

تأثیر کاربرد همزمان نانوالیاف سلولزی و نرمه‌های کاغذسازی بر خواص خمیر کاغذ بازیافتی مرکب‌زدایی‌شده

رضا پوربابا^۱، سهیلا ایزدیار^۲، یحیی همزه^{۳*}، علیرضا عشوری^۴

۱. کارشناس ارشد صنایع خمیر و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج
۲. استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج
۳. استاد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج
۴. استاد، پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۵/۰۹، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۸/۲۰)

چکیده

هدف این پژوهش، بهبود ویژگی‌های خمیر کاغذ بازیافتی مرکب‌زدایی‌شده با استفاده از کاربرد همزمان نانوفیبرهای سلولزی و نرمه‌های حاصل از پالایش خمیر کاغذ بازیافتی مرکب‌زدایی‌شده به همراه یک ماده کاتیونی شامل نشاسته کاتیونی (گروه الف)، پلی‌آلومینیوم کلرید (گروه ب) و پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی (گروه ج) بود. از نرم‌افزار طراحی آزمایش برای تهیه طرح آزمایش‌ها و تحلیل نتایج استفاده شد. خواص مقاومتی کاغذ دست‌ساز شامل شاخص‌های مقاومت کششی و ترکیب‌گی و خواص فیزیکی خمیر کاغذ شامل میزان نگهداری آب الیاف و زمان آگیری از خمیر کاغذ ارزیابی شد. نتایج نشان داد که افزایش نرمه به میزان ۱۶ درصد و نانوفیبر سلولزی به میزان ۷ درصد به همراه نشاسته کاتیونی (گروه الف)، سبب افزایش شاخص‌های مقاومت کششی و مقاومت ترکیب‌گی کاغذ و میزان نگهداری آب الیاف به ترتیب تا ۴۴، ۵۳ و ۳۵ درصد شد. افزایش این مقادیر برای گروه ب (پلی‌آلومینیوم کلرید) به ترتیب ۴۱، ۴۸ و ۲۲ درصد و برای گروه ج (پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی) به ترتیب ۴۰، ۴۲ و ۲۷ درصد شد. این تیمارها سبب افزایش زمان آگیری از خمیر کاغذ شد که بیشترین افزایش زمان آگیری به مقدار ۴۶ درصد در اثر استفاده از ۱۶ درصد نرمه و ۷ درصد نانوفیبر سلولزی به همراه نشاسته کاتیونی به دست آمد. افزایش زمان آگیری برای تیمارهای گروه ب (پلی‌آلومینیوم کلرید) و تیمارهای گروه ج (پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی) به ترتیب ۴۱ و ۳۰ درصد بود. با توجه به اثرهای مطلوب و نامطلوب، کاربرد همزمان نرمه‌های کاغذسازی و با نانوالیاف سلولزی همراه با ماده کاتیونی پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی می‌تواند به عنوان تیمار مناسب برای افزایش خواص مکانیکی کاغذهای بازیافتی در نظر گرفته شود.

واژه‌های کلیدی: ماده کاتیونی، نانوفیبر سلولزی، نرمه‌های سلولزی، ویژگی‌های خمیر و کاغذ.

مقدمه

همچنین انواع نانوذرات سلولزی برای بهبود خواص مقاومتی انواع کاغذ مطرح و بررسی شده‌اند [۱، ۲]. به‌تازگی استفاده از نانوفیبرهای سلولزی^۱ با سطح ویژه و آب‌دوستی زیاد برای بهبود کیفیت کاغذهای بازیافتی با توجه زیادی روبه‌رو شده است [۲، ۳]؛ اما کاربرد این مواد همواره با چالش‌هایی مانند

استفاده از افزودنی‌های مناسب و مقرون‌به‌صرفه، از مناسب‌ترین روش‌های بهبود خواص خمیر کاغذ و محصولات کاغذی است. ترکیبات مختلفی مانند پلیمرهای طبیعی و سنتزی و

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۲۶۳۲۲۲۳۰۴۴

بازیافتی، سبب تولید کاغذهایی با ویژگی کاغذهای حاصل از خمیر کاغذهای بکر می‌شود [۱۴]. البته همانند نانوذرات سلولزی، نرمه‌ها همواره باید در شرایط کنترل شده از نظر مقدار مصرف و همراه با افزودنی‌های دیگر استفاده شود تا ضمن ماندگاری، آثار نامطلوب آنها مانند کاهش سرعت آبیگری به کمترین حد برسد [۱۳، ۱۴]. نشاسته کاتیونی^۲ (CS)، ترکیبات آلومینیوم مانند پلی آلومینیوم کلرید^۳ (PAC) و پلیمرهای کاتیونی سنتزی بر پایه پلی آکریل آمید^۴ (CPAM) از افزودنی‌های پلیمری هستند که به طور معمول برای بهبود ماندگاری نرمه‌ها و ذرات ریز موجود در خمیر کاغذ و مقاومت‌های کاغذ استفاده می‌شوند [۷، ۱۴].

نتایج تحقیقات پیشین مشخص کرده است که آب دوستی نرمه‌های سلولزی، به ترکیب شیمیایی آنها وابسته است و با افزایش لیگنین، مقدار آب دوستی آنها کاهش می‌یابد. همچنین مقایسه ویژگی‌های نرمه‌های کاغذسازی به عنوان محصول جانبی صنعت خمیر کاغذ با میکروفیبریل سلولزی حاکی از آن است که می‌توان از این نرمه‌ها به عنوان جایگزین میکروفیبریل سلولزی استفاده کرد [۹]. در این زمینه، Joseleau و همکاران (۲۰۱۲) تأثیرات متقابل نرمه‌های سلولزی میکروفیبریلی و الیاف بر یکدیگر و بر کیفیت خمیر کاغذ و ویژگی‌های ورق کاغذ حاصل از آن را بررسی کردند و نشان دادند که نرمه‌های نوع دوم که حاصل پالایش خمیر کاغذ در پالاینده هستند، به صورت گسترده‌تر و عمیق‌تر در شبکه الیاف نفوذ می‌کنند و سبب ایجاد پیوند بهتر و در نتیجه ساختار فشرده‌تری در کاغذ می‌شوند و همچنین استفاده از حد بهینه‌ای از نرمه‌های نوع دوم موجب بهبود معنی‌دار ویژگی‌های ورق نهایی می‌شود [۴].

