

## تأثیر بار الکتروستاتیکی کایتوزان بر عملکرد سیستم کایتوزان-نانو سیلیکا در خمیر کاغذ بازیافتی تهیه شده از کارتن‌های کنگره‌ای کهنه

### چکیده

اخیراً استفاده از سیستم کایتوزان-نانوسیلیکا در کاغذسازی، در تحقیقات مورد توجه قرار گرفته است. در این راستا پژوهش حاضر با تأیید نتایج عملکرد این سیستم نانوذره در فرآیند تولید مقوا از خمیر کاغذ بازیافتی کارتن‌های کنگره‌ای کهنه، به بررسی عملکرد الکتروستاتیکی پلی الکترولیت کایتوزان بر ویژگی‌های مربوط به فرآیند تولید و کیفیت محصول تولیدی پرداخته است. بر این اساس تغییر pH خمیر کاغذ به‌عنوان یکی از اصلی‌ترین عوامل مؤثر بر بار الکتروستاتیکی کایتوزان در سوسپانسیون خمیر کاغذ در نظر گرفته شد. تنظیم pH با کمک اسید کلریدریک و سدیم هیدروکسید و در سه سطح متغیر ۵، ۷ و ۹ انجام گرفت. نتایج نشان داد، ویژگی‌های فرایندی (آبگیری از ورقه الیاف و ماندگاری نرمه در گذر اول) تحت تأثیر بار الکتروستاتیکی کایتوزان در محیط خنثی و قلیایی وضعیت بهتری داشته‌اند. به نظر می‌رسد، با تغییر هرچه بیشتر pH سوسپانسیون به سمت خنثی و قلیایی، از شدت بار مثبت الکتروستاتیکی کایتوزان و انحلال کاسته شده و به‌عکس بر بار منفی الیاف افزوده می‌شود. احتمالاً این وضعیت بر نحوه اتصال و پیکربندی پلیمر کایتوزان روی الیاف (حالت دم و حلقه) - به صورتی که در تشکیل فلاک مؤثرتر عمل نماید - تأثیر داشته است؛ به‌طوری‌که در شرایط خنثی میزان آبگیری و ماندگاری به ترتیب به میزان هر کدام ۳۷/۵ و ۳۶/۸ درصد نسبت به تیمار شاهد، ۳۴ و ۷ درصد نسبت به حالت اسیدی افزایش نشان داده است. همچنین هرچند سیستم مزبور در افزایش ویژگی‌های مقاومتی نسبت به تیمار شاهد به‌طور کامل موفقیت‌آمیز بوده است، اما تغییرات بار الکتروستاتیکی توسط pH بر ویژگی‌های مقاومتی (جز افزایش در مقاومت پیوند درونی) تأثیر مثبت اندکی داشته است.

**واژگان کلیدی:** کایتوزان، بار الکتروستاتیکی، ویژگی‌های فرایندی و مقاومتی، نانوسیلیکا، الیاف بازیافتی.

المیرا امیری<sup>۱</sup>

مهدی رحمانی نیا<sup>۲\*</sup>

امیر خسروانی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

<sup>۲</sup> استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

<sup>۳</sup> استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

مسئول مکاتبات:

[rahmaninia@modares.ac.ir](mailto:rahmaninia@modares.ac.ir)

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۰۵

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۳/۰۹

### مقدمه

$\alpha(1\rightarrow4)$ -linked 2-amino-2-deoxy- $\beta$ -D-glucose است که به‌عنوان یک زیست پلیمر غیرسمی، زیست سازگار، ضد قارچ، ضد باکتری و با دانسیته بار مثبت بالا در محیط اسیدی شناخته می‌شود. شباهت ساختاری این ترکیب با سلولز سبب شده است که این دو پلیمر طبیعی با یکدیگر

کایتوزان<sup>۱</sup> پلی‌ساکاریدی خطی حاصل از استیل‌زدایی کیتین با ساختار شیمیایی  $(C_6H_{11}NO_4)_n$  و پیوندهای

<sup>۱</sup>Chitosan

## مواد و روش‌ها

### مواد

در این تحقیق، کارتن‌های کنگره‌ای کهنه (OCC) مورد از سطح شهر تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند. هم‌چنین کایتوزان با وزن مولکولی متوسط از شرکت Sigma-aldrich خریداری شد. جدول ۱، ویژگی‌های کایتوزان بر اساس اطلاعات تولیدکننده را نشان می‌دهد. جهت استفاده از کایتوزان در این پژوهش، محلول ۰/۵ درصد آن، با انحلال در استیک اسید ۱ درصد (pH حدود ۴-۴/۵) به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق تهیه شد.

نانو سیلیکای آنیونی به صورت کلئید بی‌رنگ از نوع سل با مقدار ماده جامد ۸/۵ درصد، گرانیوی (در ۲۴ °C) ۱۵ سانتی‌پواز و سطح ویژه  $850 \text{ m}^2/\text{g}$  بود که از شرکت EKA (Paper Chemicals) با نام تجاری NP320 تهیه شد. در این پژوهش میزان مصرف کایتوزان و نانو سیلیکا بر اساس تحقیقات Sabazoodkhiz و همکاران (۲۰۱۷) به ترتیب برابر با ۱ درصد و ۰/۱ درصد (بر اساس وزن خشک خمیر کاغذ) تعیین گردیدند [۷].

### روش‌ها

برای بررسی ابعاد و شکل نانو سیلیکا، از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل Mira 3-XMI استفاده شد.

به منظور اندازه‌گیری پتانسیل زتا و ابعاد پلیمر کایتوزان با وزن مولکولی متوسط در شرایط اسیدی از دستگاه Zeta-sizer Nano (ZS) مدل ZEN3600 ساخت کمپانی Malvern انگلستان استفاده گردید. این دستگاه می‌تواند با استفاده از تکنیک Dynamic Light Scattering با دقت و حساسیت کافی ویژگی‌های مزبور را تعیین نماید.

