جنگل و فرآورده‌های چوب، مجلهٔ منابع طبیعی ایران
دورهٔ ۷۳، شمارهٔ ۴، زمستان ۱۳۹۹
ص ۴۹۱-۵۰۲ (پژوهشی)

دانشکده منابع طبیعی
دانشگاه تهران

DOI: 10.22059/jfwp.2020.304726.1114

# بهینه‌سازی روشنی و مقاومت‌های مکانیکی خمیرکاغذ جوهرزدایی‌شدهٔ تیشو با استفاده از پلیمرهای طبیعی پروتئین سویا ایزوله و کیتوزان با روش سطح پاسخ

**سید سجاد سازمند[۱]، یحیی همزه[۲]، سحاب حجازی[۳*]، حمیدرضا رودی[۴]**

۱. فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکدهٔ منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران
۲. استاد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکدهٔ منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران
۳. دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکدهٔ منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران
۴. استادیار، گروه مهندسی پالایش زیستی، دانشکدهٔ مهندسی فناوری‌های نوین، دانشگاه شهید بهشتی، پردیس زیرآب، سوادکوه، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۳/۲۹، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۵/۱۷

## چکیده

مقاومت‌های مکانیکی کمتر کاغذ بازیافتی به‌واسطهٔ ماهیت الیاف به‌کاررفته در تولید آنهاست. برای جبران کاهش مقاومت‌های کاغذ بازیافتی حاصل از الیاف بازیافتی و بهبود آنها از پلیمرهای مختلفی مانند نشاستهٔ کاتیونی استفاده می‌شود. امروزه تمایل جهانی، استفاده از مواد طبیعی و تجدیدپذیر است. در این تحقیق، از دو پلیمر نوع طبیعی شامل کیتوزان و پروتئین سویا به‌همراه گلوتارآلدهید به‌عنوان پیونددهندهٔ عرضی برای بهینه‌سازی خواص مقاومتی کاغذهای تیشو حاصل از الیاف جوهرزدایی‌شده استفاده شد. هنگام تهیهٔ کاغذهای دست‌ساز، به‌ترتیب محلول‌های کیتوزان به مقدار ۰ تا ۲ درصد، سپس گلوتارآلدهید به مقدار ۲ تا ۶ درصد و در نهایت پروتئین سویا به مقدار ۱ تا ۳ درصد برحسب وزن خشک کاغذ به سوسپانسیون خمیرکاغذ اضافه شد. پس از ساخت کاغذها، خواص آنها با روش‌های استاندارد اندازه‌گیری و نتایج با استفاده از نرم‌افزار Design Expert.10 و روش سطح پاسخ (RSM) مدل‌سازی شد. نتایج و مدل‌های حاصل از نرم‌افزار نشان داد که این مواد، اثرهای مستقل و متقابل دارند و با افزودن آنها درجهٔ روشنی کاغذ دست‌ساز نسبت به نمونهٔ شاهد تفاوت معنی‌داری می‌یابد. افزودن محلول کیتوزان، پروتئین سویا و گلوتارآلدهید سبب افزایش شاخص مقاومت کششی خشک و تر و شاخص مقاومت به پارگی شد (در حالت بهینه به‌ترتیب افزایش ۱۴۵، ۳۵ و ۷۰ درصدی نسبت به نمونهٔ شاهد) که این افزایش مقاومت‌ها در مقایسه با افزودنی‌های رایج مانند نشاستهٔ کاتیونی بیشتر بود.

**واژه‌های کلیدی**: پروتئین سویا، خمیرکاغذ بازیافتی جوهرزدایی‌شده، کیتوزان، گلوتارآلدهید، ویژگی‌های مقاومتی، ویژگی‌های نوری.

## مقدمه

استفاده از الیاف کاغذی بازیافتی، منافع اکولوژیکی و اقتصادی زیادی دارد که از آن جمله می‌توان به کاهش تقاضا برای الیاف بکر، کاهش برداشت درختان و کم شدن آلودگی‌های زیست‌محیطی تولید اشاره کرد [۱]. یکی از انواع کاغذ که در ساخت آن از الیاف بازیافتی استفاده می‌شود، کاغذ بهداشتی یا تیشو است که خود شامل دستمال کاغذی، دستمال توالت، دستمال حوله‌ای و فراورده‌های بهداشتی صنعتی و خانگی می‌شود. کاغذهای

* نویسندهٔ مسئول، تلفن: ۰۲۶۳۲۲۴۹۳۱۱
Email: shedjazi@ut.ac.ir

بهداشتی از معدود فراورده‌های کاغذی هستند که مصرف‌کنندهٔ نهایی آنها را به‌دلخواه انتخاب می‌کند [۲].

