

## Immersion of paper in emulsified beeswax by ultrasonic method and its effect on paper properties

Moghadase Akbari<sup>1\*</sup>, Elyas Afra<sup>2</sup>, Mohammadreza Dehghani Firouzabadi<sup>2</sup>  
and Seyed Majid Zabihzadeh<sup>3</sup>

1\*-Corresponding Author, Ph.D. candidate, Dept. of Paper Sciences and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran,  
Email: akbari\_moghadase@yahoo.com

2-Associate Prof., Dept. of Paper Sciences and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran.

4-Associated Professor, Wood and Cellulose Product Department, Sari Agricultural and Natural Resources University, Iran.

Received: June 2024

Revised: August 2024

Accepted: September 2024

### Abstract

**Background and Objectives:** Plastic packaging is considered as one of the most important sources of environmental problems due to its slow decomposition. To address this issue, biomaterials have received attention for their fast decomposition and renewability. In this context, the use of cellulose fibers in packaging is preferred over plastic. However, the main challenge of using cellulose fibers in packaging production is their poor water resistance. This issue can be improved with a suitable bio-coating, which has inspired the current study. The aim of this study was to use a simple method to prepare hydrophobic paper with a biopolymer that is environmentally friendly

**Methodology:** The raw material used to make handsheets was bleached softwood Kraft pulp obtained from the Pars paper mill. The Canadian Standard Freeness (CSF) of pulp decreased from 750 ml CSF to 350 ml CSF. To enhance strength properties, the fibers were treated with carboxymethylcellulose (CMC) in the presence of electrolyte (CaCl<sub>2</sub>). A suspension of untreated (70%) (LF) and CMC-treated (30%) cellulose fibers (MLF) was used to make handsheet paper with a grammage of 60 g/m<sup>2</sup>. To prepare the emulsion, first beeswax was dispersed in hot water at different concentrations (1, 5, 10, 15, and 20%), then the suspension was emulsified using ultrasonic waves for 9 minutes at the amplitude of 100. The air-dried sheets were immersed in different concentrations of beeswax emulsion, and then heat-treated at various temperatures (25, 60, 70, 80, and 90 °C). The effect of thermal treatment on the efficiency of beeswax was examined by measuring water absorbency time and water contact angle for all treatment combinations, and 70 °C was identified as the optimal temperature. The next step was to evaluate the effect of different concentrations of beeswax at 70 °C heat treatment on properties such as water absorption (cobb), thickness, grammage, tensile strength index, brightness, and opacity.

**Results:** Compared to untreated paper, the water absorbency time and water contact angle of all papers treated with different concentrations of beeswax at various temperatures (25, 60, 70, 80, and 90 °C) increased significantly. The contact angle of handsheets treated with beeswax

increased significantly with the temperature of thermal treatment in general. The highest water contact angle was achieved with handsheets immersed in 20% beeswax and heat-treated at 70 °C. However, further increases in temperature beyond 70 °C did not significantly affect the water contact angle of the paper samples. The water absorption of LF and MLF papers was 65.96 g/m<sup>2</sup> and 7.96 g/m<sup>2</sup>, respectively. Treatment with beeswax reduced the water absorption rate compared to the control treatment at all concentrations. Paper coating increased the thickness and grammage of the paper, which increased with higher concentrations of beeswax emulsion. The tensile strength index increased after using modified fibers with CMC compared to LF paper, but coating with beeswax emulsion decreased the tensile strength index of the paper. MLF treatment and beeswax-coated paper had higher brightness compared to LF paper. Immersion in beeswax slightly decreased opacity, but this change was not statistically significant.

**Conclusion:** The results indicate that the barrier characteristics in samples coated with beeswax improved compared to the control sample. The study demonstrates the efficient, simple, and cost-effective production of hydrophobic paper as a biodegradable material. A key advantage of this method is the absence of chemicals containing flora or organic solvents in the preparation, making it suitable for industrial applications and meeting the requirements for sustainable development through the use of green ingredients.

**Keywords:** Hydrophobic paper, beeswax, barrier properties, immersion, ultrasonic method.

## غوطه‌وری کاغذ در موم زنبورعسل امولسیون شده با روش اولتراسونیک و بررسی تأثیر آن بر ویژگی‌های کاغذ

مقدسه اکبری<sup>۱\*</sup>، الیاس افرا<sup>۲</sup>، محمدرضا دهقانی فیروزآبادی<sup>۲</sup> و سیدمجید ذبیح‌زاده<sup>۳</sup>

\*۱- دانشجوی دکتری، گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران،

پست الکترونیک: akbari\_moghadase@yahoo.com

۲- دانشیار، گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

۳- دانشیار، گروه صنایع چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

تاریخ پذیرش: شهریور ۱۴۰۳

تاریخ اصلاح نهایی: مرداد ۱۴۰۳

تاریخ دریافت: خرداد ۱۴۰۳

### چکیده

سابقه و هدف: بسته‌بندی‌های پلاستیکی، به‌عنوان یکی از مهم‌ترین منابع ایجاد مشکلات زیست‌محیطی به دلیل تجزیه کند آن محسوب می‌شود. برای حل این مسئله، مواد زیستی به‌دلیل تجزیه سریع و تجدیدپذیری توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. در این زمینه، استفاده از الیاف سلولزی در بسته‌بندی بر پلاستیک ترجیح داده می‌شود. با این حال، چالش اصلی استفاده از الیاف سلولزی در تولید بسته‌بندی، مقاومت ضعیف آن در برابر آب است. این مسئله را می‌توان با یک پوشش زیستی مناسب بهبود داد که الهام‌بخش مطالعه فعلی است. هدف از این مطالعه، استفاده از یک روش ساده برای تهیه کاغذ آبریز با پلیمرزیستی بود که سازگار با محیط‌زیست است. مواد و روش‌ها: از خمیر کاغذ کرافت سوزنی‌برگان رنگ‌بری شده تهیه شده از کارخانه کاغذ پارس برای تهیه کاغذهای دست‌ساز استفاده شده است. درجه‌روانی خمیر کاغذ با پالایش از ۷۵۰ میلی‌لیتر CSF به ۳۵۰ میلی‌لیتر CSF کاهش یافت. برای تقویت ویژگی‌های مقاومتی، الیاف با کربوکسی‌متیل سلولز (CMC) در حضور الکترولیت (CaCl<sub>2</sub>) فراوری شدند. سوسپانسیونی از الیاف سلولزی تیمار نشده (۷۰ درصد) (LF) و تیمار شده با CMC (۳۰ درصد) (MLF)، برای تهیه کاغذ دست‌ساز با گراماژ ۶۰ g/m<sup>2</sup> استفاده شد. برای تهیه امولسیون، ابتدا موم زنبورعسل با غلظت‌های مختلف ۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد در آب گرم پراکنده شده، و سپس با استفاده از امواج اولتراسونیک به مدت ۹ دقیقه با دامنه ۱۰۰، در آب بصورت امولسیون در آمده شد. کاغذهای هوا خشک شده در غلظت‌های مختلف امولسیون موم زنبورعسل غوطه‌ور شدند و بعد در دماهای مختلف (۲۵، ۶۰، ۷۰، ۸۰ و ۹۰ درجه سانتی‌گراد) تحت تیمار حرارتی قرار گرفتند. اثر توأم تیمار با امولسیون موم و حرارتی بر کارایی موم زنبورعسل، با اندازه‌گیری زمان جذب آب و زاویه تماس آب برای تمامی این تیمارها بررسی شد و ۷۰ درجه سانتی‌گراد به‌عنوان دمای بهینه شناسایی شد. سپس در مرحله بعد ارزیابی تأثیر غلظت‌های مختلف موم زنبورعسل در دمای ۷۰ درجه سانی‌گراد بر ویژگی‌هایی مانند جذب آب (کاب)، ضخامت، گراماژ، شاخص مقاومت به کشش، درجه روشنی و ماتی انجام شد.

