

تولید و بررسی ویژگی‌های نانوکریستال سلولز حاصل از کاغذهای بازیافتی و استفاده از آن به‌عنوان عامل تقویت‌کننده در نانو کامپوزیت هیدروکسی پروپیل متیل سلولز/نشاسته کاتیونی برای استفاده در صنایع بسته‌بندی غذایی

خشایار واعظی^۱ و قاسم اسدپور^{۲*}

۱- دانشجو، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران.

۲- نویسنده مسئول، دانشیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران.

پست الکترونیک: asadpur2002@yahoo.com

تاریخ پذیرش: خرداد ۱۴۰۰

تاریخ دریافت: فروردین ۱۴۰۰

چکیده

نگرانی در زمینه آلودگی محیط ناشی از زباله‌های مواد بسته‌بندی بر پایه پلاستیک‌های نفتی، انگیزه لازم را برای پژوهش و بررسی مواد بسته‌بندی زیست‌تخریب‌پذیر افزایش داده است. در این پژوهش به‌منظور ایجاد ارزش افزوده و فراوری دوباره کاغذهای بازیافتی، از آنها نانوکریستال سلولز تولید شده و با مقادیر (۳٪، ۵٪، ۷٪، ۹٪ و ۱۱٪) به نانوکامپوزیت هیدروکسی پروپیل متیل سلولز/نشاسته کاتیونی افزوده گردید و خواص ساختاری، مقاومتی و ممانعتی آنها بررسی شد. بازده نانوذرات کریستال سلولز تولید شده از آلفاسلولز کاغذهای بازیافتی، در حدود ۶۵٪ به‌دست آمد و طبق نتایج آزمون (TEM)، نانوذرات به‌دست‌آمده میله‌ای شکل و دارای طول ۱۰۰ تا ۱۵۰ نانومتر و قطر ۱۵ تا ۳۰ نانومتر بوده‌اند. همچنین درجه کریستالینته آنها طبق آزمون پراش پرتو ایکس، ۷۹/۶٪ به‌دست آمد. مطابق نتایج، با افزودن نانوکریستال سلولز به نانوکامپوزیت‌ها، مقاومت کشش، مقاومت به جذب رطوبت و مقاومت به نفوذپذیری به عبور اکسیژن آنها افزایش یافت و تنها تغییر طول تا نقطه شکست (انعطاف‌پذیری) آنها کاهش یافت و بهترین خواص مقاومتی و ممانعتی نانوکامپوزیت‌های تولید شده در حضور ۹٪ نانوکریستال سلولز حاصل از کاغذهای بازیافتی به‌دست آمدند.

واژه‌های کلیدی: کاغذ بازیافتی، پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر، فیلم بیونانوکامپوزیتی، نشاسته کاتیونی، نانو کریستال سلولز، هیدروکسی پروپیل متیل سلولز.

مقدمه

بسته‌بندی در تعریف عبارت است از محافظتی که سلامت محتوی خود را از مرحله انتهایی تولید تا مصرف حفظ کند. هدف از بسته‌بندی مواد غذایی به تأخیر انداختن فساد، حفظ اثرهای مثبت فرایند روی غذا، افزایش طول عمر انبارمانی، نگهداری، افزایش کیفیت و ایمنی غذایی و حفاظت از غذا در برابر عوامل شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیک بیرونی است

(Marsh and Bugusu, 2007). صنعت بسته‌بندی یکی از

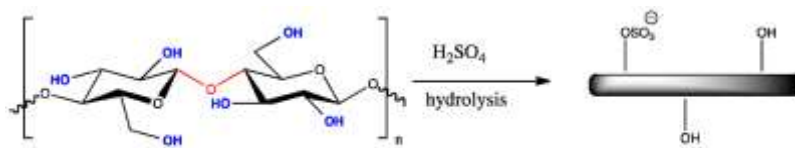
مهمترین صنایع در دنیای امروز است، به طوری که ۲٪ از تولید ناخالص ملی کشورهای توسعه‌یافته را به خود اختصاص می‌دهد. در این میان بسته‌بندی صنایع غذایی بیش از ۵۰٪ از این بازار را به خود اختصاص داده است. با توجه به برآوردهای انجام شده این رقم به‌طور دائم از نظر اهمیت و حجم بازار در حال افزایش است (Malinconico et al.,

دارای مقداری خمیرکاغذ شیمیایی رنگبری شده نیز است. کاغذهای باطله اداری نیز به‌طور کامل دارای خمیرکاغذ شیمیایی رنگبری شده می‌باشند (Ghasemian and Khalili, 2011). مواد طبیعی مورد استفاده برای تهیه فیلم‌های بسته‌بندی شامل پروتئین‌ها، پلی‌ساکاریدها، لیپیدها، رزین‌ها و یا ترکیبی از این مواد می‌باشد. نرم‌کننده‌هایی مثل گلیسرول و غیره برای جلوگیری از شکسته شدن فیلم‌ها و ایجاد انعطاف در آنها و مواد فعال سطحی برای کمک به تشکیل فیلم در فرمولاسیون فیلم‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. هیدروکسی پروپیل متیل سلولز (HPMC) از مشتقات سلولز است. این بیوپلیمر به‌طور گسترده‌ای در صنعت غذا استفاده می‌گردد، زیرا دارای خواص فیزیکی منحصر به فردی مانند حلالیت در آب، ویسکوز بودن در محلول، خواص ترموپلاستیکی و پایداری (در برابر تخریب‌های زیستی، گرما، آب کافت و اکسایش) می‌باشد. همچنین دارای مزایایی مانند خوراکی بودن و سازگاری با محیط‌زیست و خصوصیات نفوذناپذیری به اکسیژن و ظاهر جذاب و غیرسمی بودن و قیمت پایین آن نسبت به پلیمرهای نفتی است (Imran et al., 2010). نشاسته نیز یک پلیمر طبیعی است که شامل تعداد زیادی از واحدهای گلوکزی می‌باشد که با پیوندهای گلیکوزیدی به هم متصل شده‌اند. این زیست پلیمر به دلیل فراوانی در طبیعت، قیمت ارزان و آسانی آماده‌سازی و قابلیت تولید فیلم‌ها و مواد بسته‌بندی سخت یا نیمه سخت از آن، مورد توجه زیادی قرار دارد. باوجود این، زیست پلیمر نشاسته معایبی دارد که استفاده خالص از آن را در تولید فیلم و سایر مواد بسته‌بندی محدود می‌نماید. معایبی همانند خاصیت آب‌دوستی شدید نشاسته و مقاومت ضعیف فیلم آن در برابر رطوبت، داشتن خواص مکانیکی نسبتاً ضعیف به دلیل آب‌دوستی زیاد نشاسته و تضعیف خواص مکانیکی فیلم در شرایطی مانند رطوبت نسبی زیاد است (Cao et al., 2008). نانوکریستال سلولز (NCC) یکی از کوچک‌ترین اجزاء ساختاری گیاهان بوده و حداقل یک بعد در مقیاس نانومتر دارد (۱۰۰-۱ نانومتر). این ماده به دلیل فراوانی در طبیعت، زیست تخریب پذیری، تجدیدپذیری، چگالی کم (1.5 g/cm^3)، قیمت پائین، دارا بودن سطح ویژه

