

آماده انتشار

تاثیر سامانه‌های دلمه‌سازی دو جزئی و سه جزئی مبتنی بر نانوذرات بر ویژگی‌های کاغذ و خمیر کاغذ بازیافتی از OCC

چکیده:

سابقه و هدف: بکارگیری موثر سامانه‌های شیمیایی کمکی ماندگاری-آبگیری در فرایندهای کاغذسازی حاوی نرمة فراوان؛ از جنبه‌های مختلف فرآورده‌ای، اقتصادی، فرایندی و زیست محیطی، اجتناب‌ناپذیر است و سامانه‌های مرکب متعددی مطرح شده‌اند. استفاده از ذرات نانو در پایانه تر کاغذسازی و برهمکنش این ذرات با پلی‌الکترولیت‌های کاتیونی در قالب سامانه‌های چندجزئی دلمه‌سازی به‌منظور بهبود کیفیت کاغذ و ویژگی‌های فرایندی تولید آن، بطور گسترده‌ای در سال‌های اخیر مورد توجه بوده‌است. نشاسته کاتیونی و پلی‌اکریلامید کاتیونی از پرکاربردترین پلی‌الکترولیت‌های مصرفی صنایع کاغذسازی است. زئولیت‌ها که مواد معدنی بومی، فراوان، ارزان و پایداری در pH‌های مختلف آب هستند، کاربردهای گسترده و روزافزونی در مصارف مختلف یافته‌اند. به‌عنوان پرکننده در کاغذسازی نیز نقش‌های مفیدی برای آن گزارش شده‌است. این ماده به‌دلیل سطح ویژه و بار آنیونی زیاد از استعداد کاربرد به‌عنوان نانوذره آنیونی در سامانه‌های مرکب پایانه تر کاغذسازی نیز برخوردار است.

مواد و روش‌ها: خمیر کاغذ بازیافتی از کارتن‌های کهنه قهوه‌ای (OCC) از کارخانجات داخلی و بدون هرگونه افزودنی و با درجه روانی ۳۱۵ میلی‌لیتر تهیه‌شد. نانوذرات با میانگین اندازه ذرات ۳۸ نانومتر از شرکت پیشگامان محیط زیست پاک، نشاسته کاتیونی با درجه استخلاف ۰/۳ از شرکت بویاخ‌ساز و پلی‌اکریلامید کاتیونی با گرانیوی ۵۵۰۰ سانتی‌پوآز از انبار مصرفی شرکت چوب و کاغذ مازندران تهیه‌شد. سامانه‌های افزودنی دو جزئی شامل به‌ترتیب افزودن نشاسته کاتیونی/نانوذرات و سه جزئی شامل به‌ترتیب افزودن نشاسته کاتیونی/پلی‌اکریلامید کاتیونی/نانوذرات با مقادیر کاربرد نشاسته کاتیونی در سطح ۱٪، پلی‌اکریلامید کاتیونی در سطوح ۰/۲٪ و صفر و نیز نانوذرات زئولیت در سطوح صفر، ۰/۳، ۰/۲، ۰/۱ درصد؛ همگی بر مبنای جرم خشک خمیر کاغذ، در مقایسه با یکدیگر و تیمار شاهد بررسی شد. ویژگی‌های خمیر کاغذ شامل ماندگاری کل، زمان آبگیری حین ساخت کاغذ آزمایشگاهی، حجم آبگیری در آنالیزگر DDJ و نیز ویژگی‌های کاغذ بازیافتی دست‌ساز آزمایشگاهی مشتمل بر ضخامت و شاخص‌های مقاومت کششی، ترکیدن و پارگی برابر استانداردهای TAPPI مورد پژوهش قرار گرفت.

یافته‌ها: نانوذرات به‌عنوان بخشی از سامانه سه جزئی منجر به تغییر معنی‌دار زمان آبگیری (تا ۱۶٪-)، حجم آبگیری (تا ۸/۵٪+) و ماندگاری کل (تا ۱۵٪+) در خمیر کاغذ بازیافتی OCC در مقایسه با تیمار شاهد گردید. در سامانه دو جزئی نیز نسبت به تیمار شاهد، تغییرات معنی‌دار زمان آبگیری (تا ۱۱٪-)، حجم آبگیری (تا ۷٪+) و ماندگاری کل (تا ۱۲٪+) مشاهده‌شد. همچنین ضخامت (تا ۱۸٪+)، شاخص کشش (تا ۵۵٪+)، شاخص ترکیدن (تا ۱۰۱٪+) و شاخص پارگی (تا ۲۰٪+) کاغذ تولیدشده از سامانه سه جزئی نسبت به تیمار شاهد تغییرات معنی‌داری داشت. سامانه دو جزئی نیز نسبت به تیمار شاهد واجد تغییرات معنی‌داری در ضخامت کاغذ (تا ۸٪+)، شاخص کشش (تا ۱۷٪+)، شاخص ترکیدن (تا ۳۷٪+) و شاخص پارگی (تا ۶٪+) بوده‌است. با افزایش سطح کاربرد نانوذرات در هر یک از سامانه‌های دو و سه جزئی تغییرات معنی‌داری در ویژگی‌های مورد بررسی مشاهده‌شد. با این حال سطح متوسط مطالعه‌شده آن (۰/۲٪) در مجموع از برتری برخوردار بوده‌است.

نتیجه‌گیری: نانوذرات بواسطه سطح ویژه بسیار زیاد، متخلخل و آنیونی، عمدتاً بهبود معنی‌داری را در عملکرد هر یک از پلیمرهای کاتیونی نشاسته و پلی‌اکریلامید در خمیر کاغذ و کاغذ تولیدی از بازیافت کارتن‌های کهنه نشان‌داد. بهبود دلمه‌سازی ظرفیت اجزای دوغاب منجر به ارتقای ماندگاری و آبگیری از خمیر کاغذ و نیز ویژگی‌های ساختاری و مقاومتی کاغذ گردید. شدت اثرگذاری نانوذرات در حضور

دو پلیمر CPAM و نشاسته کاتیونی بر ویژگی‌های مورد بررسی بیش از تاثیرات ناشی از کاربرد آن با نشاسته کاتیونی بوده‌ست. تا جائیکه سامانه سه جزئی در مقایسه با سامانه دو جزئی از برتری معنی‌داری در تمامی ویژگی‌های خمیرکاغذ و کاغذ برخوردار بوده‌است. علاوه بر نتایج مثبت مشاهده‌شده در این پژوهش، دسترسی بومی و ارزان، گستره وسیع pH عملکردی نانوزئولیت و نقش آن در جذب آلاینده‌ها، کاربرد آن در واحدهای بازیافت OCC را می‌تواند پیشنهاد نماید.

واژگان کلیدی: نانوزئولیت، نشاسته کاتیونی، CPAM، سامانه‌های دلمه‌سازی، خمیرکاغذ و کاغذ بازیافتی.

مقدمه

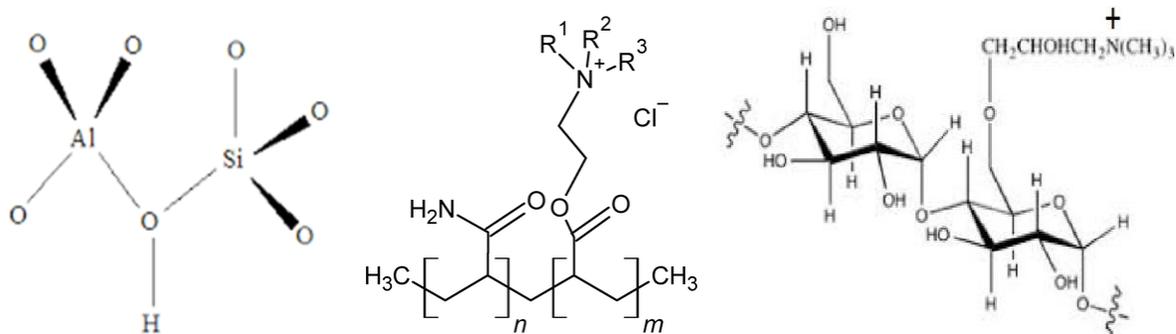
با توسعه مداوم اقتصاد جهانی، گرایش جهانی به توسعه بسته‌بندی‌های پایدار از یکسو و افزایش نگرانی‌های زیست‌محیطی و نیز الزام به کاهش مصرف منابع بکر سلولزی از سوئی دیگر، استفاده از انواع خمیرکاغذهای بازیافتی در تولید فرآورده‌های مختلف را به محور اصلی صنعت کاغذسازی تبدیل کرده‌است (۱، ۲). خمیرکاغذ حاصل از بازیافت کارتن‌های قهوه‌ای باطله (OCC^۱) به‌دلایلی همچون در دسترس بودن، هزینه و نیازمندی‌های پایین‌تر، و نیز گسترش بازار مصرف؛ اهمیت فزاینده‌ای یافته‌است (۳، ۴). با این حال، الیاف بازیافتی OCC بواسطه افت مقاومت ذاتی الیاف (کاهش طول و ضخامت دیواره) و کاهش ظرفیت پیوندیابی (ناشی از استخوانی‌شدن) تا حد زیادی خواص فیزیکی و مکانیکی خود را از دست می‌دهند (۷-۱). این تغییرات به کاهش استحکام کاغذ تولیدی، افزایش نایکنواختی، افزایش بار آنیونی دوغاب (ناشی از سطح ویژه زیاد نرمه‌های افزایش‌یافته)، کاهش نگهداشت بر روی توری و در پی آن مشکلات فنی و زیست‌محیطی، و نیز کاهش راندمان تولید و حاشیه سود صنعت کاغذسازی منجر می‌شود (۸-۶). از این رو برای کنترل محتوای بار الکترواستاتیکی دوغاب، بهبود یکنواختی و افزایش نگهداشت اجزای دوغاب خمیرکاغذ از طریق دلمه‌سازی اجزای ریز و قابل عبور از منافذ توری بر روی الیاف؛ طراحی سامانه‌های شیمیایی چندجزئی کارآمد در چنین سیستم‌هایی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (۹، ۵، ۲). سامانه‌های دلمه‌سازی عمدتاً متشکل از پلی-الکترولیت‌ها (پلیمرهای کاتیونی و آنیونی) و ذرات آنیونی آلی یا معدنی است. از دیدگاه شیمی سطحی، تفاوت در نوع و توالی افزودن مواد باردار موجب تغییر در نحوه‌ی چیدمان لایه‌های پلی‌الکترولیتی در اطراف الیاف و در نتیجه تفاوت محسوس در عملکرد دلمه‌سازی و خصوصیات کاغذ نهایی خواهد بود (۹، ۵، ۲). در سال‌های اخیر، سامانه‌های متعددی متشکل از پلیمرهای کاتیونی نظیر نشاسته (۱۲-۱۰)، کایتوزان (۱۴، ۱۳)، پلی‌اکریلامید (۱۵، ۴، ۳)، پلی‌اتیلن ایمین (۱۸، ۱۷، ۱۶)، و ... و نیز نانوذرات آنیونی نظیر نانوسلولز (۱۷، ۱۵، ۷، ۱)، نانوسیلیکا (۸، ۴، ۱)، نانوبتونیت (۱۸، ۳)، و ... برای بهره‌مندی از مزایای ماندگاری، آبگیری و ساختار ارتقایافته کاغذ تولیدی؛ مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. نشاسته کاتیونی (شکل ۱) به‌عنوان پلی‌الکترولیتی زیست‌پایه با بار مثبت ضعیف و طول زنجیره کوتاه، بواسطه شاخه‌داربودن، آبدوستی زیاد و شباهت ساختاری با سلولز از ظرفیت بالایی در جذب و مسطح‌شدن بر سطوح الیاف سلولزی آنیونی برخوردار است (۲۰، ۱۹). نشاسته کاتیونی با تشکیل لایه‌ای نازک و چسبنده، نخستین مرحله‌ی اصلاح سطح الیاف و ایجاد بستری مناسب برای جذب افزودنی‌های بعدی، کاهش دافعه آنیونی، بهبود پیوندهای بین‌الیافی و افزایش مقاومت خشک را موجب می‌شود (۱۱، ۱۰). پلی‌اکریلامید کاتیونی^۲ (شکل ۱) پلیمری خطی با وزن مولکولی بالا و دانسیته‌ی بار سطحی زیاد، به‌واسطه‌ی سازوکار دلمه‌سازی پل‌زنی^۳ میان الیاف و ذرات ریز (نرمه‌ها، پرکننده-