سازگاری خوبی داشته باشند و بتوانند با یکدیگر پیوند برقرار کنند [۱-۳]. به دلیل وجود گروه‌های آمینی در ساختار کایتوزان، این ماده در محیط‌های اسیدی از حلالیت بهتری برخوردار است [۴].

با توجه به ویژگی‌های فوق، کایتوزان به‌عنوان یکی از پلی‌الکترولیت‌های کاتیونی قابل استفاده به‌عنوان افزودنی مقاومت خشک در پایانه تر کاغذسازی مورد استفاده قرار گرفته است [۳، ۵، ۶].

تحقیقات اخیر نشان داده‌اند که این ترکیب می‌تواند با میکرو و نانوذراتی مانند بنتونیت و نانوسیلیکا، سیستم‌های میکرو و نانوذره موفقی ایجاد و عملکرد بهتری در بخش‌های مختلف کاغذسازی نشان دهد [۷، ۸].

رشد صنایع بازیافت کاغذ به دلایل فشارهای اقتصادی و زیست‌محیطی سبب تمایل به استفاده از سیستم نانوذره در هنگام استفاده از الیاف بازیافتی گردیده است [۹]. این تمایل با توجه به تأثیر منفی فرایند بازیافت بر ویژگی‌های فرآیندی تولید کاغذهای لاینر<sup>۱</sup> با وزن پایه زیاد (آبگیری و ماندگاری نرمه در گذر اول) از خمیر حاصل از بازیافت OCC و ویژگی‌های مقاومتی آن و نیاز به بهبود آن‌ها، چندین برابر شده است. لذا به نظر می‌رسد سیستم نانوذره حاوی کایتوزان به همراه نانوسیلیکا بتواند به این صنعت کمک نماید.

اما تغییر میزان بار الکتریکی پلی‌الکترولیت‌ها به عللی مانند تغییرات pH محیط می‌تواند باعث تغییر نحوه جذب سطحی و پیکره‌بندی آن‌ها و در نتیجه شدت و ضعف کارایی آن‌ها گردد [۴]. لذا در این تحقیق عملکرد الکتروستاتیکی کایتوزان با وزن مولکولی متوسط به‌عنوان پلی‌الکترولیت کاتیونی در سیستم نانوذره در شرایط اسیدی، خنثی و قلیایی جهت بهبود ویژگی‌های فرآیندی تولید و محصولات تولیدی از الیاف بازیافتی کارتن کنگره-ای کهنه مورد بررسی قرار گرفته است.

جدول ۱- ویژگی‌های کایتوزان مورد استفاده

وزن مولکولی (کیلودالتون)	ویسکوزیته در ۲۴ °C (سانتی‌پواز)	درجه استیل‌زدایی (%)	نوع کایتوزان
۶۰۰-۴۰۰	۸۰۰-۲۰۰	۸۵-۷۵	وزن مولکولی متوسط

<sup>3</sup>- Field Emission Scanning Electron Microscope

<sup>1</sup>Liner

<sup>2</sup>Old Corrugated Container

اندازه‌گیری درجه روانی بر اساس استاندارد TAPPI به شماره T227 om-04 و به کمک دستگاه CSF Testear<sup>۱</sup> انجام گرفت.

محاسبه نرمه خمیرکاغذ بر اساس استاندارد TAPPI T261 cm-00 و به کمک دستگاه DDJ<sup>۲</sup> انجام شد. با توجه به ۳ تکرار انجام شده میانگین میزان درصد نرمه الیاف خمیرکاغذ مورد بررسی حدود ۴۸/۲۲ درصد بوده است. هم‌چنین اندازه‌گیری ماندگاری نرمه در گذر اول بر اساس استاندارد TAPPI T261 cm-00 انجام گردید.

اندازه‌گیری شاخص‌های مقاومت به کشش، مقاومت به پاره شدن، مقاومت به ترکیدن با استفاده از دستگاه‌های Drick ساخت کشور چین و مقاومت پیوند درونی با استفاده از دستگاه Precision Scientific ساخت کشور ایالات‌متحده آمریکا به ترتیب بر اساس استاندارد TAPPI T403 om-02 و T569 pm-00 انجام شدند.

قابل ذکر است که تعداد تکرارهای انجام‌شده برای هر تیمار در تمامی ویژگی‌ها ۵ عدد بوده و انحراف معیار میانگین داده‌ها به کمک نرم‌افزار اکسل (Excel) محاسبه و در داخل نمودارها ارائه شده‌اند.

## نتایج و بحث

### بررسی شکل و ابعاد نانو سیلیکا به کمک

#### میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی

به منظور بررسی شکل و اندازه نانو ذرات سیلیکا مورد استفاده در این تحقیق، از دستگاه تصویربرداری FE-SEM استفاده گردید. همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود، طبق پیش‌بینی ذرات کروی نانوسیلیکا در تصویر مشخص می‌باشند. میانگین ابعاد ذرات در حدود کمتر از ۲۰ نانومتر می‌باشند. البته در تصاویر ذرات درشت‌تری نیز مشاهده می‌شوند که احتمالاً حاصل به هم پیوستن و تجمع ذرات نانو سیلیکا به هنگام آماده‌سازی آن‌ها جهت تصویربرداری است.

به منظور تهیه خمیرکاغذ بازیافتی، ۳۶۰ گرم (بر اساس وزن خشک) از کاغذ مزبور در ۵ لیتر آب تصفیه با هدایت الکتریکی  $20 \mu\text{s/cm}$  به مدت ۲۴ ساعت خیسانده شد. جهت پراکنده‌سازی و پالایش این الیاف تا درجه روانی (CSF  $20 \pm 300$ )، از دستگاه کوبنده آزمایشگاهی والی (Valley beater) بر اساس استاندارد TAPPI T200 sp-01 استفاده گردید. سپس الیاف در سردخانه در دمای ۵ درجه سانتی‌گراد تا زمان مصرف نگهداری شد.