نتایج: در مقایسه با کاغذهای تیمار نشده، زمان جذب آب و زاویه تماس آب تمام کاغذهای تیمار شده با غلظت‌های مختلف موم زنبورعسل در دماهای متفاوت (۲۵، ۶۰، ۷۰، ۸۰ و ۹۰ درجه سانتی‌گراد) به‌طور قابل توجهی افزایش یافته است. زاویه تماس کاغذهای دست‌ساز تیمار شده با موم زنبورعسل با افزایش دمای تیمار حرارتی، به‌طور قابل توجهی افزایش یافت. بیشترین زاویه تماس آب از کاغذهای دست‌ساز غوطه‌ور شده در ۲۰ درصد موم زنبورعسل و در دمای تیمار حرارتی ۷۰ درجه سانتی‌گراد به‌دست آمده است. باوجوداین، افزایش بیشتر دمای بیش از ۷۰ درجه سانتی‌گراد، زاویه تماس آب نمونه‌های کاغذ به‌طور قابل توجهی تحت تأثیر قرار نگرفته‌اند. جذب آب در کاغذهای LF و MLF به ترتیب ۹۶/۶۵ g/m<sup>2</sup> و ۹۶/۷ g/m<sup>2</sup> بوده است. تیمار با موم زنبورعسل جذب آب را در مقایسه با تیمار شاهد در تمامی غلظت‌ها کاهش داده است. پوشش‌دهی کاغذ ضخامت و گراماژ کاغذ را افزایش داد که با غلظت

بیشتر امولسیون موم زنبورعسل، این افزایش روند صعودی داشته است. شاخص مقاومت کششی پس از استفاده از لیاف اصلاح شده با CMC، در مقایسه با کاغذ LF، افزایش یافته است اما پوشش‌دهی با امولسیون موم زنبورعسل شاخص مقاومت کششی کاغذ را کاهش داد. تیمار MLF و کاغذهای پوشش‌دهی شده با موم زنبورعسل، در مقایسه با LF، درجه روشنی بیشتری داشتند. غوطه‌وری کاغذ در موم زنبورعسل کمی ماتی را کاهش داد اما این تغییر به لحاظ آماری معنی‌دار نبوده است.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که ویژگی‌های ممانعتی در نمونه‌های پوشش داده‌شده با موم زنبورعسل در مقایسه با نمونه شاهد بهبود یافته است. این مطالعه تولید کارآمد، ساده و مقرون به صرفه کاغذ آبریز را به‌عنوان یک ماده زیست‌تخریب‌پذیر نشان می‌دهد. یکی از مزایای اصلی این روش، عدم وجود مواد شیمیایی حاوی فلور یا حلال‌های آلی در آماده‌سازی است که آن را برای کاربردهای صنعتی مناسب می‌کند و الزامات توسعه پایدار را از طریق استفاده از مواد سبز برآورده می‌کند.

واژه‌های کلیدی: کاغذ آبریز، موم زنبورعسل، خواص ممانعتی، غوطه‌وری، روش اولتراسونیک.

## مقدمه

آلودگی‌های مربوط به مواد پلاستیکی یک مسئله جدی و جهانی در زمینه محیط‌زیست محسوب می‌شود. استفاده گسترده از پلاستیک‌های یکبار مصرف برای بسته‌های غذایی یا دارویی، یکی از دلایل اصلی این نگرانی بوده است (Jiang et al., 2022). ماهیت پلاستیک‌های غیرقابل تجزیه از مواد نفتی مانند پلی‌اتیلن و پلی‌استایرن به‌طور قابل‌توجهی مشکلات مربوط به مدیریت زباله در سراسر جهان را افزایش داده است (Diyana et al., 2021). در سال ۲۰۱۵، مصرف سالانه بسته‌های پلاستیکی یکبار مصرف بیش از ۴۰۷ میلیون تن بوده و سال‌به‌سال روند رو به افزایش را حفظ کرده است (Diggle & Walker, 2020). بسته‌های پلاستیکی، به دلیل مقاوم بودن در برابر تجزیه‌زیستی، نه‌تنها باعث آلودگی خاک می‌شوند بلکه به اقیانوس جریان می‌یابند و میکروپلاستیک‌های دائمی را تشکیل می‌دهند (et al., 2022; Ding 2021; Jiang et al., 2022). به همین منظور، در دهه‌های اخیر، بسته‌بندی سبز هم از نظر تحقیقات آزمایشگاهی و هم کاربردهای صنعتی بسیار مورد توجه قرار گرفته است (Zhang et al., 2014). بنابراین، توسعه بسته‌بندی‌های زیست‌تخریب‌پذیر برای جایگزینی پلاستیک‌های یکبار مصرف تشکیل‌شده از مواد پتروشیمی، بسیار مورد توجه قرار گرفته است (Jiang et al., 2022).

کاغذ به دلیل منابع فراوان، تجدیدپذیری، قابلیت بازیافت، تجزیه‌پذیری زیستی، انعطاف‌پذیری مکانیکی، چاپ‌پذیری و

قیمت ارزان در زمینه بسته‌بندی، به‌طور گسترده‌ای استفاده شده است (He et al., 2021). با این حال، مواد بسته‌بندی کاغذی به راحتی در هنگام تماس با آب یا رطوبت در طول فرایند ذخیره سازی و حمل‌ونقل به‌دلیل ماهیت آبدوستی شبکه لیاف یا کاغذ، آسیب می‌بینند (Li et al., 2019). به‌طور سنتی، سطوح مواد بسته‌بندی کاغذی با پلاستیک‌های مصنوعی یا فویل آلومینیومی پوشش داده می‌شوند تا خواص ممانعتی را بهبود ببخشند. متأسفانه، به‌دلیل افزودن این پلاستیک‌های مصنوعی یا لایه‌های آلومینیومی، قابلیت تجزیه‌زیستی و بازیافت خود را از دست می‌دهند. بنابراین، جایگزینی این پلاستیک‌ها یا پوشش آلومینیومی با پوشش طبیعی و تخریب‌پذیر بسیار مطلوب است (He et al., 2021). بنابراین، تهیه بسته‌بندی‌های کاغذی مقاوم در برابر آب با قابلیت تجزیه‌زیستی و تجدیدپذیری از پلیمرهای زیستی بسیار مطلوب می‌باشد.

پلیمرهای زیستی تجدیدپذیر طبیعی از جمله پروتئین‌ها، پلی‌ساکاریدها و لیپیدها یا ترکیبی از این اجزا، در حال حاضر به‌عنوان پوشش‌های ممانعتی بر روی مواد بسته‌بندی کاغذی با حفظ ویژگی‌های مطلوب سازگاری با محیط‌زیست و قابلیت بازیافت مواد بسته‌بندی کاغذی، مورد استفاده قرار می‌گیرند (He et al., 2021). پوشش‌های زیستی متعددی به‌منظور بهبود مقاومت در برابر آب کاغذ، مانند آلژینات سدیم، کیتوزان، موم زنبور عسل و ... به‌منظور ایجاد فرصت‌های جدید برای استفاده و کاربرد این مواد در بخش بسته‌بندی

شفافیت و خصوصیات پایداری خوبی را نشان داده است (Zhang *et al.*, 2014).

در مطالعات قبلی، هنگامی که موم زنبورعسل برای تیمار سطح کاغذ استفاده شده است، موم با حلال‌هایی مانند اتانول ترکیب و تحت دما قرار می‌گرفت و بعد امولسیون ذکر شده برای تیمار سطح کاغذ استفاده می‌شد (Bian *et al.*, 2014). در واقع گرما، انرژی جنبشی مولکول‌های موجود در موم را افزایش می‌دهد و باعث می‌شود بر نیروهای بین‌مولکولی خود غلبه کنند و از حالت جامد به حالت مایع تبدیل شوند. با این حال، هنگامی که مخلوط موم از منبع گرما جدا می‌شود با کاهش دما باعث می‌گردد دوباره یک ساختار جامد تشکیل دهند و منجمد می‌شوند. علاوه بر این، با این روش غلظت مخلوط موم ممکن است پس از هر بار استفاده تغییر کند. در مطالعه دیگری، موم با استفاده از یک پرس داغ به سطح کاغذ اعمال شده است (Chungsiriporn *et al.*, 2022) این روش باعث می‌شود کاغذ چرب و روغنی شود.

در تحقیق کنونی، موم زنبورعسل ابتدا در آب گرم ذوب و بعد با امواج اولتراسونیک به صورت امولسیون در آب پراکنده شد. مزیت این امولسیون، این است که پس از آماده شدن امولسیون، نیازی به استفاده از هیچ منبع حرارتی نیست و می‌توان آن را در دمای محیط بدون تغییر رنگ یا منجمد شدن مورد استفاده قرار داد. به این ترتیب، کاغذ آبرگریز به طور کارآمد، ساده و مقرون به صرفه ساخته می‌شود.

