

تأثیر نشاسته خام و کاتیونی میوه بلوط ایرانی (*Quercus persica*) به عنوان بیوپلیمری نوین برای بهبود ویژگی‌های شبکه خشک و سوسپانسیون الیاف سلولزی

علی برادران خاکسار^۱، حسین جلالی ترشیزی^{۲*}، اسماعیل رسولی گرمارودی^۲، یحیی همزه^۳

۱. کارشناس ارشد مهندسی فناوری سلولز و کاغذ، دانشگاه شهید بهشتی

۲. استادیار، گروه فناوری سلولز و کاغذ، دانشکده مهندسی فناوری‌های نوین، دانشگاه شهید بهشتی

۳. استاد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۱/۳۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۷/۱۶

چکیده

در این پژوهش، نشاسته میوه بلوط به روش قلبایی موسوم به A3S استخراج و پس از اصلاح با ۳-کلرو-۲-هیدروکسی پروپیل تری‌متیل آمونیوم کلرید (QUAB188)، به عنوان ماده افزودنی کاتیونی در سوسپانسیون الیاف سلولزی استفاده و با نوع خام آن مقایسه شد. شناسایی با طیف‌سنجی FTIR و آزمون کج‌دال دو نمونه کاتیونی و خام بیوپلیمر مزبور، وجود ۰/۳۵۹ درصد نیتروژن و درجه استخلاف ۰/۴۵ گروه‌های آمونیوم نوع چهارم بر زنجیره‌های انیدروگلوکوزی نشاسته را تأیید کرد. نتایج نشان داد که بیوپلیمر خام در مقایسه با همتای کاتیونی خود، از برتری بارز تأثیرگذاری بر ویژگی‌های سوسپانسیون الیاف همچون زمان آگیری، ماندگاری و ظرفیت نگهداشت آب و نیز ویژگی‌های شبکه الیاف مشتمل بر دانسیته ظاهری و شاخص‌های مقاومت به کشش، ترکیدگی و پارگی برخوردار است، به نحوی که شاخص کشش ورقه دارای بیوپلیمر خام نسبت به نشاسته کاتیونی، تا ۴۳ درصد و ماندگاری سوسپانسیون تا بیش از ۲ درصد بهبود یافت. یکنواختی بیشتر شکل‌گیری ورقه کاغذ در مرحله آگیری از سوسپانسیون حاوی نشاسته خام بلوط به واسطه درجه استخلاف زیاد نشاسته کاتیونی، برتری مدول الاستیسیته ایجاد شده توسط نشاسته خام و نیز احتمالاً کاهش ابعاد پلیمر در طی فرایند کاتیونی کردن در تأیید آن شایان ذکر است. با این حال، به جز زمان آگیری، سایر ویژگی‌های بررسی شده، بهبود چشمگیری را در اثر کاربرد هر دو بیوپلیمر بومی، تجربه کرد که ناشی از بهبود دلمه‌سازی، ماندگاری، پیوندیابی بین اجزا و افزایش دانسیته بود.

واژه‌های کلیدی: بیوپلیمر، نشاسته میوه بلوط، ویژگی‌های سوسپانسیون و ورقه سلولزی.

مقدمه

بلوط *Q. suber* و *Q. rotundifolia* جزء فراورده‌های مهم جنگلی کشور پرتغال، نیز به ترتیب دارای ۴۹ و ۴۸ درصد نشاسته گزارش شده‌اند [۲]. کاغذ فراورده‌ای کامپوزیتی و متشکل از اجزای متنوع الیاف گیاهی، رنگدانه‌ها، پرکننده‌ها، پلیمرهایی با وظایف آهاردهی، کمک فرایندی، تقویت استحکام شبکه و غیره است که پس از حذف آب از سوسپانسیون، ورقه نهایی کاغذ تشکیل می‌شود. کاربرد پلیمرهای مقاومت‌زا در فرایند تولید، سبب افزایش نقاط

بلوط درختی از جنس *Quercus* و خانواده *Fagaceae* است که میوه‌هایی کشیده و بیضی‌شکل به نام آکرن^۱ دارد [۱]. بیشتر ساختار میوه بلوط را بیوپلیمر نشاسته و دیگر کربوهیدرات‌ها (۴۸ درصد) تشکیل می‌دهند [۲]. میوه‌های

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۸۹۱۷۶۲۷

برداشت و پس از خشک شدن در هوای آزاد و پوست‌کنی، پودر شد. الیاف به‌کاررفته از نوع خمیرکاغذ رنگبری‌شده سودای باگاس، با درجه روانی 500 ± 10 ، مقدار سلولز ۸۰ درصد و خاکستر ۳/۲۵ درصد از شرکت کاغذ پارس خوزستان تهیه شد. عامل کاتیونی QUAB 188 نیز از شرکت Degussa-Huels آلمان با غلظت ۶۹ درصد استفاده شد.

استخراج و کاتیونی کردن نشاسته میوه بلوط

استخراج نشاسته براساس روش A3S [۲] و فرایند کاتیونی کردن، در محلول الکلی و شرایط قلیایی [۹] با استفاده از ۳-کلرو-۲-هیدروکسی پروپیل تری‌متیل آمونیوم کلراید (QUAB188) انجام گرفت و پس از شست‌وشو، نشاسته کاتیونی‌شده در آن با دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸ ساعت خشک شد.

