‌توانند به خوبی برای تولید نانو کریستال سلولز مورد استفاده قرار گیرند.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند مراتب سپاسگزاری خود را از حمایت سازمان حفاظت محیط زیست و مخصوصاً اداره کل حفاظت محیط زیست استان اردبیل در راستای انجام این تحقیق، اعلام دارند.

Couret و همکاران (۲۰۱۷) درجه بلورینگی ۶۱، ۶۸، ۶۴ و ۷۱٪ را برای نانوسلولز تولید شده از الیاف بکر، الیاف چسب زنی شده، ام‌دی‌اف و ضایعات ام‌دی‌اف به دست آوردند. در همه الگوهای XRD پیک‌ها در ۱۵، ۱۷، ۲۳ و ۳۴ درجه نشان‌دهنده ساختار سلولز نوع ۱ هستند. وقتی الیاف چوبی به روش شیمیایی تیمار می‌شوند پیک ۲۲/۶ درجه نازک‌تر و تیزتر می‌شود و هم‌چنین حالت دوبله در سایر پیک‌ها نشان‌دهنده افزایش بلورینگی است [۵]. در موقعیت پیک‌ها بین الیاف بکر و بازیافتی هیچ تغییری رخ نداده که نشان‌دهنده این است که ساختار سلولز حین تیمارهای شیمیایی بی‌تغییر می‌ماند. با توجه به بلورینگی نانوکریستال سلولز تولید شده از الیاف بکر و بازیافتی می‌توان گفت، ساختار این نانوکریستال‌ها باهم تفاوتی ندارد و این نشان می‌دهد که الیاف بازیافتی پتانسیل خوبی برای استفاده به عنوان ماده اولیه برای تولید نانوکریستال سلولز دارند.

نتیجه‌گیری

بررسی ویژگی‌های شیمیایی و مورفولوژی الیاف بازیافتی به وسیله دیگ پخت، نشان داد که وضعیت این الیاف در مقایسه با روش بازیافت مرسوم که در آن از بخارزنی مستقیم و پس‌از آن دفیبراسیون برای بازیافت الیاف استفاده می‌شود، بهتر است. علت کیفیت بهتر الیاف بازیافتی، دما و مدت‌زمان کوتاه‌تر تیمار حرارتی بازیافت و حذف مرحله تیمار مکانیکی (دفیبراسیون) است. شرایط مناسب برای بازیافت با دیگ پخت شامل دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد و مدت‌زمان ۵ دقیقه است که در مقایسه با روش‌های مشابه مدت‌زمان آن بسیار کوتاه بوده و از