### مواد و روش‌ها

به منظور ساخت کاغذهای دست‌ساز، از خمیر لیاف بلند رنگ‌بری شده که از کارخانه کاغذ پارس تهیه شده بود، استفاده گردید. درجه‌روانی اولیه خمیر کاغذ ۷۵۰ میلی‌لیتر CSF بود و بعد از پالایش درجه‌روانی خمیر کاغذ به ۳۵۰ میلی‌لیتر CSF رسیده است. از کربوکسی‌متیل سلولز، ساخت شرکت مرک، کشور آلمان استفاده گردیده است. همچنین کلرید کلسیم مورد مصرف در این پژوهش، از شرکت مرک آلمان خریداری شد. موم زنبورعسل دوبار تصفیه، از شرکت مومبلا (ایران) خریداری و مورد استفاده قرار گرفته است.

مورد آزمایش قرار گرفته‌اند (Chungsiriporn, *et al.*, 2022). در نتیجه، استفاده از پلیمرهای زیستی به تدریج برای پوشش سطح در صنعت کاغذسازی مورد توجه قرار گرفته‌اند. از بین پلیمرهای زیستی، لیپیدها شامل موم یا اسیدهای چرب زنجیره‌ای هستند و به دلیل آبرگریزی زیاد کارآمدترین ترکیبات برای کاهش نفوذ رطوبت می‌باشند. این ویژگی با مقدار زیاد استرهای الکل‌های چرب زنجیره‌ای طولانی و اسیدها همراه با آلکان‌های زنجیره‌ای طولانی توجیه می‌شود (Khwaldia, *et al.*, 2010).

موم زنبورعسل به طور گسترده به عنوان یک افزودنی در لوازم آرایشی، داروسازی و مواد غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرد (Iewkittayakorn *et al.*, 2020). موم‌ها به مواد طبیعی یا مصنوعی تقسیم می‌شوند. از موم‌های طبیعی، می‌توان به موم‌های گیاهی، حیوانی و معدنی اشاره کرد. ترکیب موم پیچیده است و گاهی اوقات توانایی دستیابی به تجزیه و تحلیل دقیق آن آسان نیست. موم زنبورعسل یک ماده کامپوزیت (Al-Shehri *et al.*, 2022) می‌باشد که شامل هیدروکربن‌ها، استرهای اسید چرب و الکل‌های زنجیره‌ای طولانی است. موم زنبورعسل حاوی مقادیر زیادی اسیدهای چرب زنجیره‌ای طولانی است که آن را به یک مانع مؤثر در برابر انتقال گاز و بخار آب تبدیل می‌کند و آبرگریزی پروتئین‌ها و پلی‌ساکاریدها را افزایش می‌دهد (Liu *et al.*, 2021). در طی تیمار کاغذ با موم، بر روی یک بستر کاغذی آغشته می‌شود و به ساختار لیاف نفوذ می‌کند. در نتیجه، یک سطح براق با ویژگی‌های آبرگریزی می‌تواند به دست آید، بنابراین عملکرد مقاومت در برابر آب بستر را بهبود می‌بخشد (Andersson, 2008).

Zhang و همکاران (۲۰۱۴) در تحقیقی به منظور تشکیل کاغذ سوپراآبرگریز، مخلوط موم (موم زنبورعسل/موم کارنائوبا) امولسیون شده را بر روی سطح کاغذ، پوشش‌دهی کرده‌اند. سپس کاغذهای پوشش‌دهی شده در دماهای مختلف تحت تیمار حرارتی قرار گرفته‌اند. انرژی سطحی مخلوط موم با افزایش نسبت موم کارنائوبا افزایش یافته است. تیمار حرارتی بیشتر تا دمای مشخصی، کاغذ پوشش‌دهی شده را از آبرگریزی به سوپراآبرگریزی تغییر داده است. لایه پوشش موم

## روش‌ها

### تهیه امولسیون موم زنبورعسل

به منظور تهیه امولسیون موم زنبورعسل، مقدار مشخصی از این ماده، به ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد اضافه شده است و تا جایی هم زده شد که موم کاملاً ذوب شود. مخلوط موم و آب به مدت ۹ دقیقه با استفاده از اولتراسونیک با دامنه ۱۰۰ تحت امواج فراصوت قرار گرفته است. بلافاصله پس از اولتراسونیک، امولسیون حاصل در حمام یخ خنک شد و با استفاده از یک قیف بوختر و کاغذ صافی واتمن فیلتر شده است (Forsman et al., 2020).

### آماده‌سازی الیاف سلولزی تیمار شده با CMC

ابتدا سوسپانسیون خمیر (با کانس ۲ درصد) آماده شد و بعد متناسب با دستورالعمل‌های عمومی ارائه شده در کتاب‌ها و نوشته‌ها، با CMC تیمار گردید (Laine & Lindström., 2000). به طور خلاصه، ۰/۱۲ گرم از CMC ابتدا در آب با غلظت ۱ درصد بر مبنای وزن خشک حل و به ۱۰۰ گرم سوسپانسیون خمیر با کانس ۲ درصد تحت شرایط هم‌زدن ثابت و به همراه ۶ ml از  $\text{CaCl}_2$  یک مولار اضافه شد. مخلوط در درجه حرارت آب جوش به مدت ۲ ساعت در یک

تنگ آزمایشگاه شیشه‌ای که مجهز به یک خنک‌کننده به منظور جلوگیری از تبخیر آب بود، حرارت داده شد. الیاف سلولزی تیمار شده با CMC دوبار شست‌وشو داده شد تا CMC اضافه از طریق فیلتر کردن زدوده شود و پراکنده‌سازی دوباره آنها در آب تصفیه انجام شود.

سوسپانسیونی از الیاف سلولزی تیمار نشده (۷۰ درصد) و تیمار شده با CMC (۳۰ درصد) برای ساخت کاغذ دست‌ساز (MLF) با وزن پایه  $60 \text{ g/m}^2$ ، با استفاده از ماشین ساخت کاغذ دست‌ساز مطابق با استاندارد T 205 Om-88 مورد استفاده قرار گرفته است. کاغذهای ساخته شده پس از هواخشک شدن، در غلظت‌های مختلف امولسیون موم زنبورعسل (۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد) غوطه‌ور شدند و بعد در دماهای مختلف (۲۵، ۶۰، ۷۰، ۸۰ و ۹۰) تحت تیمار حرارتی قرار گرفتند. به منظور بررسی تأثیر تیمار حرارتی بر کارایی موم زنبورعسل، زاویه تماس آب و زمان جذب آب برای تمامی این تیمارها اندازه‌گیری شد و دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای بهینه انتخاب گردید. در مرحله بعد، تأثیر غلظت‌های مختلف موم بر ویژگی‌هایی مانند جذب آب، گرماژ، ضخامت، شاخص مقاومت کشش، درجه روشنی و ماتی مورد ارزیابی و بررسی قرار گرفته است.

### جدول ۱- ترکیب نهایی تیمارها

Table 1- The final combination of treatments

Treatment code	Explanations
LF	Paper made from bleached long fiber pulp
MLF	Paper obtained from the combination of untreated bleached long fiber pulp (70%) and treated with CMC (30%)
(1, 5, 10, 15, 20) BW	MLF papers treated with different percentages of beeswax

### آزمون زمان جذب آب

توانایی کاغذهای دست‌ساز برای جذب آب با مقدار زمان مورد نیاز، در شرایط خاص، برای اشباع شدن کاغذهای دست‌ساز با آب ارزیابی شد. ۱۰ میکرولیتر آب مقطر با استفاده از میکروپیپت بر روی سطح یک کاغذ به ابعاد  $25 \times$

۲۵ میلی‌متر ریخته شد. یک کرومومتر برای ثبت زمان جذب قطره آب توسط کاغذ استفاده شد. برای هر نمونه، این آزمون پنج بار در موقعیت‌های مختلف انجام شده است (Vaithanomsat et al., 2021).