تعیین درجه استخلاف (DS) نشاسته کاتیونی

از روش کج‌لدال^۴ که شامل سه مرحله هضم، تقطیر و تیتراسیون است، مقدار نیتروژن موجود تعیین شد (رابطه ۱) و از رابطه ۲ میزان درجه استخلاف نشاسته کاتیونی به دست آمد.

$$(1) \quad \text{درصد نیتروژن} = \frac{[\text{اسید مصرفی شاهد} (ml) - \text{اسید مصرفی نمونه} (ml)] \times 0.14 \times 100}{\text{وزن نمونه} (g)}$$

$$(2) \quad DS = \frac{\%N \times 162}{(\%N - 117) \times 1400}$$

بررسی ساختاری نشاسته توسط طیف‌سنجی FT-IR

طیف مادون قرمز نشاسته‌های خام و کاتیونی میوه بلوط به وسیله دستگاه Perkin Elmer مدل RXI در بازه طیفی 4000 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} رصد شد.

ساخت کاغذ آزمایشگاهی

نشاسته‌ها پس از پخت و انحلال گرانول‌ها در آب، خنک شده و به دوغاب خمیرکاغذ افزوده شد. کاغذ دست‌ساز با

پیوند و اتصال بین الیاف و در نهایت ارتقای ویژگی‌های مقاومتی کاغذ می‌شود. این برهمکنش‌ها از نوع نیروهای واندروالس، پیوندهای هیدروژنی، یونی، کووالانسی و جاذبه‌های الکترواستاتیکی است [۳، ۴]. در کاغذهای بسته‌بندی، پس از الیاف و آب (به ترتیب به‌عنوان اسکلت ساختاری و محیط عمل)، نشاسته بیشترین سهم را در این کامپوزیت سلولزی دارد که به‌ویژه نوع کاتیونی آن، به‌طور مؤثری سبب ایجاد و تقویت پیوند بین لیفی ساختار کاغذ می‌شود [۵]. نشاسته کاتیونی اساساً با افزایش تعداد نقاط پیوند در واحد طول اتصال و نیز پیوندهایی مقاوم‌تر (یونی در مقایسه با هیدروژنی)، مقاومت‌های کاغذ را بهبود می‌بخشد [۶] که با افزایش کاربرد آن در سوسپانسیون الیاف، سطح پیوند یافته نسبی الیاف به‌طور معنی‌داری افزایش می‌یابد [۷]. همچنین، از میزان مشخصی نشاسته کاتیونی به‌عنوان پلیمر کمک ماندگاری و آگیری در کاغذسازی نیز استفاده می‌شود که بهبود بهره‌وری تولید از طریق نرخ تبدیل بیشتر مواد اولیه به محصول (ماندگاری) و سرعت بیشتر خروج حجم عظیم آب (۹۹ درصد آب در برابر ۱ درصد اجزای جامد) را در پی دارد [۸]. در این پژوهش، نشاسته میوه بلوط ایرانی پس از استخراج قلیایی، در محلول با پایه الکل و تحت شرایط قلیایی، کاتیونی شد و پس از تأیید استخلاف صورت گرفته و تعیین میزان آن در نشاسته کاتیونی‌شده (DS^۱)، هر دو نوع نشاسته خام و کاتیونی‌شده تحت بررسی ساختاری طیف‌سنجی FT-IR^۲ قرار گرفت. در ادامه نیز تأثیر کاربرد نوع خام و اصلاح‌شده نشاسته بلوط بر ویژگی‌های فرایندی کاغذسازی و نیز ویژگی‌های مقاومتی و فیزیکی فرآورده کاغذی حاصل از خمیرکاغذ باگاس بررسی شد.

مواد و روش‌ها

مواد

میوه بلوط از جنگل‌های بلوط استان فارس و در آبان ماه

3. Degree of Substitution
4. Kjeldahl

1. Degree of Substitution
2. Fourier Transform Infrared

گرمای (g/m ²) برابر استاندارد T 205 om-88 آیین‌نامه	402 SP-98، اندازه‌گیری ویژگی‌های کاغذ براساس
TAPPI ساخته و پس از متعادل‌سازی طبق استاندارد T	استانداردهای زیر انجام گرفت:
شاخص پارگی کاغذ: T 220 SP-96	شاخص کششی کاغذ: T 494 Om-96
شاخص ترکیب‌گی: T 403 Om-97	زمان آبیگری خمیر کاغذ: T 211 Cm-99
دانشیته ظاهری کاغذ: $\frac{(\frac{g}{m^2})}{\text{ضخامت کاغذ}(\mu m)}$	درصد ماندگاری الیاف: $\frac{\text{وزن کاغذ نهایی}}{\text{وزن مواد اولیه}}$
	T Um 256 الیاف: WRV