نرمه‌های کاغذسازی برخلاف نانوفیبرهای سلولزی، گران قیمت نیستند و تمایل ذاتی زیادی به تجمع و ایجاد دلمه ندارند و بنابراین استفاده از آنها می‌تواند سبب بهبود

ماندگاری کم، کاهش سرعت آبیگری از خمیر کاغذ و هزینه به نسبت زیاد این مواد همراه است [۲، ۳].

در فرایند بازیافت کاغذ، نیروهای مکانیکی و صدمات زیادی به الیاف وارد می‌آید که سبب تولید و افزایش مقدار نرمه‌ها^۱ در خمیر کاغذ بازیافتی می‌شود [۴]. نرمه‌ها به عنوان یکی از اجزای خمیر کاغذ، نقش مهمی از نظر اقتصادی، فرایندی و کیفیت محصول نهایی دارند [۵، ۶]. نرمه‌های ایجاد شده در فرایندهای تهیه خمیر کاغذ شیمیایی و مکانیکی دارای سلولز کمتر، لیگنین و پلی ساکاریدهای غیر سلولزی، گروه‌های کربوکسیل و یون‌های فلزی بیشتری نسبت به الیاف هستند [۵، ۷]. شارژ سطحی نرمه‌ها زیاد بوده و سطح آنها به طور معمول با مواد استخراجی پوشیده شده است. به دلیل ابعاد کوچک، نرمه‌ها سطح ویژه زیادی در مقایسه با الیاف دارند و به با توجه به جذب عمده افزودنی‌ها بر روی مواد با سطح ویژه زیادتر، مقدار زیادی از افزودنی‌ها به ویژه مواد کاتیونی روی نرمه‌ها جذب می‌شوند و این موضوع تأثیر نرمه‌ها را در کارایی افزودنی‌ها و بهبود کیفیت کاغذ نشان می‌دهد [۷]. همچنین، نرمه‌ها به دلیل ظرفیت نگهداری آب بیشتر در مقایسه با الیاف، تأثیر نامطلوبی بر سرعت آبیگری از خمیر کاغذ در ماشین کاغذ دارند [۵، ۷، ۸] و به دلیل این مشکلات در برخی کارخانه‌های کاغذسازی، نرمه‌ها موادی نامطلوب محسوب شده و از فرایند کاغذسازی حذف می‌شوند [۹]. از طرف دیگر، برای جلوگیری از کاهش بازده مواد اولیه کاغذسازی، صنایع تمایل زیادی به استفاده از نرمه‌ها در خمیر کاغذ نهایی دارند و برای کاهش آثار نامطلوب نرمه‌ها روش‌های مختلفی مانند کاتیونی کردن نرمه‌ها و کاربرد آنها با پلی آکریل آمید کاتیونی [۱۰]، کاتیونی کردن نرمه‌ها و افزودن آن به خمیر کاغذ [۱۱، ۱۲]، کاربرد همزمان نرمه‌ها با افزودنی‌های دیگر و تنظیم مقدار هر یک از آنها در خمیر کاغذ نهایی [۱۳] ارائه شده است. همچنین مشخص شده است که افزودن نرمه‌های حاصل از خمیر کاغذهای بکر به خمیر کاغذهای

2. Cationic starch (CS)

3. Poly aluminum chloride (PAC)

4. Cationic polyacrylamide (CPAM)

1. Fines

نرمه‌های سلولزی (صفر و ۲۰ درصد بر مبنای وزن خشک خمیرکاغذ) (۷، ۱۳) و نانوفیبر سلولزی (صفر و ۹ درصد بر مبنای وزن خشک خمیرکاغذ) به نرم‌افزار داده شد و نرم‌افزار به ترتیب مقادیر ۴/۰۵، ۱۰، ۱۵/۹۵ درصد را برای نرمه‌ها و مقادیر ۱/۸۲، ۴/۵، ۷/۱۸ درصد را برای نانوفیبرهای سلولزی تعیین کرد و آزمون‌ها با این مقدار از مواد انجام گرفت. با استفاده از روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی (CCD)^۳، تعداد آزمایش‌ها در حالت فاکتوریل کامل برای هر گروه از آزمون‌ها کاهش می‌یابد. در هر تیمار مقدار ماده کاتیونی شامل CS، PAC یا CPAM به صورت مجزا و به ترتیب ۱ درصد، ۰/۷۵ درصد و ۰/۰۷ درصد بر مبنای وزن خشک خمیرکاغذ استفاده شد. با توجه به نوع خمیرکاغذ تحت مطالعه، مقدار هر یک از مواد کاتیونی با پیش‌آزمایش و با توجه به نتایج گزارش شده در منابع علمی در خصوص مقدار مناسب این مواد تعیین شد. برای تهیه کاغذ دست‌ساز از خمیرکاغذ فرایندی شرکت کاغذسازی لطیف بعد از مرحله مرکب‌زدایی و رنگ‌بری استفاده شد. الیاف خمیرکاغذ فلافل شده با استفاده از پراکنده‌ساز به مدت ۳۰ ثانیه از هم باز شده و به سوسپانسیون خمیرکاغذ با درصد خشکی ۱ درصد تبدیل شد. سپس سوسپانسیون نرمه‌ها (با درصد خشکی ۱ درصد) و محلول ماده کاتیونی (که با نسبت‌های تعیین شده در بشرهای مجزا تهیه شده بود) با یکدیگر مخلوط شدند و نانوفیبرهای سلولزی (با درصد خشکی ۰/۰۵ درصد) به این مخلوط اضافه شد و مخلوط نهایی حاصل به سوسپانسیون خمیرکاغذ افزوده شد. سرعت هم زدن مواد در حین اختلاط ۳۰۰ دور در دقیقه و فاصله زمانی افزودن مواد به یکدیگر ۳۰ ثانیه بود تا مواد فرصت کافی برای جذب داشته باشند. با استفاده از دستگاه ورق‌ساز ساخت شرکت Frank برای هر تیمار، پنج عدد کاغذ دست‌ساز با وزن پایه ۶۰ گرم بر متر مربع براساس استاندارد TAPPI آیین‌نامه T-205 sp-02 ساخته شد. کاغذ دست‌ساز ساخته شده در پرس سرد با فشار