## اندازه‌گیری زاویه تماس آب

برای بررسی خاصیت ترشوندگی سطح کاغذهای دست ساز، زاویه تماس آب با قرار دادن ۵ میکرولیتر آب مقطر بر روی نمونه‌های با طول ۵۰ میلی‌متر و عرض ۱۵ میلی‌متر در دمای محیط اندازه‌گیری شده‌اند. پس‌از آن، از یک میکروسکوپ دیجیتال (Dino-Lite) برای گرفتن عکس از سطح کاغذ استفاده شده است. نرم‌افزار Image-J برای تجزیه و تحلیل نتایج تصویر و محاسبه مقادیر زاویه تماس مورد استفاده قرار گرفته است. برای هر نمونه، داده‌ها از اندازه‌گیری در حداقل پنج موقعیت متمایز محاسبه شده است.

ویژگی‌های مختلف مانند جذب آب (T441 om-09)، گراماژ (T 410 om-02)، ضخامت (T 411 om)، شاخص مقاومت کشش (ISO 1924-2)، درجه روشنی (T 452-02) و ماتی (T 425 om-01) آیین‌نامه تاپی انجام شد.

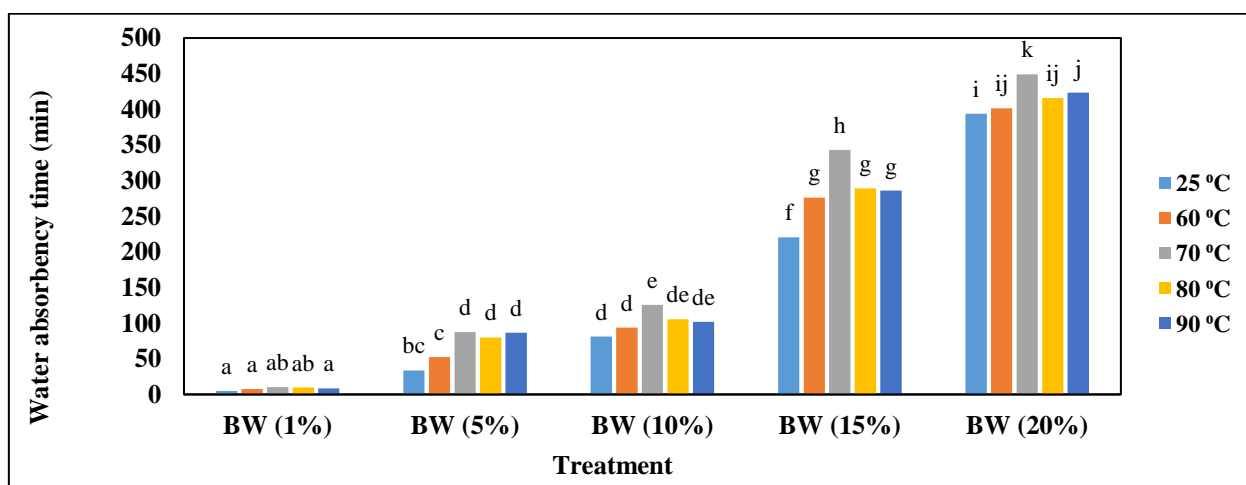
## تجزیه و تحلیل آماری

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS در سطح اطمینان ۹۵ درصد انجام شده است. برای بررسی و گروه‌بندی میانگین‌ها از طرح کاملاً تصادفی، آزمون تجزیه واریانس یک‌طرفه و آزمون دانکن استفاده شده است.

## نتایج

## آزمون زمان جذب آب

در شکل ۱ تغییرات مقادیر زمان جذب آب در کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمار شده با امولسیون موم در دماهای مختلف نشان داده شده است. زمان جذب آب در کاغذهای تیمار نشده (LF و MLF) قابل اندازه‌گیری نبوده است و در کمتر از یک ثانیه جذب شده است. در مقایسه با کاغذهای تیمار نشده، زمان جذب آب تمام کاغذهای تیمار شده به‌طور قابل توجهی افزایش یافته است. منطقی است که تیمار نمونه‌های کاغذ با امولسیون موم زنبورعسل می‌تواند مقاومت آب آنها را به دلیل آبریزی شدید افزایش دهد (Monedero *et al.* 2009). علاوه بر این، افزایش غلظت موم زنبورعسل در محلول باعث افزایش مقدار ماده آبریز می‌شود که باعث افزایش زمان جذب می‌گردد (Chungsiriporn *et al.* 2020). نتایج نشان داد که کاغذهای تیمار شده با ۲۰ درصد موم در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد طولانی‌ترین زمان جذب را داشته‌اند. تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها نشان داد که بین میانگین زمان جذب آب در سطح ۹۵ درصد تفاوت معنی‌داری وجود دارد (شکل ۱).



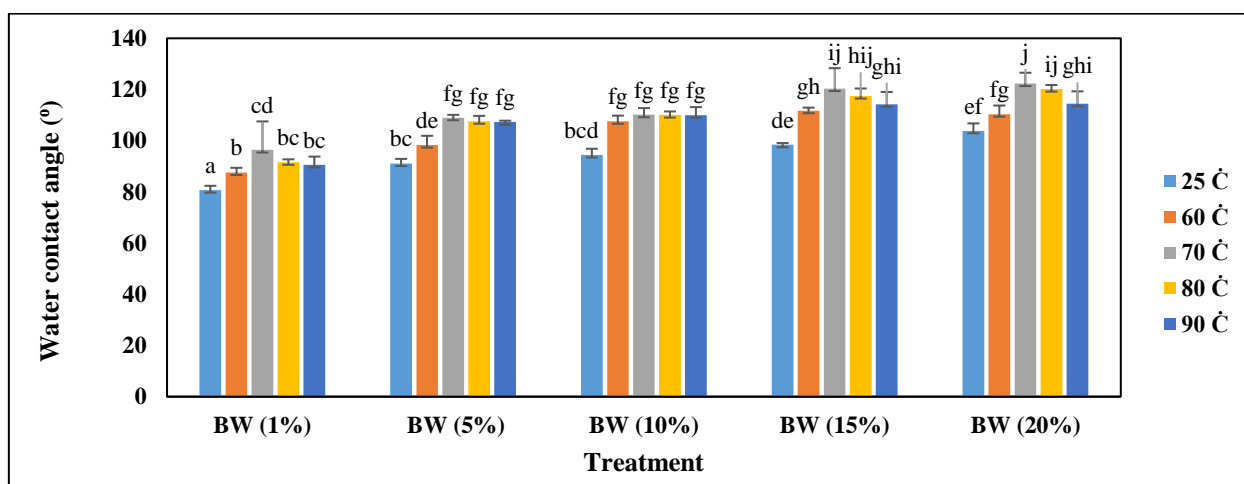
شکل ۱- تغییرات مقادیر زمان جذب آب کاغذهای LF، MLF و تیمار شده با موم زنبورعسل در دماهای مختلف

Figure 1. Changes in water absorbency time values of LF, MLF and beeswax-treated papers at different temperatures

## آزمون زاویه تماس آب

زاویه تماس به زاویه‌ای اشاره دارد که در آن یک قطره مایع با یک سطح جامد تماس می‌گیرد. این یک پارامتر مهم است که رفتار خیس شدن مایع روی یک بستر جامد را توصیف می‌کند (Darband *et al.*, 2020; Yun *et al.*, 2023). شکل ۲ تغییرات مقادیر زاویه تماس نمونه‌های کاغذ پس از اعمال قطره آب در زمان ۰/۵ ثانیه در کاغذهای LF، MLF و تیمارشده با موم زنبورعسل را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. نتایج تجزیه و تحلیل داده‌ها نشان داد که بین میانگین داده‌های زاویه تماس تیمارهای مختلف اختلاف معنی‌داری در سطح خطای ۵ درصد وجود دارد. با توجه به شکل میانگین زاویه تماس آب در سطح کاغذهای LF و MLF به ترتیب ۳۱/۰۸۶ و ۱۸/۳۱۵ درجه بوده است.

افزایش غلظت موم زنبورعسل که روی سطح کاغذ اعمال می‌شود می‌تواند آبرگریزی آن را بیشتر بهبود بخشد. نتایج نشان داد که آبرگریزی به دست آمده نه تنها به غلظت موم زنبورعسل بلکه به دمای تیمار حرارتی نیز بستگی دارد. هنگامی که دمای تیمار حرارتی افزایش یافت، زاویه تماس آب کاغذهای دست‌ساز تیمار شده با موم زنبورعسل افزایش قابل توجهی (بزرگ‌تر از ۱۰ درجه) را نشان داده است. بیشترین زاویه تماس از کاغذهای دست‌ساز غوطه‌ور شده در ۲۰ درصد موم و در دمای تیمار حرارتی ۷۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمده است. با وجود این، افزایش بیشتر دما از دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، زاویه تماس نمونه‌های کاغذ را به طور قابل توجهی تحت تأثیر قرار نداده است.