نتایج و بحث

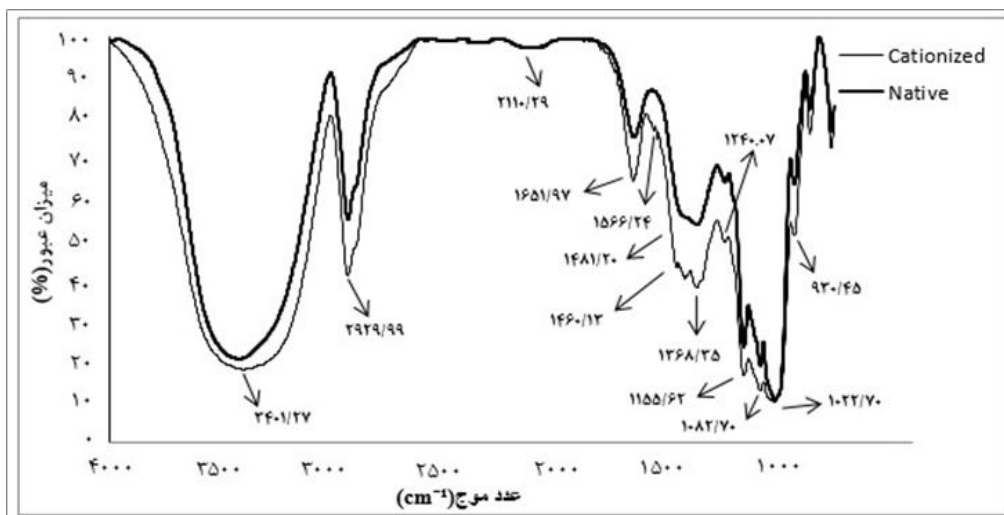
درجه استخلاف نشاسته کاتیونی شده میوه بلوط

آزمون کج‌لداال نشاسته کاتیونی شده، حاکی از جایگزینی گروه‌های آمونیم نوع چهارم با درجه استخلاف ۰/۰۴۵ و درصد نیتروژن ۰/۳۵۹ در ساختار نشاسته میوه بلوط بوده است.

تحلیل طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)

مقایسه فرکانس ارتعاشی پیوندهای شیمیایی طیف‌های FTIR (شکل ۱) نشاسته خام و کاتیونی شده میوه بلوط نیز حضور گروه‌های آمونیم در ساختار نشاسته تیمار شده با عامل کاتیونی‌کننده QUAB 188 را تأیید می‌کند. در شکل ۱، باندهای ایجاد شده در طول موج‌های ۳۴۰۱، ۱۶۵۱، ۱۱۵۵، ۱۰۸۲ و ۱۰۲۲ مربوط به ارتعاشات O-

C-O-C، H و C-OH هستند [۱۱، ۱۰]. بررسی منابع نشان می‌دهد که ارتعاشات گروه متیل (CH₃) در تری‌متیل آمونیم (CH₃)₃N⁺ در ناحیه ۳۰۲۰-۳۱۰۰ cm⁻¹ [۱۱، ۱۲] و همچنین ارتعاشات مولکول تری‌متیل آمونیم در باندهای ۹۵۰ cm⁻¹ و ۷۵۰ cm⁻¹ نمایان می‌شوند، اما همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، باندهای اشاره شده (که اغلب ضعیف‌اند) توسط باندهای پهن و شدید هیدروکسیل (OH) و آب (H₂O) هم‌پوشیده و پنهان شده‌اند [۱۲]. علاوه بر پیک‌های اشاره شده که مربوط به ساختمان نشاسته‌اند، پیک ۱۴۸۱ cm⁻¹، مربوط به ارتعاش کششی C-N [۱۳] و پیک‌های مربوط به باندهای ۲۱۱۰ cm⁻¹ و ۱۵۶۶ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی NH⁺ و ارتعاش تغییر شکلی N-H هستند [۱۱].



شکل ۱. طیف‌های FTIR نشاسته‌های خام و کاتیونی شده میوه بلوط

ویژگی‌های خمیر کاغذ و کاغذ

میانگین تأثیر نشاسته‌های خام و کاتیونی شده میوه بلوط در سه سطح ۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد (براساس وزن خشک الیاف سلولزی) بر ویژگی‌های خمیر کاغذ (جدول ۱) و کاغذ (جدول ۲) آمده است.

زمان آگیری از خمیر کاغذ

زمان آگیری خمیر کاغذ بیانگر سرعت و سهولت خروج آب از شبکه در حال شکل‌گیری کاغذ است که به عوامل متعددی از جمله سطح پالایش، میزان نرمه‌ها، نوع و مقدار مواد افزودنی به خمیر کاغذ بستگی داشته و تأثیر فنی و اقتصادی بسیار مهمی بر بازده تولید دارد. در سوسپانسیون خمیر کاغذ با درصد خشکی متداول حدود ۱ درصد، خروج سریع‌تر آب و

تسریع در افزایش درصد خشکی، رابطه‌ای مستقیم و تعیین‌کننده با افزایش تولید و نیز کاهش مصرف انرژی در واحد زمان دارد [۳]. کاربرد سطوح مختلف نشاسته‌های خام و کاتیونی شده بر زمان آگیری، نشان داد که با افزایش درصد کاربرد، زمان آگیری افزایش و به عبارتی سرعت آگیری کاهش می‌یابد. فراوانی حضور گروه‌های هیدروکسیل در ساختار نشاسته همانند زنجیره‌های سلولزی، افزایش پیوندیابی هیدروژنی با مولکول‌های آب را سبب می‌شود که رها شدن و زهکشی آب را طولانی‌تر می‌کند. حضور گروه یونیزه‌شونده آمونیم نیز مزید بر علت شده و در سطوح کاربردی مشابه، به واسطه جاذبه الکترواستاتیکی، به زمان طولانی‌تری برای آگیری نیاز داشته است.