پراکنش ذرات کاغذسازی و بهبود شکل‌گیری کاغذ شود. با توجه به اینکه بسیاری از ویژگی‌ها و کارکردهای نرمه‌های کاغذسازی به‌ویژه نرمه‌های حاصل از پالایش خمیرکاغذ شبیه نانوفیبرهای سلولزی است [۹]، در این تحقیق استفاده از نرمه‌های کاغذسازی ارزان‌قیمت به همراه نانوفیبرهای سلولزی و یک ماده کاتیونی برای بهبود خواص مقاومتی کاغذ بررسی شد تا مناسب‌ترین ترکیب این مواد برای بهبود خواص مقاومتی کاغذ حاصل از الیاف بازیافتی مرکب‌زدایی‌شده مشخص شود.

مواد و روش‌ها

برای تولید نرمه‌های استفاده‌شده در این تحقیق، ابتدا خمیرکاغذ مرکب‌زدایی‌شده و رنگ‌بری‌شده کارخانه لطیف شست‌وشو داده شد و سپس با استفاده از ریفاینر آزمایشگاهی پالایش شد. خمیرکاغذ پالایش شده غربال شد و بخشی از خمیرکاغذ که از غربال با منافذ ۱۵۰ میکرون (۱۰۰ مش) عبور کرده بود به عنوان نرمه به کار گرفته شد. در تحقیقات دیگر نیز از غربال‌هایی با منافذ بزرگ‌تر از غربال ۲۰۰ مش برای جداسازی نرمه‌ها از خمیرکاغذ استفاده شده است [۵، ۶، ۸] و با توجه به اندازه غربال مورد استفاده در این تحقیق، قطر نرمه‌های بررسی شده کمتر از ۰/۲ میلی‌متر است [۸]. در این پژوهش از سه ماده کاتیونی شامل نشاسته کاتیونی (CS) ذرت با درجه استخلاف ۰/۰۳ درصد و پلی‌آلومینیوم کلرید (PAC) با درجه خلوص ۳۰ درصد استفاده شد. پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی (CPAM) از شرکت مهندسی فرایند سبز (نماینده شرکت BASF در ایران) با دانسیته شارژ کاتیونی متوسط و وزن مولکولی زیاد، و نانوفیبر سلولزی از شرکت نانو نوین پلیمر تهیه شد که مشخصات آن پیشتر بیان شده است [۱۵]. تیمارها و مقدار مصرف مواد در هر تیمار با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش^۱ و روش سطح پاسخ^۲ تعیین شد. بدین منظور، ابتدا کمترین و بیشترین مقدار

1. Design Expert
2. Response surface methodology (RSM)

بود (الف: نشاسته ۱ درصد، ب: پلی آلومینیوم کلرید ۰/۷۵ درصد و ج: پلی آکریل آمید کاتیونی ۰/۰۷ درصد). با توجه به فرمول‌ها و اشکال حاصل شده، روند کلی تغییرات نشان دهنده افزایش شاخص مقاومت کششی با افزایش مقدار نرمه‌ها و نانوفیبر همراه با هر سه ماده کاتیونی استفاده شده بوده است. همچنین هنگام استفاده از هر سه نوع ماده کاتیونی، اثر مستقل نانوفیبر بر افزایش شاخص مقاومت کششی بیشتر از اثر مستقل نرمه‌هاست که این اختلاف در زمان استفاده از نشاسته کاتیونی شدت کمتری در مقایسه با PAC و CPAM داشته است. این موضوع ممکن است به دلیل کم بودن شارژ کاتیونی نشاسته در مقایسه با PAC یا CPAM باشد که سبب جذب کمتر نانوفیبرها و نرمه‌ها بر سطح الیاف و بهبود کمتر مقاومت کششی می‌شود. در صورت استفاده همزمان از نرمه‌ها و نانوفیبرهای سلولزی، افزایش شاخص مقاومت کششی شدیدتر بوده و بیشترین مقاومت کششی با استفاده از بیشترین مقدار نرمه‌ها و نانوفیبرهای سلولزی همراه با نشاسته کاتیونی و کمترین آن همراه با کاربرد CPAM حاصل شده است. در این تحقیق روند افزودن ترکیبات طوری انتخاب شد که ابتدا ماده کاتیونی روی نرمه‌ها جذب شده و سپس نانوفیبرهای سلولزی آبیونی به این مخلوط اضافه شد تا جذب نرمه‌های کاتیونی شده شوند. بدین ترتیب ترکیبی حاصل می‌شود که با توجه به وجود گروه‌های عاملی کاتیونی و آبیونی به مقدار بیشتری جذب الیاف می‌شود یا به دلیل اندازه بزرگ‌تر در مقایسه با نرمه‌ها یا نانوفیبرهای سلولزی بیشتر روی توری و درون ساختار کاغذ ماندگار می‌شود و اثر بیشتری بر افزایش مقاومت دارد. تحقیقات پیشین نیز نشان داده‌اند که پیش‌اختلاط نرمه‌های کاغذسازی با CPAM و سپس اختلاط این مخلوط با پرکننده کربنات کلسیم و افزودن مخلوط نهایی آنها به خمیر کاغذ، سبب افزایش ماندگاری نرمه‌ها و پرکننده‌ها بدون اثر نامطلوب بر سرعت آگیری از خمیر کاغذ شده است [۱۷].

۵ بار پرس شد و سپس به مدت ۲۴ ساعت در اتاق کلیمای در شرایط استاندارد نگهداری و خشک شد. شاخص مقاومت کششی براساس استاندارد T-494 om-01، شاخص مقاومت ترکیب‌گی براساس استاندارد T-403 om-02، مقدار نگهداری آب الیاف^۱ براساس استاندارد T-UM-256 و مدت زمان آگیری^۲ براساس استاندارد T-221 cm-99 اندازه‌گیری شد. برای نتایج به دست آمده، آنالیز تجزیه واریانس (ANOVA) انجام گرفت و براساس نتایج آن، فقط اثرهای مستقل و متقابل معنی‌دار در فرمول‌های استخراج شده نهایی ارائه شد.