(2014). بیش از ۵۰ سال، پلیمرهای نفتی به علت قیمت کمتر، دانسیته پایین، مقاومت به خوردگی و در دسترس بودن، به‌عنوان جایگزینی برای مواد قدیمی‌تر مانند کاغذ، شیشه و فلزات برای کاربردهای مرتبط با بسته‌بندی بودند. علاوه بر این ویژگی‌ها، خواص نوری، مکانیکی و ممانعت به نفوذ گازها، آب و روغن و هدایت گرمایی بسیار کم سبب گردید که ۴۰٪ از کل مصرف پلاستیک‌ها به صنعت بسته‌بندی اختصاص یابد (Silvestre et al., 2011). به همین سبب در سال‌های اخیر، مطالعات زیادی برای جایگزینی پلاستیک‌های مشتق شده از ترکیبات نفتی با پلاستیک‌های حاصل از منابع تجدیدپذیر و سازگار با محیط‌زیست به دلیل افزایش قیمت منابع نفتی ناشی از استفاده بی‌رویه این مواد و آلودگی شدید محیط‌زیست انجام شده است. به این منظور، پلیمرهای زیستی به دلیل فراوانی در طبیعت و زیست تخریب پذیر بودن مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. همچنین امروزه استفاده از نوآوری در صنعت بسته‌بندی با به‌کارگیری انواع فناوری‌ها به‌ویژه در عرصه بسته‌بندی‌های فعال و هوشمند گسترش بسیاری یافته است (Suppakul et al., 2003). اما مواد زیست تخریب پذیر مقاومت کمتری در برابر نفوذ آب و گاز از خود نشان می‌دهند و از نظر خواص مکانیکی نیز ضعیف‌تر می‌باشند. یکی از راه‌های غلبه بر این مشکلات، کامپوزیت‌سازی پلیمرهای زیست تخریب پذیر با سایر مواد مفید است (Siracusa et al., 2008). محدود بودن سطح جنگل‌های دنیا و تخریب شدید آنها از یکسو و کاهش منابع ماده اولیه برای تولید کاغذ از سوی دیگر، اهمیت بازیافت کاغذ را در صنایع کاغذسازی ضروری کرده است. در کشور ایران نیز با توجه به میزان تولید و مصرف انواع فراورده‌های کاغذی و افزایش شکاف موجود بین روند تولید و مصرف، لزوم توجه به امر بازیافت محصولات کاغذی روزبه‌روز اهمیت بیشتری می‌یابد. تنوع وسیعی از کاغذهای بازیافتی مرکب‌زدایی می‌شوند که هر یک از این کاغذها تفاوت‌هایی به لحاظ منشأ الیاف دارند. به‌عنوان مثال کاغذ روزنامه کهنه عمدتاً شامل الیاف خمیرکاغذهای مکانیکی رنگبری شده و یا الیاف بازیافتی می‌باشد، در صورتی که کاغذ مجله کهنه معمولاً علاوه بر الیاف مذکور

رنگ‌ها، صنعت بسته‌بندی، انتقال دارو، انرژی، فرآورده‌های جنگلی، صنعت کاغذسازی، صنعت هوافضا، مهندسی پزشکی و صنایع غذایی کاربرد دارد و چون در داخل کشور تولید صنعتی و در مقیاس بزرگ ندارد، می‌توان با تولید آن کمک ارزنده‌ای به رشد صنایع ذکر شده کرد. همچنین با استفاده از ضایعات کاغذهای بازیافتی در تولید این نانوماده، می‌توان کمک شایانی نیز به کاهش آلودگی زیست‌محیطی کرد و از این ضایعات در جهت تولید نانوکریستال سلولز که ماده‌ای بسیار کاربردی در صنایع مختلف می‌باشد استفاده نمود. از سوی دیگر، استفاده از پلیمرهای با مشتقات نفتی در صنعت بسته‌بندی غذایی، به دلیل زیست‌تخریب‌ناپذیر بودن، باعث ایجاد مشکلات زیست‌محیطی شده است. در این پژوهش سعی شده از مواد زیست‌تخریب‌پذیر که به راحتی پس از استفاده در محیط‌زیست تجزیه می‌شوند، به‌فراوانی یافت شده و قیمت مناسب دارند برای تولید فیلم‌های نانوکامپوزیت بسته‌بندی در صنایع غذایی استفاده کرد.

بالا و ویژگی‌های مکانیکی مطلوب، قدرت و استحکام بالا (به‌عنوان تقویت‌کننده ماتریکس‌های پلیمری) دارای اهمیت زیادی است و افزودن آن در غلظت مناسب به پلیمر به‌طور بالقوه باعث بهبود قابل توجهی در ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌ها مانند ویژگی‌های مکانیکی، بازدارندگی نسبت به گازها و حتی افزایش زیست‌تخریب‌پذیری نانوکامپوزیت‌ها (نسبت به پلیمر خالص) می‌شود. برای تولید نانوکریستال سلولز، ماده اولیه سلولزی (مانند چوب، لیتر پنبه و غیره) تحت تیمار اسیدی همراه با حرارت قرار می‌گیرد. چون ساختار در مناطق آمورف حساس به عمل اسید است و عمل هیدرولیز در این قسمت انجام می‌شود و مناطق بلوری در اسید حل نشده باقی می‌مانند. اسید موجب هیدرولیز نواحی آمورف سلولز و اجزاء باقی‌مانده به‌شدت بلورین می‌شود که نانوکریستال سلولز نامیده می‌شوند (De Jesus Silva and Dalmedia., 2009). نانوکریستال سلولز ماده‌ای بسیار کاربردی بوده که در صنایع مختلفی مانند تولید نانو کامپوزیت‌ها، پوشش‌ها، فیلم‌ها،



شکل ۱- ساختار میله‌ای نانو کریستال سلولز تولید شده از الیاف سلولزی

(H_2O_2) با دانسیته $1/11 \text{ g/cm}^3$ ، پتاسیم سولفات (با فرمول شیمیایی K_2SO_4 ، دانسیته $2/66 \text{ g/cm}^3$ و $pH= 5/5-8/5$) و کلسیم کلراید (با فرمول شیمیایی $CaCl_2$ ، وزن مولکولی 110 g/mol و دانسیته $2/15 \text{ g/cm}^3$) همگی از شرکت سیگما آلد ریچ تهیه شدند.