استفاده از الیاف بازیافتی بیشترین آسیب را به خواص مقاومتی کاغذ وارد می‌آورد، زیرا این مقاومت‌ها به‌شدت از پیوندهای داخلی الیاف اثر می‌پذیرند و به‌دلیل بازیافت مکرر، این پیوندها تضعیف می‌شوند که این موضوع، کاهش مقاومت‌ها را در پی دارد. پیوندهای داخلی فیبرها شامل پیوندهای هیدروژنی بین ماکرومولکول‌های کربوهیدرات‌های سطحی فیبرهای مجاور با یکدیگرند. میزان اتصال پیوند هیدروژنی به قابلیت دسترسی پلی-ساکاریدها به یکدیگر و همچنین گروه‌های عاملی سطح مانند کربونیل، هیدروکسیل و کربوکسیل بستگی دارد. کاهش مقاومت‌ها ممکن است بر اثر کاهش طول الیاف هم باشد [۳، ۴].

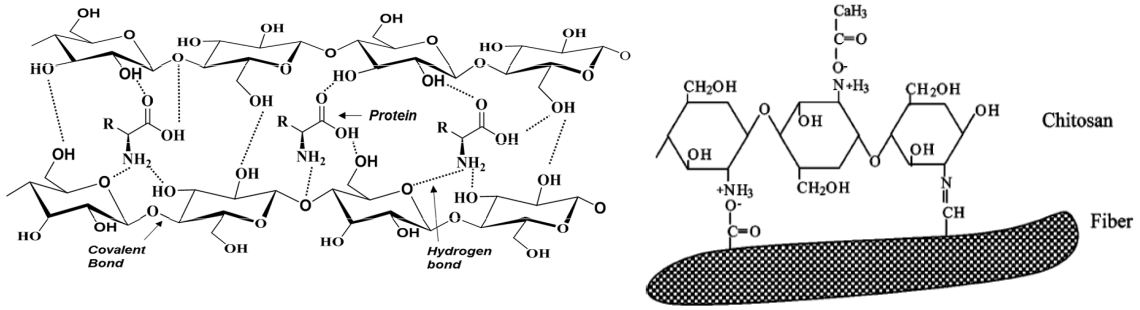
استفاده از افزودنی‌های شیمیایی در پایانهٔ ترِ کاغذسازی به‌منظور بهبود کیفیت محصول یا فرایند تولید متداول است. استفاده از این مواد همزمان سبب اثرهای متقابل مثبت و منفی می‌شود. بنابراین بهینه‌سازی مقدار استفاده، برای عملکرد مناسب مواد شیمیایی و ویژگی‌های مقاومتی کاغذ و همچنین کاهش هزینه و واکنش‌های منفی، هم در ماشین کاغذ و هم در سیستم آب سفید کاغذ ضروری است. به‌طور کلی ۷۵ درصد از بهبود خواص مقاومتی به‌طور مستقیم به بهبود پیوندها مربوط می‌شود. اثر افزودنی‌های مقاومت خشک، فراهم کردن چسبندگی بیشتر و پیوند بیشتر بین الیاف است. این حالت، بر اثر افزایش سطح اتصال در هر نقطهٔ تقابلی الیاف-الیاف و همچنین شدت پیوندیابی در واحد طول الیاف است. کیتوزان نمونه‌ای از این افزودنی‌هاست [۵].

در سال‌های اخیر، کیتوزان به‌دلیل شباهت بسیار زیاد به سلولز از نظر ساختار مولکولی به‌شدت در صنعت کاغذسازی مورد توجه قرار گرفته است. کیتوزان زیست‌بسپاری غیرسمی و به‌دست‌آمده از استیل‌زدایی کیتین است. تنها تفاوت مونومرهای گلوکز آمینی آن (واحدهای گلوکزی واجد گروه عاملی آمین) با مونومرهای سازندهٔ سلولز، وجود گروه‌های آمینی ($-NH_2$) در حلقهٔ گلوکز است (شکل ۱) که عامل ویژگی‌های منحصربه‌فرد کیتوزان به‌ویژه در تعامل با الیاف سلولزی در دو حالت خشک و تر است که استحکام بالقوه‌ای را برای کاغذ به علت تشکیل پیوندهای یونی و آمینی با الیاف لیگنوسلولزی به‌همراه دارد [۶، ۷].

