

تهیه نانو سلولز از جلبک رشته‌ای کلادوفورا و استفاده از آن جهت بهبود ویژگی‌های مقاومتی خمیر CMP

فاطمه اسدی^{۱*}، نورالدین نظرزاد^۲، قاسم اسدپوراتویی^۳

*۱- نویسنده مسئول، کارشناس ارشد خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، ساری، پست الکترونیک asadi_fatemeh66@yahoo.com

۲- دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، ساری

۳- استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، ساری

تاریخ دریافت: فروردین ۱۳۹۵ تاریخ پذیرش: تیر ۱۳۹۵

چکیده

در این تحقیق از نانوسلولز جلبک سبز کلادوفورا جهت بهبود مقاومت‌های خمیر CMP استفاده شده است. جهت تهیه سلولز خالص، نمونه‌های جلبک مذکور ابتدا تحت تأثیر فرآیند سودا و سپس تحت تأثیر توالی رنگ بری قرار گرفتند. سپس سلولز حاصله با روش التراسونیک به نانوسلولز تبدیل شد. نانوسلولز جلبک کلادوفورا در نسبت‌های ۲، ۵ و ۸ درصد با خمیر CMP مورد اختلاط قرار گرفت. در نهایت کاغذ دست‌ساز تهیه و ویژگی‌های مقاومتی آن با خمیر خالص CMP حاصل از چوب یهن‌برگان مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. نتایج نشان داد که تیمار ۸ درصد بیشترین دانسیته، مقاومت به کشش و مقاومت به ترکیدن را داشته و تیمار شاهد کمترین مقدار را داشته است. همچنین بیشترین مقاومت به پاره‌شدن مربوط به تیمار ۸ درصد بوده در حالی که کمترین مقاومت به پاره‌شدن مربوط به تیمار ۸ درصد بوده است.

واژه‌های کلیدی: تیمار فراصوتی، جلبک سبز کلادوفورا، خواص مقاومتی، کاغذ CMP، نانوسلولز.

مقدمه

بلکه مزیت دیگری نیز دارد که آن استخراج راحت سلولز از دیواره سلولی این گیاه می‌باشد که دلیل آن عدم ارتباط سلولز با لیگنین در دیواره سلولی آن می‌باشد (Ali & Sreekrishnan, 2001)

جلبک‌ها گروه بزرگی از گیاهان هستند که از لحاظ شکل و اندازه، تنوع وسیعی دارند (Tekere, 2010). دیواره سلولی در جلبک‌ها بسیار حائز اهمیت است. علت آن وجود مواد مختلفی است که بعضی از آنها کاربرد صنعتی، دارویی و پزشکی دارند. دیواره سلولی در جلبک‌ها معمولاً از ۲ لایه تشکیل شده است. لایه داخلی از جنس سلولز است که در آب گرم نامحلول است.

در صنعت کاغذسازی ماده اولیه تولید کاغذ، چوب است، اما با توجه به طولانی بودن زمان تجدیدپذیری جنگل‌ها و کاهش شدید سطح جنگل‌های کشور، شایسته است که منابع سلولزی جدیدی به‌عنوان جایگزین بخشی از چوب مورد استفاده در صنایع کاغذسازی، مورد مطالعه و بهره‌برداری قرار گیرد. یکی از گیاهان غیرچوبی که قابلیت استفاده در این صنعت را دارد، الیاف جلبک‌های آب‌های شیرین یا شور می‌باشند. استفاده از جلبک‌ها علاوه بر اینکه اثرات مخرب برداشت بیش از اندازه چوب را از جنگل‌ها کاهش می‌دهد،

ممانعتی و ویژگی‌های فیزیکی و اندودها در کاغذ استفاده شده‌اند (Luu *et al.*, 2011; Gonzalez *et al.*, 2012). نانو الیاف سلولزی در واقع همان واحدهای ساختاری سلولز متشکل از نانوفیبریل و فیبریل‌های اولیه‌اند که طی فرایندهای مختلف به صورت منفرد یا چسبیده به هم، نانو ساختارهایی به قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر را تشکیل می‌دهند (Lindgren, 2010). نانو ذرات سلولزی پس از افزوده شدن به کاغذ سبب کاهش خلل و فرج کاغذ شده و مقاومت کاغذ را افزایش می‌دهد. البته توسعه اتصالات و تشکیل پیوندهای هیدروژنی بیشتر به هنگام خشک کردن کاغذها می‌تواند عامل بروز این نتایج باشد (Yousefi & Mashkor, 2008). تاکنون روش‌های متفاوتی برای تولید نانوسلولز مورد استفاده قرار گرفته است، از جمله این روش‌ها می‌توان به استفاده از امواج فراصوت یا التراسونیک Brown (۱۸۸۶) اشاره کرد.