جدول ۱. نتایج حاصل از افزودن نشاسته‌های خام و کاتیونی میوه بلوط بر ویژگی‌های خمیر کاغذ

ظرفیت نگهداشت آب (g/g)	ماندگاری (%)	زمان آگیری (S)	درصد افزودن (%)	
۱/۱۸	۹۵/۰۱	۵/۰۷	۰/۵	نشاسته خام میوه بلوط
۱/۱۷	۹۵/۵۷	۵/۲۴	۱	
۱/۱۹	۹۶/۲۳	۵/۵۷	۱/۵	
۱/۱	۹۴/۷۶	۵/۲۹	۰/۵	نشاسته کاتیونی میوه بلوط
۱/۱۱	۹۳/۹۷	۵/۴۷	۱	
۱/۱۱	۹۴/۱۱	۵/۶۹	۱/۵	
۱/۰۹	۹۲/۴۳	۵/۳۳	٪۰	دوغاب سلولزی شاهد

ماندگاری^۳

درصد ماندگاری در مهندسی و شیمی پایانه تر کاغذسازی به مفهوم نسبت جرمی بین فرآورده تولیدی به کل مواد اولیه ورودی به فرایند تولید است که به بهره‌وری تولید نیز تعبیر می‌شود. بنابراین از جنبه‌های مختلف اقتصادی، فنی و زیست‌محیطی حائز اهمیت بسیار است؛ چراکه بهبود ماندگاری اجزای سوسپانسیون بر توری ماشین کاغذسازی و تبدیل آن به کاغذ سبب تولید بیشتر، کاهش مشکلات فرایندی ناشی از چرخش اجزای عبور یافته از توری در چرخه آب‌های فرایندی و نیز کاهش تبعات زیست‌محیطی ناشی از افزایش آلودگی پساب می‌شود. کاربرد نشاسته‌های

با این حال، کاربرد نشاسته‌ها به‌ویژه در سطوح مصرف پایین، کاهش زمان آگیری را نسبت به تیمار شاهد در پی داشته که دلمه‌سازی اجزای سوسپانسیون کاغذسازی و کاهش سطح تماس آنها با محیط آبی پیرامون و نیز بهبود شکل‌گیری شبکه الیاف سلولزی در توجیه آن شایان ذکر است [۴]. به عبارتی هدف و سازوکار عمل مواد کمک آگیری^۱ در شیمی پایانه تر کاغذسازی^۲ نیز به همین صورت است [۱۴]؛ اما کاربرد بیشتر نشاسته‌ها به‌ویژه در نوع کاتیونی بر بهبود آگیری ناشی از دلمه‌سازی فائق آمده و سبب افزایش مدت زمان آگیری، به میزانی فراتر از تیمار شاهد شده است.

1. Drainage Aids
2. Papermaking Wet End Chemistry

معرف میزان آب‌دوستی و نیز ظرفیت جذب و نگهداشت آب در الیاف است. همانند الیاف سلولزی، نشاسته نیز اساساً پلیمری با قابلیت جذب و نگهداشت زیاد آب است که حضور آن در کاغذ ذاتاً با افزایش آب‌دوستی همراه است. چنانچه سطح الیاف سلولزی اصلاح و میزان گروه‌های باردار آن افزایش یابد یا پلی‌الکترولیت‌های کاتیونی یا آنیونی جذب آن شوند، مقدار WRV افزایش می‌یابد [۱۴]:

تمرکز مکان‌های جذب آب بر سطوح خارجی الیاف (همانند جذب پلیمر بر سطح) در مقایسه با سطوح داخلی میزان WRV الیاف را افزایش می‌دهد [۱۵]. بررسی نتایج جذب آب (جدول ۲)، نشان‌دهنده توان بیشتر نشاسته خام میوه بلوط در افزایش جذب آب نسبت به تیمار شاهد و نیز نشاسته کاتیونی است که ظرفیت زیاد ژل نشاسته بلوط در نگهداری آب [۲] و همچنین جذب متمرکز آن بر سطح الیاف را نشان می‌دهد؛ درحالی که با استناد به تخریب ساختار پلیمر در طی فرایند کاتیونی کردن، نفوذ آن به داخل و عمق منافذ سطح الیاف اجتناب‌ناپذیر است. همچنین و با عنایت به اینکه دیگر عوامل تأثیرگذار بر صورت‌بندی پلیمر در محلول (نظیر نوع حلال، pH، غلظت الکترولیت)، ثابت و یکسان بوده‌اند، نشاسته کاتیونی بلوط به‌واسطه جاذبه الکترواستاتیکی بین بارهای کاتیونی خود و بارهای آنیونی موجود بر سطح الیاف، به‌صورت گسترش یافته و غیرمتمرکز (شعاع ژیراسیون زیاد) جذب شده و علاوه بر اشغال تعداد بیشتری از گروه‌های آب‌دوست سطح الیاف که می‌توانند در جذب بالاتر آب سهمیم باشند، مکان‌های جذب بیشتر نشاسته بر سطح را نیز کاهش داده است. درحالی که شعاع ژیراسیون کمتر نشاسته خام در جذب، سطح آزاد بیشتری را برای جذب بیشتر این پلیمر شاخه‌دار فراهم آورده [۱۴] که علاوه بر جذب و نگهداشت بیشتر آب، قابلیت زیادتر پیوندیابی الیاف را نیز پدیدار ساخته که با نتایج مقاومتی (جدول ۲) در سازگاری کامل است.