از دیگر افزودنی‌های جدید مورد توجه به‌عنوان پلیمر مقاومت خشک کاغذ، می‌توان به پروتئین سویا ایزوله[1] اشاره کرد [۸-۱۱]. سازوکار اصلی تعامل ارائه‌شده توسط محققان این است که پروتئین سویا و سلولز در شبکه‌های پیوند هیدروژنی گسترده‌ای دخالت دارند که سبب افزایش مقاومت کاغذ می‌شوند. پروتئین سویا دارای تعداد زیادی از گروه‌های آمین و کربوکسیل است که می‌توانند پیوند هیدروژنی و پیوند یونی با گروه هیدروکسیل سلولز و لیگنین ایجاد کنند. سه تداخل ممکن است بین مولکول‌های پروتئین و الیاف سلولز ایجاد شود: ۱. پیوند هیدروژنی غیرکووالانسی بین گروه‌های آمین پروتئین و هیدروکسیل سلولز؛ ۲. جاذبهٔ یونی ضعیف بین یون‌ها از هر دو سیستم؛ ۳. پیوند ایمین کووالانسی که می‌تواند بین آمین‌های اولیهٔ پروتئین و آلدهیدهای سلولز اتفاق بیفتد که ممکن است به مقاومت مؤثرتر شبکهٔ کاغذ بینجامد [۴].

در محصولات کاغذ بهداشتی، مقاومتِ تر کاغذ از ویژگی‌های مهم است که با استفاده از انواع مختلفی از پلیمرهای مقاومتِ تر ایجاد می‌شود [۱۴]. در این خصوص، کاربرد ترکیبات کوچک مولکول مانند گلوتارآلدهید سبب افزایش شکنندگی و سفتی محصولات کاغذی می‌شود که برای کاغذهای بهداشتی مطلوب نیست [۱۵]. از طرف دیگر، نگرانی در خصوص اثرهای زیست‌محیطی تولید و مصرف این پلیمرها سبب توجه

1. Soy protein isolate




**شکل ۱. نحوهٔ واکنش الیاف لیگنوسلولزی (سمت راست) با کیتوزان [۷] و (سمت چپ) با گروه‌های آب‌دوست پروتئین سویا [۴].**

بسیار زیادی به پلیمرهای طبیعی برای ایجاد مقاومتِ تر شده است [۱۶]. یکی از پلیمرهای مطرح برای ایجاد مقاومتِ تر، کیتوزان است که سبب افزایش مقاومت ورقِ تر در حال ساخت هم می‌شود [۱۷].

با توجه به اثرهای مطلوب کیتوزان و پروتئین سویا ایزوله بر خواص مقاومتی خشک و ترِ انواع کاغذ، در این تحقیق اثر این مواد به‌همراه گلوتارآلدهید به‌عنوان نوعی پیونددهندهٔ عرضی و افزایش‌دهندهٔ مقاومت ترِ کاغذ تیشو حاصل از الیاف جوهرزدایی‌شده و مقدار بهینهٔ این ترکیبات برای ایجاد مطلوب‌ترین وضعیت نمونه‌های کاغذ با استفاده از مقادیر مناسب و به‌کارگیری نرم‌افزار Design Expert 10 و روش سطح پاسخ (RSM[1]) بررسی شد.

## مواد و روش‌ها

خمیرکاغذ جوهرزدایی‌شده (DIP[2]) از مخزن خمیرکاغذ جوهرزدایی‌شدهٔ کارخانه لطیف تهیه شد. کیتوزان مصرفی به‌صورت پودر سفید از شرکت تیانجین چین با وزن مولکولی متوسط (۳۱۰۰۰۰-۱۹۰۰۰۰) با درجهٔ استیل‌زدایی ۸۵ درصد تهیه شد. گلوتارآلدهید با خلوص ۲۵ درصد از شرکت DAEJUNG کرهٔ جنوبی خریداری و پروتئین سویا ایزوله از شرکت FOODCHEM چین تهیه شد.