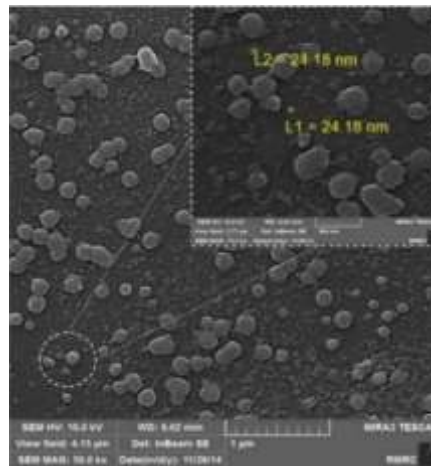
مواد شیمیایی در سه سطح متغیر pH (۵، ۷ و ۹) به سوسپانسیون خمیرکاغذ با درصد خشکی ۰/۵ درصد اضافه شدند. در ابتدا کایتوزان در سرعت چرخش ۱۰۰۰ rpm با زمان اختلاط ۴۵ ثانیه و سپس نانوسیلیکا در دور rpm ۸۰۰ با زمان اختلاط ۱۵ ثانیه به کمک دستگاه همزن مکانیکی با قابلیت تنظیم دور اضافه شدند. لازم به ذکر است که تنظیم pH با کمک اسید کلریدریک و سدیم هیدروکسید انجام شد.

در این تحقیق از آب یون‌زدایی شده با هدایت الکتریکی  $20 \mu\text{s/cm}$  استفاده شد. هم‌چنین مقدار هدایت الکتریکی سوسپانسیون قبل از افزودن مواد شیمیایی حدود  $200 \mu\text{s/cm}$  بود که به کمک دستگاه هدایت‌سنج الکتریکی سنجیده شد.

ساخت کاغذ دست‌ساز مطابق با استاندارد T205 sp-02 انجام گرفت. در این روش برای تهیه کاغذ ۱۳۰ گرمی، ابتدا ۲/۶ گرم خمیرکاغذ (بر مبنای وزن خشک) پالایش‌شده را با مقادیر مشخص آب تصفیه به درصد خشکی ۰/۵ رسانده و پس از اعمال مواد افزودنی شیمیایی با ترتیب و نحوه ذکرشده در بخش‌های قبلی، کاغذ دست‌ساز تهیه شد. عمل پرس کردن با اعمال فشار (۵۰ psig)  $345 \text{kPa}$  طی دو مرحله با مجموع مدت‌زمان ۷ دقیقه انجام شد. برای انجام فرآیند خشک‌کردن، ورقه‌های تر کاغذ به دستگاه خشک‌کن دورانی انتقال داده شدند و در مدت ۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردیدند. لازم به ذکر است که برای هر تیمار ۱۰ عدد ورقه کاغذ تهیه گردید.

<sup>۱</sup>- Canadian Standard Freeness Tester

<sup>۲</sup>- Dynamic Drainage Jar



شکل ۱- تصویر FE-SEM ذرات نانو سیلیکا

مهم‌ترین این مزایای ارزشمند به شمار می‌آیند [۱۰]. این ویژگی در ماشین کاغذ، به میزان زیادی تحت تأثیر سیستم ماندگاری و ساختار دلمه‌های الیاف با نرمه‌ها و دلمه‌های نرمه‌ها با یکدیگر است.

همچنین از آنجاکه عموماً میزان کل نرمه‌ها و ذرات کوچک‌تر از ۷۶ میکرون در خمیرهای بازیافتی، سهم زیادی از کل خمیر کاغذ را به خود اختصاص می‌دهد (۴۸/۲۲)، لذا ماندگاری آن در ورقه نهایی از اهمیت بسزایی برخوردار است.

هرچند هر دو ویژگی ذکر شده در محیط اسیدی نسبت به تیمار شاهد نتایج بهتری ارائه کرده و از این حیث با نتایج سایر محققینی مانند Sabazoodkhiz و همکاران (۲۰۱۷) مشابهت نشان می‌دهد [۷]؛ اما نتایج بهتری از سیستم در pH های قلیایی و خنثی مشاهده می‌شود که به اتفاقات الکتروستاتیکی ذیل می‌توان نسبت داد. از یک طرف در محدوده خنثی و به‌ویژه قلیایی انحلال-پذیری کایتوزان کاهش می‌یابد [۴، ۵، ۱۱، ۱۲]. در نتیجه سهم کایتوزان فعال محلول در محیط سوسپانسیون برای مشارکت در فعل‌وانفعالات الکتروستاتیکی به‌منظور اثرگذاری و ایجاد فلاک بین اجزای سوسپانسیون به‌ویژه نرمه‌ها و الیاف کاهش خواهد یافت. از طرف دیگر در این محدوده، به‌احتمال زیاد کاهش چگالی بار مثبت کایتوزان رخ می‌دهد. در این حالت پیکره‌بندی کایتوزان پس از جذب روی الیاف به‌جای آن‌که به سمت پهن شدن روی سطح الیاف متمایل شود، بیشتر به سمت حالت دم و حلقه متمایل می‌گردد و بدین‌وسیله امکان فراتر رفتن از لایه

### بررسی پتانسیل زتا و ابعاد کایتوزان

نتایج به‌دست‌آمده از بررسی پتانسیل زتا و ابعاد کایتوزان با وزن مولکولی متوسط حل شده در اسید استیک (pH اسیدی) به کمک دستگاه DLS<sup>۱</sup> نشان‌دهنده آن است که پتانسیل زتا کایتوزان انحلال یافته در اسید ۱ درصد (با ویسکوزیته ۱/۲۲ سانتی‌پواز و هدایت الکتریکی ۲/۳ میلی‌زیمنس بر سانتی‌متر) مثبت و به مقدار ۸۵ mV بوده است. همچنین شعاع هیدرودینامیکی این پلیمر ۱۱۰ نانومتر ارزیابی گردید.