در تحقیقی، محققان برای تقویت شیرابه (لاتکس) اکریلات از نانوکریستال‌های سلولز به دست آمده از تونیکات (نوعی جانور دریایی) استفاده کرده و نانوچندسازه سلولزی تولید کردند. افزودن تنها ۶٪ درصد وزنی نانو کریستال سلولز به دست آمده از تونیکات سبب افزایش ویژگی‌های مکانیکی شیرابه تا ۵۰۰ برابر شد (Favier *et al.*, 1995). اما در مورد کاربرد نانوساختارهای سلولزی در بهبود ویژگی‌های کاغذ تحقیقات کمی انجام شده است.

در تحقیق دیگر، محققان اثر افزودن نانوالیاف سلولزی بر مقاومت مکانیکی کاغذ ساخته شده از ساقه کلزا را بررسی کردند. محدوده قطر میکرو الیاف بررسی شده ۶۰-۱۰ میکرومتر (میانگین 9 ± 26 میکرومتر) بود. میکرو الیاف‌ها در نتیجه تنش برشی و فشار در بین سنگ‌های سوپر آسیاب دیسکی به نانوالیاف تا قطر ۵-۸۰ نانومتر (میانگین 10 ± 32) نانومتر کوچک شدند. مقدار تنش حداکثر (σ_{max})، مدول الاستیسیته (E) و کرنش (σ_{max}) نانو کاغذ به ترتیب ۱۱۴ مگاپاسکال، ۱۳/۶ گیگاپاسکال و ۵/۷ درصد به دست آمده است که این مقادیر به ترتیب ۹۹۰، ۵۴۰ و ۳۳۵ درصد بالاتر از کاغذ ساخته شده از ساقه کلزا بودند (Yousefi *et al.*, 2011).

مطالعات توسط پراش اشعه ایکس دو نوع سلولز را در جلبک-ها مشخص می‌سازد. سلولز نوع اول یا سلولز گیاهی عالی در کلادوفورا یافت می‌شود (Sheath & Wehr, 2003). به گفته نیکلای و پرستون، کلادوفورا جلبک‌های سبزرنگی هستند که سلولز در آنها بخش اصلی دیواره سلولی بوده و معمولاً بسیار کریستالی می‌باشد.

مزایای زیادی در تولید کاغذ از جلبک‌ها وجود دارد. به عنوان مثال کشت آنها بسیار آسان است. میزان رشد آنها در مقایسه با جنگل‌های معمولی و یا محصولات کشاورزی بسیار بالا بوده و نیاز به منطقه کشت کمی دارند و برای تولید آنها می‌توان از آبی استفاده کرد که برای انسان و مصارف او نامناسب است (Mata *et al.*, 2010; Kouhia, 2013).

سلولز به دست آمده از جلبک شناخته شده کلادوفورا دارای درجه کریستالیتیه فوق‌العاده‌ای است (Ek *et al.*, 1998). درجه کریستالیتیه این جلبک همان‌طور که از الگوی XRD آن به دست آمده، ممکن است بیشتر از ۹۵ درصد باشد. سلولز در این جلبک بسیار متمایز از سلولز به دست آمده از گیاهان است (Vuong *et al.*, 1992). درصد سلولز در این جلبک بسیار قابل توجه بوده و حتی می‌تواند بیشتر از ۳۰-۲۰ درصد وزن آنها باشد. بعضی از دانشمندان ادعا می‌کنند که درصد سلولز در جلبک کلادوفورا حتی بیشتر از ۴۵٪ وزن آنها می‌باشد (Bold & Wynne, 1985).

همین‌طور سطح ویژه زیاد سلولز جلبک کلادوفورا این جلبک را برای تولید مواد مرکب با تخلخل زیاد همانند کاغذ بسیار مناسب کرده است (Mihryan, 2011).

نانو فناوری یکی از مهمترین عامل‌ها برای رشد اقتصاد جهانی و پیشرفت در این سده است و قابلیت‌های جدیدی برای مواد، ابزار و سامانه‌ها به وجود آورده و انقلابی در فناوری و صنایع ایجاد کرده است (Hubbe *et al.*, 2008).