منابع

- [1] FAO, FAO STAT: Forestry production and trade. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/FO>. Accessed 24 March 2020
- [2] Hagel's., Joy, J., Clcala, G., Saake, B., 2021. Recycling of waste MDF by steam refining evaluation of fiber and paper strength properties. *Waste and Biomass Valorization*, doi.org/10.1007/s12049-021-01391-4
- [3] Hagel, S., Saake, B., 2020. Fractionation of waste MDF by steam refining, *Molecules*, (25) 2165, doi: 10.3390/molecules25092165.
- [4] Moezzi-pour, B., Abdolkhani, A., Doost-hoseini, K., Ahmad Ramazani, S.A., Tarmian, A., 2018. Practical properties and formaldehyde emission of medium density fiberboards (MDFs) recycled by electrical method. *Eur. J. Wood Wood Prod*, 76, 1287–1294, <https://doi.org/10.1007/s00107-018-1291-2>
- [5] Couret, L., Irle, M., Bellonche, C. H., Cathala, B., 2017. Extraction and characterization nanocrystals from post-consumer wood fiberboard waste, *Cellulose*: 1352-7.
- [6] Araki, J., Wada, M., Kuga, S., Okuna, T., 1998. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose, *Collids Surf Physicochem Eng Asp*, 142: 75-82.
- [7] Costa, L., Assis, D., Gomes, G., Silva, J., Fonesca, A., Druzian, J., 2015. Extraction and characterization of nanocellulose from corn stover. *Mater Today Proc*, 2: 287-294.
- [8] Jiang, Q., Xing, X., Jing, Y., Han, Y., 2020. Preparation of cellulose nanocrystals based on waste paper via different systems, *Biological macromolecules*, 2 (110): 1-12.
- [9] Geffert, A., Geffertova, J., Dudiak, M., 2019. Direct method of measuring the pH value of wood, *Forests*, 10, 852: 1-9. doi:10.3390/f10100852.
- [10] Lykidis, C.H., Grigoriou, A., 2008. Hydrothermal recycling of waste and performance of recycled wooden particleboard, *Waste management Journal*, 28: 57-63.
- [11] Roffael, E., Huster, H.G., 2012. Complex chemical interactions on thermo hydrolytic degradation of urea formaldehyde resins (UF-resins) in recycling UF-bonded boards, *Eur. J. Wood. Prod*, 70: 401-405.
- [12] Dix, B., Schafer, M., Roffael, E., 2001. Using fibers from waste fiberboards pulped by a thermo-chemical process to produce medium density fiberboard (MDF), *Holz als Roh und Werkstoff*, 59(4):276-276.
- [13] Feng, Y., Mu, J., Chen, S.H., Huang, Z.H., Yu, Z.H., 2012. The influence of urea formaldehyde resins on pyrolysis characteristics and products of wood based panels. *Bio resources Journal*, 7(4): 4600-4613
- [14] Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, H.D., Zheng, C., 2007. Characteristics of hemicelluloses, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, 90:939-946.
- [15] Rao, T. R., Sharma, A., 1998. Pyrolysis rates of biomass materials, *Energy*, 23(11): 973-978.
- [16] Hill, C.A.S., 2006. Wood modification: Chemical, thermal and other processes. John Wiley & Sons, New York. 425pp.
- [17] Nassar, M.M., Mackay, G. D., 1984. Mechanism of thermal decomposition of lignin. *Wood Fiber Sci*, 16: 441-453.
- [18] Lubis, M.A.R., Hong, M.-K., Park, B.-D., Lee, S.-M., 2018. Effects of recycled fiber content on the properties of medium density fiberboard. *Eur. J. Wood Prod*, 76, 1515–1526. doi.org/10.1007/s00107-018-1326-8
- [19] Petar, A., 2019. Possibilities for manufacturing eco-friendly medium density fibreboards from recycled fibres -a review. In: *Proceedings of the 30th International Conference on Wood Science and Technology- ICWST 2019 "IMPLEMENTATION OF WOOD SCIENCE IN WOODWORKING SECTOR"* and 70th anniversary of Drvna industrija Journal.
- [20] Bodirlau, R., Teaca, C.A., 2007. Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis of lignocellulosic fillers treated with organic anhydrides. *Rom. Journ. Phys*, 54(1-2): 93-104.

Recycling of waste MDF via digester and production of nanocrystalline cellulose from recycled fibers

Abstract

In this study, the fibers contained in the medium density fiberboard wastes were recycled using a digester. These fibers were then used to produce cellulose nanocrystals. Morphology, chemical structure and resin residues on fibers were investigated. The acid hydrolysis method was utilized to produce cellulose nanocrystals. The properties of nanocrystals made from virgin and recycled fibers were investigated. The results showed changes in the morphology and chemical structure of the recycled fibers. The recycled fibers using digester had a better quality as compared to the recycled fibers using the conventional recycling method (using autoclave). Elemental analysis showed that after recycling, resin residues remained on the fibers. Due to the shorter duration of heat treatment and the elimination of mechanical separation and the better quality of recycled fibers, it can be said that the utilization of digester can be considered as an efficient method for recycling medium density fiberboard wastes. Investigation of nanocrystalline cellulose properties showed that there was no difference between nanocellulose produced from virgin and recycled fibers and the recycled fibers can be well utilized for the production of cellulose nanocrystals.

Keywords: Recycling, MDF wastes, Digester, Autoclave, Cellulose Nanocrystals.

B. Moezzi-pour¹
M. Sharari^{1*}

¹ Assistant Professor, Faculty of
Agriculture and Natural Resources,
University of Mohaghegh Ardabili

Corresponding author:
shararim@uma.ac.ir

Received: 2021/05/30
Accepted: 2021/08/17