¹ Old Corrugated Container (OCC)

² Cationic Polyacrylamide (CPAM)

³ Bridging Flocculation

ها و دیگر مواد کلونیدی) عمل می‌کند (۱۵، ۴، ۳). نشست نشاسته کاتیونی پیش از افزودن CPAM، علاوه بر اینکه مانع از جذب خوابیده (ناشی از دانسیته بالای بار مثبت آن) و کاهش توان پل زنی CPAM می‌شود، می‌تواند موجب کاهش نیاز کاتیون‌خواهی اجزای دوغاب و نیاز کمتر به پلیمر سنتزی اکریلامید گردد؛ که گران‌تر از نشاسته نیز می‌باشد. با این حال ماکرومولکول‌های بلندزنجیره و واجد دانسیته زیاد بار کاتیونی نظیر CPAM تشکیل‌دهنده دلمه‌هایی بزرگ خواهند بود که علاوه بر امکان تخریب شکل‌گیری، احتباس مولکول‌های آب و افت راندمان زهکشی از دوغاب خمیر کاغذ را نیز به همراه خواهد داشت (۵، ۲، ۱). بدین منظور پس از اعمال نیروی برشی، می‌توان از مواد آنیونی برای برقراری اتصال بین دلمه‌های شکسته‌شده واجد قطعات پلیمر کاتیونی، استفاده کرد و ایجاد دلمه‌های کوچکتر را سبب شد (۵، ۲، ۱). نانوذرات آنیونی همچون نانوسولوز و نانوسیلیکا در مقایسه با پلیمرهای آنیونی از برتری در این مقوله برخوردار بوده‌اند، چراکه علاوه بر ارزان‌تر بودن، سطح ویژه بیشتر و دلمه‌هایی کوچکتری را فراهم می‌آورند (۵، ۲، ۱). نانوساختارهای معدنی آنیونی دارای توانایی بالایی در ایجاد دلمه‌های پایدار در خمیر کاغذ هستند و برخلاف نانوسولوز منجر به جذب آب اضافی و اختلال در آبگیری از سوسپانسیون خمیر کاغذ نیز نمی‌شوند (۲۱، ۵، ۱). نانوزئولیت آنیونی ماده‌ی معدنی واجد نانوکریستال‌هایی با سطح ویژه و بار سطحی منفی زیاد است که می‌تواند با پلیمرهای کاتیونی واکنش داده و پیوندهای الکترواستاتیکی و فیزیکی چندنقطه‌ای را ایجاد کند (۲۲، ۲۳). تمام زئولیت‌ها از چارچوب آلومینوسیلیکاتی تشکیل شده‌اند که شامل یک آرایش چهاروجهی از کاتیون‌های سیلیکون (Si^{4+}) و کاتیون‌های آلومینیوم (Al^{3+}) است که توسط چهار آنیون اکسیژن (O^{2-}) احاطه شده‌اند (شکل ۱). زئولیت‌ها به دلیل ساختارهای ریزتخلخل و فعالیت سطحی بالا، برای طیف وسیعی از کاربردها، از پرکننده در کاغذسازی برای کاغذهای حجیم و کم‌هزینه، ساختمان‌سازی، جاذب‌ها، کاتالیزورهای جداسازی یا غنی‌سازی در صنایع گاز، کاتالیزور و ذخیره‌ساز انرژی در کلکتورهای خورشیدی تا کاربردهایی در کشاورزی و تصفیه پساب توسعه یافته‌اند (۲۵، ۲۴). رایج‌ترین زئولیت که به مقدار زیاد یافت می‌شود، کلینوپتیلولیت است که در آب بار سطحی منفی از خود نشان می‌دهد و این ویژگی را در شرایط بسیار اسیدی تا بسیار قلیایی با pH ۲-۱۲ حفظ می‌کند، بنابراین بیشتر کاربردها شامل این ماده معدنی می‌شود (۲۵-۲۲). همچنین استفاده از زئولیت‌ها به‌عنوان روشی جدید برای جلوگیری از اکسیداسیون اتوکاتالیزی اسیدهای چرب موجود در الیاف سلولزی و بویژه الیاف بازیافتی از بسته‌بندی مواد غذایی، برای ممانعت از تشکیل ترکیبات فرار آلی (بوی نامطبوع) معرفی شده‌اند (۲۳، ۲۴). زئولیت به‌عنوان متعادل‌کننده pH کاغذ معرفی شده که سازگاری محیط زیستی فرآیند کاغذسازی را نیز ارتقا دهد (۲۴). حضور زئولیت به‌عنوان پرکننده به‌همراه کربنات کلسیم در غلظت‌های پایین، اثر مثبت و هم‌افزایی بر خواص مکانیکی کاغذهای دست‌ساز کهنه‌شده داشته‌است (۲۳). با این حال از آنجاکه نانوذرات زئولیت نیز همانند الیاف و نرمه‌های سلولزی سرشار از بارهای آنیونی بویژه در سطح خود می‌باشند، دافعه الکترواستاتیکی مانع از نزدیکی و جذب این اجزاء در غیاب حداقل یک ماده واسط کاتیونی می‌شود. بنابراین برهمکنش‌های نانوزئولیت-خمیر کاغذ در عدم حضور پلیمرهای کاتیونی فاقد توجیه و امکان است. بنابراین مطالعه‌ی حاضر با هدف بررسی و مقایسه سامانه‌های دلمه‌سازی دوجزئی نشاسته کاتیونی/نانوزئولیت و سه‌جزئی نشاسته کاتیونی/پلی اکریلامید کاتیونی/نانوزئولیت بر عملکرد ماندگای، آبگیری، و ویژگی‌های ساختاری و مقاومتی کاغذهای حاصل از بازیافت OCC طراحی شد تا با تحلیل این سامانه‌ها، درک دقیق‌تری از نقش هم‌افزای پلیمرهای زیست‌پایه، سنتزی و نانومواد معدنی دریافت و ارائه دهد.



شکل ۱- فرمول‌های ساختاری زئولیت (راست)، نشاسته کاتیونی (وسط) و پلی اکریلامید کاتیونی (چپ)

Figure 1. Structural formula of Zeolite (right), Cationic Starch (middle) and Cationic Polyacrylamide (left)

مواد و روش‌ها

در این پژوهش از خمیرکاغذ حاصل از بازیافت آخال قهوه‌ای OCC، به‌عنوان منبع لیفی غالب مورد استفاده در کارخانجات کاغذسازی کشور استفاده شد، که از کارخانه کاغذسازی مهر واقع در یزد تهیه گردید. حدود ۱۰۰ لیتر دوغاب خمیرکاغذ (درصدخشکی ۱ درصد و درجه روانی ۳۱۵ میلی‌لیتر) از نقطه قبل هدباکس و عاری از هرگونه افزودنی شیمیایی جمع‌آوری شد. به‌منظور حفظ حداکثری نرمه‌ها، آگیری از خمیرکاغذ توسط ظرفیت‌ترین الک (مش ۴۰۰)، انجام و توده سلولزی مزبور در آزمایشگاه کارخانه هواخشک گردید. پس از تعیین درصد رطوبت توده سلولزی، برای ممانعت از تاثیر رطوبت و عوامل بیولوژیک، تا زمان مصرف در درون کیسه‌های زیپ‌دار و در دمای حدود ۴ °C نگهداری شد. نشاسته کاتیونی (منشا گندم) از شرکت بویاخ ساز (تبریز) با مشخصات فنی جدول ۱ خریداری و پس از پخت روزانه (۱۱، ۱۲) در سطح ثابت ۱٪ استفاده گردید.