### بررسی تأثیر تغییرات pH بر عملکرد الکتروستاتیکی کایتوزان در ویژگی‌های مختلف

#### الف- ویژگی‌های فرآیندی آگیری و ماندگاری

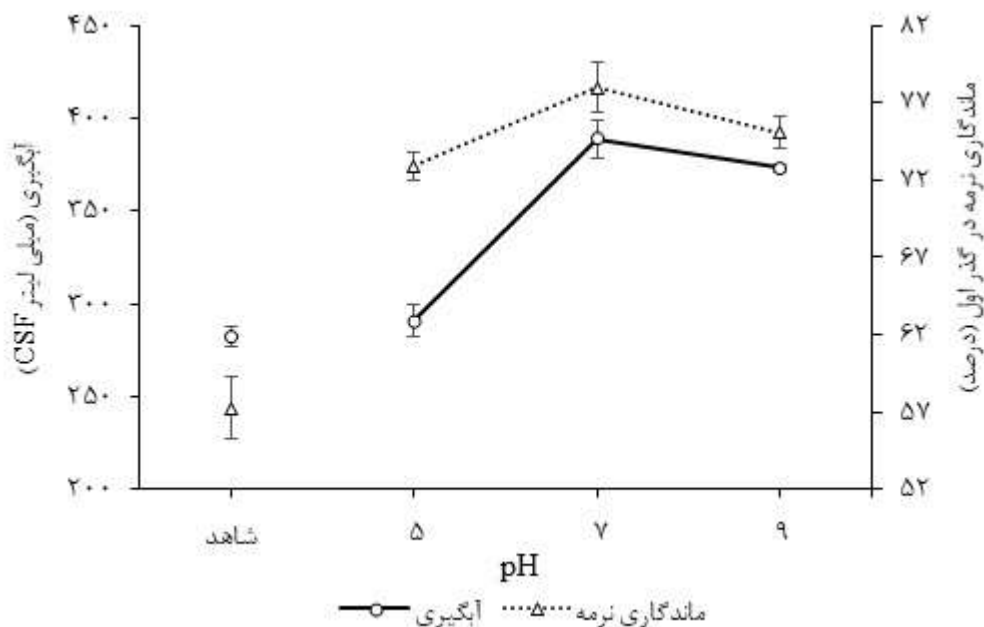
##### نرمه

شکل ۲ تأثیر تغییرات pH را بر عملکرد الکتروستاتیکی کایتوزان در ویژگی‌های آگیری و همچنین ماندگاری نرمه در خمیر کاغذ بازیافتی نشان می‌دهد. در کاغذهای با وزن پایه بالا قابلیت آگیری از خمیر کاغذ یکی از ویژگی‌های تعیین‌کننده است. توانایی افزایش آگیری از خمیر کاغذ، مزایای بسیاری برای صنعت کاغذسازی به همراه دارد. افزایش سرعت ماشین، افزایش تولید، کاهش مصرف انرژی در پرس‌ها و خشک‌کن‌ها و به‌طور کلی کاهش هزینه‌های تولید و افزایش بهره‌وری و سودآوری از

<sup>۱</sup> Dynamic Light Scattering

سطح الیاف در این محیط غافل شد. در این حالت احتمالاً تمایل جذب پلی‌الکترولیت کاتیونی به مراتب افزایش خواهد یافت.

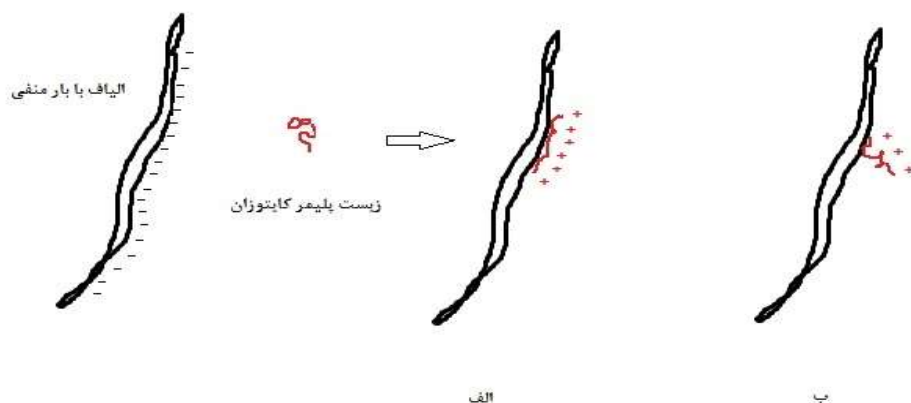
دوگانه یونی، ایجاد اتصال با الیاف و نرمه‌ها، فرآیند پل زدن و در نتیجه احتمال ایجاد فلاک بیشتر می‌شود (شکل ۳) [۱۳]. در این میان نباید از افزایش بار منفی الیاف، به علت فعال شدن گروه‌های کربوکسیلی و آنیونی تر شدن



شکل ۲- تأثیر تغییرات pH بر عملکرد الکتروستاتیکی کایتوزان در ویژگی‌های آبگیری ماندگاری

نسبت داد. در واقع شاید این گونه باید بیان کرد که پس از گذشتن از حد حلالیت در pH خاص، عملکرد کایتوزان و اثرگذاری آن در سوسپانسیون کاهش می‌یابد.