برای تهیهٔ محلول ۱ درصد (وزنی) کیتوزان، ۱ گرم کیتوزان به‌آرامی به ۹۹ گرم اسید استیک ۰/۱ مولار افزوده و پس از آن مخلوط حاصل با همزن مغناطیسی به‌مدت ۱ ساعت با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه به‌آرامی هم زده شد تا محلول یکنواخت ۱ درصد کیتوزان به‌دست آید.

برای تهیهٔ محلول ۱ درصد (وزنی) پروتئین سویا، ابتدا ۱ گرم پودر پروتئین سویا به ۹۹ میلی‌لیتر آب افزوده شد، سپس با افزودن سدیم هیدروکسید ۲ نرمال، pH مخلوط به ۱۱/۵ رسانده شد و دما تا ۷۵ درجهٔ سانتی‌گراد افزایش یافت. مخلوط حاصل با همزن مغناطیسی با سرعت ۱۲۰۰ دور در دقیقه در دمای محیط به‌مدت یک ساعت هم زده شد تا محلول یکنواخت و پایدار به‌دست آید.

کاغذ دست‌ساز با گراماژ ۶۰ گرم بر متر مربع، براساس استاندارد TAPPI آیین‌نامهٔ شمارهٔ T 205 om - 88 و با استفاده از دستگاه ورق‌ساز ساخت شرکت Frank در آزمایشگاه گروه صنایع چوب و کاغذ دانشگاه تهران ساخته شد. بدین منظور، الیاف خمیرکاغذ پس از غوطه‌وری در آب به‌مدت ۲ دقیقه با استفاده از همزن به سوسپانسیون یکنواخت تبدیل شد و سپس درحالی که خمیرکاغذ به‌طور پیوسته در حال هم زدن ملایم بود، محلول‌های دیگر به‌ترتیب کیتوزان (۲-۰ درصد)، گلوتارآلدهید (۶-۲ درصد) و در نهایت پروتئین سویا (۳-۱ درصد) براساس وزن خشک خمیر طبق جدول زیر به

1. Response Surface Methodology
2. Deinked Pulp

خمیرکاغذ افزوده شدند. فاصلهٔ بین افزودن هر پلیمر ۶۰ ثانیه بود و بعد از افزودن پلیمرها، کاغذهای دست‌ساز تهیه شدند. کاغذ دست‌ساز شاهد به روش یادشده و بدون کاربرد افزودنی‌ها ساخته شد. کاغذهای حاصل، به‌مدت ۶ دقیقه تحت فشار ۵ بار و سپس ۲۴ ساعت در اتاق مشروط‌سازی در دمای ۲۳ درجهٔ سانتی‌گراد و رطوبت ۵۰ درصد قرار داده شدند. خواص مقاومتی کاغذ مانند مقاومت به کشش تر و خشک، مقاومت به پارگی و روشنی کاغذهای دست‌ساز حاصل براساس استانداردهای TAPPI تعیین شد.

روش سطح پاسخ، مجموعه‌ای از روش‌های آماری و ریاضی است که برای مدل‌سازی و تجزیه‌وتحلیل مسائلی مفید است که در آنها متغیر پاسخ تحت تأثیر چندین متغیر مستقل است و هدف، بهینه‌سازی متغیرهای پاسخ است. مزیت اصلی RSM[1] کاهش تعداد آزمایش‌ها برای ارزیابی پارامترهای چندگانه و روابط متقابل آنهاست و از آن در زمینه‌های مختلفی از علوم صنایع چوب و کاغذ استفاده شده است [۱۸-۲۱]. در این مطالعه، مدل‌سازی و بهینه-سازی هر یک از خواص تحت بررسی در مقادیر مختلف سه ماده بررسی شد. مقدار کیتوزان در سه سطح (۰، ۱ و ۲ درصد)، مقدار گلوتارآلدهید در سه سطح (۲، ۴ و ۶ درصد) و مقدار پروتئین سویا در سه سطح (۱، ۲ و ۳ درصد) برمبنای وزن خشک کاغذ انتخاب شد و آزمون-های مقاومتی و فیزیکی برپایهٔ طرح مرکب مرکزی (CCD[2])در قالب مرکز وجهی[3] انجام گرفت و نتایج با استفاده از نرم‌افزار Expert Design تجزیه‌وتحلیل شد. در حالت مرکز وجهی حدود بیشینه و کمینه با کد سطح‌های (+۱) و (-۱) مشخص می‌شوند که در واقع تنها اطلاعاتی است که با توجه به مطالعات و ایده پژوهش، برای سطوح هر متغیر باید در اختیار نرم‌افزار آماری قرار گیرد. به این ترتیب سطح سوم به‌عنوان سطح صفر یا مرکزی (۰)، مقداری بین کمینه و بیشینه است. البته اگر سطوحی خارج از سه سطح تعریف شوند و در بین این سطوح قرار گیرند، به‌راحتی کدگذاری می‌شوند. بعد از انجام آزمون‌ها و مدل‌سازی، نمودار سطح سه‌بعدی، نمودار نرمال مانده‌ها و نمودار طرح کنتور اثرهای افزودنی‌های تحت بررسی رسم شدند. در این تحقیق با به‌کارگیری روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی، تعداد آزمایش‌ها در حالت فاکتوریل کامل به ۲۰ تیمار برای هر گروه آزمایش کاهش یافت.