جدول ۱: مشخصات نشاسته کاتیونی

Tab. 1 Cationic Starch Specification

درجه استخلاف (D.S)	ویسکوزیته ۶٪	خاکستر	دمای پخت	pH	رطوبت
Degree of Substitution	Viscosity 6%	Ash	Cooking Temp.		Moisture
0.03	325-500 cP	3.3%	85-90 °C	6.5	7.8%

نانوزئولیت نوع کلینوپتیلولیت^۱ با مشخصات فنی جدول ۲ از شرکت پیشگامان محیط زیست پاک واقع در پارک فناوری اراک تهیه گردید و در سطوح ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ درصد مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۲: مشخصات نانوزئولیت

Tab. 2 Nano Zeolite Specification

رنگ	pH	درجه سفیدی	درصد خلوص	رطوبت	اندازه ذرات	نوع
Colour		Whiteness	Purity	Moisture	Particle Size	Type

¹ - Clinoptilolite

سفید	8-8.5	93-99%	99%	1%	38 nm	Clinoptilolite

پلی اکریل آمید کاتیونی مشتمل بر کوپلیمری از اکریل آمید و مشتق کاتیونی اسید اکریلیک در حالت محلول در آب از موجودی مصرفی شرکت چوب و کاغذ مازندران با مشخصات فنی جدول ۳ زیر تهیه گردید و در دو سطح ۰ و ۰/۲ درصد مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۳: مشخصات پلی اکریل آمید کاتیونی

Tab. 3 Cationic Polyacrylamide Specification

رنگ Colour	ویسکوزیته در ۲۰°C Viscosity @ 20 °C	مواد جامد Solid Content	pH (۱۰ g/l در دمای ۲۰ °C) (10g/l @ 20 °C)
Off-white shell	5500 cP	25 % <	3.5

برای ساخت کاغذ آزمایشگاهی (حدقل ده نمونه سالم)، میزان مورد نیاز خمیر کاغذ با احتساب رطوبت آن را در آب شهری به مدت ۷۲ ساعت خیسانده و پس از آن الیاف به آرامی به مدت ۱ دقیقه توسط همزنی با تیغه‌های کندشده جداسازی شدند. نشاسته کاتیونی آماده شده به دوغاب در حال تلاطم اضافه شده و سپس با کاهش سرعت همزن، سوسپانسیون حاوی ذرات نانوزئولیت تزریق شد و پس از توقف همزن و گذشت ۳۰ ثانیه، کاغذهای دست ساز مطابق با استاندارد TAPPI به شماره ۰۲-۲۰۵ sp ساخته شد. در تیمارهای حاوی پلی اکریل آمید کاتیونی، پلی الکترولیت مزبور پس از گذشت حدود یک دقیقه از اعمال نشاسته و در همان شدت تلاطم، افزوده شد. تمامی مواد شیمیایی افزودنی به دوغاب خمیر کاغذ برحسب جرم خشک خمیر کاغذ مصرف گردید. همچنین در این پژوهش اندازه گیری تمامی ویژگی‌ها براساس استانداردهای آئین نامه TAPPI انجام گرفت که عبارتند از: رطوبت کاغذ و خمیر کاغذ (۰۲ - ۴۱۰ om T)، درجه روانی CSF خمیر کاغذ (۰۴ - ۲۲۷ om T)، زمان آبگیری از خمیر کاغذ (۹۹ - ۲۲۱ cm T)، گرماژ کاغذ (۰۲ - ۴۱۰ om T)، ضخامت کاغذ (۰۵ - ۴۱۱ om T)، کیفیت آبگیری از خمیر کاغذ در دستگاه^۱ DDJ (۰۰ - ۲۶۱ cm T) و شاخص‌های مقاومت کاغذ در برابر کشش (۰۱ - ۴۹۴ om T)، ترکیدن (۰۲ - ۴۰۳ om T) و پاره شدن (۰۴ - ۴۱۴ om T). درصد ماندگاری کل در ماشین کاغذ ساز آزمایشگاهی نیز از نسبت بین جرم خشک کاغذ تولیدی به جرم خشک کل مواد بکاررفته در تولید کاغذ (مواد لیفی و افزودنی) محاسبه گردید.

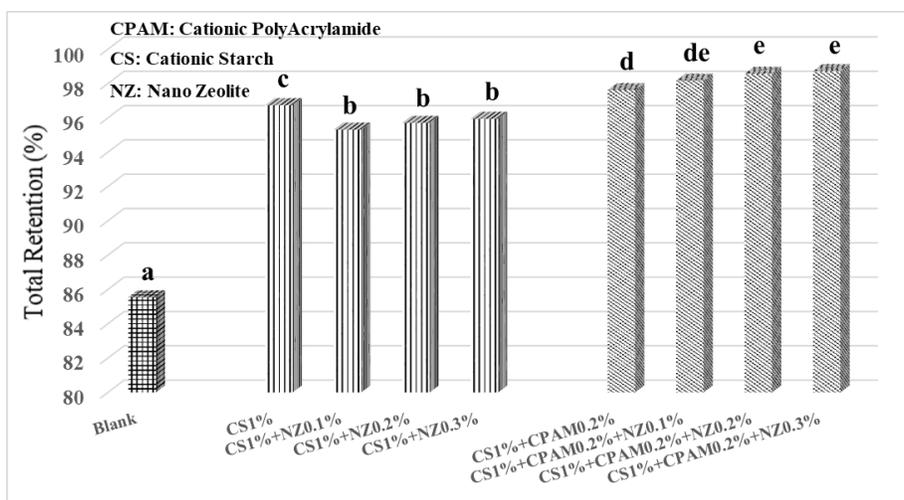
نتایج و بحث

ماندگاری کل خمیر کاغذ

پارامتر ماندگاری کل برای ارزیابی و تعیین میزان نگهداشت افزودنی‌های فیبری و غیر فیبری در ماشین کاغذ سازی و به عبارتی برای نسبت تبدیل آنها به کاغذ استفاده می‌شود که نشان دهنده راندمان تولید است. در نتیجه، ماندگاری کل، مقدار کلی مواد جامد باقی مانده شامل الیاف، نرمه‌ها و افزودنی‌ها در کاغذ نهایی نسبت به وزن خشک مواد اولیه مورد استفاده در کاغذ سازی را بیان

¹ Dynamic Drainage Jar

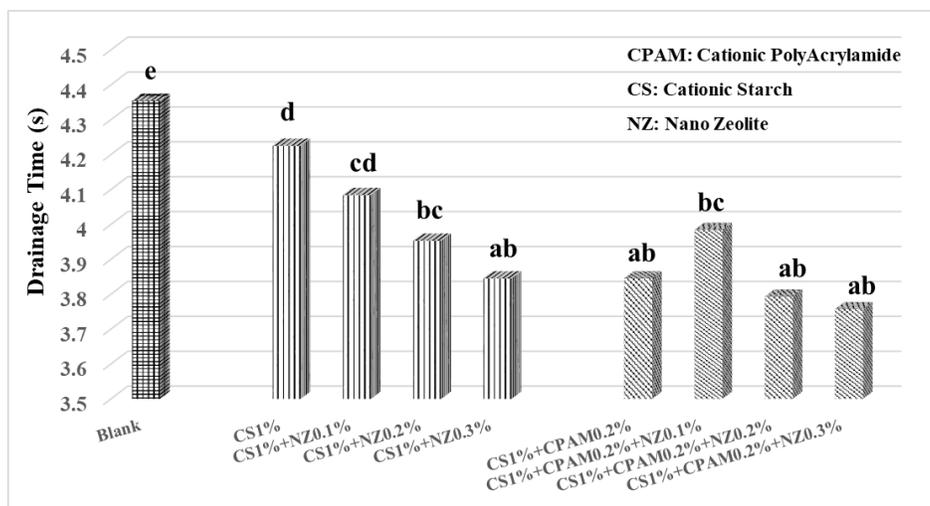
می‌کند (۲۷، ۵، ۲، ۱). همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، در مقایسه با خمیرکاغذ شاهد فاقد هرگونه افزودنی، بکارگیری هر یک از سطوح سامانه‌های دلمه‌سازی دو جزئی و سه جزئی مبتنی بر نانوزئولیت، ماندگاری کل خمیرکاغذ بازیافتی و به عبارتی راندمان تولید را بطور معنی‌داری افزایش داده است. نانوذرات زئولیت با قرارگیری در فضای بین شبکه الیاف دلمه‌شده توسط پلمرهای کاتیونی، افزایش اتصال و پیوندپذیری الکترواستاتیک/یونی و نیز تراکم و ماندگاری الیاف و نرمه‌ها را بوجود می‌آورند. با اینحال، استفاده از زئولیت پس از نشاسته کاتیونی باعث کاهش ماندگاری کل در مقایسه با عامل تک جزئی نشاسته شده است که دلیل آن را می‌توان به افزایش بار آنیونی دوغاب ناشی از نانوزئولیت و سطح ویژه زیاد آن متناسب دانست. چراکه فراتر از نیاز و ظرفیت دلمه‌سازی نشاسته به عنوان پلیمری با دانسیته بار پائین بوده و منجر به کاهش عملکرد بار کاتیونی نشاسته در دلمه‌سازی و اشتغال و غیرفعال شدن ظرفیت‌های کاتیونی نشاسته می‌شود. سامانه دلمه‌سازی سه جزئی نشاسته کاتیونی/پلی اکرلامید کاتیونی/نانوزئولیت از برتری معنی‌داری (۳٪ ماندگاری بیشتر) در نگهداشت خمیرکاغذ بر روی توری دستگاه کاغذساز آزمایشگاهی در مقایسه با سامانه دلمه‌سازی دوجزئی نشاسته کاتیونی/نانوزئولیت برخوردار بوده است. به نحویکه در سامانه سه جزئی حداکثر ۱۵٪ لیکن در سامانه دو جزئی حداکثر ۱۲٪ نسبت به تیمار شاهد افزایش ماندگاری ایجاد گردید. نکته جالب توجه، برتری معنی‌دار ماندگاری در کاربرد منفرد نشاسته کاتیونی نسبت به تلفیق آن با نانوزئولیت است که البته تفاوت معنی‌داری بین سطوح مختلف استفاده از نانوزئولیت با یکدیگر مشاهده نگردید. دلیل این امر احتمالاً به تفوق بار آنیونی مجموعه دوغاب خمیرکاغذ از محدوده نقطه خنثی ایزوالکتریک و غلبه نیروهای دافعه الکترواستاتیکی بر جاذبه مربوط می‌گردد. به عبارتی دیگر، ماهیت آنیونی ذرات نانوزئولیت و در نتیجه سطح ویژه زیاد آنها منجر به انسداد و مصرف جایگاه‌های کاتیونیک نشاسته اضافه‌شده به خمیرکاغذ و در نتیجه اختلال در نقش دلمه‌سازی اجزای دوغاب توسط نشاسته کاتیونی می‌شود. تفسیری که با حضور CPAM و افزایش معنی‌دار ماندگاری کل اجزای دوغاب خمیرکاغذ به مقادیری حتی فراتر از عدم حضور نانوذرات آنیونی زئولیت، تحکیم و تقویت می‌شود. چراکه افزایش محتوای بار کاتیونی دوغاب توسط CPAM منجر به بهبود ماندگاری اجزا و ارتقای معنی‌دار آن (بیش از ۱۵٪ نسبت به نمونه شاهد) به بالاترین سطوح مشاهده‌شده در این پژوهش شده است. برخلاف سامانه دو جزئی نشاسته/زئولیت، کاربرد نانوزئولیت پس از دو پلیمر کاتیونی (سامانه سه جزئی) به افزایش معنی‌دار میزان ماندگاری اجزای دوغاب خمیرکاغذ بازیافتی منجر شده است. همچنین حضور نانوزئولیت پس از دو پلی الکترولیت کاتیونی منجر به افزایش معنی‌دار ماندگاری کل گردید؛ در عین حالیکه علیرغم روند پیوسته افزایش ماندگاری متناسب با افزایش کاربرد نانوزئولیت، تفاوت معنی‌داری بین سطوح مطالعه‌شده نانوذرات مشاهده نگردید (شکل ۲).