بررسی شده، سبب افزایش ماندگاری (بهره‌وری) نسبت به عدم کاربرد آنها (تیمار شاهد) شده که البته میزان تغییرات در دو نوع نشاسته متفاوت بوده است. حضور بیوپلیمر نشاسته در سوسپانسیون، موجب برقراری پل و شبکه متراکم‌تر بین اجزا و ارتقای نگهداشت مواد در حین آبگیری می‌شود. جرم مولکولی پلیمرها در کارایی آنها به‌عنوان ماده کمک نگهدارنده، سهمی برجسته دارد، چراکه پلیمری با زنجیره بلندتر، توانایی بیشتر دلمه‌سازی و به دام انداختن اجزای ریز سوسپانسیون و ممانعت از عبور آنها از منافذ توری و ورود به آب‌های فرایندی دارد [۱۴]. با عنایت به کاتیونی کردن نشاسته در شرایط قلیایی، تخریب پلیمر و کاهش جرم مولکولی آن، کاهش کارایی بیوپلیمر اصلاح‌شده در مقایسه با نوع طبیعی قابل انتظار است. بنابراین نشاسته خام در تمام سطوح کاربردی از قابلیت بیشتری در دلمه‌سازی و نگهداشت مواد روی توری و تبدیل به فرآورده نهایی برخوردار بوده است. کوتاه‌تر بودن زمان آبگیری در تیمارهای حاوی پلیمر خام نیز در سازگاری کامل با ماندگاری بیشتر آن است. نکته مهم دیگر، کاهش ماندگاری با افزایش کاربرد نشاسته کاتیونی از ۰/۵ به ۱ و ۱/۵ درصد است. نشاسته کاتیونی با DS زیاد (۰/۴۵)، بر اثر تشکیل دلمه‌های بزرگ تأثیر نامطلوبی بر شکل‌گیری کاغذ و ماندگاری اجزای سوسپانسیون می‌گذارد؛ درحالی که در بیوپلیمر خام میوه بلوط، افزایش کاربرد آن، سبب بهبود پیوسته ماندگاری شده است. بنابراین نشاسته خام بلوط علاوه بر تحمل نکردن تیمار قلیایی، به‌واسطه ماهیت غیرکاتیونی خود نیز در سطوح بالاتر افزودن، نقص همتای کاتیونی خود را ندارد که به‌طور معنی‌داری گواه بر توانایی بیشتر این نشاسته در جذب نرمه‌های سلولزی بر سطح الیاف و ایجاد ماندگاری بیشتر است.

ظرفیت نگهداشت آب خمیر کاغذ

ظرفیت نگهداشت آب توسط الیاف خمیر کاغذ (WRV^۱).

دانشیته ظاهری کاغذ

دانشیته ظاهری از تقسیم گراماژ ورقه بر ضخامت آن به دست می‌آید و علاوه بر اینکه تابع ماندگاری است (گراماژ)، میزان فشردگی شبکه لیفی (ضخامت) را نیز نشان می‌دهد که از جمله عوامل تأثیرگذار بر آن، نوع و میزان افزودنی به خمیر کاغذ است. شایان ذکر است که نشاسته دانشیته‌ای در حدود ۱/۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب دارد که برابر با میانگین دانشیته پلیمرهای دیواره‌ای الیاف است. همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، با افزایش کاربرد هر دو نوع نشاسته در کاغذ، ضخامت آن به طور پیوسته کاهش می‌یابد؛ در نتیجه افزایش دانشیته کاغذ قابل درک است. در حالی که تفاوت چندانی بین دانشیته ورقه‌های تیمارشده با دو پلیمر طبیعی و اصلاح‌شده مشاهده نشد.

شاخص‌های مقاومت کششی و ترکیب‌دگی

مقاومت‌های ترکیب‌دگی و کششی کاغذ، اغلب تابع پیوندیابی بین الیاف‌اند و به کمک پلیمرهای تقویت‌کننده پیوندیابی به طور چشمگیری ارتقا می‌یابند. مهم‌ترین اتصال تأمین‌کننده مقاومت شبکه الیاف سلولزی، پیوند هیدروژنی است، چراکه با وجود انرژی کمتر (۲۰ KJ/mol) در مقایسه با پیوند یونی (KJ/mol) (۴۱۲)، به واسطه فراوانی گروه‌های هیدروکسیل (سه گروه OH به ازای هر مونومر) در پلی‌ساکاریدهای ساختاری الیاف (سلولز و همی‌سلولزها)، ظرفیت پیوندپذیری زیادی را در شبکه لیفی فراهم می‌آورد [۱۴]؛ بنابراین هر ماده‌ای با قابلیت برقراری پیوند هیدروژنی و نیز ماهیت پلیمری، پیوندهای شبکه را تقویت می‌کند و مقاومت فرآورده را بهبود می‌بخشد. همین قابلیت، نشاسته‌ها را به سومین ماده پر مصرف کاغذسازی، پس از الیاف و پرکننده‌ها تبدیل کرده است.