نتایج و بحث

شاخص مقاومت کششی کاغذ

در این تحقیق شاخص مقاومت کششی کاغذ شاهد و بدون افزودن مواد افزودنی $23/1 \text{ N.m/g}$ اندازه‌گیری شد. افزایش و همکاری شاخص مقاومت کششی کاغذ حاصل از همین نوع خمیر کاغذ در شرایط بدون افزودنی را $27/57 \text{ N.m/g}$ گزارش کرده‌اند [۱۶]. اثر مستقل و متقابل هر یک از مواد مصرفی بر شاخص مقاومت کششی که در سطح اعتماد آماری ۹۵ درصد معنی‌دار شدند، در فرمول‌های استخراج شده توسط نرم‌افزار در زیر ارائه شده است:

$$\text{Tensile index} = 29.6 + (3.76 \times \text{CS}) + (-0.093 \times \text{CNFs}) + (0.047 \times \text{fine}) + (0.05 \times \text{CNFs} \times \text{fine}) + (-1.12 \times \text{CS}^2) + (0.06 \times \text{CNFs}^2), (R^2 = 0.95)$$

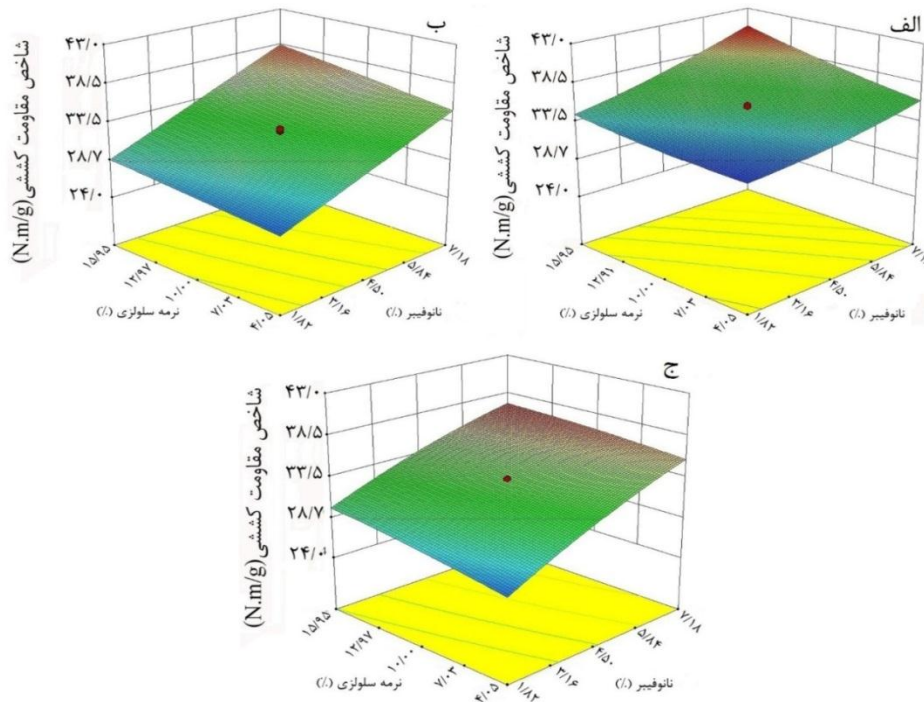
$$\text{Tensile index} = 23.6 + (0.21 \times \text{PAC}) + (1.4 \times \text{CNFs}) + (0.016 \times \text{fine}) + (0.137 \times \text{PAC} \times \text{fine}) + (0.02 \times \text{CNFs} \times \text{fine}), (R^2 = 0.99)$$

$$\text{Tensile index} = 21.7 + (6.17 \times \text{CPAM}) + (2.4 \times \text{CNFs}) + (0.27 \times \text{fine}) + (-0.02 \times \text{CNFs} \times \text{fine}) + (-0.08 \times \text{CNFs}^2), (R^2 = 0.99)$$

روند تغییرات شاخص مقاومت کششی کاغذهای ساخته شده با مواد کاتیونی مختلف در شکل ۱ ارائه شده است. در این نمودارها مقدار ماده کاتیونی در تیمارها ثابت

1. Water retention value (WRV)

2. Drainage time



شکل ۱. اثر کاربرد نانوفیبر و نرمه‌های کاغذسازی به همراه سه نوع ماده کاتیونی (الف: نشاسته کاتیونی، ب: PAC و ج: CPAM) بر شاخص مقاومت کششی کاغذ حاصل از الیاف بازیافتی

شاخص مقاومت ترکیدگی کاغذ

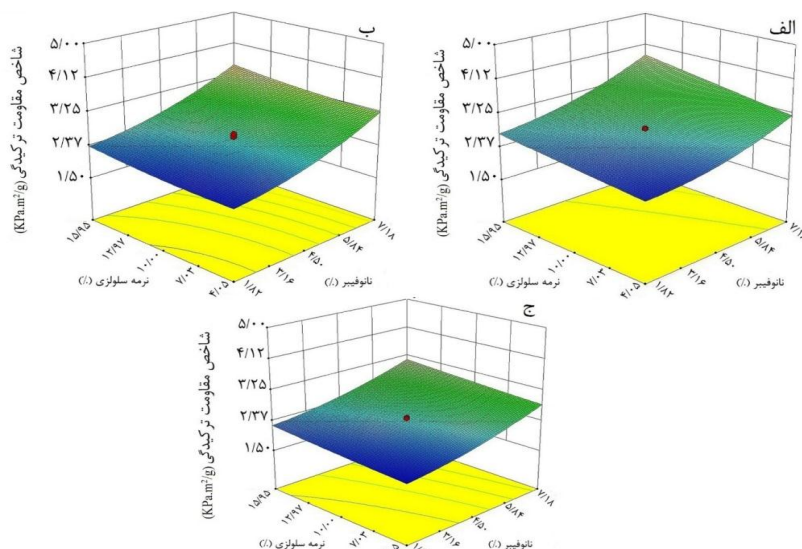
در این تحقیق شاخص مقاومت ترکیدگی کاغذ شاهد و بدون افزودن هر نوع ماده افزودنی $1/8 \text{ KPa.m}^2/\text{g}$ بود. افراتی و همکاران شاخص مقاومت ترکیدگی کاغذ حاصل از همین نوع خمیر کاغذ در شرایط بدون افزودنی را $1/48 \text{ KPa.m}^2/\text{g}$ گزارش کرده‌اند [۱۶]. اثر مستقل و متقابل مواد مصرفی بر شاخص ترکیدگی کاغذهای حاصل در سطح اعتماد آماری ۹۵ درصد در فرمول‌های استخراج شده توسط نرم‌افزار در زیر ارائه شده است.