کاربرد فناوری نانو در صنایع سلولزی یک عرصه در حال ظهور است. به دلیل خواص ویژه و زیست‌تخریب‌پذیر بودن این نانوبلورها، در سال‌های اخیر به صورت خالص یا به عنوان تقویت‌کننده ویژگی‌های مقاومتی، ویژگی‌های

مواد و روش‌ها

شسته شده و در سایه هوا خشک شدند. برای رسیدن به سلولز خالص، نمونه‌های جلبک ابتدا تحت تأثیر تیمار قلیایی طبق جدول ۱ و بعد تحت تأثیر توالی رنگ‌بری مطابق جدول ۲ قرار گرفتند.

جلبک سبز کلادوفورا از کانال آب در اواخر مهرماه و به طور تصادفی جمع‌آوری شد. برای حذف نمک‌ها، گل و لای و مواد اضافی دیگر، جلبک‌های جمع‌آوری شده به خوبی

جدول ۱- شرایط کلی پخت قلیایی

زمان	دما	L/W	NaOH (20%)
۱ ساعت	۱۷۰ درجه سانتی‌گراد	۱۲	۲۰٪

جدول ۲- شرایط رنگ‌بری جلبک

زمان	دما	مراحل رنگ‌بری
۴۵ دقیقه	۵۰ درجه سانتی‌گراد	هیپوکلریت سدیم
۲۰ دقیقه	۵۰ درجه سانتی‌گراد	استخراج قلیایی ۸٪
۴۵ دقیقه	۶۰ درجه سانتی‌گراد	پراکسید هیدروژن ۱۰٪

عوامل ثابت: CONS = ۸٪ و EDTA = ۲٪

جدول ۳- شرایط تهیه نانوسلولز

قدرت (وات)	پالس (ثانیه)	قطر پروب (اینچ)	دما (درجه سلسیوس)	زمان (دقیقه)
۱۵۰	۱ تا ۵	۱/۵	۵	۱۶

توالی ۴ دقیقه

نتایج

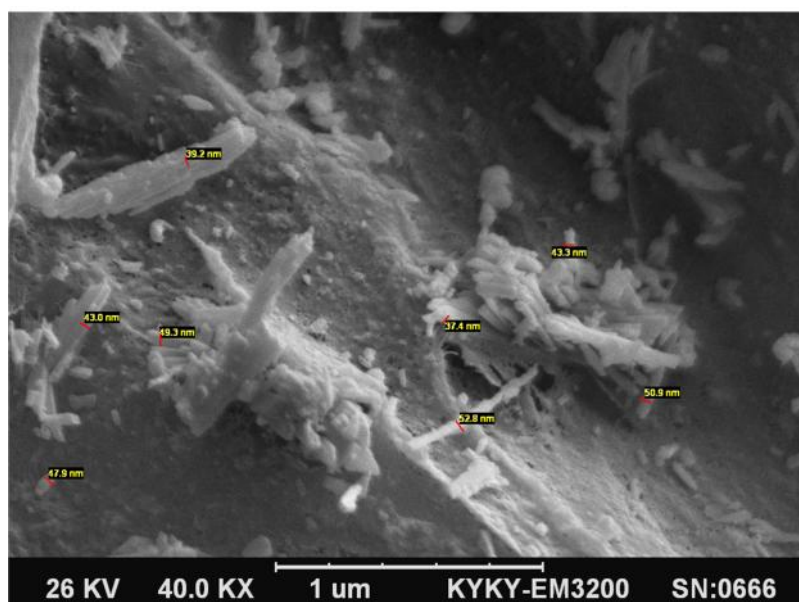
اندازه‌گیری درصد آلفا سلولز

درصد آلفا سلولز خمیر به دست آمده از تیمار قلیایی و رنگ‌بری جلبک کلادوفورا به مقدار ۹۴ درصد اندازه‌گیری شد. این آزمون بر اساس استاندارد SNPE انجام شد.

تصویر میکروسکوپ الکترونی نانو سلولز جلبک

شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوسلولز جلبک را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود اندازه ذرات حداقل در یکی از ابعاد در محدوده اندازه نانو می‌باشد.