جدول ۲. نتایج حاصل از افزودن انواع نشاسته بر خواص فیزیکی و مقاومتی کاغذ

شاخص پارگی (N.m ² /g)	شاخص ترکیب‌دگی (KPa.m ² /g)	شاخص کششی (N.m/g)	دانشیته ظاهری (g/cm ³)	ضخامت (μm)	درصد افزودن (%)	
۸/۶	۱/۹۱	۴۰/۶۸	۰/۵۴	۱۰۹	۰/۵	
۸/۷۳	۲/۰۲	۴۷/۴۱	۰/۵۵	۱۰۶	۱	نشاسته خام میوه بلوط
۸/۸۶	۲/۳۳	۵۱/۷۶	۰/۵۸	۱۰۲	۱/۵	
۷/۷۸	۱/۴۵	۲۸/۷۵	۰/۵۴	۱۰۵	۰/۵	
۷/۹۲	۱/۶۴	۳۳/۸۶	۰/۵۷	۱۰۰	۱	نشاسته کاتیونی میوه بلوط
۷/۸۷	۱/۸۶	۳۴/۸۹	۰/۵۸	۹۸	۱/۵	
۸/۰۵	۱/۳۱	۲۶/۳۱	۰/۵	۱۱۲	%۰	شاهد

به‌علاوه، این پلیمر کاتیونی در حین آبیگری خمیر کاغذ، سبب غیریکنواختی در فلاک شدن الیاف و نرم‌ها شد که در شکل‌گیری تیمار نشاسته خام مشاهده نشد [۱۶]. توزیع نایکنواخت فلاک الیاف به‌وجودآمده با نشاسته کاتیونی بلوط (و به‌طور کلی در هر افزودنی با درجه استخلاف زیاد)، آشکارا بر شکل‌گیری و در نتیجه مقاومت‌های کاغذ، تأثیر منفی می‌گذارد [۱۷]، چراکه ایجاد فلاک‌های بزرگ و شدید سبب تشکیل نقاط ضعف در کاغذ نهایی و در نتیجه کاهش مقاومت‌ها می‌شود [۳، ۴]. ماندگاری بیشتر در تیمار

کاربرد و افزایش کاربرد نشاسته‌های میوه بلوط، بهبود پیوسته مقاومت‌های ترکیب‌دگی و کشش کاغذ را در پی داشته که تا حدود ۲ برابر (۱/۵ درصد پلیمر خام) منشأ افزایش مقاومت کشش شده است. با این حال و برخلاف انتظار، نشاسته خام از برتری چشمگیر و معنی‌داری نسبت به نوع کاتیونی در بهبود این مقاومت‌های وابسته به پیوندیابی برخوردار بود. در فرایند کاتیونی شدن، طول زنجیر پلیمری نشاسته کاهش یافت که سبب کاهش قابلیت پل‌زنی و پیوندیابی نشاسته کاتیونی نسبت به نوع خام آن می‌شود،

می‌توان نتیجه گرفت که با قرار گرفتن آزمون‌های کاغذ در شرایط کلیما (رطوبت نسبی ۵۰ درصد و دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد)، رطوبت نشاسته موجود در بین الیاف افزایش یافت و موجب افزایش مدول الاستیسیته ورق کاغذ شد که در پی آن توزیع بیشتر تنش نقطه پارگی و در نهایت، افزایش شاخص پارگی در تیمار نشاسته خام را رقم زد. چراکه در حین اجرای آزمون مقاومت به پارگی، الیاف دارای انعطاف‌پذیری و الاستیسیته بیشتر، از درون بافت کاغذ بیرون کشیده شدند [۲۰]. افزایش مدول الاستیسیته کاغذ در تیمار نشاسته خام را نیز می‌توان ناشی از بیشتر بودن شاخص‌های مقاومت به ترکیدگی و کشش کاغذ در مقایسه با سایر تیمارها دانست.

نتیجه‌گیری

میوه بلوط ایرانی حاوی بیوپلیمری باارزش از قابلیت زیادی در پذیرش و استخلاف عامل کاتیونی نوع چهارم با استفاده از ۳-کلرو-۲-هیدروکسی پروپیل تری‌متیل آمونیوم کلرید (QUAB 188) بر زنجیره‌های انیدروگلوکوزی نشاسته برخوردار است و عدد نیتروژن ۰/۳۵۹ و درجه استخلاف (D.S) ۰/۰۴۵ برای آن اندازه‌گیری و محاسبه شد. مقدار زیاد افزودن نشاسته‌های بلوط، عمدتاً زمان آبگیری از خمیر کاغذ باگاس را افزایش داد (کاهش سرعت آبگیری) که نوع کاتیونی از تأثیرگذاری بیشتری برخوردار بود. این پدیده که ناشی از دلمه‌سازی موفق‌تر اجزای سوسپانسیون الیاف توسط نشاسته خام است، بر ماندگاری نیز اثر گذاشت و بیشترین بهبود ماندگاری رصد شده (۴ درصد) نسبت به نمونه شاهد، در کاربرد ۱/۵ درصد نشاسته خام مشاهده شد که از جنبه‌های بهره‌وری و به‌ویژه زیست‌محیطی، بسیار حائز اهمیت است؛ چراکه ماندگاری بیشتر مواد، مترادف با افزایش تولید و کاهش خروج مواد و آلاینده‌های محیط زیست به حساب است. نشاسته خام افزایش معنی‌دار جذب آب نسبت به تیمار شاهد و نیز برتری در مقایسه با نشاسته کاتیونی را

نشاسته خام نیز در تطابق کامل با استدلال شکل‌گیری بهتر ورقه آن و در نتیجه، مقاومت‌های کششی و ترکیدگی برتر است. ظرفیت نگهداشت آب خمیر کاغذ نیز با مقاومت‌های مکانیکی آن، به‌خصوص مقاومت‌های ترکیدگی و کششی کاغذ رابطه‌ای مستقیم دارد [۱۸] و همان‌طور که در بخش ظرفیت نگهداشت آب توسط خمیر کاغذ اشاره شد، نشاسته خام میوه بلوط بیشترین مقادیر را به خود اختصاص داد که این موضوع نیز در تأیید و سازگاری با بیشتر بودن مقاومت‌های ترکیدگی و کششی کاغذ در تیمار با نشاسته خام است. به‌طور کلی نشاسته خام در مقایسه با نشاسته کاتیونی بلوط در کاربردهای ۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد، به‌ترتیب ۴۱، ۴۰ و ۴۸ درصد عملکرد مقاومتی بهتری داشته است.