روش تهیه نانوکریستال سلولز

ابتدا به‌منظور جوهرزدایی از کاغذهای بازیافتی (کاغذ باطله اداری) آنها را به قطعات کوچک تقسیم کرده و در دستگاه دفیبراتور با دور 3000 rpm و زمان ۳۰ دقیقه از آنها خمیر کاغذ تهیه گردید. پس از آن در آب با دمای 50 درجه ابتدا توسط سدیم

مواد و روش‌ها

نشاسته کاتیونی (CS) با رطوبت 18% ، $pH= 6/9$ و درجه استخلاف $0/035$ ، از شرکت صنایع چوب و کاغذ مازندران خریداری شد. کاغذهای بازیافتی اداری به دلیل تولید نانوکریستال سلولز از دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری تهیه شد. گلیسرول (با فرمول شیمیایی $C_3H_8O_3$ ، وزن مولکولی $92/10 \text{ g/mol}$ و دانسیته $1/26 \text{ g/cm}^3$) و اسید هیدروکلریک (با فرمول شیمیایی HCl و دانسیته kg/m^3) از شرکت مرک تهیه شدند. هیدروکسی پروپیل متیل سلولز (HPMC) با ویسکوزیته $2600-5600 \text{ cp}$ ، سدیم هیدروکسید ($NaOH$) با خلوص 99% ، پروکسید هیدروژن

در روز آب مقطر دیونیزه شده تعویض شد. بعد از رسیدن pH سوسپانسیون به pH خنثی، تیمار مکانیکی شدید با دستگاه اولتراسوند به مدت ۳۰ دقیقه با فواصل زمانی ۱۰ دقیقه انجام شد. با خنک کردن سوسپانسیون در هنگام تیمار التراسوند سعی شد دمای آن در حد دمای اتاق ثابت بماند. به منظور جلوگیری از آلودگی میکروبی چند قطره کلروفرم به سوسپانسیون اضافه شده و تا زمان استفاده در یخچال قرار داده شد (Roohani *et al.*, 2008).

تولید فیلم‌های نانو کامپوزیتی

به منظور تولید فیلم‌های نانوکامپوزیتی از روش قالب‌گیری حلال استفاده شد (Noushirvani *et al.*, 2011). ابتدا به طور جداگانه سوسپانسیون اولیه نانوکریستال سلولز (۳٪، ۵٪، ۷٪، ۹٪ و ۱۱٪) و وزنی پلیمر (نشاسته کاتیونی/هیدروکسی پروپیل متیل سلولز) در آب تهیه گردید. سپس سوسپانسیون‌ها توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۶۰۰ rpm به مدت ۱ ساعت هم زده شدند و ۳۰ دقیقه داخل حمام آبی دستگاه اولتراسونیک شکل (۳-۵) قرار گرفتند. آنگاه ۲ گرم نشاسته کاتیونی به ۸۰ ml آب مقطر اضافه شده و به مدت ۱۵ دقیقه در حمام آبی دارای دمای ۹۰°C همراه با هم‌زدن حرارت داده شد تا ژلاتینی شود. به ژل تشکیل شده مقدار ۳ گرم هیدروکسی پروپیل متیل سلولز اضافه شده و به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۹۰°C هم زده شد و پس از آن محلول مورد نظر تا رسیدن به دمای ۵۰°C درجه خنک شد. سپس مقادیر مناسبی از سوسپانسیون نانوکریستال سلولز (۳٪، ۵٪، ۷٪، ۹٪ و ۱۱٪) وزنی پلیمر (نشاسته کاتیونی/هیدروکسی پروپیل متیل سلولز) به صورت قطره‌قطره و با هم‌زدن مکرر اضافه گردید. پس از آن ۱/۲ میلی‌لیتر گلیسرول (۳۰ درصد وزن پلیمر) به عنوان نرم‌کننده به ژل اضافه و به مدت ۱ دقیقه توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۵۰۰ rpm هم زده شد. در نهایت ۲۵ گرم از ژل داخل پتری‌دیش پلی استایرنی با قطر ۱۰ cm ریخته شد و پتری‌دیش‌ها به مدت ۲۴ ساعت در آون ۵۰°C قرار گرفتند و بعد فیلم خشک شده به آرامی از سطح آنها جدا گردید (Vaezi *et al.*, 2020). ضخامت فیلم‌ها با استفاده از

هیدروکسید ۲٪ و در مرحله بعد توسط پروکسید هیدروژن ۲٪ تیمار شدند. سپس محلول بدست‌آمده بر روی مش ۱۰۰ شسته شد. در مرحله بعد خمیر بدست‌آمده در هوای آزاد خشک و آسیاب شده و از الک با مش ۱۰۰ عبور داده شد. پس از انجام این عملیات، تولید آلفا سلولز از خمیر بدست‌آمده مطابق با استاندارد Tappi T203-cm تحت تیمار سدیم هیدروکسید ۱۷/۵٪ انجام شد. مقدار ۰/۵ گرم آلفا سلولز بر مبنای وزن خشک توزین شد. سپس ۲۰ سی‌سی از سود سوزآور ۱۷/۵٪ درصد بر روی آن ریخته و به مدت ۵ دقیقه تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس ۳۳ سی‌سی از آب مقطر به آن اضافه شد و سوسپانسیون حاصل به مدت یک ساعت در شرایط چرخش مکانیکی قرار گرفت. آنگاه سوسپانسیون بر روی کاغذ صافی آب‌گیری شد. بعد از خشک کردن کاغذ صافی حاوی آلفا سلولز، بازده آلفا سلولز با تقسیم میزان ماده به دست آمده بر مقدار اولیه آلفا سلولز محاسبه گردید. به منظور تولید نانوکریستال سلولز، آلفا سلولز توسط قیچی به قطعات کوچکی تقسیم شد و بعد در محلول ۲٪ وزنی سود به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق و با هم‌زدن مداوم، به منظور حذف ناخالصی‌ها تیمار شد. پس از این مرحله، نمونه‌ها با آب مقطر شسته شد و عمل هیدرولیز اسیدی با استفاده از هیدروکلریک اسید ۳ مولار و با نسبت ۴۰ میلی‌لیتر به ازای ۱ گرم آلفا سلولز انجام شد. آب کافت در دمای ۱۰۰°C و به مدت ۱۸۰ دقیقه با هم‌زدن مداوم انجام شد. سوسپانسیون بدست‌آمده با آب مقطر مخلوط شد و عمل سانتریفوژ با ۶۰۰۰ دور در دقیقه توسط دستگاه سانتریفوژ مدل Z206A ساخت شرکت HERMLE (آلمان) به مدت ۱۵ دقیقه انجام گردید. سپس مایع سطحی محلول تخلیه و با آب مقطر جایگزین شد. عمل سانتریفوژ تا رسیدن pH سوسپانسیون به بالای ۴، در حدود ۸ بار انجام شد (به دلیل حساسیت غشاهای دیالیز به pH پایین و از بین رفتن کارایی آنها بخشی از اسید توسط سانتریفوژ جدا شد). در مرحله بعد، عمل دیالیز توسط غشاهای دیالیزی به منظور حذف یون‌های سولفات از سوسپانسیون و رساندن pH آن به pH خنثی انجام شد. سوسپانسیون نانوکریستال سلولز در غشاهای دیالیز ریخته شد، غشاها در داخل آب مقطر دیونیزه شده قرار دادند و چند بار

$$I_c(\%) = \frac{I_{Cry} - I_{Am}}{I_{Cry}} \times 100 \quad \text{رابطه (۲)}$$

که در آن I_c درصد کریستالیت، I_{Cry} بیشترین شدت بازتابش نزدیک زاویه $2\theta = 22/6^\circ C$ و I_{Am} کمترین شدت نزدیک زاویه $2\theta = 18/3^\circ C$ می‌باشد.