شکل ۲- تاثیر کمپلکس‌های دو جزئی و سه جزئی مواد افزودنی بر ماندگاری کل خمیر کاغذ بازیافتی از آخال OCC
Figure 2. Effect of binary and ternary Nano-zeolite-based additive complexes on total retention of OCC recycled pulp

زمان آگیری در کاغذساز آزمایشگاهی

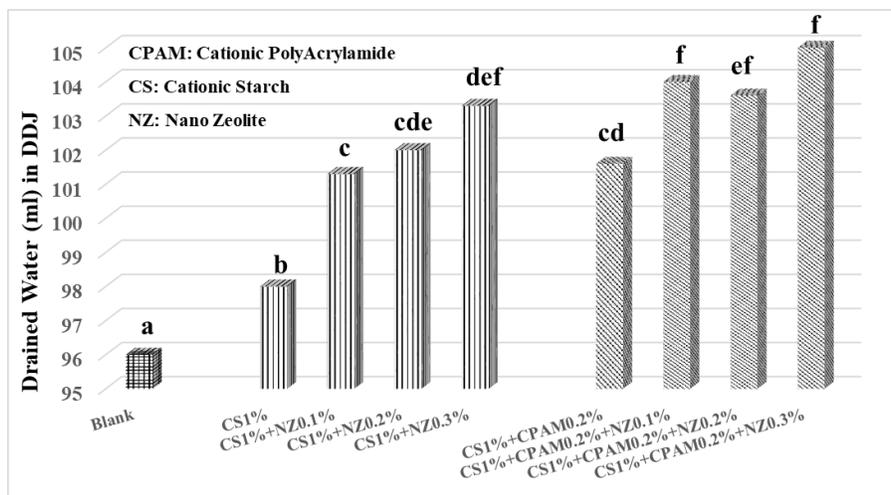
همانند ماندگاری، چگونگی آگیری در ماشین کاغذسازی از اهمیت بسیاری بر راندمان تولید و بهره‌وری کارخانه کاغذسازی برخوردار است (۲، ۱). بخش عمده خروج آب از دوغاب خمیر کاغذ در حال تبدیل به شبکه نهایی کاغذ، در بخش توری ماشین صورت می‌گیرد که در مقایسه با دیگر بخش‌های زهکشی آب مشتمل بر جعبه‌های مکشی، پرس‌ها و خشک‌کن‌ها، ارزان‌ترین بخش از لحاظ اقتصادی و راحت‌ترین بخش از جنبه فنی و تکنولوژیک محسوب می‌گردد (۱۰، ۵). بنابراین کاغذسازان همیشه در تلاش برای تخلیه بیشینه حجم آب در بخش توری ماشین کاغذسازی می‌باشند. به عبارتی آگیری حداکثری، (خروج حجم مشخصی آب در زمان کمتر/مساحت کمتر توری و یا بیشترین حجم ممکن آب در بخش توری) علاوه بر مزیت چشمگیر اقتصادی، از برتری‌های فنی و زیست محیطی نیز برخوردار است. آگیری بیشتر در پایانه تر ماشین کاغذ از منظر تاثیرات دوغاب، به میزان زیادی ناشی از سیستم ماندگاری و چگونگی دلمه‌سازی اجزای دوغاب خمیر کاغذ با یکدیگر (دلمه‌های الیاف با الیاف، دلمه‌های الیاف با نرمه‌ها، دلمه‌های نرمه‌ها با نرمه‌ها و ...) می‌باشد که منجر به کاهش سطح تماس اجزای آبدوست دوغاب خمیر کاغذ با محیط آب و نیز رهایش آسان‌تر آب می‌گردد (۱۴، ۱۲). همانگونه که در شکل ۳ آمده‌است، کاربرد هر یک از افزودنی‌های مورد مطالعه بطور معنی‌داری منجر به کاهش مدت زمان آگیری از حجم ثابت (۷ لیتر) دوغاب خمیر کاغذ بازیافتی از کارتن‌های کنگره‌ای کهنه در مقایسه با تیمار شاهد شده‌است. همانند ویژگی ماندگاری کل، افزایش کاربرد نانوزئولیت غالباً منجر به بهبود پیوسته دلمه‌سازی اجزای دوغاب و نیز تسریع و تسهیل خروج آب شده‌است. همچنین سامانه سه جزئی از مزیت کارایی در کاهش زمان آگیری از دوغاب خمیر کاغذ برخوردار بوده‌است، در عین حالیکه از منظر آماری تفاوت‌های اندازه‌گیری شده معنی‌دار نبوده‌است (شکل ۳).



شکل ۳- تاثیر کمپلکس‌های دو جزئی و سه جزئی مواد افزودنی بر زمان آبیگری از خمیر کاغذ بازیافتی از آخال OCC
Figure 3. Effect of binary and ternary Nano-zeolite-based additive complexes on drainage time of OCC recycled pulp

حجم آبیگری در آنالیزگر DDJ

با توجه به عدم امکان ارزیابی تاثیر متغیرهای شیمیایی بر حجم آبیگری از دوغاب خمیر کاغذ در زمان مشخص به هنگام ساخت کاغذ دست‌ساز، از آنالیزگر ظرف آبیگری دینامیکی که بطور ویژه‌ای برای بررسی کیفیت ماندگاری و آبیگری طراحی شده‌است، استفاده گردید (۲۰، ۱۵، ۲). کاربرد نانوزئولیت در هر یک از سامانه‌های دو جزئی و سه جزئی مورد پژوهش، افزایش معنی‌دار حجم آب خروجی را در مقایسه با تیمار شاهد و نیز فقدان کاربرد نانوزئولیت سبب گردید (شکل ۴). لیکن علیرغم غالباً افزایشی بودن حجم خروج آب متناسب با افزایش مصرف نانوزئولیت؛ غالباً تفاوت معنی‌داری بین سطوح مختلف مصرف نانوذرات مشاهده نگردید. بنابراین همانگونه که در ویژگی‌های زمان آبیگری (شکل ۳) و نیز ماندگاری کل (شکل ۲) مشاهده گردید، بهبود دلمه‌سازی و شمول نرمه‌ها و ذرات ریز قابل عبور از منافذ توری بصورت توده‌های بزرگ‌تر و متراکم‌تر نگهداشته شده بر توری و نهایتاً تبدیل آنها به کاغذ، تاثیر سامانه‌های مواد شیمیایی مورد پژوهش نمایان شده‌است. بنابراین علاوه بر افزایش ماندگاری کل و ممانعت از فرار مواد اولیه به جریان آب خروجی از توری، که آلودگی کمتر آب‌های فرایندی و نیاز کمتر به تصفیه و پاک‌سازی را به همراه دارد، مصرف آب تازه (که چالش روزافزون صنعت بومی کاغذسازی است) نیز کاهش می‌یابد. عدم/کاهش انسداد منافذ توری ناشی از ذرات ریز به همراه کاهش سطح تماس اجزای دوغاب از طریق دلمه‌شدن؛ در مجموع منجر به افزایش سرعت خروج آب می‌شود. این امر امکان افزایش سرعت ماشین کاغذ و نیز صرفه‌جویی و سهولت در بخش‌های بعدی خروج رطوبت (مکش، پرس و خشک‌کن) را فراهم می‌سازد.