شاخص مقاومت به پارگی

مقایسه شاخص پارگی کاغذهای حاوی نشاسته کاتیونی با تیمار شاهد، کاهش شاخص مزبور را نشان می‌دهد، که برخلاف روند آزمون‌های حاوی نشاسته خام است. میزان پیوندیابی بین الیاف و نیز کیفیت شکل‌گیری کاغذ، فرایند اندازه‌گیری مقاومت به پارگی را تحت تأثیر قرار می‌دهد؛ به‌طوری که در کاغذهایی با شکل‌گیری و پیوندیابی ضعیف، الیاف به‌راحتی از داخل شبکه کاغذ بیرون کشیده می‌شوند [۴، ۳]، اما با بهبود پراکنش و شکل‌گیری دلمه‌های اجزا، مقاومت به پارگی نیز ارتقا می‌یابد [۴، ۳]. بنابراین در تمامی سطوح کاربرد نشاسته خام، افزایش پیوسته شاخص پارگی بروز کرد که با نتایج پیشین نیز سازگار است؛ درحالی که بر اثر تخریب شکل‌گیری ناشی از دانسیته بار زیاد کاتیونی، شاخص پارگی در تیمارهای حاوی نشاسته کاتیونی نزولی بوده است. همچنین، از آنجا که افزایش رطوبت (در رطوبت نسبی ۸۵-۱۵ درصد)، افزایش مدول الاستیسیته و در پی آن افزایش مقاومت به پارگی را رقم می‌زند [۱۹] و با توجه به نتایج پیشین نظیر ظرفیت نگهداشت آب، که نشاسته خام از برتری برخوردار بود و در سایر پژوهش‌ها نیز به این نکته اشاره شده است [۲]،

فزاینده از پلیمرهای خام و اصلاح شده نشاسته استخراجی از میوه بلوط، افزایش دانسیته کاغذ انتظار می‌رود و مشاهده می‌شود. از علل برتری تأثیرگذاری پلیمر خام نسبت به کاتیونی میوه بلوط بر ویژگی‌های سوسپانسیون و ساختار شبکه‌ای الیاف سلولزی، به کوتاه‌تر شدن طول زنجیره پلیمری نشاسته در حین فرایند کاتیونی شدن نیز می‌توان اشاره کرد.

سپاسگزاری

بدین وسیله نهایت سپاس از همکاری شرکت نشاسته گلکوزان و نیز پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران ابراز می‌شود.

موجب شد که به جذب مقدار بالاتر آن بر سطوح الیاف منتسب شد. این جذب بیشتر، افزایش مدول الاستیسیته و انعطاف‌پذیری شبکه لیفی و نیز تعداد پیوندهای برقرارشده را سبب شد که توسط برتری شاخص‌های کشش و ترکیدگی کاغذ در مقایسه با نشاسته کاتیونی به تأیید رسید. از طرفی درجه جایگزینی زیاد در نشاسته کاتیونی بلوط نیز به سبب دلمه‌سازی غیریکنواخت و نامناسب اجزای سوسپانسیون، شکل‌گیری ضعیف‌تر بافت شبکه لیفی را موجب شد که کاهش شاخص‌های مقاومتی کشش، ترکیدگی و پارگی را در مقایسه با پلیمر خام نشاسته در پی داشت. به‌طور کلی با بهبود ماندگاری و نیز کاهش ضخامت کاغذ به دلیل استفاده