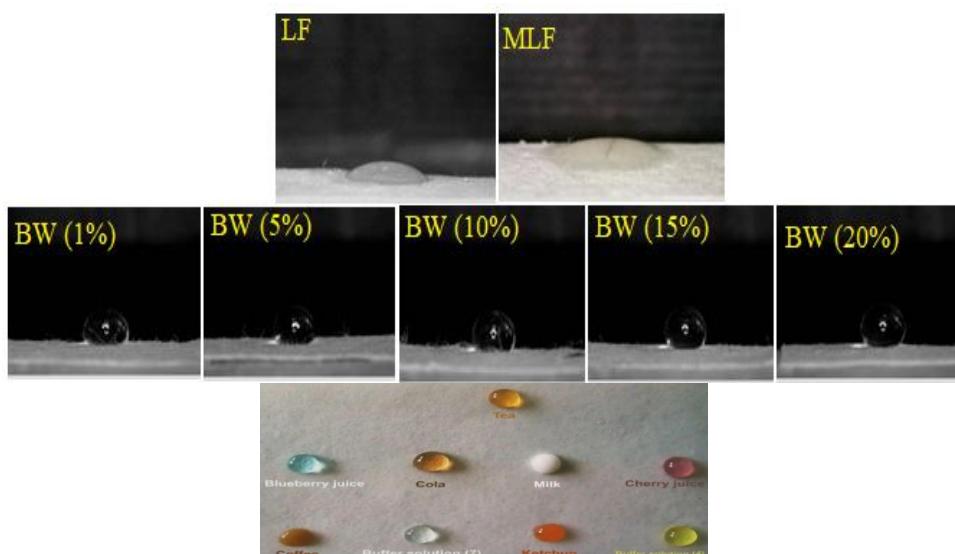
شکل ۲- تغییرات مقادیر زاویه تماس آب کاغذهای LF، MLF و تیمارشده با موم زنبورعسل در دماهای مختلف

Figure 2. Changes in the water contact angle values of LF, MLF and beeswax treated at different temperatures

نشان داده شده است. پوشش موم زنبورعسل مانع از نفوذ آب و سایر مایعات به کاغذ می‌شود. این باعث بهبود مقاومت در برابر آب و دوام کاغذ می‌شود و آن را برای طیف گسترده‌تری از کاربردها مناسب می‌کند.

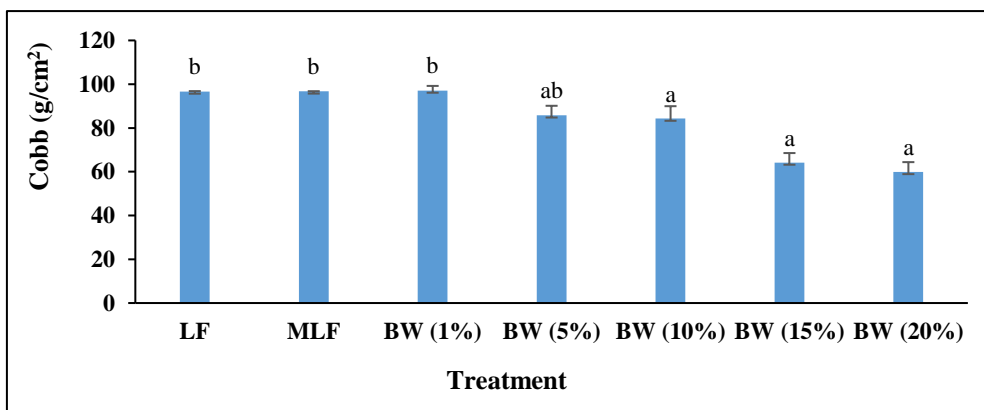
در شکل ۳ قطرات آب بر روی کاغذهای تیمار شده با غلظت‌های مختلف موم (۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد) در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و مایعات مختلف (چای، آبمیوه بلوبری، کولا، شیر، آبمیوه گیلاس، قهوه، بافر ۷، کچاپ و بافر ۴) در سطح نمونه کاغذ تیمار شده با ۱۵ درصد موم زنبورعسل





شکل ۳- قطره آب بر روی کاغذ LF، MLF و تیمار شده با موم زنبور عسل پس از ۰/۵ ثانیه و تصویر قطرات مایع مختلف روی کاغذ تیمار شده با موم زنبور عسل (۱۵ درصد) در دمای بهینه ۷۰ درجه سانتی گراد

Figure 3. Water drop on LF, MLF and beeswax-treated paper after 0.5 seconds and image of different fluid drops on beeswax-treated paper (15%) at optimal temperature of 70 ° C



شکل ۴- تغییرات مقادیر جذب آب (کاب)، کاغذهای LF، MLF و کاغذ تیمار شده با موم زنبور عسل

Figure 4. Changes in cobb values of LF MLF and beeswax treated paper

جذب شده در یک زمان مشخص در یک طرف از کاغذ که زیر یک سانتی متر آب قرار گرفته است اطلاق می شود که به صورت گرم بر سانتی متر مربع محاسبه می شود (Marzbani *et al.*, 2021). مقادیر کاب یک عامل مهم برای تعیین ظرفیت جذب آب مواد بسته بندی مبتنی بر کاغذ و مقوا است و با ساختار کلی آنها مرتبط می باشد (Marzbani *et al.*, 2021). مقادیر آزمون جذب آب کاغذهای LF، MLF و کاغذهای

با توجه به مقادیر مربوط به زمان جذب آب و زاویه تماس آب، دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به عنوان دمای بهینه تعیین شده است، به منظور بررسی تأثیر غلظت های مختلف بر سایر ویژگی ها، دمای ذکر شده ثابت در نظر گرفته می شود.

آزمون جذب آب (کاب)

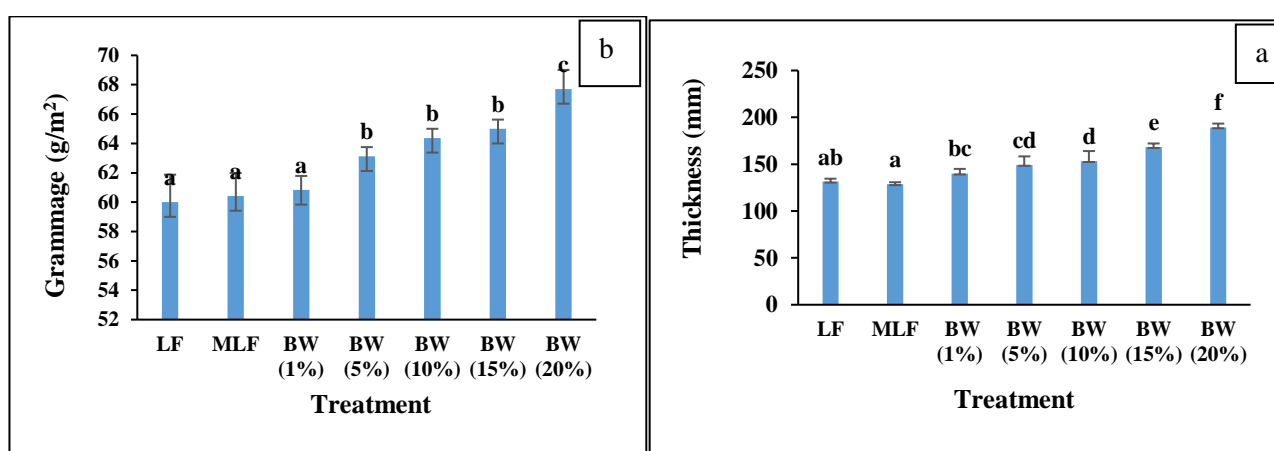
میزان جذب آب کاغذ یا همان آزمون کاب، به مقدار آب

نشان داد که بیشترین جذب آب مربوط به نمونه‌های LF و MLF و کمترین جذب آب مربوط به نمونه‌های تیمار شده با ۲۰ درصد موم زنبورعسل است.