## نتایج و بحث

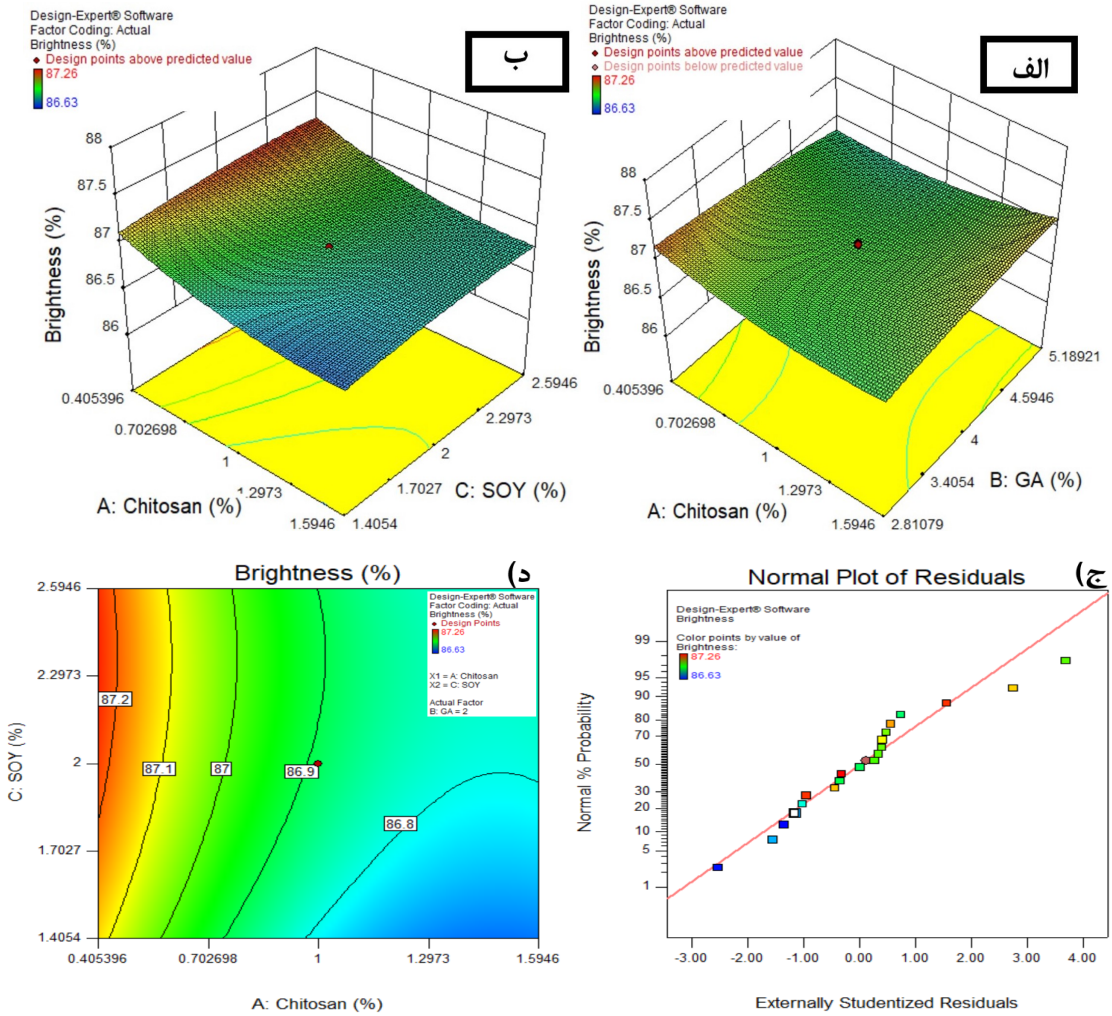
شاخص مقاومت در برابر پارگی ($N.m^2/g$)، شاخص مقاومت کششیِ تر (N.m/g)، شاخص مقاومت کششی خشک (N.m/g) و درجهٔ روشنی (٪) نمونهٔ کاغذهای دست‌ساز بدون هرگونه افزودنی (شاهد) به‌ترتیب ۴/۵۶، ۱/۰۲، ۲۳/۶۶ و ۸۷/۵۴ درصد بود.