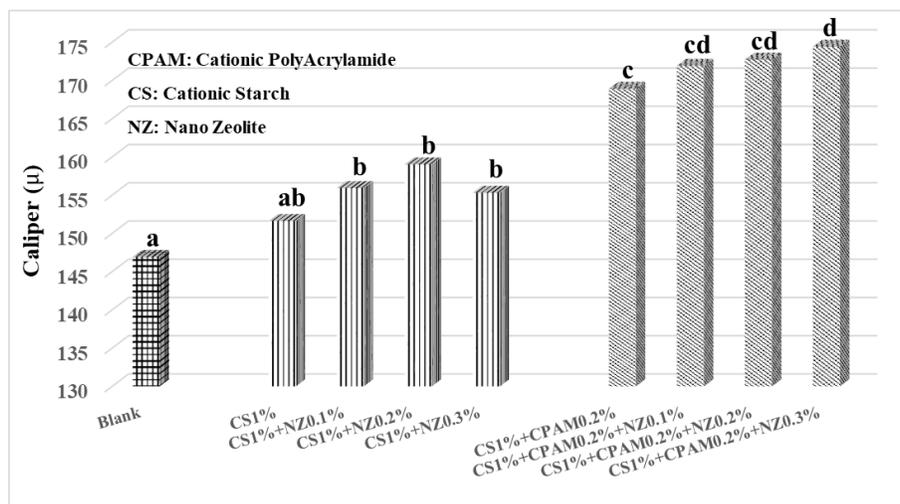
شکل ۴- تاثیر کمپلکس‌های دو جزئی و سه جزئی مواد افزودنی بر کیفیت آگیری از خمیر کاغذ بازیافتی از آخال OCC در آنالیزگر DDJ
Figure 4. Effect of binary and ternary Nano-zeolite-based additive complexes on drained water from OCC recycled pulp in DDJ analyzer

ضخامت (کالیبر) کاغذ

ضخامت (کالیبر) از مهمترین ویژگی‌های کاغذ بسته‌بندی، به‌عنوان ماده‌ای مهندسی است که تابع گرماژ و کیفیت فرایند تولید بوده و بر استحکام و نیز انعطاف‌پذیری کاغذ تأثیر می‌گذارد (۲، ۲۷). کاغذ ضخیم‌تر عموماً محافظت و استحکام بیشتری را فراهم می‌کند، در حالی که کاغذ نازک‌تر در عین انعطاف‌پذیری بیشتر، ممکن است استحکام کمتری داشته‌باشد. بنابراین کاغذ ضخیم‌تر به دلیل سفتی خمشی بیشتر، صلیبیت و تحمل بار بیشتری را به‌همراه داشته و برای کاربردهای قفسه‌ای، انبارش کارتن‌ها، بسته‌بندی کالاهای ظریف و حساس که در آن‌ها محافظت از کالاهای شکننده بسیار مهم است، ارجح است (۲۸-۲۶، ۵). همچنین کاغذ ضخیم‌تر در فرایندهای تبدیلی و کارتن‌سازی (تاخوری، برجسته‌سازی، دایکات) عملکرد بهتری داشته و از جلوه زیبایی‌شناختی؛ حس لوکس‌بودن و کیفیت برتری را منتقل می‌کند. بکارگیری سامانه‌های دو جزئی و سه جزئی بطور معنی‌داری افزایش ضخامت کاغذ دست‌ساز آزمایشگاهی را نسبت به نمونه شاهد، با برتری سامانه سه رقمی سبب شده‌است (شکل ۵). ماندگاری و به‌عبارتی گرماژ بالاتر (تا ۱۵٪ درصدی) کاغذ حاصل از سیستم سه جزئی (شکل ۲) طبیعتاً منجر به افزایش ضخامت واحد سطح کاغذ می‌شود که برتری ضخامت در سامانه سه جزئی (تا ۱۹٪) بر دو جزئی (تا ۱۲٪) نیز در سازگاری و انطباق کامل با نتایج ماندگاری (شکل ۲) است. روند افزایشی ضخامت کاغذ متناسب با افزایش سطح مصرف نانوزئولیت در هر یک از سامانه‌های دو جزئی و سه جزئی، ایجاد گردید؛ در عین حالیکه همانند ویژگی ماندگاری کل، عمدتاً تفاوت آماری معنی‌داری بین سطوح مختلف مصرف نانوزئولیت مشاهده‌نشد. همچنین کاربرد نانوزئولیت در مقایسه با عدم کاربرد آن منجر به بالک‌تر شدن کاغذ گردید که علاوه بر دربرداشتن جرم بیشتری از مواد در سطح ثابت که منجر به افزایش ضخامت گردیده‌است، نقش کیفیت شکل‌گیری و دلمه‌سازی که در پارامترهای پیشین تثبیت گردید نیز محتمل است. نانو‌ساختارهای زئولیتی با گروه‌های کاتیونی سطح پلیمرها واکنش داده، موجب ایجاد پل‌های معدنی-پلیمری چندنقطه‌ای^۱ و فلاک‌های کنترل‌شده با تخلخل مناسب می‌گردد. چنین آرایشی موجب

¹ Hybrid bridging

تشکیل ساختارهای سه‌بعدی پایدارتر، افزایش تخلخل مؤثر، افزایش ضخامت و حجیمی کاغذ نسبت به سامانه دوجزئی و نیز تیمار شاهد می‌شود (شکل ۵).

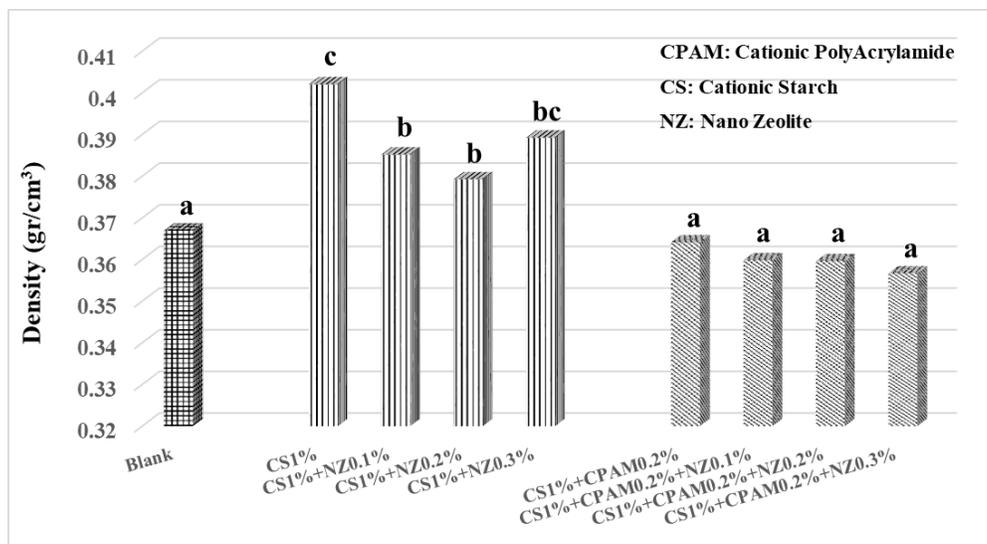


شکل ۵- تاثیر کمپلکس‌های دو جزئی و سه جزئی مواد افزودنی بر ضخامت کاغذ بازیافتی از آخال OCC

Figure 5. Effect of binary and ternary Nano-zeolite-based additive complexes on caliper of OCC recycled paper

دانسیته کاغذ

دانسیته کاغذ به شدت بر ویژگی‌های مقاومتی نظیر کشش، سفتی خمشی و مقاومت فشاری و همچنین ویژگی‌های ساختاری همچون نفوذپذیری هوا، رفتار ممانعتی و قابلیت چاپ‌پذیری تأثیر می‌گذارد (۲۸-۲۶، ۵). دانسیته که به عنوان جرم در واحد حجم ورق کاغذ تعریف می‌شود در کاغذهای بازیافتی از ویژگی‌های بنیادی محسوب شده و ارتباط نزدیکی با ساختار تخلخلی، کیفیت شکل‌گیری و چگونگی درهم‌رفتگی اجزای کاغذ و نیز عملکرد نهایی کاغذ دارد (۲۷، ۲). از آنجائیکه پارامتر دانسیته از تقسیم گراماژ کاغذ بر ضخامت آن بدست می‌آید، نوسانات ماندگاری (که در ویژگی گراماژ کاغذ تولیدی نمود پیدا می‌کند) و کالیپر کاغذ مستقیماً منجر به تغییر در دانسیته کاغذ (و برعکس آن؛ بالک کاغذ) می‌گردد. بنابراین عدم بروز تغییر معنی‌دار در دانسیته کاغذها بین اغلب سطوح مختلف کاربرد نانوزئولیت در سامانه‌های دو جزئی و سه جزئی (شکل ۶) از عدم بروز تفاوت معنی‌دار در ضخامت (شکل ۵) و ماندگاری (شکل ۲) تیمارهای مربوطه (مقایسه سطوح مختلف کاربرد نانوزئولیت در سامانه‌های دو جزئی و سه جزئی) نشأت می‌گیرد. نکته جالب توجه برتری معنی‌دار دانسیته کاغذهای دست‌ساز آزمایشگاهی در تیمارهای دو جزئی نسبت به سه جزئی است. با توجه به رابطه عکس دانسیته با بالک کاغذ، این امر نشان‌دهنده آن است که در سامانه‌های سه جزئی میزان بالکی‌بودن کاغذ تولیدی بیشتر از کاغذهای تولیدشده با سامانه‌های دو جزئی است. به عبارتی دیگر افزایش ضخامت کاغذ در سامانه‌های سه جزئی از افزایش گراماژ (ماندگاری) پیشی گرفته و کسر تناسبی گراماژ تقسیم بر ضخامت را در مقایسه با تیمارهای دو جزئی دچار کاهش می‌کند. در عین حالیکه اختلاف معنی‌داری در دانسیته کاغذهای سامانه سه جزئی در مقایسه با تیمار شاهد مشاهده نگردید.