#### ضخامت و گرماژ

محصولات کاغذی براساس گرماژ آنها که جرم در واحد سطح است، دسته‌بندی می‌شوند ( Lewkittayakorn *et al.*, 2020).

تیمار شده با امولسیون موم زنبورعسل به وسیله آزمون تجزیه واریانس بررسی شده است. نتایج نشان داد بین مقادیر به دست آمده، در سطح خطای ۵ درصد اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد. شکل ۴ تغییرات مقادیر جذب آب در کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمار شده با امولسیون موم را نشان می‌دهد. میزان جذب آب در کاغذهای LF و MLF به ترتیب  $96/65 \text{ g/m}^2$  و  $96/7 \text{ g/m}^2$  بوده است. هنگامی که کاغذها با موم زنبورعسل تیمار شده‌اند در تمامی غلظت‌ها میزان جذب آب در مقایسه با تیمار شاهد، کاهش یافته است. نتایج



شکل ۵- تغییرات ضخامت (الف) و گرماژ (ب) کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمار شده با امولسیون موم زنبورعسل  
Figure 5. Changes in thickness (a) and grammage (b) of LF, MLF and beeswax emulsion-treated papers

با موم زنبورعسل به‌طور قابل توجهی از کاغذهای تیمار نشده متفاوت بود. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده شده و قابل پیش‌بینی است، پوشش‌دهی کاغذ باعث افزایش ضخامت و گرماژ کاغذ شده و با افزایش غلظت امولسیون موم، این افزایش ضخامت روند صعودی داشته است. بیشترین ضخامت و گرماژ در نمونه کاغذهای تیمار شده با غلظت ۲۰ درصد موم زنبورعسل مشاهده شده است. در واقع، هنگامی که غلظت موم افزایش یافت، وزن کاغذهای دست‌ساز بیشتر شد و منجر به افزایش در ضخامت کاغذ و گرماژ شده است.

#### شاخص مقاومت کششی

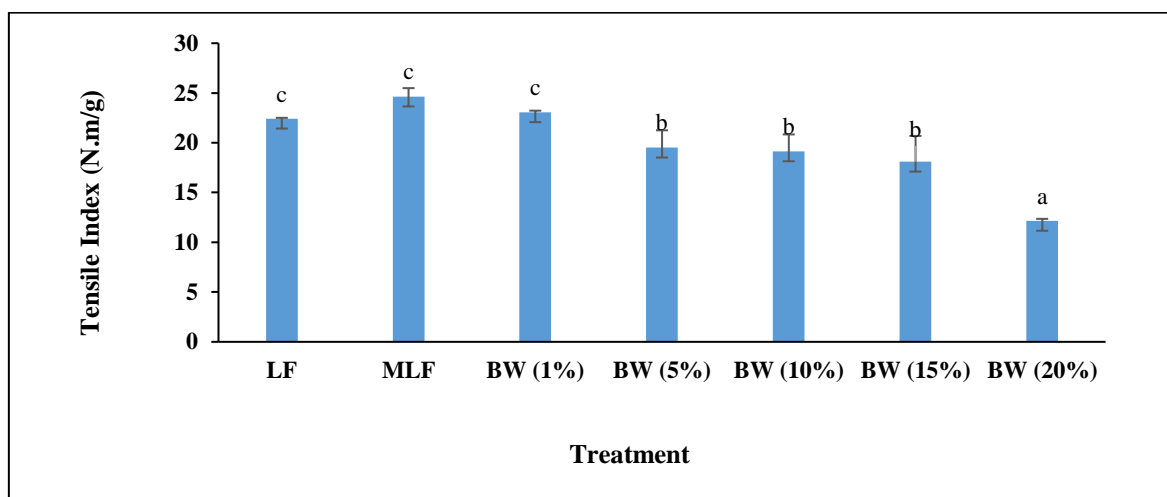
مقاومت کششی یکی از مهمترین مقاومت‌های کاغذ است

نمودار تغییرات ضخامت و گرماژ کاغذهای دست‌ساز تیمار شده با امولسیون موم زنبورعسل در شکل ۵ نشان داده شده است. مقادیر ضخامت و گرماژ کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمار شده با امولسیون موم زنبورعسل به وسیله آزمون تجزیه واریانس بررسی شد. نتایج نشان داد بین مقادیر به دست آمده، در سطح خطای ۵ درصد اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد.

با مقایسه تیمار LF و MLF، می‌توان مشاهده کرد که گرماژ تیمار MLF کمی بیشتر از LF است، اما ضخامت آن کمتر است. اضافه کردن CMC به کاغذهای دست‌ساز می‌تواند گرماژ آنها را اندکی افزایش دهد، در حالی که ضخامت آنها را کاهش می‌دهد. خواص فیزیکی نمونه کاغذهای تیمار شده

مقادیر براساس آزمون دانکن در شکل ۶ نشان داده شده است. نتایج شکل ۶ نشان داد بین مقادیر شاخص مقاومت کششی به دست آمده، در سطح خطای ۵ درصد اختلاف معنی دار آماری وجود دارد.

که کاغذ را در برابر تنش‌های کششی وارد شده، حفظ می‌کند. مقاومت کششی در واقع نیروی لازم برای پاره کردن یک نوار باریک کاغذ است که طول نوار و سرعت بارگذاری، هر دو به دقت مشخص شده‌اند (Basta *et al.*, 2015). مقادیر میانگین شاخص مقاومت کششی کاغذها و گروه‌بندی این



شکل ۶- تغییرات شاخص مقاومت کششی کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمار شده با امولسیون موم زنبور عسل  
Figure 6. Changes in the tensile strength index of LF, MLF and beeswax emulsion-treated papers

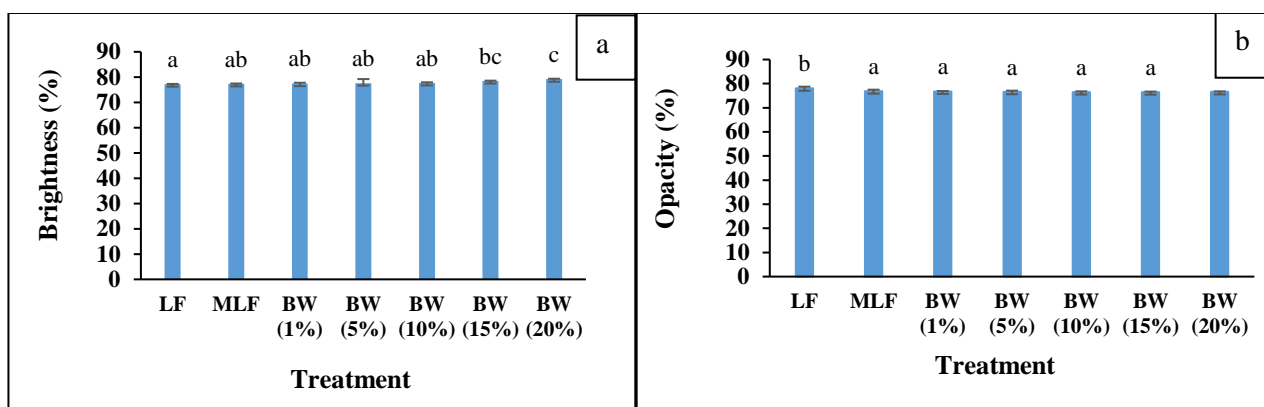
مانع عبور نور از کاغذ می‌شود (Chowdhury *et al.*, 2005). مقادیر درجه روشنی و ماتی کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمار شده با امولسیون در شکل ۷ نشان داده شده است. نتایج آماری نشان داد که بین مقادیر به دست آمده، در سطح خطای ۵ درصد اختلاف معنی دار آماری وجود دارد.

در مقایسه با LF، تیمار MLF درجه روشنی بیشتری دارد که به حضور CMC در تیمار MLF نسبت داده می‌شود. همان‌طور که در تصویر ۷ مشاهده می‌شود کاغذهای تیمار شده با امولسیون موم درجه روشنی بیشتری نسبت به کاغذهای شاهد داشته‌اند. همچنین بیشترین درجه روشنی در نمونه‌های پوشش داده شده با ۲۰ درصد موم و کمترین مقدار در نمونه LF مشاهده شده است. همچنین، وقتی کاغذ در موم غوطه‌ور می‌شود، می‌تواند تا حدودی ماتی را کاهش دهد که به لحاظ آماری معنی دار نبوده است.