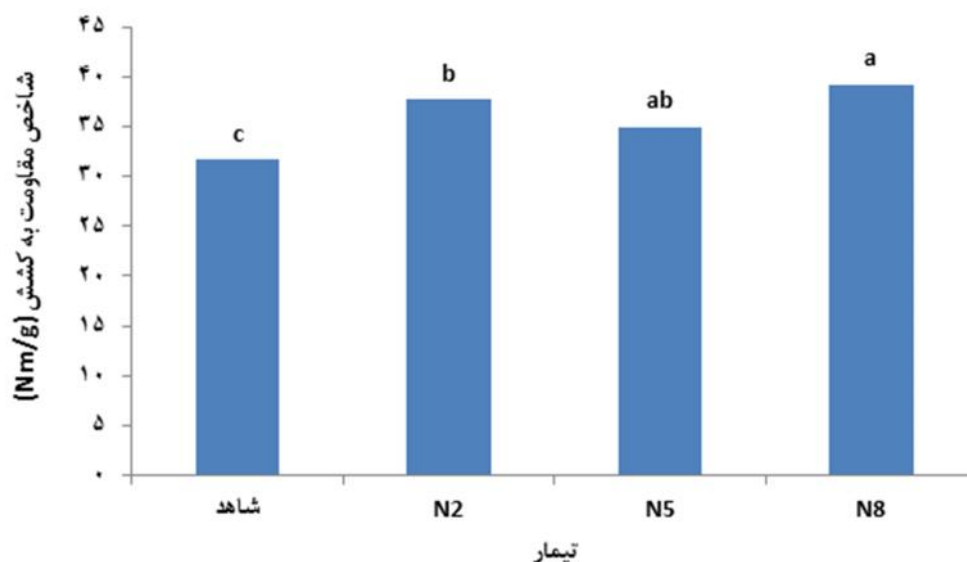
نانو سلولز به دست آمده به وسیله دستگاه التراسونیک طبق شرایط جدول ۳ تهیه (Chen et al., 2011). برای ساخت کاغذ، خمیر CMP از کارخانه چوب و کاغذ مازندران تهیه شد و به درجه روانی 25 ± 375 رسانیده شد. سپس با اختلاط با نانو سلولز جلبک در سه سطح ۲، ۵ و ۸ درصد و مقدار ثابت ۱/۵ درصد پلی‌اکریل آمید کاتیونی، بر طبق استاندارد تاپی کاغذهای دست‌ساز آزمایشگاهی ساخته شد. در نهایت مقاومت‌های مکانیکی کشش، ترکیدن و پاره شدن بر طبق استانداردهای به ترتیب ISO-1924-2، ISO2758، ISO1974 اندازه‌گیری شدند.



شکل ۱- تصویر SEM نانو سلولز جلبک کلادوفورا

کششی در ۳ گروه قرار گرفته است. اثر تیمارهای مختلف بر شاخص مقاومت کششی کاغذهای دست‌ساز در شکل ۲ آورده شده است.

شاخص مقاومت در برابر کشش اثر سطوح متفاوت نانوسلولز بر میزان مقاومت کششی کاغذهای دست‌ساز در سطح اعتماد ۹۵ درصد معنی‌دار بوده است. بر اساس آزمون دانکن، میانگین مقادیر مقاومت