همچنین برای تهیه تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از ذرات نانوکریستال سلولز به منظور بررسی شکل و اندازه آنها، از دستگاه Philips EM208S 100KV استفاده گردید. بدین منظور، سوسپانسیون رقیق شده نانوکریستال تهیه (۱/۰ درصد وزنی) و پس از انجام التراسونیک به مدت ۵ دقیقه، توسط فیلتر سر سرنگی ۰/۲۲ میکرون فیلتر شد. سپس یک قطره از آن بر روی توری مسی پوشیده شده با لایه کربنی ریخته شد و با اورانیل استات رنگ آمیزی شده و در دمای اتاق خشک گردید تا آماده انجام آزمون گردد.

آزمون‌های مقاومتی و ممانعتی فیلم‌های نانوکامپوزیتی مقاومت کششی نهایی و تغییر طول تا نقطه پارگی فیلم‌ها، با استفاده از دستگاه آزمون مکانیکی SANTAM STM-20 ساخت کشور ایران (شکل ۳-۱۰) اندازه‌گیری شد. مقاومت کششی نهایی و تغییر طول فیلم‌ها طبق استاندارد ۸۸۲-۹۱ ASTM D معین شد. ابتدا نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در رطوبت نسبی ۵۵٪ شرایط دهی شدند. سپس هر یک از فیلم‌ها به شکل مستطیل با ابعاد 15×15 mm بریده شده و میان دو فک دستگاه قرار گرفتند. میزان جذب رطوبت فیلم‌ها طبق استاندارد (ASTM E 104-85) بررسی شد. نمونه‌های فیلم برای رسیدن به وزن ثابت، در دمای $40^\circ C$ به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شدند. سپس نمونه‌ها در محفظه با رطوبت نسبی ۸۵٪ و دمای $25^\circ C$ قرار داده شدند و در فواصل زمانی منظم از محفظه خارج و با استفاده از ترازو با دقت $0/001g$ تا رسیدن به وزن ثابت وزن گردیدند. نفوذپذیری نسبت به اکسیژن، مطابق با استاندارد ASTM D3985 اندازه‌گیری شد. میزان نفوذپذیری به اکسیژن با ضرب کردن مقدار سرعت

ضخامت سنج Mitutoyo ساخت کشور ژاپن با دقت mm ۰/۰۰۱ تعیین شد. اندازه‌گیری در ۵ نقطه مختلف فیلم انجام شد و بعد میانگین نتایج در آزمون‌های مقاومتی و ممانعتی مورد استفاده قرار گرفت.

محاسبه بازده نانوکریستال سلولز

حجم کلی سوسپانسیون نانوکریستال سلولز به دست آمده از هیدرولیز اسیدی آلفا سلولز بعد از مرحله دیالیز اندازه‌گیری شد (برحسب میلی‌لیتر). سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر از سوسپانسیون کریستال سلولز به داخل فلاسک شیشه‌ای منتقل شد و با استفاده از پمپ خلأ و نیتروژن مایع در محیط بسته آب اضافی تا رسیدن به وزن ثابت از نمونه خارج شد. در پایان نمونه خشک شده توزین گردید و بازده تولید نانوکریستال سلولز با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد.

$$\text{رابطه (۱)} \quad = \frac{m_1 \cdot V_1}{m_2 \cdot V_2} \times 100 \quad \text{بازده } (\%)$$

m_1 = جرم نمونه خشک شده (گرم).

m_2 = جرم آلفا سلولز (گرم).

V_1 = حجم کلی سوسپانسیون نانوکریستال سلولز بعد از دیالیز (میلی‌لیتر).

V_2 = حجمی از سوسپانسیون نانوکریستال سلولز که توسط پمپ خلأ خشک شد (۱۰۰ میلی‌لیتر).

آزمون‌های مورفولوژی نانوذرات کریستال سلولز آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)، به منظور مطالعه ریزساختار و درجه کریستالیت نانوذرات کریستال سلولز، توسط دستگاه (Philips-PW 1730) انجام شد (شکل ۳-۶). برای انجام آزمون، تولیدکننده پرتو X در $40kV$ و $30mA$ تنظیم شد و نمونه‌ها در معرض پرتو X با طول موج nm ۰/۱۵۴۰۶ قرار گرفتند. برای تعیین کریستالیت نانوذرات کریستال سلولز از رابطه سگال استفاده شد.

گروه‌بندی میانگین‌ها به کمک آزمون دانکن (در سطح ۵٪) انجام شد.

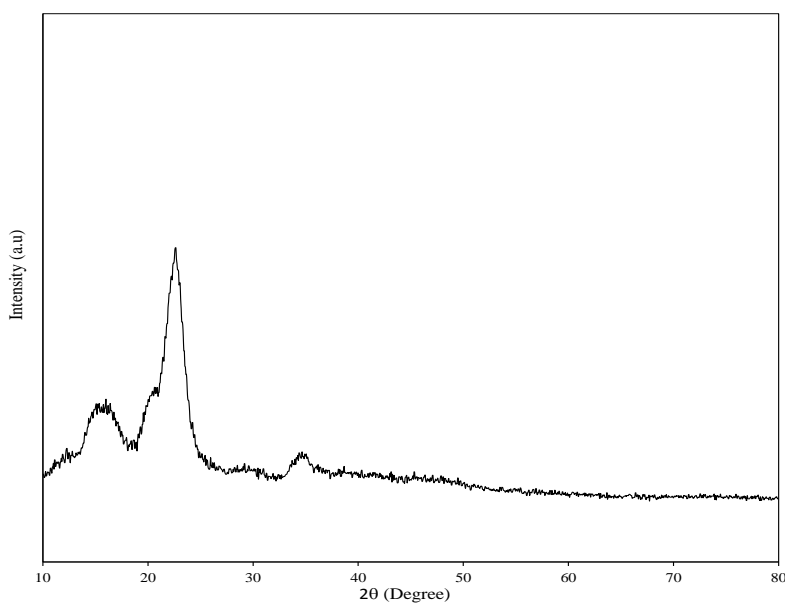
انتقال اکسیژن (OTR) در حالت جریان یکنواخت، در میانگین ضخامت فیلم و تقسیم آن بر اختلاف فشار بین دو سطح محاسبه شد ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$).

نتایج

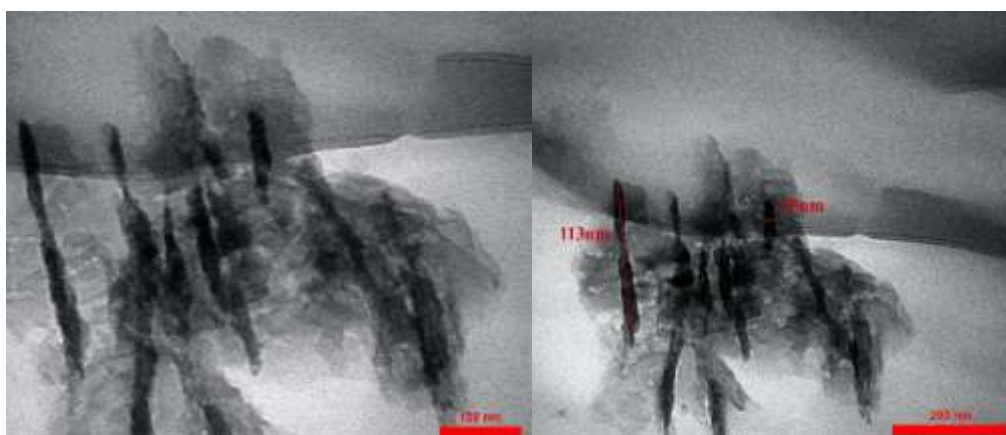
شکل ۲ نمودار پراش پرتو ایکس نانوکریستال سلولز تولید شده از کاغذ بازیافتی و شکل ۳ تصاویر TEM آنها را نشان می‌دهد.