در شکل ۶ نشان داده شد که در مقایسه با کاغذ LF، مقاومت کششی پس از استفاده از الیاف اصلاح شده با CMC افزایش یافته است که به دلیل افزایش پیوند بین الیاف است. همچنین، پوشش دهی کاغذ با امولسیون موم زنبور عسل سبب کاهش در میزان مقاومت کششی کاغذ شده است. تیمار موم اثر منفی بر مقاومت کششی نمونه‌های کاغذ ایجاد کرد و باعث کاهش مقاومت کششی شده است. با توجه به شکل ۶ مشاهده می‌شود که بیشترین شاخص مقاومت کششی مربوط به تیمار MLF و کمترین آن مربوط به استفاده از ۲۰ درصد موم زنبور عسل به منظور غوطه‌ور کردن کاغذ است.

درجه روشنی و ماتی

درجه روشنی، بیان‌کننده قابلیت بازتابش و انعکاس نور با طول موج معین (۴۵۷ نانومتر) از سطح نمونه کاغذ است (Hu *et al.* 2017). ماتی کاغذ، خاصیتی از کاغذ است که



شکل ۷- تغییرات درجه روشنی (الف) و ماتی (ب) کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمارشده با امولسیون موم زنبورعسل  
 Figure 7. changes in brightness (a) and opacity (b) of LF, MLF and beeswax emulsion-treated papers

## بحث

کاغذ ساخته شده از الیاف سلولزی بسیار آبدوست است و به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل فراوان می‌تواند به راحتی و به طور کامل توسط آب خیس شود (Li et al., 2019 a, b). در این مطالعه، به دلیل آبدوست بودن زیاد کاغذهای LF و MLF تهیه شده، زمان جذب آب قابل اندازه‌گیری نبوده است. نتایج مشابهی توسط Li و همکاران (۲۰۱۷) به دست آمده و بیان کرده‌اند که کاغذ بکر (pristine paper) بسیار آبدوست است که منجر به جذب سریع یک قطره آب توسط کاغذ در عرض ۱ ثانیه شده است (Li et al., 2017). کاغذهای حاوی الیاف تیمارشده با CMC (MLF) نسبت به کاغذهای LF، تا حدی زاویه تماس کمتری داشته که به دلیل حضور CMC در کاغذ و فراوانی گروه‌های OH و قابلیت جذب بیشتر آب است. CMC پراکنده شده در بافت کاغذ دارای گروه‌های OH سطحی فراوان با آبدوستی قابل ملاحظه است.

برابر آب را به دلیل آبگریزی زیاد افزایش دهد (Monedero et al. 2009). موم زنبورعسل از استرهای اسیدهای چرب زنجیره‌ای طولانی و الکل‌ها، هیدروکربن‌های زنجیره‌ای طولانی و اسیدهای چرب آزاد تشکیل شده است (Zhang et al., 2014). بنابراین، موم زنبورعسل، به عنوان یک جزء بسیار آبگریز، خواص ممانعت به رطوبت عالی را ارائه می‌دهد. علاوه بر این، افزایش غلظت موم زنبورعسل باعث افزایش مقدار چربی می‌شود که باعث افزایش زمان جذب و کاهش جذب آب می‌گردد (Lewkittayakorn et al. 2020). Monedero و همکاران (۲۰۰۹) گزارش کرده‌اند که لیپیدها معمولاً به دلیل آبگریزی قوی برای افزایش آبگریزی در پوشش‌ها استفاده می‌شوند (Monedero et al., 2009). افزایش دما تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد، زاویه تماس را افزایش می‌دهد و افزایش بیشتر تأثیر مثبتی در افزایش خواص ممانعتی نداشته است. کاغذهای دست‌ساز تیمارشده با موم زنبورعسل هنگامی که دمای تیمارش حرارتی افزایش یافت، افزایش قابل توجهی (بزرگ‌تر از ۱۰ درجه) را نشان دادند. در واقع، افزایش دما می‌تواند باعث نرم شدن یا ذوب شدن موم شود که می‌تواند بر توانایی آن در تشکیل یک لایه پیوسته و یکنواخت روی سطح کاغذ تأثیر بگذارد.

تیمارش کاغذ با موم زنبورعسل با غلظت‌های مختلف (۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰) در دماهای مختلف (۲۵، ۶۰، ۷۰، ۸۰ و ۹۰) منجر به بهبود ویژگی‌های ممانعتی مانند زمان جذب آب و زاویه تماس آب شده است. در واقع، تیمارش کاغذها با محلول موم زنبورعسل می‌تواند مقاومت کاغذ در

موم بر کاهش پیوسته مقاومت کششی را گزارش کرده‌اند (Li *et al.*, 2019). Zhang و همکاران (۲۰۱۴) گزارش کردند که افزایش لیپید در یک فیلم مبتنی بر امولسیون لیپید-هیدروکلوئید می‌تواند خواص ممانعتی بخار آب آن را بهبود بخشد، اما استحکام مکانیکی را کاهش می‌دهد (Zhang *et al.*, 2014). همچنین محققانی مانند Khwaldia (۲۰۱۰) و Hendrawati و همکاران (۲۰۲۱) گزارش کردند که پوشش‌های مبتنی بر موم هیچ اثر قابل توجهی بر خواص ترکیب‌دهی، کششی و پارگی مواد مبتنی بر کاغذ نشان نداده‌اند (Khwaldia, 2010; Hendrawati *et al.*, 2021).

همان‌طور که ذکر شد، درجه روشنی کاغذ MLF بیشتر از LF بوده است که این مشاهدات با نتایج گزارش شده توسط Du و همکاران (۲۰۱۱) مطابقت داشته و بیان کرده‌اند که درجه روشنی پوشش‌ها با افزودن کمی افزایش یافته است (Du *et al.*, 2010). محلول CMC یک محلول بی‌رنگ و شفاف است. این افزایش درجه روشنی را می‌توان عمدتاً به درجه روشنی بالای CMC استفاده شده نسبت داد (Mousavipazhouh *et al.*, 2018). دلیل افزایش درجه روشنی بعد از غوطه‌وری در موم می‌تواند به دلیل رنگ سفید امولسیون باشد. همچنین، وقتی کاغذ در موم غوطه‌ور می‌شود، موم به سطح کاغذ نفوذ می‌کند، بی‌نظمی‌های میکروسکوپی را پر می‌کند و به تشکیل یک پوشش یکنواخت‌تر بر روی کاغذ کمک می‌کند که می‌تواند تا حدودی ماتی را کاهش دهد که به لحاظ آماری معنی‌دار نبوده است.

با مقایسه تیمار LF و MLF، می‌توان مشاهده کرد که گرماژ نمونه کاغذهای MLF کمی بیشتر از LF است، اما ضخامت آن کمتر است. هنگامی که CMC به خمیرکاغذ اضافه می‌شود، می‌تواند شکاف بین الیاف سلولز را پر کند که منجر به شبکه‌های فیبری قوی‌تر و ساختار کاغذی متراکم‌تر شود (Strand *et al.*, 2017). خواص فیزیکی کاغذهای تیمار شده با موم زنبورعسل به‌طور قابل توجهی از کاغذهای تیمار نشده متفاوت بود. افزایش غلظت موم زنبورعسل به ۲۰ درصد باعث افزایش ضخامت و گرماژ شده است.