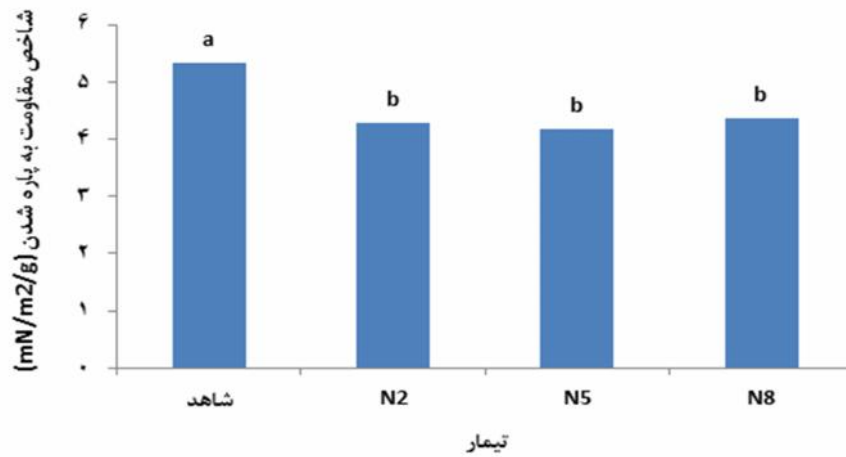


شکل ۲- مقادیر شاخص مقاومت کششی کاغذهای حاوی نانوسلولز در سطوح متفاوت

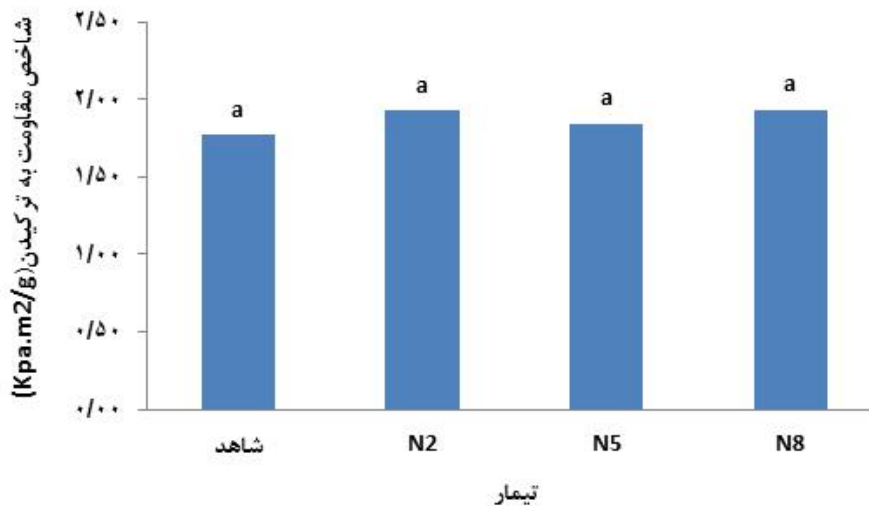
همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، بیشترین شاخص مقاومت به کشش در نمونه با ۸ درصد نانوسلولز و کمترین شاخص مقاومت به کشش در نمونه شاهد دیده شده است.

مقادیر مقاومت به پاره شدن در ۲ گروه قرار گرفته است. همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است مقادیر شاخص مقاومت به پاره شدن در هر ۳ تیمار اعمال شده از نظر آماری با هم یکسان بوده و از نمونه شاهد کمتر می‌باشند.

شاخص مقاومت در برابر پاره شدن اثر تیمارهای مختلف بر مقاومت به پاره شدن کاغذهای دست‌ساز در شکل ۳ آورده شده است. اختلاف بین مقادیر مقاومت به پاره شدن کاغذهای دست‌ساز در سطح اعتماد ۹۵ درصد معنی‌دار است. بر اساس آزمون دانکن میانگین



شکل ۳- مقادیر شاخص مقاومت به پاره شدن کاغذهای حاوی سطوح مختلف نانوسولز



شکل ۴- مقادیر شاخص مقاومت به ترکیدن کاغذهای تیمار شده با سطوح مختلف نانوسولز

این مقادیر وجود نداشته و مقادیر مربوط به تیمارها و نمونه شاهد در یک گروه قرار گرفته‌اند.

شاخص مقاومت در برابر ترکیدن با وجود اختلاف در مقادیر میانگین‌های شاخص مقاومت به ترکیدن، اما از نظر آماری اختلاف معنی‌داری بین

بحث

کاغذ اضافه می‌شود نسبت طول الیاف بلند به طول الیاف کوتاه کاهش پیدا می‌کند، بنابراین در نتیجه آن شاخص مقاومت به پارگی نیز کاهش یافته است و علاوه بر این کاهش مقاومت به پارگی را به ضخامت کم دیواره سلولی جلبک کلادوفورا نیز می‌توان نسبت داد، به طوری که مجموع این عوامل با هم سهم بزرگی در کاهش این مقاومت دارند.

افزودن سطوح متفاوت نانو سلولز جلبک بر کاهش شاخص مقاومت به پارگی تأثیر متفاوتی نداشته است، یعنی بین کاهش این مقاومت در نتیجه افزودن درصد‌های مختلف نانو سلولز جلبک اختلاف معنی‌داری وجود نداشته است. این نتایج می‌تواند به دلیل اثر دوگانه افزودن نانو سلولز باشد، یعنی افزایش نانو سلولز از یک طرف باعث افزایش پیوند بین الیاف می‌گردد و از طرف دیگر باعث کاهش مجموع طول الیاف می‌گردد. بنابراین اثر متقابل این افزایش و کاهش موجب عدم تأثیر افزایش درصد نانو سلولز بر مقاومت به پارگی شده است.