روش آماری

تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS، از طرح کاملاً تصادفی با آنالیز واریانس یک‌طرفه و در نهایت



شکل ۲- نمودار پراش پرتو ایکس نانوکریستال سلولز تولید شده از کاغذهای بازیافتی



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی TEM نانوکریستال سلولز تولید شده از کاغذهای بازیافتی

نانوکامپوزیت‌های آن با سطوح مختلف نانوکریستال سلولز به ترتیب در جدول ۱ آمده است.

نتایج حاصل از اندازه‌گیری مقاومت به کشش، میزان جذب رطوبت و نفوذپذیری به عبور اکسیژن فیلم شاهد هیدروکسی پروپیل متیل سلولز / نشاسته کاتیونی و

جدول ۱- نتایج حاصل از اندازه‌گیری ویژگی‌های مقاومتی و ممانعتی فیلم‌های نانوکامپوزیتی

| تیمار | کد تیمار | مقاومت به کشش (Mpa) | تغییر طول تا نقطه شکست (%) | میزان جذب رطوبت (%) | میزان نفوذپذیری به اکسیژن (cm ³) |
|-----------------|----------|---------------------|----------------------------|---------------------|--|
| شاهد (HPMC/CS) | ۱ | ۵/۱۳ | ۲۳ | ۲۸ | ۴۱ |
| HPMC/CS/NCC 3% | ۲ | ۶/۹۲ | ۱۹ | ۲۶ | ۳۴ |
| HPMC/CS/NCC 5% | ۳ | ۷/۳۳ | ۱۵ | ۲۱ | ۳۱ |
| HPMC/CS/NCC 7% | ۴ | ۷/۵۹ | ۱۸ | ۱۵ | ۲۰ |
| HPMC/CS/NCC 9% | ۵ | ۸/۲۱ | ۱۷ | ۱۷ | ۱۷ |
| HPMC/CS/NCC 11% | ۶ | ۷/۸۷ | ۱۳ | ۱۸ | ۲۲ |

*Hydroxypropyl methylcellulose (HPMC)

*Cationic Starch (CS)

*Nanocrystalline Cellulose (NCC)

نانوکریستال از ۴٪ به ۶٪ افزایش شاخص ترکیدن به طور واضح دیده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود با افزایش درصد نانوکریستال سلولز، میزان جذب رطوبت به طور واضح کاهش یافته است.

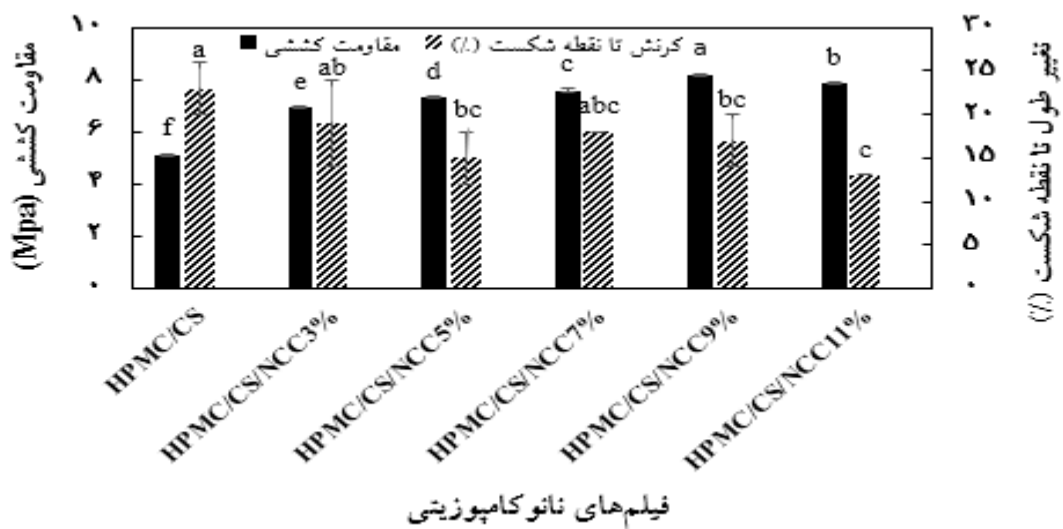
نفوذپذیری به عبور اکسیژن

نتایج حاصل از آزمون تجزیه واریانس میزان نفوذپذیری به عبور اکسیژن فیلم‌ها نشان می‌دهد که بین این مقادیر در سطح خطای آزمایش ۵٪، اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد. در مقایسه نمونه‌های حاوی نانوکریستال سلولز با نمونه شاهد، کاهش میزان نفوذپذیری به اکسیژن مشخص است. همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود با افزایش درصد نانوکریستال سلولز، میزان نفوذپذیری به اکسیژن به طور واضح کاهش یافته است.

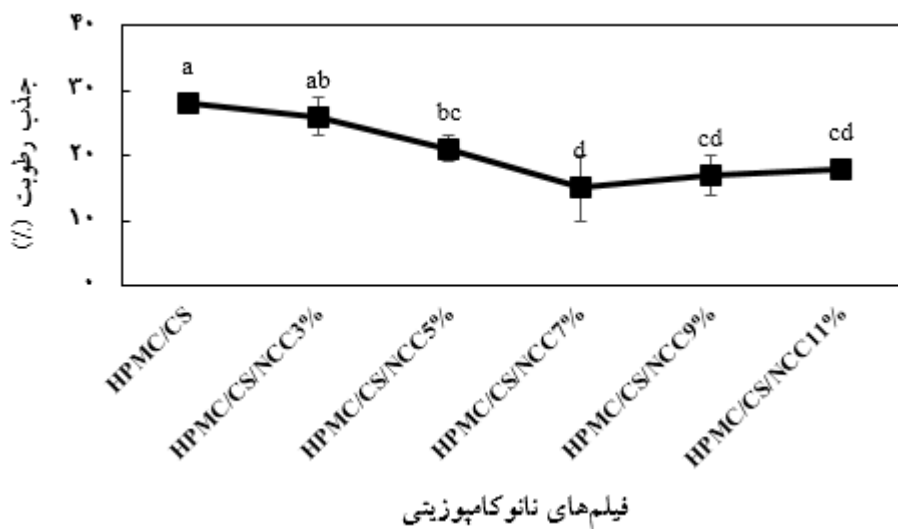
مقاومت در برابر کشش و تغییر طول تا نقطه شکست نتایج حاصل از آزمون تجزیه واریانس شاخص مقاومت به کشش و تغییر طول تا نقطه شکست فیلم‌ها نشان می‌دهد که بین این مقادیر در سطح خطای ۵٪ در سطوح مختلف تیمارها اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد. مطابق شکل ۴، با افزایش درصد نانوکریستال سلولز، مقاومت به کشش به طور واضح افزایش و تغییر طول تا نقطه شکست کاهش یافته است.