احتمالاً، کاهش نتایج آبگیری و ماندگاری با قلیایی تر شدن محیط را می‌توان به رسوب کردن بیش‌ازحد کایتوزان محلول و کاهش قابلیت عملکرد در سوسپانسیون



شکل ۳- وضعیت پیکره‌بندی احتمالی پلیمر کایتوزان، (الف) بار الکتروستاتیکی زیاد در pH اسیدی و (ب) بار الکتروستاتیکی کمتر با افزایش pH به خنثی و قلیایی

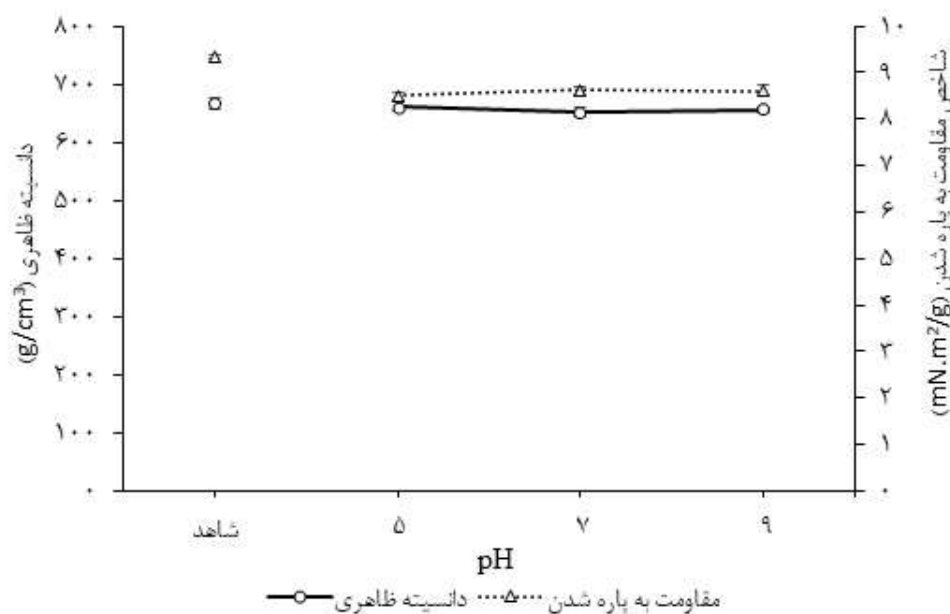
## ویژگی‌های مقاومتی کاغذ

## دانسیتته ظاهری

شکل ۴ تأثیر تغییرات pH را بر عملکرد الکتروستاتیکی کایتوزان در دانسیته ظاهری و شاخص مقاومت در برابر شدن ورقه‌های کاغذ بازیافتی به هنگام استفاده از سیستم نانو ذره نشان می‌دهد. همان‌طور که از نتایج مشاهده می‌شود، تغییرات الکتروستاتیکی کایتوزان بر این ویژگی تأثیر چندانی نداشته است. البته نکته قابل توجه آن است که افزودن این سیستم نانو ذره به‌طور کلی نسبت به تیمارهای شاهد اندکی کاهش در دانسیته ظاهری ایجاد می‌نماید. این مشاهده را می‌توان به افزودن مواد شیمیایی تشکیل‌دهنده فلاک و در نتیجه افزایش ضخامت ورقه و نهایتاً کاهش دانسیته ظاهری نسبت داد [۱۴]. البته از آن‌جاکه این سیستم خود کمک نگه‌دارنده نرمه‌ها نیز است، در نتیجه باعث افزایش گراماژ می‌گردد که این مسئله تا حدی منجر به خنثی شدن اثر افزایش ضخامت و کاهش شدت اثر بر دانسیته ظاهری شده است.

## شاخص مقاومت به پاره شدن

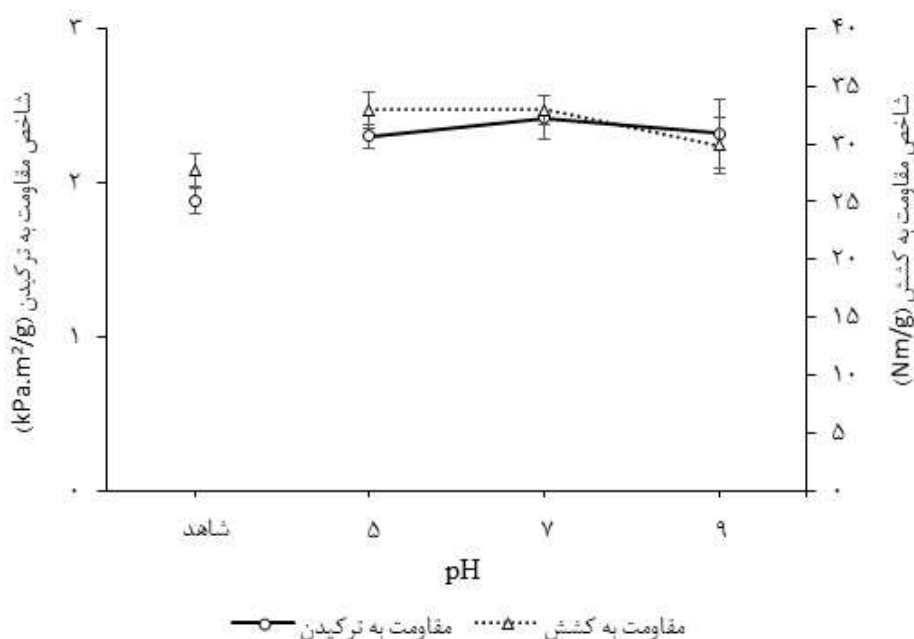
شاخص مقاومت در برابر پاره شدن در توانایی عبور کاغذ از ماشین کاغذ و ماشین‌آلات صنایع تبدیلی کاغذ نقش بسزایی دارد. عوامل اصلی تأثیرگذار در این ویژگی کاغذ طول الیاف، مقاومت ذاتی الیاف، میزان پیوند بین الیاف و میزان جهت‌یافتگی الیاف می‌باشند [۱۵]. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، در مورد تأثیر pH و عملکرد الکتروستاتیکی کایتوزان بر قابلیت پیونددهی و در نتیجه مقاومت به پاره شدن، تفاوت فراوانی حتی با نمونه شاهد مشاهده نمی‌شود. به نظر می‌رسد درصد بالای نرمه الیاف و سهم بالای آن در کل خمیر به‌گونه‌ای است که حضور کایتوزان در ورقه الیاف نیز نمی‌تواند تأثیر حضور نرمه را خنثی نماید. به‌عبارت‌دیگر، احتمال دارد از یک‌سو ماده شیمیایی باعث بهبود پیونددهی شده و از سوی دیگر در اثر افزایش دادن ماندگاری ذرات ریز باعث کاهش میانگین طول الیاف گردد و در نتیجه افزایش و یا کاهش قابل‌توجهی در مقاومت به پاره شدن مشاهده نگردد.