مقاومت به ترکیدن از جمله مقاومت‌هایی است که به طول فیبر و میزان پیوند بین الیاف بستگی دارد ولی بیشتر تحت تأثیر اتصال بین الیاف می‌باشد. البته هرچه الیاف نازک‌تر یا انعطاف‌پذیرتر باشد به دلیل ایجاد اتصالات هیدروژنی بیشتر، پیوندهای بین الیاف افزایش یافته، در نتیجه مقاومت کاغذ به ترکیدن افزایش می‌یابد (Mirshokraei, 2009).

همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود تأثیر تیمارهای مختلف بر شاخص مقاومت به ترکیدن هرچند که معنادار نبوده است، ولی باعث افزایش جزئی این فاکتور شده است. البته اضافه کردن نانو سلولز جلبک با توجه به کریستالیت‌ها بالای آن باعث کاهش انعطاف‌پذیری کاغذ شده، در نتیجه بجای افزایش مشخص این مقاومت پیوندهای ایجاد شده باعث افزایش جزئی آن شده است.

منابع مورد استفاده

- Ali, M. and Sreerishnan, T.R., 2001. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. *Advances in Environmental. Research*, 5 (2001), pp. 175-196.

در این بخش تأثیر تیمارهای انجام شده بر روی خمیر کاغذ مورد بررسی قرار می‌گیرند. افزودن نانو سلولز جلبک سبز کلادوفورا به خمیر کاغذ CMP در درصد‌های ۲، ۵ و ۸ در مقایسه با خمیر شاهد، افزایش معناداری در مقاومت کششی و کاهش معناداری در مقاومت به پارگی به همراه داشته است. همچنین در بررسی‌های به عمل آمده مقاومت به ترکیدن در سطح ۹۵ درصد معنادار نبوده است.

مقاومت در برابر کشش یک شاخص مناسب‌تری برای تمام پیوندهای بین الیاف است که در واقع ترکیبی از سایر مقاومت‌ها است. مهمترین فاکتور مؤثر بر مقاومت در برابر کشش کاغذ، تعداد و کیفیت اتصال الیاف به یکدیگر می‌باشد (Almehbad, 2004).

افزایش نانو سلولز جلبک به کاغذ در شاخص مقاومت در برابر کشش روند افزایشی داشته است، به جز در سطح ۵ درصد که کاهش مقاومت در آن دیده شده است. البته با اضافه کردن نانو سلولز جلبک به کاغذ سطح تماس بین الیاف زیاد شده است. به عبارت دیگر چون نانو سلولز جلبک از جنس سلولز چوب می‌باشد و همانند آن دارای گروه‌های هیدروکسیل می‌باشد، بنابراین سبب ایجاد اتصال بین الیاف کاغذ شده و این امر به نوبه خود سبب افزایش شاخص مقاومت کششی در کاغذ شده است.

عوامل مؤثر بر پاره شدن کاغذ شامل طول الیاف، قطر الیاف و تعداد الیافی که در پاره شدن کاغذ دخالت دارند و تعداد اتصالات بین الیاف و مقاومت اتصالات می‌باشد (Smook, 1982).

یکی از پارامترهای تأثیرگذار بر ویژگی مقاومت به پاره شدن، طول الیاف است. مقاومت به پاره شدن با متوسط طول الیاف به توان سوم متناسب می‌باشد. البته افزایش نسبت الیاف کوتاه به الیاف بلند باعث کاهش این مقاومت می‌گردد.

همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود افزایش نانو سلولز جلبک به کاغذ در شاخص مقاومت در برابر پاره شدن روند کاهش داشته و تیمار شاهد بیشترین شاخص مقاومت به پاره شدن را داشته است. هنگامی که نانو سلولز جلبک به