References

- [1]. Ghaderi Ghahfarokhi, M., Alami, M., Sadeghi Mahoonak, A.R., Azizi, M.H., and Ghorbani, M. (2012). Study on antioxidant activities of methanolic extracts from fruit of two variety of acorn *Q. Castaneifolia* var *Castaneifolia* and *Q. Branti* var *Persica* in sunflower oil. Iranian Journal of Food Science and Technology, 9(34): 117-127.
- [2]. Correia, P.R., Nunes, M.C., and Beirao-da-Costa, M.L. (2013). The Effect of starch isolation method on physical and functional properties of Portuguese nut starches. II. *Q. Rotundifolia* Lam. and *Q. suber* Lam. Acorns Starches. Food Hydrocolloids, 30(1): 448-455.
- [3]. Jalali Torshizi, H., Zare Bidoki, S., Ramezani, O., and 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 Bidoki, S., Ramezani, O., and Rudi, H. (2016). Effect of nano silica and cationic polyacrylamide on retention, drainage and strength properties of recycled paper from OCC. Journal of Forest and Wood products, 68(4): 771-784.
- [5]. Zuriyati, A.M., Zakaria, S., Shamsudin, R., and Abdullah, M.H. (2010). Cationic starch as a dry strength agent in magnetic papermaking. Sains Malaysiana, 39(2): 239-242.
- [6]. Hubbe, M.A. (2006). Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents – a review. BioResources, 1(2): 281-318.
- [7]. Formento, J.C., Maximino, M.G., Mina, L.R., Srayh, M.I., and Martinez, M.J. (1994). Cationic starch in the wet end: it's contribution to interfiber bonding. APPITA, 47(4): 305-308.
- [8]. Jalali Torshizi, H., Mirshokraie, S.A., Faezipour, M., Hamzeh, Y., and Resalati, H. (2010). Application of galbanum gum polysaccharide as a natural polymer to improve dry strength properties of recycled papers obtained from old corrugated cartons. Iranian Journal of Polymer Science and Technology, 23(4): 345-353.
- [9]. Haack, V., Heinze, T., Oelmeyer, G., and Kulicke, W.M. (2002). Starch derivatives of high degree of functionalization, synthesis and flocculation behavior of cationic starch polyelectrolytes. Macromolecular Materials and Engineering, 287(8) 495-502.
- [10]. Liu J., Yang, R., and Yang, F. (2015). Effect of the starch source on the performance of cationic starches having similar degree of substitution for papermaking using deinked pulp. BioResources, 10(1): 922-931.
- [11]. Pigorsch, E. (2009). Spectroscopic characterization of cationic quaternary ammonium starches. Starch/Stärke, 61(3-4): 129-138.

- [12]. Wang, P.X., Wu, X.L., Dong-hua, X., Kun, X., Ying, T., Xi-bing, D., and Wen-bo, L. (2009). Preparation and characterization of cationic corn starch with a high degree of substitution in dioxane-THF-water media. *Carbohydrate Research*, 344: 851-855.
- [13]. Lin Vien, D. (1992). *The handbook of infrared and RAMAN frequencies of organic molecules*, Academic Press Inc., San Diego.
- [14]. Gullichsen, J., and Paulapuro, H. (1999). *Papermaking chemistry, papermaking science and technology 19 series*, Paper Engineers' Association Press, Finland.
- [15]. Laine, J., Lindström, T., Bremberg, C., and Nordmark, G. (2003). Studies on topochemical modification of cellulosic fibers. Part 5. Comparison of the effects of surface and bulk chemical modification and beating of pulp on paper properties. *Nordic Pulp & Paper Research*, 18(3): 325-332.
- [16]. Roberts, J.C., Au, C.O., Clay, G.A., and Lough, C. (1986). The effect of C₁₄-labelled cationic and native starches on dry strength and formation. *TAPPI*, 69(10): 88-93.
- [17]. Kim, G.Y., Hubbe, M.A., and Kim, C.H. (2010). Engineering of a wet-end additives program relative to process parameters and to the physical and optical properties of filled paper. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(12): 5644-5653.
- [18]. Scallan, A.M., and Carles, J.E. (1972). Correlation of the water retention value with the fiber saturation point. *Svensk Papperstidning*, 75(17): 699-703.
- [19]. Caulfield, D.F., and Gunderson, D.E. (1988). Paper testing and strength characteristics, In: *TAPPI proceedings of the 1988 paper preservation symposium*. TAPPI Press, 31-40.
- [20]. Seth, R.S., and Page, D.H. (1988). Fiber properties and tearing resistance. *TAPPI*, 71(2): 103-107.

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

A. Baradaran Khaksar; M.Sc. Graduated, Cellulose and Paper Technology Engineering, Shahid Beheshti University, I.R.Iran.

H. Jalali Torshizi* and **E. Rasooly Garmaroody;** Assist. Prof., Cellulose and Paper Technology Engineering, Shahid Beheshti University, I.R.Iran.

Y. Hamzeh; Prof.; Wood & Paper Sci. & Ind. Dept., Faculty of Natural Resources, University of Tehran, I.R.Iran.

(Received: 19 April 2016, Accepted: 7 October 2015)

ABSTRACT

Oak fruit is naturally produced as a huge amount of biopolymer in Iranian forests, annually. In this study, the fruit starch was isolated by the alkaline method (known as A3S) and modified with 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethylammonium chloride (QUAB188) and then, applied as a cationic additive in cellulosic fiber suspension. The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Kjeldahl analyses of both cationic and raw biopolymer approved the nitrogen content (0.359%) with a degree of substitution (DS) of quaternary ammonium (0.045) on anhydroglucose units of cationic starch. The results showed that the raw starch has significantly superior effects on properties of both cellulosic fiber suspension as well as fiber network compared to the cationic biopolymer. Indeed, several properties of cellulosic fiber suspension such as drainage time, retention and water retention value improved while for the fiber network an enhancement in apparent density and strength indices of tensile, burst, and tear was observed. For example, the raw biopolymer revealed up to 43% higher tensile index of the prepared network and > 2% retention of the suspension compared to the cationic starch, the more uniform paper sheet formation obtained from Oak raw starch compared to the cationic starch can be attributed the high DS of cationic starch, higher module of elasticity, and decreasing molecular weight of polymer during cationization process. In addition, the other properties were considerably improved by the employment of both local biopolymers, except drainage time; which can be due to the improvement of flocculation, retention, ingredients bonding, and density.

Keywords: Biopolymer, Oak fruit starch, Cellulosic suspension, Network propertie.

* Corresponding Author, Email: H_Jalali@sbu.ac.ir, Tel: +989128917627