شکل ۴- تأثیر تغییرات pH بر عملکرد الکتروستاتیکی کایتوزان در ویژگی‌های دانسیته ظاهری و شاخص مقاومت به پاره شدن

## شاخص‌های مقاومت به کشش و ترکیدن

شکل ۵ شاخص‌های مقاومت به کشش و ترکیدن را در نمونه‌هایی تیمار شده با pH مختلف در سیستم حاوی کایتوزان- نانوسیلیکا و مقایسه آن‌ها با تیمار شاهد نشان می‌دهد. شاخص‌های مقاومت به کشش و ترکیدن از ویژگی‌های مهم کاغذ می‌باشند که تحت تأثیر عواملی مانند مقاومت ذاتی الیاف، مقاومت پیوند بین الیاف، تعداد و سطح پیوند و توزیع الیاف یا کیفیت شکل‌گیری کاغذ قرار می‌گیرد. از بین عوامل فوق، مقاومت الیاف تحت تأثیر گونه، فرآیند خمیر کاغذسازی، فرآیند رنگ‌بری و تعداد چرخه‌های بازیافت الیاف بوده و شیمی پایانه تر در این خصوص اثر کمی دارد؛ اما در این میان توزیع الیاف و پیوندها بیشتر تحت تأثیر انواع تیمارهای مکانیکی (مانند پالایش) و شیمیایی (مانند افزودنی‌های پایانه تر) می‌باشند [۸، ۱۵].



شکل ۵- تأثیر تغییرات pH و عملکرد الکتروستاتیکی کایتوزان در ویژگی‌های مقاومت به کشش و ترکیدن کاغذ

حضور در ساختار نهایی کاغذ ساخته شده باعث ایجاد و توسعه پیوندها می‌شود و از طرف دیگر با تشکیل فلاک‌های کوچک‌تر و متراکم‌تر به علت حضور نانوذره سبب کاهش تأثیر منفی مواد افزودنی بر وضعیت شکل‌گیری می‌شود. لذا با توجه به این دلایل ویژگی‌های مقاومتی مذکور نسبت به حالت شاهد تغییرات مثبتی را

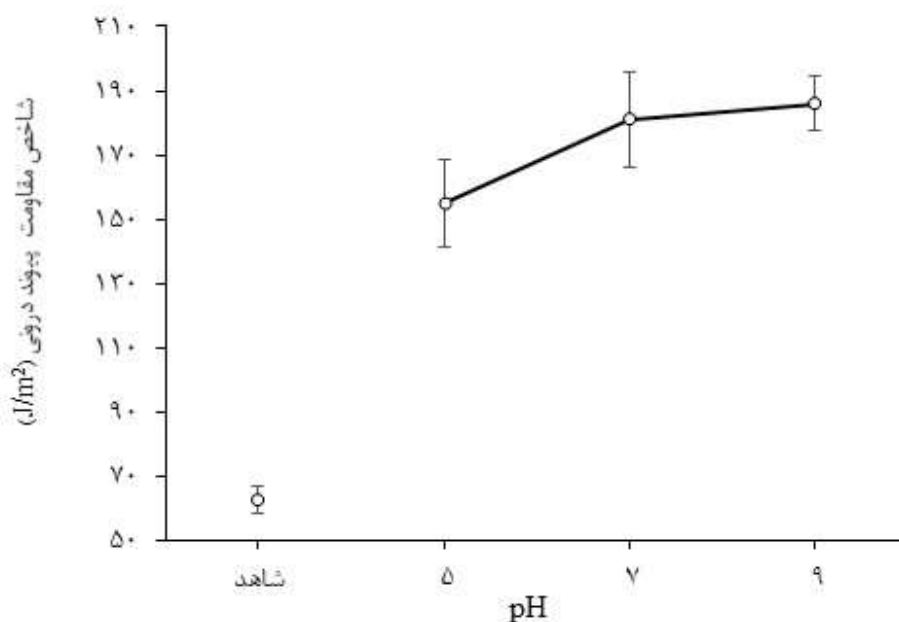
درواقع در سیستم نانوذره حضور مواد افزودنی مورد استفاده از ۲ جهت مفید واقع می‌شوند. از یک طرف حضور پلی‌الکترولیت کایتوزان با ویژگی‌های ساختاری منحصر به فرد (مانند شباهت ساختاری به سلولز، حضور گروه‌های هیدروکسیلی فعال، حضور گروه‌های آمینی) سبب اتصال بیشتر بین الیاف و نرمه‌ها و همچنین با

داشت [۱۶]. در واقع با توجه به اینکه این ویژگی نسبت به سایر شاخص‌های مقاومتی، با شدت بیشتری اثر مواد افزودنی مقاومت دهنده را نشان می‌دهد، لذا شاخص مناسبی از اثر مواد افزودنی پیونددهنده می‌تواند باشد. نتایج نشان داد (شکل ۶) که استفاده از مواد افزودنی کایتوزان-نانوسیلیکا در تمامی سطوح pH، افزایش این ویژگی را به دنبال داشته است. هرچند که تیمارهای خنثی و قلیایی مقادیر بالاتری نشان داده‌اند. به‌طور حتم حضور کایتوزان به‌عنوان یک پلی‌الکترولیت با گروه‌های عاملی فعال (مانند گروه‌های هیدروکسیلی و آمینی) با اتصال به الیاف و افزایش پیوندها از یک طرف و افزایش اتصال فیزیکی الیاف به علت تشکیل فلاک‌های متراکم در این امر دخیل بوده است. همچنین به نظر می‌رسد ماندگاری بیشتر نرمه در شرایط خنثی و قلیایی (نسبت به محیط اسیدی) بر افزایش نیروی مورد نیاز برای غلبه بر مقاومت در جهت ضخامت بی‌تأثیر نبوده است.