میزان جذب رطوبت

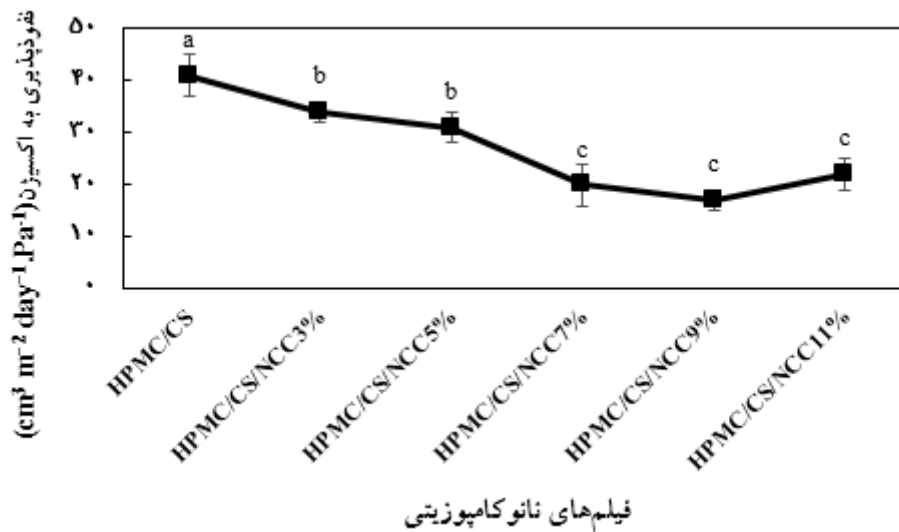
نتایج حاصل از آزمون تجزیه واریانس جذب رطوبت نمونه‌ها نشان داد که بین این مقادیر در سطح خطای آزمایش ۵٪، اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد. در مقایسه نمونه‌های حاوی نانوکریستال با نمونه شاهد، کاهش جذب رطوبت مشخص است. همچنین با افزایش



شکل ۴- مقاومت کششی و تغییر طول تا نقطه شکست فیلم‌های نانوکامپوزیتی هیدروکسی پروپیل متیل سلولز/ نشاسته کاتیونی حاوی درصدهای مختلف نانوکریستال سلولز



شکل ۵- میزان جذب رطوبت فیلم‌های نانوکامپوزیتی هیدروکسی پروپیل متیل سلولز/ نشاسته کاتیونی حاوی درصدهای مختلف نانوکریستال سلولز



شکل ۶- میزان نفوذپذیری به اکسیژن فیلم‌های نانوکامپوزیتی هیدروکسی پروپیل متیل سلولز/ نشاسته کاتیونی حاوی درصدهای مختلف نانوکریستال سلولز

بحث

سلولز یک ماده نیمه کریستال بوده و درصد کریستالیت آن با توجه به نوع منبع سلولزی متفاوت است. به طور کلی هر نوع تغییر فیزیکی یا شیمیایی به دلیل ایجاد تغییر در نواحی آمورف و بلورین ساختار آن موجب تغییر درصد بلورینگی سلولز می‌شود. مطابق شکل ۲، سه پیک اصلی در نقاط $\theta_1 = 18/3^\circ$ ، $\theta_2 = 22/6^\circ$ و $\theta_3 = 34/5^\circ$ مشاهده می‌شود که همگی مربوط به سلولز نوع یک می‌باشند (Li et al., 2009). مرتفع‌ترین پیک مشاهده شده مربوط به نقطه $\theta_2 = 22/6^\circ$ می‌باشد که میزان کریستالیت نانوذرات را مشخص می‌کند. پس از اندازه‌گیری کریستالیت نانوذرات توسط رابطه سگال، درجه کریستالیت نانوذرات تولید شده $79/6$ درصد بدست آمد که نشان می‌دهد که نانوذرات به‌خوبی، با موفقیت و با درجه کریستالیت بالا از آلفاسلولز خمیر کاغذهای بازیافتی توسط هیدروکلریک اسید تولید شده‌اند. در پژوهشی مشابه برای نانوکریستال سلولز تولیدی از لینتر پنبه، درجه کریستالیت $69/8$ درصد بدست آمد (Nouhvirvani et al., 2011).

همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده شد، نانو کریستال‌های تولید شده، میله‌ای شکل و با طولی در محدوده ۱۰۰ تا ۱۵۰ نانومتر و قطری در حدود ۱۵ تا ۳۰ نانومتر می‌باشند که بیانگر

همان‌طور که در مقدمه بیان شد، در این تحقیق هدف تولید نانوذرات زیستی کریستال سلولز از کاغذهای بازیافتی و استفاده از آنها در ماتریکس پلیمری هیدروکسی پروپیل متیل سلولز/ نشاسته کاتیونی به‌منظور تقویت خواص مقاومتی و ممانعتی آنها می‌باشد.

مقادیر بازده نانوکریستال سلولز تولید شده از کاغذهای بازیافتی، در حدود 65% بدست آمد. در این پژوهش از هیدروکلریک اسید به‌جای سولفوریک اسید که قدرت تخریب بیشتری دارد، به‌منظور تولید نانوذرات استفاده شد. نتایج به‌دست آمده با نتایج (Yu et al., 2013) مطابقت داشت. آنان نشان دادند که بازده تولید نانو کریستال سلولز توسط هیدرو کلریک اسید (90%) بسیار بالاتر از اسیدسولفوریک (30%) می‌باشد. در نانو کریستال‌های تولیدشده با هیدرو کلریک اسید، پس از نفوذ اسید به لایه‌های داخلی سلولز بخش‌های آمورفی زنجیره‌های سلولزی هیدرولیز گردیده اما قسمت‌های کریستالی سلولز به اسید بیشتر مقاوم بوده و دست‌نخورده باقی ماند. زیرا پیوندهای هیدروژنی قوی بین مولکول‌های سلولز در بخش‌های کریستالی وجود دارد.

هیدروکسیل این دو پلیمر قطبی و همچنین پیوند الکتروستاتیک ایجاد شده میان آنها به سبب حضور نشاسته کاتیونی دانست. نتایج مشابه در سایر پژوهش‌ها با ترکیب نشاسته و پلی ونیل الکل نیز بدست آمده است (Noushivani *et al.*, 2011). افزایش تدریجی مقاومت کششی در نمونه حاوی ۱۱٪ نانوکریستال سلولز متوقف شد که این امر می‌تواند به علت تجمع کردن نانوذرات به علت غلظت بالای آنها و عدم پخش یکنواخت در ماتریکس پلیمری باشد.