در مقایسه با کاغذ LF، مقاومت کششی پس از استفاده از الیاف اصلاح شده با CMC افزایش یافته است. استفاده از CMC به‌عنوان یک افزودنی تقویت‌کننده مقاومت کاغذ به‌طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است (Laine *et al.*, 2000; Strand *et al.*, 2017). اعتقاد بر این است که استفاده از CMC باعث بهبود کیفیت کاغذ، افزایش پل زدن و پیوند بین الیاف مجاور می‌شود (He *et al.*, 2021). پوشش‌دهی کاغذ با امولسیون موم زنبورعسل سبب کاهش در میزان مقاومت کششی کاغذ شده است. تیمار موم اثر منفی بر مقاومت کششی نمونه‌های کاغذ ایجاد کرد و باعث کاهش مقاومت کششی شده است. این نتیجه احتمالاً به دلیل این واقعیت است که تشکیل یک لایه موم نازک با انرژی سطحی کم بر روی سطح الیاف مانع از برهم‌کنش بین الیاف می‌شود (Li *et al.*, 2019). نتایج به‌دست آمده از این بخش با نتایج حاصل از پژوهش برخی از محققان مانند Li و همکاران (۲۰۱۹) مطابقت دارد و آنها آنان نیز اثر افزودن

## References

- Al-Shehri, B.M., Haddadi, T.M., Alasmari, E., Ghramh, H.A., Khan, K.A., Mohammed, M.E.A. & Khayyat, M.M., 2022. Effect of storage time and floral origin on the physicochemical properties of beeswax and the possibility of using it as a phase changing material in the thermal storage energy technology. *Foods*, 11(23), 3920.
- Andersson, C., 2008. New ways to enhance the functionality of paperboard by surface treatment—a review. *Packaging Technology and Science: An International Journal*, 21(6), 339-373.
- Basta, A.H., Khwaldia, K., Aloui, H. & El-Saied, H., 2015. Enhancing the performance of carboxymethyl cellulose by chitosan in producing barrier coated paper sheets. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 30(4), 617-625.
- Bian, P., Dai, Y., Qian, X., Chen, W., Yu, H., Li, J. & Shen, J., 2014. A process of converting cellulosic fibers to a superhydrophobic fiber product by internal and surface applications of calcium carbonate in combination with bio-wax post-treatment. *Rsc Advances*, 4(95), 52680-52685.
- Chowdhury, P., Gupta, P., Kumar, M., Bajpai, P.K. & Varadhan, R., 2005. Study on Improving the Opacity of Paper Using Adjunct Filler Pigments. *IPPTA*, 17(3), 57
- Chungsiriporn, J., Khunthongkaew, P., Wongnoipla, Y., Sopajarn, A., Karrila, S. & Iewkittayakorn, J., 2022. Fibrous packaging paper made of oil palm fiber with beeswax-chitosan solution to improve water resistance. *Industrial Crops and Products*, 177, 114541.
- Darband, G.B., Aliofkhaeaei, M., Khorsand, S., Sokhanvar, S. & Kaboli, A., 2020. Science and engineering of superhydrophobic surfaces: review of corrosion resistance, chemical and mechanical stability. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 1763-1802.
- Diggle, A. & Walker, T.R., 2020. Implementation of harmonized Extended Producer Responsibility strategies to incentivize recovery of single-use plastic packaging waste in Canada. *Waste Management*, 110, 20-23.
- Ding, R., Tong, L. & Zhang, W., 2021. Microplastics in freshwater environments: sources, fates and toxicity. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232, 1-19.
- Diyana, Z.N., Jumaidin, R., Selamat, M.Z. & Suan, M.S.M., 2021. Thermoplastic starch/beeswax blend: Characterization on thermal mechanical and moisture absorption properties. *International journal of biological macromolecules*, 190, 224-232.
- Du, Y.F., Zang, Y.H., Liu, S.F. & Xu, Y., 2011. The influence of CMC on paper coating properties. *Advanced materials research*, 236, 1391-1395.
- Forsman, N., Johansson, L.S., Koivula, H., Tuure, M., Kääriäinen, P. & Österberg, M., 2020. Open coating with natural wax particles enables scalable, non-toxic hydrophobation of cellulose-based textiles. *Carbohydrate polymers*, 227, 115363.
- He, Y., Li, H., Fei, X. & Peng, L., 2021. Carboxymethyl cellulose/cellulose nanocrystals immobilized silver nanoparticles as an effective coating to improve barrier and antibacterial properties of paper for food packaging applications. *Carbohydrate polymers*, 252, 117156.
- Hendrawati, N., Wibowo, A.A., Chrisnandari, R.D. & Adawiyah, R., 2021. Biodegradable foam tray based on sago starch with beeswax as coating agent. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 1073, No. 1, p. 012006). IOP Publishing.
- Iewkittayakorn, J., Khunthongkaew, P., Wongnoipla, Y., Kaewtatip, K., Suybangdum, P. & Sopajarn, A., 2020. Biodegradable plates made of pineapple leaf pulp with biocoatings to improve water resistance. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(3), 5056-5066.
- Jiang, X., Li, Q., Li, X., Meng, Y., Ling, Z., Ji, Z., & Chen, F., 2022. Preparation and characterization of degradable cellulose-based paper with superhydrophobic, antibacterial, and barrier properties for food packaging. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(19), 11158.
- Khwaldia, K., 2010. Water vapor barrier and mechanical properties of paper-sodium caseinate and paper-sodium caseinate-paraffin wax films. *Journal of Food Biochemistry*, 34(5), 998-1013.
- Khwaldia, K., Arab-Tehrany, E. & Desobry, S., 2010. Biopolymer coatings on paper packaging materials. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 9(1), 82-91.
- Laine, J. & Lindström, T., 2000. Studies on topochemical modification of cellulosic fibres: Part I. Chemical conditions for the attachment of carboxymethyl cellulose onto fibres. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 15(5), 520-526.
- Li, H., He, Y., Yang, J., Wang, X., Lan, T. & Peng, L., 2019a. Fabrication of food-safe superhydrophobic cellulose paper with improved moisture and air barrier properties. *Carbohydrate polymers*, 211, 22-30
- Li, H., Wang, X., He, Y. & Peng, L., 2019b. Facile preparation of fluorine-free superhydrophobic/superoleophilic paper via layer-by-layer deposition

- for self-cleaning and oil/water separation. *Cellulose*, 26, 2055-2074
- Li, H., Yang, J., Li, P., Lan, T. & Peng, L., 2017. A facile method for preparation superhydrophobic paper with enhanced physical strength and moisture-proofing property. *Carbohydrate polymers*, 160, 9-17.
- Liu, K., Liang, H., Nasrallah, J., Chen, L., Huang, L. & Ni, Y., 2016. Preparation of the CNC/Ag/beeswax composites for enhancing antibacterial and water resistance properties of paper. *Carbohydrate polymers*, 142, 183-188.
- Liu, Y., Ma, Y., Feng, T., Luo, J., Sameen, D.E., Hossen, M.A. & Qin, W., 2021. Development and characterization of aldehyde-sensitive cellulose/chitosan/beeswax colorimetric papers for monitoring kiwifruit maturity. *International Journal of Biological Macromolecules*, 187, 566-574.
- Marzbani, P., Azadfallah, M., Yousefzadeh, M., Najafi, F., Pourbabaee, A.A., Koivula, H. & Ritala, M., 2021. Effect of polyethylene wax/soy protein-based dispersion barrier coating on the physical, mechanical, and barrier characteristics of paperboards. *Journal of Coatings Technology and Research*, 18, 247-257.
- Monedero, F.M., Fabra, M.J., Talens, P. & Chiralt, A., 2009. Effect of oleic acid-beeswax mixtures on mechanical, optical and water barrier properties of soy protein isolate based films. *Journal of Food Engineering*, 91(4), 509-515.
- Mousavipazhouh, H., Azadfallah, M. & Jouybari, I.R., 2018. Encapsulation of precipitated calcium carbonate fillers using carboxymethyl cellulose/polyaluminium chloride: Preparation and its influence on mechanical and optical properties of paper. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 20(4), 703-714.
- Strand, A., Sundberg, A., Retulainen, E., Salminen, K., Oksanen, A., Kouko, J. & Rojas, O., 2017. The effect of chemical additives on the strength, stiffness and elongation potential of paper. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 32(3), 324-335.
- Vaithanomsat, P., Kongsin, K., Trakunjae, C., Boonyarit, J., Jarerat, A., Sudesh, K. & Chollakup, R., 2021. Biosynthesized Poly (3-Hydroxybutyrate) on coated pineapple leaf fiber papers for biodegradable packaging application. *Polymers*, 13(11), 1733.
- Yun, T., Tao, Y., Li, Q., Cheng, Y., Lu, J., Lv, Y. & Wang, H., 2023. Superhydrophobic modification of cellulosic paper-based materials: Fabrication, properties, and versatile applications. *Carbohydrate Polymers*, 305, 120570.
- Zhang, W., Lu, P., Qian, L., & Xiao, H. (2014). Fabrication of superhydrophobic paper surface via wax mixture coating. *Chemical Engineering Journal*, 250, 431-436.
- Zhang, W., Xiao, H. & Qian, L., 2014. Beeswax-chitosan emulsion coated paper with enhanced water vapor barrier efficiency. *Applied Surface Science*, 300, 80-85.