### مدل درجهٔ روشنی کاغذ دست‌ساز

در مدل حاصل (رابطهٔ ۱)، همهٔ متغیرها در سطح یک درصد دارای اثرهای معنی‌دار بر درجهٔ روشنی بودند. با توجه به شکل ۲، اثر متقابل کیتوزان و پروتئین سویا دارای بیشترین حد بود که علت آن را می‌توان جذب بیشتر کیتوزان توسط پروتئین سویا دانست، به‌طوری که با افزایش کیتوزان و پروتئین سویا درجهٔ روشنی کاهش می‌یابد. همچنین کمترین اثر متقابل را می‌توان به گلوتارآلدهید (GA) و پروتئین سویا نسبت داد که ممکن است به‌دلیل بی‌رنگ بودن گلوتارآلدهید و تأثیر کم آن بر درجهٔ روشنی باشد. افت ویژگی‌های نوری کاغذهای دست‌ساز ممکن است به‌دلیل رنگ مایل به زرد کیتوزان و امکان تشکیل پیوندهای دوگانهٔ جاذب نور باشد [۲۲، ۲۳].

1. Response Surface Methodology
2. Central Composite Design
3. Face Centered

$$\text{Brightness} = 86.7715 + (-1.4309 \times \text{Chitosan}) + (0.12530 \times \text{GA}) + (0.69171 \times \text{Soy}) + (0.51088 \times \text{Chitosan} \times \text{GA}) + (+3.53553\text{E-}003 \times \text{Chitosan} \times \text{Soy}) + (-0.040659 \times \text{GA} \times \text{Soy}) + (0.35512 \times \text{Chitosan}^2) + (-0.03247 \times \text{GA}^2) + (-0.12988 \times \text{Soy}^2) \quad (۱)$$