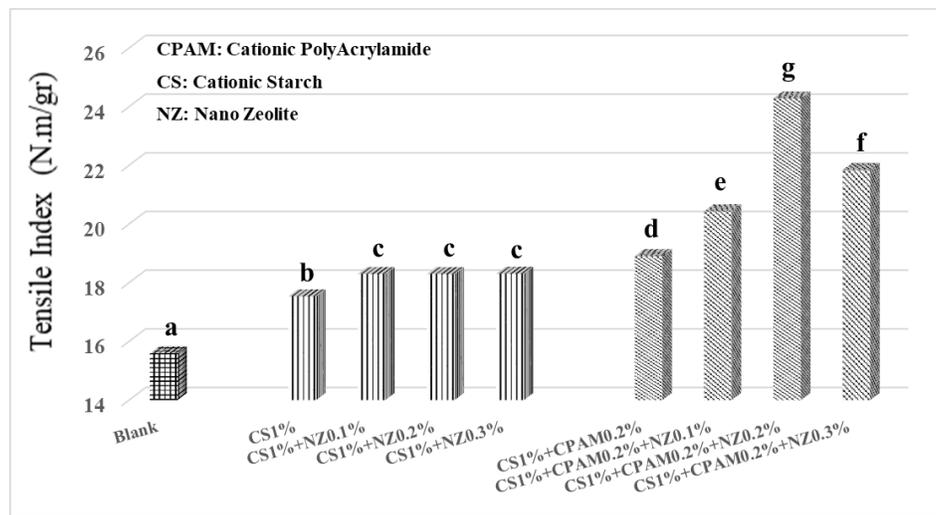
شکل ۶- تاثیر کمپلکس‌های دو جزئی و سه جزئی مواد افزودنی بر دانسیته کاغذ بازیافتی از آخال OCC

Figure 6. Effect of binary and ternary Nano-zeolite-based additive complexes on density of OCC recycled paper

شاخص کشش کاغذ

مقاومت کششی که حداکثر میزان تنش قابل تحمل قبل از پاره شدن نوار کاغذ در معرض کشش تعریف می‌شود، نقش بسیار مهمی در عملکرد کاغذ و مقوا و مناسب بودن آن برای کاربردهای متنوع صنعتی کاغذ از چاپ تا بسته‌بندی ایفا می‌کند (۲۰، ۱۱). استحکام کششی کاغذ تحت تأثیر عوامل مختلفی از جمله نوع الیاف، کیفیت شکل‌گیری، فرآیند کاغذسازی و گرماژ کاغذ قرار می‌گیرد (۵، ۲). نوع الیاف و فرآیند تهیه کاغذ دست‌ساز در این پژوهش یکسان بوده است، لیکن گرماژ و کیفیت شکل‌گیری کاغذ از پارامترهای متغیر پژوهش متاثر شده‌اند. افزایش گرماژ (ماندگاری) مشاهده شده (شکل ۲) منجر به ارتقای معنی‌دار شاخص کششی کاغذ بازیافتی در هر دو سامانه دو جزئی (حداکثر ۱۷٪) و سه جزئی (حداکثر ۵۵٪) نسبت به نمونه شاهد گردید (شکل ۶). رصد معنی‌داری روند تغییرات در دو ویژگی ماندگاری و کشش مشخص می‌سازد که تأثیر پارامترهای متغیر پژوهش بر شاخص کشش از تفاوت‌های ایجاد شده بیشتری در مقایسه با ماندگاری برخوردار است. تا جائیکه گروه‌بندی‌های آماری متنوع‌تری در شاخص کشش بروز نموده و تفاوت بین شرایط پژوهش (مثلاً سطوح مختلف کاربرد نانوزئولیت) چشمگیرتر بوده است. با اذعان به اینکه روند تغییرات پارامترهای فنی مرتبط با یکدیگر، یکسان و مساوی نمی‌باشند؛ به نظر می‌رسد که علاوه بر گرماژ و نوسانات آن، شاخص کشش کاغذ از کیفیت شکل‌گیری و بهبود آن تأثیرات بیشتری را پذیرفته است. قوام این استدلال در سامانه سه جزئی کاملاً مصداق دارد و سه تیمار سامانه مذکور، سه گروه آماری متفاوتی را رقم زده است. چراکه افزایش گرماژ ناشی از کاربرد بیشتر نانوزئولیت در هیچ‌یک از سامانه‌های دو جزئی و سه جزئی معنی‌دار نبوده است (شکل ۲)، لیکن با افزایش کاربرد نانوزئولیت در تیمارهای سامانه سه جزئی؛ افزایش معنی‌دار شاخص کشش با کسب گروه‌بندی‌های آماری متفاوتی بروز یافته است (شکل ۷). در نتیجه تأثیر بهبود دلمه‌سازی اجزای دوغاب خمیرکاغذ بهتر و موثرتر از افزایش گرماژ بوده که کیفیت آبدگیری از دوغاب خمیرکاغذ نیز آن را تأیید می‌نماید (شکل‌های ۳ و ۴). همچنین افزودن نانوزئولیت پس از نشاسته کاتیونی و تشکیل

سامانه دو جزئی منجر به افزایش معنی دار شاخص کشش کاغذ گردید در حالیکه در ویژگی ماندگاری کل (شکل ۲) منجر به کاهش معنی داری گردید.

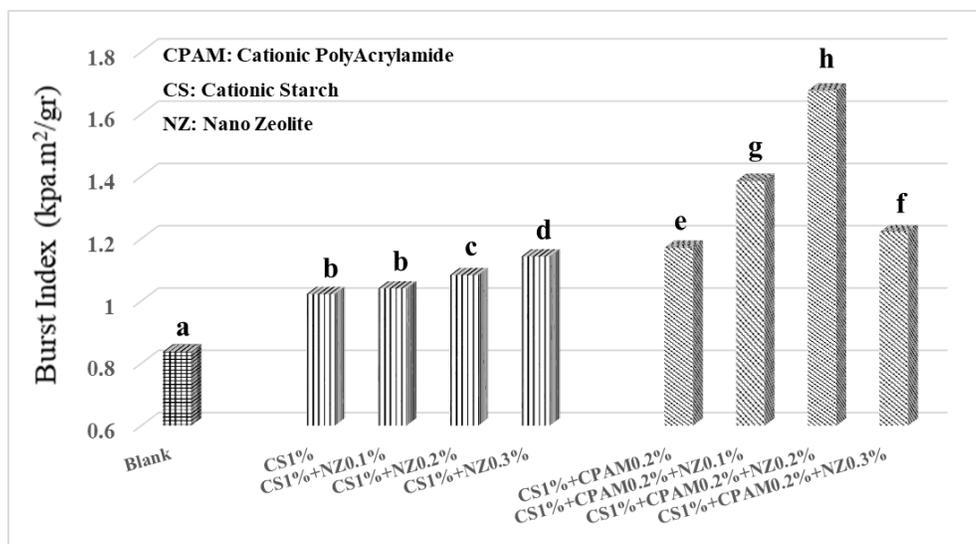


شکل ۷- تاثیر کمپلکس های دو جزئی و سه جزئی مواد افزودنی بر شاخص کششی کاغذ بازیافتی از آخال OCC

Figure 7. Effect of binary and ternary Nano-zeolite-based additive complexes on tensile index of OCC recycled paper

شاخص ترکیدن کاغذ

آنالیز مقاومت در برابر ترکیدگی کاغذ روش استاندارد صنعتی، بسیار آسان، کاربردی و مفید است که برای شناخت حداکثر میزان فشاری بکار می رود که کاغذ بسته بندی می تواند از نیروی وارده توسط محتویات درون بسته و یا نیروهای بیرونی، در حین حمل و نقل، انبارش، تحویل و جابجایی تحمل کند (۵، ۲). در این آزمون با افزایش تنش فشاری عمود بر سطح کاغذ، حداکثر فشار قابل تحمل توسط کاغذ پیش از ترکیدگی تعیین می شود که آن را به پارامتری اساسی در طراحی کارتن ها، مقوا و سایر محصولات بسته بندی تبدیل می کند (۱۱، ۵). استفاده از بسته بندی با مقاومت کافی در برابر ترکیدگی، نیاز به لایه گذاری بیش از حد در کارتن و در پی آن افزایش ابعاد جعبه و یا بسته بندی ثانویه را کاهش می دهد. این امر منجر به صرفه جویی در هزینه مواد و حمل و نقل می شود، زیرا کارتن های قوی تر می توانند وزن و فشار بیشتری را بدون گسیختگی تحمل کنند. در عین حالیکه شاخص ترکیدن از پارامترهایی همانند شاخص کشش تاثیر می پذیرد، دقت و حساسیت بالاتر به کیفیت شبکه الیاف از یکسو و سهولت و وابستگی کمتر به شرایط آزمون و نمونه گیری از سوئی دیگر منجر به مطلوبیت و رواج بیشتر آن شده است (۵، ۲). اعمال سامانه های دو جزئی و سه جزئی مواد شیمیایی در ساخت کاغذ دست ساز از خمیر کاغذ بازیافتی از کارتن های بسته بندی کهنه قهوه ای منجر به افزایش چشمگیر و معنی دار شاخص ترکیدن (تا ۱۰۰٪) (سامانه سه جزئی نشاسته کاتیونی/ پلی اکریلامید کاتیونی/ نانوزئولیت) در مقایسه با تیمار شاهد گردید (شکل ۸). همانند دیگر ویژگی های در پیش گفته شده، سامانه سه جزئی از برتری در افزایش شاخص ترکیدن در مقایسه با سامانه دو جزئی برخوردار گردید. همچنین در این ویژگی تفاوت معنی داری بین سطوح مختلف کاربرد نانوزئولیت در هردو سامانه مشاهده گردید.