نشان می‌دهند. در راستای بررسی تأثیرات تغییرات الکتروستاتیکی کایتوزان موجود در سیستم که حاصل شرایط مختلف pH است، مشاهده می‌شود که تفاوت وجود ندارد. به نظر می‌رسد که با ماندگار شدن کایتوزان در کاغذ و افزایش پیوندیابی در مرحله تشکیل کاغذ، نوع قرارگیری و اتصال آن در مرحله سوسپانسیونی اهمیت کمتری می‌یابد. به بیان دیگر تغییرات مقاومتی کمتر تحت تأثیر تغییرات pH سوسپانسیون خواهد بود.

### شاخص مقاومت پیوند درونی

نتایج مقاومت پیوند درونی در جهت ضخامت کاغذ در شکل ۶ قابل مشاهده است. این ویژگی به گونه‌ای است که هر چه پیوندهای بیشتر و محکم‌تری بین الیاف به وجود آید، جدا کردن الیاف از یکدیگر در جهت عمود بر صفحه کاغذ مشکل‌تر خواهد بود. در نتیجه هر فرآیندی که بتواند پیونددهی به‌ویژه بین الیاف را توسعه دهد یا کیفیت پیوندها را بهبود بخشد، بر این ویژگی تأثیر مثبت خواهد



شکل ۶- تأثیر تغییرات pH بر عملکرد الکتروستاتیکی کایتوزان در مقاومت پیوند درونی

تولید (آبگیری از ورقه الیاف، ماندگاری نرمه در گذر اول) و ویژگی‌های مکانیکی (شاخص‌های مقاومت به کشش، مقاومت به ترکیدن، مقاومت به پاره شدن و

### نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان‌دهنده عملکرد موفقیت‌آمیز سیستم کایتوزان-نانوسیلیکا نسبت به تیمار شاهد در تأثیر بر بهبود ویژگی‌های فرآیند



پیوندهای الکتروستاتیکی نه تنها به خودی خود برای عملکرد مؤثرتر این ماده کافی نیست بلکه می تواند با تأثیر بر مواردی نظیر پیکره بندی آن باعث تضعیف کارایی این پلی الکتروولیت گردد.

- تغییرات pH سوسپانسیون خمیر کاغذ بر عملکرد سیستم نانو ذره مزبور در ویژگی های مقاومتی کاغذ نهایی بازیافتی (به جز شاخص مقاومت پیوند درونی) تأثیر مثبت اندکی داشته است. بر این اساس به نظر می رسد فعل و انفعالات بین اجزاء سوسپانسیون خمیر کاغذ و این سیستم، بیشتر باعث ایجاد تغییرات مشخص در ویژگی های فرایندی شده و تأثیر کمتری بر ویژگی های مقاومتی دارد.

مقاومت به پیوند درونی کاغذ) در خمیر کاغذهای بازیافتی حاصل از کارتن کنگره ای کهنه (OCC) بود.

- شرایط خنثی و قلیایی سوسپانسیون خمیر کاغذ باعث عملکرد بهتر سیستم نانو ذره نانو سیلیکا-کایتوزان در ویژگی های فرایندی (آبگیری و ماندگاری) می گردد. در این میان علاوه بر تأثیر پذیری شرایط کایتوزان در محیط خنثی و قلیایی، از منفی تر شدن بار الیاف در این شرایط نسبت به حالت اسیدی نباید غافل شد.

- بر اساس نتایج این تحقیق و با تأیید مطالعات گذشته، نتایج ویژگی های فرایندی در مورد تأثیر موفقیت آمیز کایتوزان در شرایط خنثی و قلیایی بیان گر آن است که بار مثبت زیاد این ترکیب و در نتیجه امکان تشکیل

## منابع

- [1] Dutta, P.K., Dutta, J. and Tripathi, V., 2004. Chitin and Chitosan: Chemistry, Properties and Applications. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 63:20-31.
- [2] El-hefian, E.A., Yahaya, A.H. and Misran, M., 2009. Characterisation of Chitosan Solubilised in Aqueous Formic and Acetic Acids. *Maejo International Journal of Science and Technology*, 3:415-425.
- [3] Nicu, R., Bobu, E. and Desbrieres, J., 2011. Chitosan as Cationic Polyelectrolyte in Wet-End Papermaking Systems. *Cellulose Chemistry and Technology*, 45:105-111.
- [4] Rohi, M., Ramezani, O., Rahmaninia, M., Zabihzadeh, S.M. and Hubbe, M.A., 2016. Influence of Pulp Suspension pH on the Performance of Chitosan as a Strength Agent for Hardwood CMP Paper. *Cellulose Chemistry and Technology*, 50:873-878.
- [5] Myllytie, P., salmi, J. and Laine, J., 2009. The Influence of pH on the Adsorption and Interaction of Chitosan with Cellulose. *Bioresources*, 4:1647-1662.
- [6] Ashori, A., Cordeiro, N., Faria, M. and Hamzeh, Y., 2013. Effect of Chitosan and Cationic Starch on the Surface Chemistry Properties of Bagasse Paper. *International Journal of Biological Macromolecules*, 58:343-348.
- [7] Sabazoodkhiz, R., Rahmaninia, M. and Ramezani, O., 2017. Interaction of Chitosan Biopolymer with Silica Nano-particle as a Novel Retention/Drainage and Reinforcement Aid in Recycled Cellulosic Fibers. *Cellulose*, 24: 3433-3444.
- [8] Rahmaninia, M., Rohi, M., Hubbe, M.A., Zabihzadeh, S.M. and Ramezani, O., 2018. The performance of chitosan with bentonite microparticles as wet-end additive system for paper reinforcement. *Carbohydrate polymers*, 179:328-332.
- [9] Rahmaninia, M. and Khosravani, A., 2015. Improving the Paper Recycling Process of Old Corrugated Container Wastes. *Cellulose Chemistry and Technology*, 49:203-208.
- [10] Scott, W.E., 1996. *Principles of Wet End Chemistry*, TAPPI Press, Atlanta, 185 p.