همان‌طور که شکل ۵ نشان می‌دهد، میزان جذب رطوبت نمونه شاهد هیدروکسی پروپیل متیل سلولز-نشاسته کاتیونی برابر با ۲۸٪ می‌باشد که بیشترین مقدار در میان سایر فیلم‌هاست. همچنین مشاهده می‌شود که با افزودن نانوکریستال سلولز به ماتریکس هیدروکسی پروپیل متیل سلولز-نشاسته کاتیونی، مقاومت به جذب رطوبت افزایش یافته است و بیشترین مقاومت در فیلم نانوکامپوزیتی حاوی ۷٪ نانوکریستال سلولز مشاهده شده است که میزان جذب رطوبت آن ۱۵٪ بوده است. با افزودن مقادیر بیشتر نانوکریستال سلولز (۹ و ۱۱ درصد) به ماتریکس پلیمری، میزان جذب رطوبت کمی افزایش یافته که می‌تواند ناشی از افزایش غلظت و تجمع نانوذرات در ماتریکس پلیمری باشد. این نتایج حکایت از بهبود مقاومت به جذب رطوبت فیلم‌ها در اثر افزودن نانوکریستال سلولز دارد. این نتایج نخست به مقاومت بالای نانوکریستال سلولز نسبت به رطوبت به دلیل ساختار به شدت کریستالی آن و درثانی به وجود پیوندهای قوی هیدروژنی بین هیدروکسی پروپیل متیل سلولز، نشاسته کاتیونی و نانوکریستال سلولز و همچنین به پیوندهای الکتروستاتیکی که عبور مولکول‌های آب را از ماتریکس پلیمری کاهش می‌دهد، وابسته است (Ghanbarzadeh *et al.*, 2010). دلیل کاهش میزان جذب آب در فیلم‌های حاوی نانوکریستال سلولز را به دلایلی می‌توان نسبت داد که عبارتند از: ویژگی‌های منحصر به فرد و مقاومت ساختار آن نسبت به آب، محدودیت جذب آب به دلیل دارا بودن ساختار شبکه‌ای هیدروژنی زنجیره‌های سلولزی و برقراری برهم‌کنش‌های

این موضوع می‌باشد که تخریب مناطق آمورف سلولزی و ناخالصی‌ها به خوبی تحت هیدروکلریک اسید در دما و زمان مناسب انجام شده و ذرات نانوکریستال سلولز با موفقیت از آلفا سلولز تهیه شده‌اند. در طی تیمارها درجه کریستالیتیه افزایش یافته و ساختار سلولز همچنان به شکل سلولز نوع یک باقی ماند. یکی از دلایل تولید مناسب نانوذرات را می‌توان به استفاده از هیدروکلریک اسید به جای اسید سولفوریک که اسیدی قوی می‌باشد نسبت داد که با تأثیر ملایم‌تر در زمان بیشتر باعث تولید بهینه نانوذرات شده است. همچنین کثیری و همکاران برای نانوکریستال سلولز تولیدی از پوست پسته که به شکل کروی بودند، قطر ۶۸/۹ را بدست آوردند (Kasiri & Fathi, 2018).

خصوصیات مکانیکی، یکی از مهمترین ویژگی‌های مواد پلیمری مورد استفاده برای بسته‌بندی محصولات غذایی می‌باشد. مهمترین پارامترهای مورد نظر در بررسی نتایج آزمون ویژگی‌های مکانیکی، مقاومت کششی و انعطاف‌پذیری فیلم‌های بسته‌بندی هستند. مقاومت کششی بالا باعث می‌شود که فیلم در اثر وارد شدن تنش‌های مکانیکی زمان حمل‌ونقل و انبارداری، دچار صدماتی مانند پارگی و سوراخ‌شدگی نگردد و ضمن ممانعت از نشت محتویات خود به خارج از بسته، بازدارندگی خود را نسبت به گازها، ترکیبات فرار و بخار آب حفظ نماید. انعطاف‌پذیری بالا باعث می‌شود که فیلم بدون ایجاد ترک و شکستگی با شکل ماده غذایی تطابق داشته باشد و به راحتی به عنوان پوشش مورد استفاده قرار گیرد (Oleyaei *et al.*, 2016).

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، بیشترین مقدار مقاومت کششی مربوط به فیلم شاهد هیدروکسی پروپیل متیل سلولز-نشاسته کاتیونی و برابر با ۵/۱۳ Mpa و میزان تغییر طول آن برابر با ۲۳٪ می‌باشد که این مقادیر، بسیار بالاتر از مقادیر گزارش شده در فیلم خالص نشاسته کاتیونی و فیلم خالص هیدروکسی پروپیل متیل سلولز در سایر پژوهش‌ها می‌باشد (Vaezi *et al.*, 2020; De Matos Fonseca *et al.*, 2020). علت این افزایش مقاومت و قابلیت کشسانی را می‌توان به برقراری پیوندهای هیدروژنی میان گروه‌های