$$\text{Burst Index} = 2.18 + (-0.5 \times \text{CS}) + (-0.05 \times \text{CNFs}) + (0.04 \times \text{fine}) + (0.44 \times \text{CS}^2) + (0.026 \times \text{CNFs}^2), (R^2=0.96)$$

$$\text{Burst Index} = 1.94 + (-0.008 \times \text{CNFs}) + (0.021 \times \text{fine}) + (0.025 \times \text{CNFs}^2), (R^2=0.95)$$

$$\text{Burst Index} = 1.91 + (-1.28 \times \text{CPAM}) + (-0.04 \times \text{CNFs}) + (0.022 \times \text{fine}) + (0.76 \times \text{CPAM} \times \text{CNFs}) + (0.016 \times \text{CNFs}^2), (R^2=0.98)$$

تأثیر نانوفیبرها و نرمه‌های سلولزی بر شاخص مقاومت ترکیدگی کاغذهای حاصل (شکل ۲) مشابه تأثیر آنها بر شاخص مقاومت کششی آنهاست. افزایش این مقاومت‌ها ناشی از جذب نانوفیبرها و نرمه‌های سلولزی بر سطح الیاف است که سبب پر شدن منافذ ساختاری شبکه الیاف و افزایش سطح اتصال بین الیاف می‌شود که حاصل آن بهبود قابلیت پیوندیابی بین الیاف و افزایش مقاومت‌های کاغذ است [۷، ۱۸]. همان‌طور که در شکل‌های زیر مشخص است، اثر نانوفیبرهای سلولزی بر خواص مقاومتی کاغذ بیشتر از اثر نرمه‌هاست، اما اثر هم‌افزایی نانوفیبرهای سلولزی و نرمه‌ها سبب افزایش شدید مقاومت‌های کاغذ شده است. Luukko و Paulapuro (۱۹۹۹) نشان دادند که نرمه‌های حاوی فیبریل‌های سلولزی سبب افزایش زیاد مقاومت کششی و دانسیته کاغذ می‌شوند [۱۹]. نرمه‌های فیبریل‌دار سبب افزایش مقاومت کاغذ در تمام جهات کاغذ شامل عرضی، طولی و ضخامت کاغذ می‌شوند [۷].



شکل ۲. اثر کاربرد نانوفیبر و نرمه‌های کاغذسازی به همراه سه نوع ماده کاتیونی (الف: نشاسته کاتیونی، ب: PAC و ج: CPAM) بر شاخص مقاومت ترکیبگی کاغذ حاصل از الیاف بازیافتی

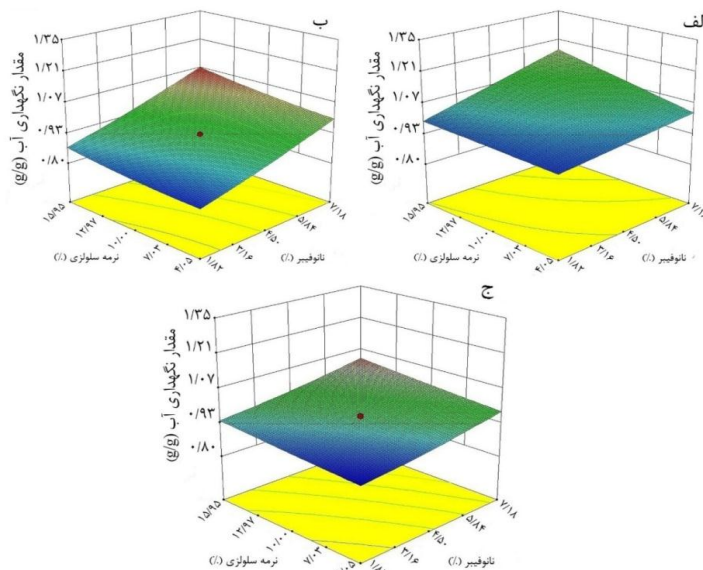
$$WRV = 1.01 + (-0.055 \times CS) + (-0.015 \times CNFs) + (-0.001 \times fine) + (0.02 \times CS \times CNFs) + (0.0017 \times CNFs \times fine), (R^2 = 0.94)$$

$$WRV = 0.75 + (0.044 \times PAC) + (0.026 \times CNFs) + (0.0002 \times fine) + (-0.037 \times PAC^2) + (0.001 \times CNFs^2) + (0.0002 \times fine^2), (R^2 = 0.97)$$

$$WRV = 0.84 + (0.67 \times CPAM) + (0.006 \times CNFs) + (0.004 \times fine) + (-2.98 \times CPAM^2) + (0.001 \times CNFs^2), (R^2 = 0.96)$$

مقدار نگهداری آب (WRV)

مقدار نگهداری آب خمیر کاغذ شاهد و بدون افزودن هر نوع ماده افزودنی ۰/۷۵ g/g بود. اثر مستقل و متقابل هر یک از مواد مصرفی بر مقدار نگهداری آب که در سطح اعتماد آماری ۹۵ درصد معنی دار شدند، در فرمول‌های زیر و در نمودارهای ۳- الف، ب و ج ارائه شده است.