- [11] Alinec, B., Vanerek, A. and Van de Ven, T.G.M., 1996. Effects of Surface Topography, pH and Salt on the Adsorption of Polydisperse Polyethylenimine on to Pulp Fibers. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 100:954-962.
- [12] Sarwarjahan, M., Noori, A., Ahsan, L., Chowdhury, D.A. and Nasima, M.A., 2009. Effects of Chitosan as Dry and Wet Strength Additive in Bamboo and Acacia Pulp. *IPPTA*, 21:85-88.
- [13] Saarinen, T., 2008. Adsorption studies of polyelectrolytes and enzymes on lignocellulosic model surfaces, *Teknillinen korkeakoulu, Sweden*, 93 p.
- [14] Hubbe, M.A., 2006. Bonding Between Cellulosic Fibers in the Absence and Presence of Dry-Strength Agents. *Bioresources*, 1:281-318.
- [15] Kermanian, H., Razmpour, Z., Ramezani, O., Mahdavi, S., Rahmaninia, M. and Ashtari, H., 2013. The influence of refining history of waste NSSC paper on its recyclability. *BioResources*, 8:5424-5434.
- [16] Ek, M., Gellerstedt, G. and Henriksson, G., 2009. *Pulp and Paper Chemistry and Technology, Paper Products Physics and Technology, Volume 4, Stockholm*, 342 p.
- [11] Alinec, B., Vanerek, A. and Van de Ven, T.G.M., 1996. Effects of Surface Topography, pH and Salt on the Adsorption of Polydisperse Polyethylenimine on to Pulp Fibers. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 100:954-962.
- [12] Sarwarjahan, M., Noori, A., Ahsan, L., Chowdhury, D.A. and Nasima, M.A., 2009. Effects of Chitosan as Dry and Wet Strength Additive in Bamboo and Acacia Pulp. *IPPTA*, 21:85-88.
- [13] Saarinen, T., 2008. Adsorption studies of polyelectrolytes and enzymes on lignocellulosic model surfaces, *Teknillinen korkeakoulu, Sweden*, 93 p.
- [14] Hubbe, M.A., 2006. Bonding Between Cellulosic Fibers in the Absence and Presence of Dry-Strength Agents. *Bioresources*, 1:281-318.
- [15] Kermanian, H., Razmpour, Z., Ramezani, O., Mahdavi, S., Rahmaninia, M. and Ashtari, H., 2013. The influence of refining history of waste NSSC paper on its recyclability. *BioResources*, 8:5424-5434.
- [16] Ek, M., Gellerstedt, G. and Henriksson, G., 2009. *Pulp and Paper Chemistry and Technology, Paper Products Physics and Technology, Volume 4, Stockholm*, 342 p.

## Effect of chitosan electrostatic charge on the performance of chitosan-nanosilica in recycled pulp from old corrugated container

### Abstract

Recently, using chitosan-nanosilica system in papermaking has been considered in several investigations. In the present research, confirming the performance of this nanoparticle system in producing paperboard from recycled old corrugated container pulp, the electrostatic performance of chitosan polyelectrolyte in process and product properties was investigated. In this respect, pH of pulp suspension, as one of the main factors affecting the chitosan electrostatic charge, was considered. The pH adjustment (5, 7 and 9) was done by hydrogen chloride and sodium hydroxide. The results indicated that the process properties (drainage and first pass retention) have been experienced better situation affected by chitosan electrostatic charge in neutral and alkaline conditions. It seems that by changing the pulp suspension pH to neutral and alkaline conditions, the chitosan positive electrostatic charge and its solubility decreases and in contrast, the fiber's negative charge increases. This condition probably affected the chitosan polymer attachment and adsorption status on fibers surface (loop and tail position) in a way that they performed more effectively in floc formation. Therefore, drainage and retention increased about 37.5 and 36.5%, respectively, compared with the control sample and 34 and 7%, respectively, in comparison with the acidic condition. Although the mentioned system was successful in increasing the mechanical strength compared with the control samples, but the electrostatic charge changes in different pH conditions had less positive impact on these properties (except internal bonding strength).

**Keywords:** chitosan, electrostatic charge, process and mechanical properties, nanosilica, recycled fibers.

**E. Amiri<sup>1</sup>**  
**M. Rahmaninia<sup>2\*</sup>**  
**A. Khosravani<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> M.Sc. student, Wood and paper science and technology department, Natural resources faculty, Tarbiat Modares university, Noor, Iran

<sup>2</sup> Assistant Prof., Wood and paper science and technology department, Natural resources faculty, Tarbiat Modares university, Noor, Iran

<sup>3</sup> Assistant Prof., Wood and paper science and technology department, Natural resources faculty, Tarbiat Modares university, Noor, Iran

Corresponding author:  
[rahmaninia@modares.ac.ir](mailto:rahmaninia@modares.ac.ir)

Received: 2018/02/24  
Accepted: 201/05/30