- cellulose nano-particles. Carbohydrate polymers, 86(4):1549-1557.
- Cao, X., Chen, Y., Chang, P.R., Stumborg, M. and Huneault, M.A. (2008). Green composite reinforced with hemp nanocrystals in plasticized starch. Journal of Applied Polymer Science, 109: 3804-3810.
- De Jesus Silva, D. and Dalmedia, M.L.O. (2009). Cellulose Whiskers. O PAPEL, 80: 34-52.
- De Matos Fonseca, J., Valencia, G.A., Soares, L.S., Dotto, M.E.R., Campos, C.E.M., Moreira, R.D.F.P.M. and Fritz, A.R.M. (2020). Hydroxypropyl methylcellulose-TiO₂ and gelatin-TiO₂ nanocomposite films: Physicochemical and structural properties. International journal of biological macromolecules, 151: 944-956.
- Ghasemian, A. and Khalili, A. (2011). Fundamentals and Procedures of Paper Recycling. Aeij, Press, Tehran. 169p. (In persian).
- Ghanbarzadeh, B., Almasi, H. and Entezami, A.A. (2010). Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. Innovative food science & emerging technologies, 11(4): 697-702.
- Imran, M., El-Fahmy, S., Revol-Junelles, A.M. and Desobry, S. (2010). Cellulose derivative based active coatings: Effects of nisin and plasticizer on physicochemical and antimicrobial properties of hydroxypropyl methylcellulose films. Carbohydrate Polymers, 81(2): 219-225.
- Jagannath, J.H., Nadasabapathi, S. and Bawa, A.S. (2006). Effect of starch on thermal, mechanical, and barrier properties of low density polyethylene film. Journal of applied polymer science, 99(6): 3355-3364.
- Kasiri, N. and Fathi, M. (2018). Production of cellulose nanocrystals from pistachio shells and their application for stabilizing Pickering emulsions. International journal of biological macromolecules, 106: 1023-1031.
- Kord, B. and Roohani, M. (2015). Morphological, mechanical and barrier properties of polylactic acid/cellulose nanocrystal/nanoclay composite films. Journal of Wood and Forest Science and Technology, 21(4):41-60.
- Laxmeshwar, S.S., Madhu Kumar, D.J., Viveka, S. and Nagaraja, G.K., (2012). Preparation and properties of biodegradable film composites using modified cellulose fibre-reinforced with PVA. ISRN Polymer Science.
- Li, Q., Zhou, J. and Zhang, L. (2009). Structure and properties of the nanocomposite films of chitosan reinforced with cellulose whiskers. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 47: 1069-1078.
- Svagan *et al.* (2009). در پژوهشی مشابه مشخص شد که نانوذرات کریستال سلولز با ایجاد پیوند هیدروژنی منجر به کاهش جذب رطوبت فیلم‌های هیدروکسی پروپیل متیل سلولز شدند (Bilbao-Sainz *et al.*, 2011).
- همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، مقدار نفوذپذیری در برابر اکسیژن فیلم شاهد هیدروکسی پروپیل متیل سلولز-نشاسته کاتیونی برابر با ۴۱ سانتی‌متر مکعب می‌باشد که با افزودن نانوکریستال سلولز به ماتریکس پلیمری، میزان نفوذپذیری به اکسیژن در فیلم‌ها کاهش یافته و هرچه بر درصد نانوکریستال سلولز افزوده می‌شود، میزان نفوذپذیری کاهش می‌یابد که بیشترین میزان کاهش نفوذپذیری به اکسیژن در فیلم حاوی ۹٪ نانوکریستال سلولز مشاهده شد. نفوذپذیری در برابر اکسیژن به عواملی از قبیل انعطاف‌پذیری زنجیر پلیمری، فاز و حالت فیزیکی پلیمر و آرایش مولکولی آن وابسته است. افزایش برهم‌کنش‌های بین ماتریس و پرکننده منجر به محدود شدن دامنه حرکتی زنجیره‌های پلیمری و کاهش انعطاف‌پذیری آنها و تشکیل فیلمی با ساختار منسجم و فشرده و در نتیجه، کاهش نفوذپذیری آن به اکسیژن می‌شود (Kord & Roohani, 2015). احتمالاً این امر ناشی از محدود شدن دامنه حرکتی زنجیره‌های پلیمری به علت تشکیل شبکه سه‌بعدی صلب از نانوکریستال سلولز در داخل زمینه پلیمری می‌باشد (Silverio *et al.*, 2013). همچنین با مقایسه مشاهدات این پژوهش با سایر پژوهش‌ها (Jagannath *et al.*, 2006) مشخص شد که نفوذپذیری به اکسیژن در فیلم‌های هیدروکسی پروپیل متیل سلولز-نشاسته کاتیونی حاوی مقادیر مختلف نانوکریستال سلولز بسیار کمتر از فیلم پلی‌اتیلن با دانسیته پایین می‌باشد. نتایج بدست‌آمده در این پژوهش مشابه با نتایج سایر پژوهش‌هاست (Laxmeshwar *et al.*, 2012).

منابع مورد استفاده

- Bilbao-Sainz, C., Bras, J., Williams, T., Sénechal, T. and Orts, W. (2011). HPMC reinforced with different

- of poly (vinyl alcohol) nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, No, 74.
- Silvestre, C., Duraccio, D. and Cimmino, S. (2011). Food packaging based on polymer nanomaterials. *Progress in Polymer Science*, 36: 1766-1782.
- Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S. and DallaRosa, M. (2008). Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 19: 634-643.
- Svagan, A.J., Hedenqvist, M.S. and Berglund, L. (2009). Reduced water vapour sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix. *Composites Science and Technology*, 69(3-4): 500-506.
- Suppakul, P.J., Miltz, K., Sonnereld, S.W. (2003). Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial and its applications. *Journal of Food Science*, 68(2): 408-420.
- Vaezi, K., Asadpour, G. and Sharifi, S.H. (2020). Bio nanocomposites based on cationic starch reinforced with montmorillonite and cellulose nanocrystals: Fundamental properties and biodegradability study. *International Journal of Biological Macromolecules*, 146: 374-386.
- Yu, H., Qin, Z., Liang, B., Liu, N., Zhou, Z. and Chen, L. (2013). Facile extraction of thermally stable cellulose nanocrystals with a high yield of 93% through hydrochloric acid hydrolysis under hydrothermal conditions. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(12): 3938-3944.
- 1077.
- Malinconico, M., Cerruti, P. Santagata, G. and Immirzi, B. (2014). Natural Polymers and Additives in Commodity and Specialty Applications: A Challenge for the Chemistry of Future. *Macromolecular Symposia*, 337: 124-133.
- Marsh, K., and Bugusu, B. (2007). Food packaging-roles, materials and environmental issues. *Journal of Food Science*, 72: 39-55.
- Noushivani, N., Ghanbarzadeh, B. and Entezami, A.A. (2011). Comparison of tensile, permeability and color properties of starch-based bionanocomposites containing two types of fillers: sodium montmorillonite and cellulose nanocrystal. *Science and Technology*, 24(5): 391-402.
- Oleyaei, S.A., Almasi, H., Ghanbarzadeh, B. and Moayedi, A.A. (2016). Synergistic reinforcing effect of TiO₂ and montmorillonite on potato starch nanocomposite films: thermal, mechanical and barrier properties. *Carbohydrate Polymers*, 152: 253-262.
- Roohani, M., Habibi, Y., Belgacem, M.N., Ebrahim, G., Karimi, A.N. and Dufresne, A., (2008). Cellulose Whiskers Reinforced Polyvinyl Alcohol Copolymers Nanocomposites. *European Polymer Journal*, 44: 2489-2498.
- Silvério, H.A., Neto, W.P.F. and Pasquini, D. (2013). Effect of incorporating cellulose nanocrystals from corn cob on the tensile, thermal and barrier properties

Preparation and characterization of the cellulose nanocrystal from recycled papers and its application as a reinforcement agent in the hydroxypropyl methyl cellulose/cationic starch nanocomposite for use in food packaging industries

Kh. Vaezi¹ and Gh. Asadpour^{2*}

1- M.S., Student, Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Iran.

2*-Corresponding author, Assoc. Prof., Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Iran, Email: asadpur2002@yahoo.com

Received: April, 2021

Accepted: June, 2021

Abstract

Concerns on environmental pollution caused by petroleum-based packaging materials waste have increased the motivation to research and study on biodegradable packaging materials. In this study, in order to generate added value and reprocess the recycled papers, cellulose nanocrystals were produced from recycled paper and added to the hydroxypropyl methyl cellulose / cationic starch nanocomposite in amounts of 3%, 5%, 7%, 9% and 11% and their structural, strength and barrier properties were investigated. The yield of the crystalline cellulose nanoparticles produced from waste papers alpha cellulose was about 65% and according to the TEM test results, the obtained nanoparticles were rod-shaped and had a length of 100 to 150 nm and a diameter of 15 to 30 nm. Also, their degree of crystallinity was 79.6% according to the X-ray diffraction test. According to the results, with the addition of cellulose nanocrystals to the nanocomposites, the tensile strength, moisture absorption resistance, and oxygen permeability resistance were increased and only the strain to the breaking point was decreased. The best strength properties and barrier properties of the nanocomposites were obtained in the presence of 9% cellulose nanocrystals from recycled papers.

Keywords: Recycled paper, biodegradable polymer, bionanocomposite film, cationic starch, nanocrystalline cellulose, hydroxypropyl methylcellulose.