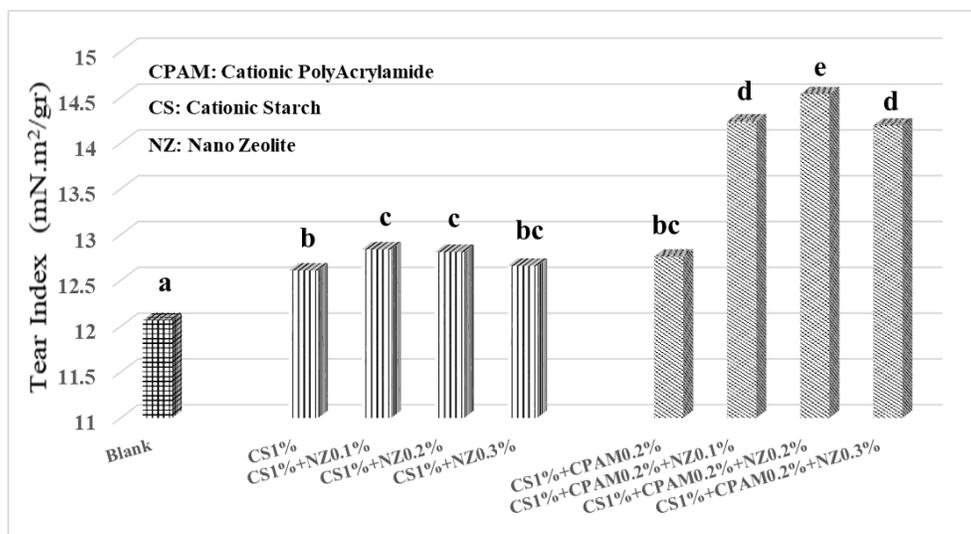


شکل ۸- تاثیر کمپلکس‌های دو جزئی و سه جزئی مواد افزودنی بر شاخص ترکیدن کاغذ بازیافتی از آخال OCC

Figure 8. Effect of binary and ternary Nano-zeolite-based additive complexes on burst index of OCC recycled paper

شاخص پارگی کاغذ

مقاومت در برابر پارگی معیاری از نیروی اعمال شده عمود بر صفحه کاغذ (مقید بین گیره‌ها)، برای تکمیل پاره کردن ورقه‌ای با پارگی ابتدائی است. مقاومت بالای کاغذ در برابر پارگی ناشی از ویژگی‌هایی مانند مقاومت ذاتی (طول و ضخامت دیواره) و امتداد الیاف، پالایش کم، گرهاژ بالا، ضخامت بالا، کیفیت شکل‌گیری و تا حد مشخصی پیوندیابی داخلی کاغذ می‌باشد (۲۹، ۲۸، ۱۱، ۵). همانند دیگر ویژگی‌های مقاومتی، کاغذ و مقوای دارای مقاومت پارگی بالا می‌تواند خواص محافظتی بهتری ارائه داده و خطر آسیب به کالاها را در حین حمل و نقل و انبارداری کاهش دهد. با افزایش ماندگاری (گرمایز) کاغذ و بهبود دلمه‌سازی اجزای دوغاب خمیرکاغذ، انتظار ارتقای مقاومت کاغذ در برابر تنش پارگی نیز متصور است. چراکه تنش وارده توسط آزمونگر پارگی، بین جرم بیشتری از مواد لیگنوسولولزی توزیع شده (مستند به افزایش گرمایز یا همان ویژگی ماندگاری، شکل ۲) و بهبود دلمه‌سازی تایید شده توسط ویژگی‌های پیشین موجب توزیع یکنواخت تنش و ممانعت از تمرکز تنش در کاغذ می‌گردد. افزایش مشاهده شده در ضخامت کاغذهای دست‌ساز آزمایشگاهی (شکل ۵) نیز بواسطه قرارداد تعداد اجزای بیشتری از محتویات کاغذ در مسیر پارگی، به انرژی بیشتری برای تداوم پارگی کاغذ نیاز دارد که در نتیجه افزایش شاخص پارگی را سبب می‌گردد. بنابراین در مجموع، تیمارهای واجد سامانه‌های مواد شیمیایی دو جزئی و سه جزئی از برتری معنی‌داری بر تیمار شاهد برخوردار گشته و تا ۲۰٪ ارتقای شاخص پارگی کاغذ را سبب گشته‌است (شکل ۹). همانند دیگر ویژگی‌ها، سامانه سه جزئی مواد شیمیایی از کارایی و بهبوددهندگی بیشتری در مقایسه با سامانه دو جزئی برخوردار بوده و کاربرد نانوزئولیت نیز نسبت به عدم کاربرد آن، مقاومت پارگی بالاتری را رقم زده‌است. با این حال در سامانه دو جزئی نشانه‌ای از تفاوت آماری معنی‌دار بین سطوح مختلف نانوزئولیت مشاهده نشد.



شکل ۹- تاثیر کمپلکس‌های دو جزئی و سه جزئی مواد افزودنی بر شاخص پارگی کاغذ بازیافتی از آخال OCC

Figure 9. Effect of binary and ternary Nano-zeolite-based additive complexes on tear index of OCC recycled paper

نتیجه گیری کلی

بررسی تاثیر کاربرد نانوزئولیت به عنوان ذره آنیونی در سامانه دلمه‌سازی مرکب خمیرکاغذ بازیافتی، در حضور پلیمر منفرد نشاسته کاتیونی و نیز نشاسته کاتیونی به همراه پلی اکریلامید کاتیونی نشان داد که شمول نانوزئولیت در سامانه سه جزئی حاوی پلی اکریلامید کاتیونی با ارتقا و بهبود بیشتری در ویژگی‌های خمیرکاغذ و کاغذ همراه بوده است. در این سامانه‌ها و بویژه در سامانه سه جزئی، حضور نانوزئولیت آنیونی به عنوان جزء معدنی فعال، نقشی کلیدی ایفا کرده است. از آنجائیکه نانوزئولیت‌ها دارای ساختار متخلخل کریستالی، سطح ویژه بسیار بالا و بار سطحی منفی پایدار هستند، این ویژگی‌ها موجب می‌شود تا در تماس با پلیمرهای کاتیونی، فرایند تجمع کنترل شده و دلمه‌سازی ظریف^۱ اجزای دوغاب خمیرکاغذ را تسریع نماید. در نتیجه، این پژوهش نشان داد که استفاده از نانوزئولیت آنیونی نه تنها به بهبود نگهداری اجزای ریز و نرمه‌های الیاف کمک نموده و افزایش ماندگاری کل سامانه را رقم زد، بلکه موجب بهبود در ریزساختار شبکه در حال شکل‌گیری الیاف و سهولت خروج آب گردید. همچنین بهبود شکل‌گیری مورد اشاره منجر به ارتقای معنی‌دار شاخص‌های مقاومتی کشش، ترکیدن و پارگی گردید و در عین اتصالات محکمتر شبکه الیاف ضخامت بیشتری را نیز بوجود آورد. در سامانه دو جزئی نشاسته کاتیونی/نانوزئولیت، تعامل گروه‌های کاتیونی نشاسته با بار منفی سطوح نانوزئولیت به تشکیل دلمه‌های پایدار و بهبود قابل توجه سرعت و حجم آبیگری منجر شد. در سامانه سه جزئی (نشاسته کاتیونی/پلی اکریلامید کاتیونی/نانوزئولیت)، نقش هم‌افزای دو پلیمر کاتیونی در کنار نانوزئولیت آنیونی برجسته‌تر بود. در این حالت، نشاسته کاتیونی با جذب اولیه بر سطح الیاف، بستری مناسب برای جذب غیرمسطح پلی اکریلامید کاتیونی فراهم آورده که باعث تشکیل شبکه‌ی پلیمری سه‌بعدی و افزایش تخلخل مؤثر و ضخامت کاغذ می‌شود. حضور ذرات آنیونی نانوزئولیت پس از دو پلیمر کاتیونی طبیعی و سنتزی منجر به ایجاد پیوندهای الکترواستاتیک چند نقطه‌ای شده که علاوه بر بهبود معنی‌دار ماندگاری و سهولت آبیگری؛ در نهایت موجب بهبود شبکه‌سازی، حفظ و ارتقای