- Mata, Teresa M., António, A., Martins and Nidia, S. Caetano., 2010. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14.1, pp. 217–232. issn: 1364-0321. doi: 10.1016/j.rser.2009.07.020.
- Mihriyan, A., 2011. Cellulose from cladophorales green algae: From environmental problem to high-tech composite materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(4), 2449-2460.
- Mirshokraei, S.A., 2009. *Pulp and Paper Technologists*, Aeij Press, Tehran.
- Sheath, R.G. and Wehr, J.D., 2003. Introduction to freshwater algae. *Freshwater algae of North America: ecology and classification* (JD Wehr & RG Sheath, eds.). Academic Press, San Diego, 1-9.
- Smook, G.A., 1982. *Pulp and Paper Technologists*, Translated by Mirshokraei, S. A., Aeij Press, Tehran, 501 P.
- Tekere, M., 2010. Biology 1: Diversity of algae and plants. African Virtual university, <http://www.oer.avu.org>. Accessed 2011/10/15.
- Vuong, R., Chanzy, H., Sugiyama, J., 1992. *Biol Cell* 75, 264.
- Yousefi, H. and Mashkor, M., 2008. Cellulose Nanocrystalline, renewable and inexpensive industrial to produce nanocomposites, *Nanotechnology monthly magazine*, Seventh year, 131.
- Yousefi, H., Nishino, T., Faezipour, M., Ebrahimi, G. and Shakeri, A., 2011. Direct fabrication of nanocomposite from cellulose microfibrils using ionic liquid-based nanowelding. *Biomacromolecules*, 12, 4080–4085.
- Almehbad, N.Y., 2004. Improving paper properties, *polymer-plastic Technol. Eng.* 43(3), 963-979.
- Bold, H. and Wynne, M., 1985. *Introduction to the algae*, 2nd ed., Prentice Hall Int: Englewood Cliffs, NJ.
- Brown, A.J., 1886. An acetic ferment which forms cellulose. *Journal of Chemical Society*, 49,432–439.
- Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Hai, Y., Zjang, M. and Chen, P., 2011. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process, *Cellulose* 18:433-442.
- Ek, R., Gustafsson, C., Nutt, A., Iversen, T., Nystro, C.J. *Mol Recog* .1998. Cellulose Powder from Cladophora Sp. Algae. *Journal of Molecular Recognition*, 11, 263-265.
- Favier, V., Chanzy, H., Cavaillé, J.Y., 1995. Polymer Nanocomposites Reinforced By Cellulose Whiskers. *Macromolecule* (28), 6365-6367.
- González, I., Boufi, S., Pèlach, M.A., Alcalà, M., Vilaseca, F. and Mutjé, P., 2012. Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps. *BioResources*, 7(4), 5167-5180.
- Hubbe, M.A., Rojas, O.J., Lucia, L. and Sain, M., 2008. Cellulosic nanocomposites: A review, *Bioresources* 3(3), 929-980.
- Kouhia, M., 2013. Integration of a microalgae-utilizing biorefinery into a pulp and paper mill.
- Lindgren, A., 2010. Preparation of Nanofibers from Pulp Fibers. Master Thesis.collaboration with Eka Chemicals AB.
- Luu, W.T., Bousfield, D.W. and Kettle, J., 2011 Application of nanofibrillated cellulose as a paper surface treatment for inkjet printing. *Papercon*, 2222_2233.

Preparation of nano-cellulose from cladophora, fibrous algae, and utilizing at the product to improve the strength properties of CMP pulp

F. Asadi^{1*}, N. Nazarnezhad² and Gh. AsadpourAttoeii³

1*- Corresponding author, M.Sc., Pulp and Paper, University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran,
E-mail:asadi_fatemeh66@yahoo.com

2- Associate Professor Department of Wood and Paper Science and Technology, Department of Natural Resources, University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran

3- Assistant Professor Department of Wood and Paper Science and Technology, Department of Natural Resources, University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran

Received: March, 2016

Accepted: June, 2016

Abstract

In this study the green algae (cladophora) nanocellulose was prepared and used to improve the CMP pulp strength. For the preparation of pure cellulose, algae samples were first treated with soda process and then bleached. Next, the produced cellulose was converted to Nano-cellulose using ultrasonic method. Nano-cellulose from cladophora algae was mixed with CMP pulp in the ratios of 2, 5 and 8 percent. Finally, handsheets were made and the strength properties of handsheets were measured and compared with the pure CMP pulp. The results revealed sheets containing 8% nano cellulose had the highest density, tensile strength, burst strength, and the control samples showed the lowest values. Furthermore, the highest tear strength was related to control group; while, the samples containing 8% nano cellulose demonstrated lowest tear strength.

Key words: Ultrasonic treatment, cladophora green algae, strength properties, CMP pulp, nano-cellulose.