شکل ۳. اثر کاربرد نانوفیبر و نرمه‌های کاغذسازی به همراه سه نوع ماده کاتیونی (الف: نشاسته کاتیونی، ب: PAC و ج: CPAM) بر مقدار نگهداری آب (WRV) توسط الیاف بازیافتی

بسیار آب‌دوست آن حاصل شده است. افزایش مقدار نگهداری آب برای خمیرکاغذ مرکب‌زدایی‌شده روزنامه و مجلات در اثر پالایش بسیار کمتر از خمیرکاغذهای بکر گزارش شده و اثر افزودن ۱/۵ درصد نانوفیبرهای سلولزی (با مقدار نگهداری آب ۱۷ g/g) بر مقدار نگهداری آب معادل ۱۵۰۰ دور پالایش این نوع خمیرکاغذ در پالاینده آزمایشگاهی بوده است [۲۲].

زمان آگیری

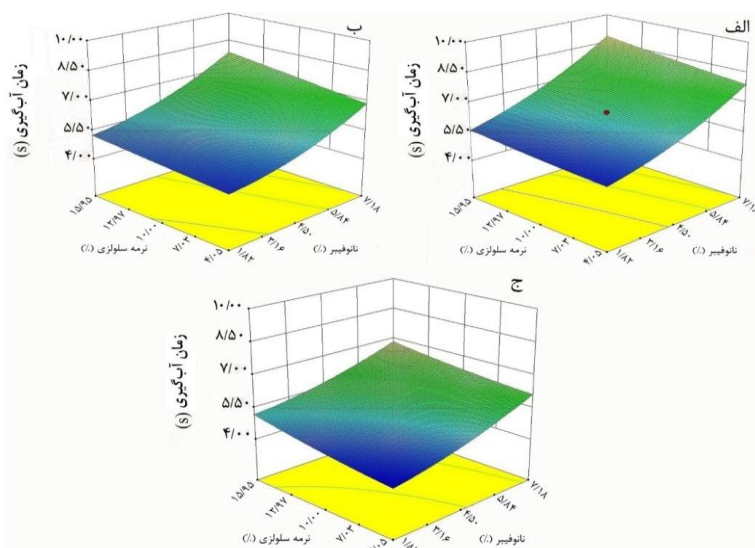
زمان آگیری از خمیرکاغذ شاهد و بدون افزودن هر نوع ماده افزودنی ۴/۱ ثانیه بود. اثر مستقل و متقابل هر یک از مواد مصرفی بر زمان آگیری از خمیرکاغذ که در سطح اعتماد آماری ۹۵ درصد معنی‌دار شدند، در فرمول‌های زیر ارائه شده است.

$$\text{Drainage time} = 4.76 + (-0.008 \times \text{CS}) + (0.11 \times \text{CNFs}) + (0.06 \times \text{fine}) + (-0.038 \times \text{CS} \times \text{CNFs}) + (-0.054 \times \text{CS} \times \text{fine}) + (0.007 \times \text{CNFs} \times \text{fine}) + (0.047 \times \text{CNFs}^2) + (0.001 \times \text{fine}^2)$$

$$\text{Drainage time} = 5.08 + (-1.17 \times \text{PAC}) + (-0.0067 \times \text{CNFs}) + (0.064 \times \text{fine}) + (0.051 \times \text{CNFs}^2)$$

$$\text{Drainage time} = 4.92 + (-23.03 \times \text{CPAM}) + (0.2 \times \text{CNFs}) + (0.068 \times \text{fine}) + (-1.67 \times \text{CPAM} \times \text{CNFs}) + (101.6 \times \text{CPAM}^2) + (0.028 \times \text{CNFs}^2)$$

با توجه به شکل ۳، مشاهده می‌شود که کاربرد نرمه‌ها و نانوفیبرهای سلولزی سبب افزایش نگهداری آب توسط الیاف بازیافتی شده است. مقدار نگهداری آب مواد لیگنوسلولزی شاخصی برای تورم آنها در حضور آب است [۸]. الیاف بازیافتی به علت پدیده استخوانی شدن ناشی از تشکیل پیوندهای هیدروژنی برگشت‌ناپذیر درون ساختاری در الیاف سلولزی، نگهداری آب (WRV) کمتری در مقایسه با الیاف بکر دارند [۲۰]. به دلیل سطح ویژه زیادتر و توانایی تشکیل پیوندهای هیدروژنی بیشتر با آب، ظرفیت جذب و نگهداری آب نانوفیبرهای سلولزی [۱۸] و نرمه‌ها [۲۱] بیشتر از الیاف لیگنوسلولزی و به ویژه الیاف بازیافتی است و هرچه مقدار این مواد در خمیرکاغذ بیشتر شود، خمیرکاغذ ظرفیت نگهداری آب بیشتری خواهد داشت. به همین دلیل، هم‌افزایی هر دو ماده سبب افزایش شدیدتر مقدار نگهداری آب خمیرکاغذ شده و بیشترین مقدار آن در تیمارهای حاوی بیشترین مقدار نانوفیبرهای سلولزی و نرمه‌های لیگنوسلولزی حاصل شده است. البته این روند با توجه به نوع ماده کاتیونی مصرفی، متفاوت است و بیشترین مقدار نگهداری آب در خمیرکاغذهای تیمار شده با نشاسته کاتیونی به دلیل ماهیت



شکل ۴. اثر کاربرد نانوفیبر و نرمه‌های کاغذسازی به‌همراه سه نوع ماده کاتیونی (الف: نشاسته کاتیونی، ب: PAC و ج: CPAM) بر زمان آگیری از خمیرکاغذ الیاف بازیافتی

محیط کاغذسازی و هیدرودینامیکی نیز بر کاتیونی شدن و دلمه شدن نرمه‌ها مؤثر است و برای دستیابی به بهترین نتیجه، باید مقدار و نحوه اختلاط این مواد کنترل شود [۲۵]. برای کاهش آثار نامطلوب نانوفیبرهای سلولزی بر آبگیری، باید مقدار مصرف این مواد را در حد کنترل‌شده‌ای تنظیم کرد [۱]. با توجه به اینکه قیمت CPAM حدود ۱۰ برابر نشاسته کاتیونی است و با در نظر گرفتن مقادیر مصرف بررسی شده در این تحقیق (مقدار مصرف نشاسته کاتیونی حدود ۱۵ برابر CPAM)، به نظر می‌رسد کاربرد نرمه‌های کاغذسازی به همراه نانوفیبرهای سلولزی و CPAM از نظر اقتصادی نیز توجیه‌پذیر باشد.

نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که استفاده همزمان نرمه‌ها و نانوفیبر سلولزی به همراه ماده کاتیونی در مقادیر بهینه، سبب افزایش معنی‌دار خواص مقاومتی از قبیل شاخص مقاومت کشش (۴۴ درصد) و شاخص مقاومت ترکیبگی (۵۳ درصد) و همچنین بهبود مقدار نگهداری آب (۳۵ درصد) خمیر کاغذ بازیافتی شده است. افزایش مقاومت‌ها به دلیل بهبود سطح اتصال بین الیاف است. با توجه به آثار مطلوب (بهبود مقاومت‌ها و مقدار نگهداری آب) و نامطلوب (افزایش زمان آبگیری) نرمه‌ها و نانوفیبرهای سلولزی بر برخی از خواص خمیر کاغذ، مناسب‌ترین تیمار برای بهبود خواص مقاومتی و ظرفیت نگهداری آب مربوط به تیمار الیاف بازیافتی با نرمه‌ها و نانوفیبرهای سلولزی به همراه نشاسته کاتیونی بود و کمترین افزایش زمان آبگیری در نمونه‌های تیمار شده با CPAM مشاهده شد. با توجه به این نتایج می‌توان گفت که استفاده همزمان از نرمه‌ها و نانوفیبرهای سلولزی به همراه یک ماده کاتیونی مقرون‌به‌صرفه، گزینه مناسبی برای بهبود مقاومت کاغذهای حاصل از الیاف بازیافتی است.

با توجه به فرمول‌های به دست آمده و شکل ۴، اثر نوع ماده کاتیونی مصرفی بر سرعت آبگیری نیز شایان توجه است؛ همان‌طور که مشاهده می‌شود، مواد کاتیونی سبب کاهش زمان آبگیری از خمیر شده‌اند و بیشترین کاهش مربوط به CPAM است که این موضوع ممکن است به علت ماهیت دلمه‌سازی و طول بیشتر زنجیره پلیمری آکریل‌امید و همچنین به دلیل مصرف کم این ماده (۰/۰۷ درصد) در مقایسه با نشاسته کاتیونی (۱ درصد) باشد؛ اما نانوفیبرها و نرمه‌های سلولزی سبب افزایش زمان آبگیری شده‌اند. یکی از مشکلات فرایندی استفاده از نانوفیبر و نرمه‌های سلولزی، کاهش سرعت آبگیری از خمیر کاغذ است که علت آن زیاد بودن سطح ویژه نرمه‌ها و نانوفیبرهای سلولزی و آب‌دوستی بیشتر این مواد نسبت به الیاف لیگنوسلولزی است. این مواد با قرارگیری در سطح توری و بین کانال‌های شبکه الیاف، سبب کاهش سرعت آبگیری و در نهایت کاهش سرعت تولید می‌شوند [۷، ۲۳، ۲۴]. با توجه به شکل ۴، افزایش مقدار نرمه‌ها سبب تغییرات زیادی در سرعت آبگیری نشده است و به همین دلیل می‌توان گفت با اعمال راهبرد پیش‌اختلاط، ماندگاری نرمه‌ها از طریق اتصال آنها به الیاف افزایش و آثار نامطلوب نرمه‌ها بر کاهش سرعت آبگیری کاهش یافته است؛ اما با افزایش مقدار نانوفیبرهای سلولزی زمان آبگیری افزایش شدیدی داشته است که این موضوع را می‌توان به آب‌دوستی و ظرفیت جذب آب بسیار زیاد نانوفیبرهای سلولزی نسبت داد. تأثیرات مشابهی در خصوص اثر نامطلوب نانوفیبرهای سلولزی بر زمان آبگیری در مطالعات پیشین نیز گزارش شده است [۲، ۱۳، ۲۳]. Taipale و همکاران (۲۰۱۱) اثر نوع و مقدار CPAM را بر دلمه‌سازی چند نوع نرمه کاغذسازی بررسی کردند و مهم‌ترین عوامل مؤثر بر جذب پلی‌کترولیت CPAM بر سطح نرمه‌های کاغذسازی و کاتیونی کردن آنها را وزن مولکولی و دانسیته شارژ CPAM و مهم‌ترین ویژگی نرمه‌ها در این زمینه را شارژ سطحی و ریزساختار نرمه‌ها گزارش کردند [۲۵]. البته شرایط شیمیایی