¹ Micro flocculation

منابع

1. Askarabadi, S. A., Talaeipour, M., Jalali Torshizi, H., & Hemmasi, A. (2025). Enhanced retention, drainage, and strength of old corrugated container pulp using poly (aluminum chloride), nanofibrillated cellulose, and hydrophobic colloidal silica particles. *BioResources*, 20(4), 8993–9007.
2. Pourkarim Dodangeh, H., Jalali Torshizi, H., & Rudi, H. (2025). Effect of p-DADMAC-nano cellulose complex on properties of pulp and paper recycled from Old corrugated containers (OCC). *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 40(4), 379-394.
3. Jalali Torshizi, H. Zare Bidok, S., Ramezani, O. & Rudi, H. (2014). Effect of cationic poly acrylamide - nano bentonite system on retention, drainage and properties of recycled paper from OCC. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 29 (3), 474-483.
4. Jalali Torshizi, H. Zare Bidok, S., Ramezani, O. & Rudi, H. (2015). Effect of nano silica and cationic polyacrylamide on retention, drainage and strength properties of recycled paper from OCC. *Forest and Wood Products*, 68 (4), 771-784.
5. Gullichsen, J. & Paulapuro, H. (1999). Papermaking Chemistry, Papermaking science and technology 19 series, 229 p.
6. Jalali Torshizi, H., Jahan-Latibari, A., Mirshokraei, S. A. and Faezipour M. (2009). Investigation on the performance of cationic starch and CMC addition on strength properties of fluting paper produced from OCC. *Pajouhesh & Sazandegi*, 81, 69-76.
7. Pourkarim Dodangeh, H., Jalali Torshizi, H., Rudi, H. & Ramezani, O. (2016). Performance of nano fibrillated cellulose (NFC) and chitosan bio-polymeric system on recycled pulp and paper properties of old corrugated containers (OCC). *Iranian journal of wood and paper industries*, 7 (2), 297-309.
8. González-Pérez, M. M., Manríquez-González, R., Robledo-Ortíz, J. R., Silva-Guzmán, J. A., de Muniz, G.I.B. & Lomelí-Ramírez, M. G. (2021). Old corrugated container (OCC) cardboard material: an alternative source for obtaining microfibrillated cellulose. *Journal of Natural Fibers*, 19(14), 9296–9308.
9. Yang, J., Huang, L., Ni, Y., Chen, L. & Miao, Q. (2021). Nano-SiO₂ used with cationic polymer to improve the strength of sack paper. *BioResources* 16(2), 3348-3359.
10. Baradaran Khaksar, A., Jalali Torshizi, H., Rasooly Garmarody, E., & Hamzeh, Y. (2017). Effect of raw and cationic starch Iranian oak (*Quercus Persica*) fruit (Acorn) as a novel biopolymer on properties improvement of dry network and cellulosic fiber suspension. *Forest and Wood Products*, 70 (3), 519-528.
11. Baradaran Khaksar, A., Jalali Torshizi, H. & Hamzeh, Y. (2023). Valorization and development of acorn starch as sustainable and high-performance papermaking additive for improving bagasse pulp and paper properties. *Waste and Biomass Valorization*, 14 (3), 937-947.
12. Khosravani, A., & Rahmaninia, M. (2013). The potential of nanosilica–cationic starch wet end system for applying higher filler content in fine paper. *BioResources*, 8(2), 2234-2245.
13. Chiani, E., Jalali Torshizi, H., Ashori, A., Rudi, H. & Nabid, M. (2025). Valorizing recycled paper through chitosan and glyoxal-chitosan treatments: synergistic effects on mechanical and physical properties. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 38 (3), 1122-1141.
14. Song Z. Li G. Guan F. & Liu W. (2018). Application of chitin/chitosan and their derivatives in the papermaking industry. *Polymers*, 10(4), 389.
15. Pourkarim Dodangeh, H., Jalali Torshizi, H., & Rudi, H. (2021). Cationic PolyAcrylamide/Cellulose Nanofibril Polyelectrolytes Effects on Suspension and Network Properties of Packaging Recycled fibers. *Applied Research in Chemical - Polymer Engineering* 5 (1), 3-15

16. Chiaani, E., Jalali Torshizi, H., Rudi H. & Nabid, M. (2018). Performance of chitosan and polyamide epichlorohydrin (PAE) on wet strength and water absorption of deinked pulp. *Forest and Wood Products*, 70 (4), 709-717.
17. Mousavi, S. F., Rezayati Charani, P., Moradian, M. H. & asadpour, G. (2021). Improvement of wet and dry layer strengths of paper from chemi-mechanical pulp using polyamide epichlorohydrin and cellulose nanofibers vs imported long fiber Kraft pulp. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 11(4), 627-643.
18. Liang, S.-B., Ning, X., Fu, Q.-J., Liu, Q., & Yao, C.-L. (2020). "The use of a PAE/bentonite binary system to improve the wet strength of paper," *BioRes.* 15(4), 8449-8458.
19. Elyasi Bakhtyari, S. & Jalali Torshizi, H. (2017). The effect of concentration of anionic starch solution in paper surface sizing on physical and strength properties of recycled paper. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 7 (4), 487-497.
20. Pourkarim Dodangeh, H. & Jalali Torshizi, H. (2018). The effect of cellulose nanofibres on cationic starch efficiency in pulp and paper recycled from packaging waste paper. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 9 (2), 187-197.
21. Lindstrom, T., Wagberg, L. & Larsson, T. (2005). On the nature of joint strength in paper: a review of dry and wet strength resins used in paper manufacturing. 13th Fundamental research symposium, Cambridge, Sept. 2005, p 457- 562.
22. Ersoy B., & Celik M. S. (2002). Electrokinetic properties of clinoptilolite with mono- and multivalent electrolytes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 55, 305–312.
23. Engin, M. & Atik, C. (2018). The impact of zeolite filler on ageing and mechanical failure of paper. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 33(3), 512–521.
24. Diana, G.S., Mirela, R., Tadeja, M., & Branka, L. (2012). Natural zeolite as filler in base ink jet paper sheet. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 27(4), 721–728.
25. Jha, B., & Singh, D. N. (2016). Basics of zeolites. In *Fly Ash Zeolites* (pp. 5-31). Springer, Singapore.
26. Safizadeh, A., Jalali Torshizi, H., Rudi H., & Partovinia, A. (2019). Premixing of isolated soy protein retention-aid polymer with precipitated calcium carbonate filler on properties of recycled writing and printing paper. *Journal of Wood & Forest Science and Technology*, 26 (1), 117-128.
27. Elyasi Bakhtyari, Sh., Jalali Torshizi, H., & Resalati, H. (2016). Alkyl Ketene Dimer (AKD) Sizing of Recycled-Virgin Cardboard with Engineered Heterogeneous Layers under Neutral and Alkaline condition. *Journal of Wood & Forest Science and Technology*, 23 (1), 1-19.
28. Dehghani Firouzabadi, M. R., Vaziri, V. (2014). Effect of using of zeolite and calcium carbonate fillers on newsprint paper properties. *Journal of Wood & Forest Science and Technology*, 21 (4), 86-175.
29. Tajik, M., Kiaei, M. and Jalali Torshizi, H. (2015). apricot wood—a potential source of fibrous raw material for paper industry. *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences* 68 (3), 329-336.

Effect of Binary and Ternary Nano-Zeolite-Based Flocculation Systems on the Properties of OCC Recycled Pulp and Paper

Abstract:

Background and Objective: The effective use of chemical as retention-drainage aiding systems in papermaking processes containing large amounts of fiber fines is inevitable from various product, economic, process and environmental aspects, and numerous complex systems have been proposed in these purposes. The use of nanoparticles in papermaking wet end and the interaction of these particles with cationic polyelectrolytes in the form of multi-component flocculation systems has received

widespread attention in recent years in order to improve paper quality and its process characteristics. Cationic starch (CS) and cationic polyacrylamide (CPAM) are among the most widely used polyelectrolytes consumed in the papermaking industry. Zeolites, which are native, abundant, inexpensive and stable minerals at different pH of water, have found widespread and increasing applications in various applications. Benefits have also been reported for them as fillers in papermaking. Zeolites have the potential to be used as an anionic nanoparticle in complex flocculation systems of papermaking wet-end due to its specific surface area and high anionic charge.

Materials and Methods: OCC recycled pulp (CSF~315 ml) was prepared from a local mill without any additives. Nano Zeolite (NZ) with an average particle size of 38 nm (Pishgaman Mohit Zist Pak Co.), cationic starch with a degree of substitution (D.S) of 0.03 (Boyakhsaz Co.), and cationic polyacrylamide with a viscosity of 5500 cP (inventory of MWPI) were also prepared. Two-components flocculation addition sequence including CS and NZ, respectively; and three-components flocculation addition sequence including CS, CPAM and NZ, respectively were compared with each other and with the control sample. Addition strategies used at different levels were: CS at 1%, CPAM at 0.2% and 0%, and zeolite nanoparticles at 0, 0.1, 0.2, and 0.3%; all based on the pulp O.D. Pulp properties including total retention, drainage time during laboratory hand-sheet making, and drained volume of water in DDJ analyzer, as well as the laboratory recycled paper properties including thickness and tensile, burst, and tear strength indices were investigated according to TAPPI standards.

Results: Nano zeolite as part of the ternary system resulted in significant changes in the drainage time (up to -16%), drained volume of water (up to +8.5%), and total retention (up to +15%) of OCC recycled pulp compared to the control treatment. In the binary system, significant changes were also observed in the drainage time (up to -11%), drained volume of water (up to +7%), and total retention (up to +12%). Also, the thickness (up to +18%), tensile index (up to +55%), burst index (up to +101%), and tear index (up to +20%) of the paper produced from the ternary system were revealed compared to the control treatment. The binary system also had significant changes in the paper thickness (up to +8%), tensile index (up to +17%), burst index (up to +37%), and tear index (up to +6%) compared to the control treatment. Significant changes were observed with increasing addition levels of NZ in each of the binary and ternary complex systems. However, the addition level of NZ 0.2% was superior overall.

Conclusion: Due to its porosity, anionic and very high specific surface area, Nano Zeolite mainly showed statistically significant improvement in the performance of cationic starch and polyacrylamide polymers in OCC recycled pulp and paper. The improvement of micro flocculation of the pulp ingredients led to improved pulp retention and drainage and also the structural and strength properties of the paper. Its effectiveness in the presence of two polymers, CPAM and CS, was greater than its binary combination with cationic starch, where the three-component system had significant superiority in all pulp and paper properties compared to the two-component system. In addition to the positive results observed in this study, the local and cheap availability, the wide pH stability of nano zeolite, and its role in pollutant adsorption suggest its application in OCC recycling mills.

Keywords: Nano Zeolite, Cationic Starch, CPAM, Flocculation Systems, Recycled Pulp and Paper.