References

- [1]. Tajik, M., Jalali Torshizi, H., Resalati, H., and Hamzeh, Y. (2018). Effects of cationic starch in the presence of cellulose nanofibrils on structural, optical and strength properties of paper from soda bagasse pulp. *Carbohydrate Polymers*, 194: 1-8.
- [2]. Petroudy, S. R. D., Syverud, K., Chinga-Carrasco, G., Ghasemian, A., and Resalati, H. (2014). Effects of bagasse microfibrillated cellulose and cationic polyacrylamide on key properties of bagasse paper. *Carbohydrate Polymers*, 99: 311-318.
- [3]. Pourkarim Dodangeh, H., Jalali Torshizi, H., Rudi, H., and 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.
- [4]. Joseleau, J. P., Chevalier-Billosta, V., and Ruel, K. (2012). Interaction between microfibrillar cellulose fines and fibers: influence on pulp qualities and paper sheet properties. *Cellulose*, 19(3): 769-777.
- [5]. Seth, R. S. (2002). The measurement and significance of fines. Annual meeting: Pulp and paper technical association of Canada. *Pulp and Paper Technical Association of Canada*, 88(C):97-102.
- [6]. Hubbe, M. A. (2002). Fines management for increased paper machine productivity. Proceedings, Pira International Conference, Scientific and technical advances in wet end chemistry, Barcelona, May 22-23.
- [7]. Odabas, N., Henniges, U., Potthast, A., and Rosenau, T. (2016). Cellulosic fines: properties and effects. *Progress in Materials Science*, 83: 574-594.
- [8]. Olejnik, K., Skalski, B., Stanislawski, A., and Wysocka-Robak, A. (2017). Swelling properties and generation of cellulose fines originating from bleached kraft pulp refined under different operating conditions. *Cellulose*, 24(9): 3955-3967.
- [9]. Fischer, W. J., Mayr, M., Spirk, S., Reishofer, D., Jagiello, L. A., Schmiedt, R., Colson, J., Zankel, A., and Bauer, W. (2017). Pulp fines-characterization, sheet formation, and comparison to microfibrillated cellulose. *Polymers*, 9(8): 366-378.
- [10]. Nasiri, A., Resalati, H., Afra, E., and Asadpour, G. (2016). Improvement the strength properties of chemi-mechanical pulp using cationic cellulosic fines. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 23(1): 21-40. (In Persian).
- [11]. Mayr, M., Odabas, N., Eckhart, R., Henniges, U., and Bauer, W. (2017). Cationization of lignocellulose as a means to enhance paper strength properties. *BioResources*, 12(4): 9338-9347.
- [12]. Asadpour, G., Resalati, H., Dehghani, M.R., Ghasemian, A., and Mohammad Nezhad, M. (2012). The Effect of cationized CMP fines on newsprint pulp properties. *Journal of Forest and Wood Products*, 64(4): 357-368. (In Persian).
- [13]. Taipale, T., Österberg, M., Nykänen, A., Ruokolainen, J., and Laine, J. (2010). Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose*, 17(5): 1005-1020.
- [14]. Hubbe, M. A. (2013). Prospects for maintaining strength of paper and paperboard products while using less forest resources: A review. *Bioresources*, 9(1):1634-1763.
- [15]. Ghazanfari, M., Ranginkar Jahromi, I., Moallemi-Oreh, A., Ebadi-Dehaghani, H., and Akbarzadeh, M. (2016). Evaluation of mixing efficiency in elaborating of chitosan/cellulose nanocomposite via statistical analyses. *International Journal of Biological Macromolecules*, 93: 703-711.
- [16]. Efrati, Z., Talaeipour, M., Khakifirouz, A., and Bazayr, B. (2013). Impact of cellulase enzyme treatment on strength, morphology and crystallinity of deinked pulp. *Cellulose Chemistry and Technology*, 47(7-8): 547-551.
- [17]. Lin, T., Yin, X., Mohammad Nezhad, M., and Lehtinen, E. (2010). Increased filler content by co-flocculation of chemical pulp fines and filler. *Appita Journal: Journal of the Technical Association of the Australian and New Zealand Pulp and Paper Industry*, 63(4): 276-280.
- [18]. Boufi, S., González, I., Delgado-Aguilar, M., Tarrès, Q., Pèlach, M. À., and Mutjé, P. (2016). Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process: A review. *Carbohydrate polymers*, 154: 151-166.

- [19]. Luukko, K., and Paulapuro, H. (1999). Mechanical pulp fines: Effect of particle size and shape. *Tappi Journal*, 82(2): 95-101.
- [20]. Hamzeh, Y., Najafi, S. M. H., Hubbe, M. A., Salehi, K., and Firouzabadi, M. R. D. (2012). Recycling potential of unbleached and bleached chemical pulps from juvenile and mature wood of *Populus deltoides*. *Holzforchung*, 66(2): 155-161.
- [21]. Mayr, M., Eckhart, R., Winter, H., and Bauer, W. (2017). A novel approach to determining the contribution of the fiber and fines fraction to the water retention value (WRV) of chemical and mechanical pulps. *Cellulose*, 24(7): 3029-3036.
- [22]. Delgado-Aguilar, M., González, I., Pèlach, M. A., De La Fuente, E., Negro, C., and Mutjé, P. (2015). Improvement of deinked old newspaper/old magazine pulp suspensions by means of nanofibrillated cellulose addition. *Cellulose*, 22(1): 789-802.
- [23]. Ghahramani, S., Hedjazi, S., and Mahdavi, S. (2016). Evaluating the addition of cellulose nano fibers to reinforce of high yield kraft pulp produced from *P. deltoides* clone 69-55 wood. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 30(4): 606-617. (In Persian).
- [24]. Chen, H., Park, A., Heitmann, J. A., and Hubbe, M. A. (2009). Importance of cellulosic fines relative to the dewatering rates of fiber suspensions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(20): 9106-9112.
- [25]. Taipale, T., Holappa, S., and Laine, J. (2011). Isolation and characterization of cellulosic pulp fines and their interactions with cationic polyacrylamides. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 32(6): 863-873.

Effect of using cellulose nanofibers and cellulosic papermaking fines simultaneously on the properties of de-inked recycled pulp

R. Pourbaba; M.Sc. Graduate, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran.

S. Izadyar; Assist. Prof., Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran.

Y. Hamzeh*; Prof., Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran.

A. Ashori; Prof., Department of Chemical Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, I.R. Iran.

(Received: 31 July 2018, Accepted: 11 November 2018)

ABSTRACT

The aim of this study was to enhance the physical and mechanical properties of deinked recycled paper by using the cellulose nanofibers (CNFs) and obtained fine fibers from pulp refining. The process was conducted in the presence of a cationic additive including cationic starch (group A), poly aluminum chloride (group B), or cationic polyacrylamide (group C). The Design Expert software was used to prepare the experimental design and analyzed the results. The results showed that by using fine fraction up to 16 wt% and cellulose nanofibers up to 7 wt%) with cationic starch (group A) the tensile strength was increased almost 44%, burst strength 53%, and water retention value of pulp (WRV) 35%. These values for treated pulp with group B were 41%, 48%, and 22% while, , for treated pulp with group C were 40%, 42% and 27%, respectively. However, those treatments increased the dewatering time from pulp and the highest increase in dewatering time was 47% when 16 wt% fine and 7 wt% cellulose nanofibers were used along with cationic starch. In addition, increasing of dewatering time for treated pulp with group B and group C were 41% and 30%, respectively. The evaluation and comparison between different treatments indicated that the treatment of deinked recycled pulp with group C would be a suitable treatment, due to minimum adverse effect on pulp drainage time and considerable improvement of dry strengths.

Keywords: Cationic polyelectrolyte, Cellulose nanofibers, Cellulosic fines, Pulp and paper properties.

* Corresponding Author: E-mail: hamzeh@ut.ac.ir, Tel: +982632223044