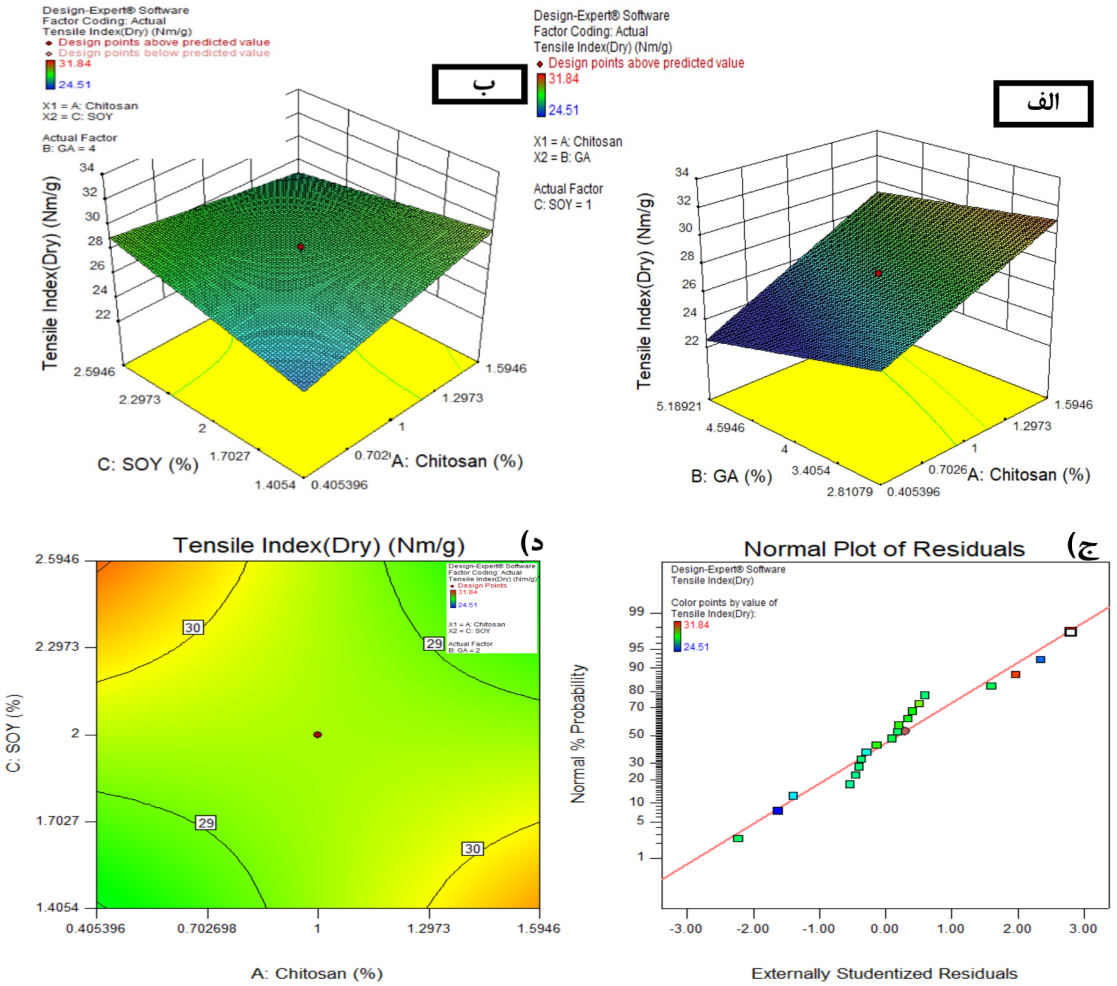

**شکل ۲. نمودارهای مربوط به درجهٔ روشنی، الف) نمودار سه‌بعدی برحسب دو متغیر (مقدار پروتئین سویا ثابت)؛ ب) نمودار سه‌بعدی برحسب دو متغیر (مقدار گلوتارآلدهید ثابت)؛ ج) نمودار نرمال مانده‌ها؛ د) نمودار طرح کنتور.**

### مدل شاخص مقاومت کششی خشک کاغذ دست‌ساز

در این مدل (رابطهٔ ۲) همهٔ اثرهای خطی و در سطح یک درصد معنی‌دار شده‌اند. با توجه به شکل ۳ مشاهده می‌شود که با افزایش کیتوزان و پروتئین سویا، مقدار شاخص مقاومت کششی خشک افزایش می‌یابد که ممکن است به‌دلیل جذب کیتوزان و پروتئین سویا به الیاف سلولزی و واکنش بین آنها باشد که سبب تشکیل انواع مختلفی از پیوندها شامل پیوند هیدروژنی غیرکووالانسی بین گروه‌های آمین پروتئین و هیدروکسیل سلولز، جاذبهٔ یونی ضعیف بین یون‌ها از هر دو سیستم و پیوند ایمین کووالانسی بین آمین‌های اولیه پروتئین و آلدهیدها سلولز می‌شود که حاصل آنها بهبود اتصالات در شبکهٔ الیاف است [۴، ۱۰، ۱۶]. با افزایش گلوتارآلدهید شاخص مقاومت کششی خشک کمی کاهش می‌یابد. همچنین

شاخص مقاومت کششی خشک در جایی که کیتوزان حداکثر و گلوتارآلدهید حداقل باشد، بیشینه است که ممکن است به‌دلیل تشکیل کمپلکس گلوتارآلدهید و کیتوزان باشد که جذب آنها به الیاف را کاهش می‌دهد. همین حالت برای پروتئین سویا و گلوتارآلدهید نیز صدق می‌کند.

$$\text{Tensile index (dry)} = 24.3696 + (7.2885 \times \text{Chitosan}) + (-1.7734 \times \text{GA}) + (3.9672 \times \text{Soy}) + (0.51088 \times \text{Chitosan} \times \text{GA}) + (-4.25325 \times \text{Chitosan} \times \text{Soy}) + (0.21036 \times \text{GA} \times \text{Soy}) \quad (۲)$$




**شکل ۳. نمودارهای مربوط به شاخص مقاومت کششی خشک، الف) نمودار سه‌بعدی برحسب دو متغیر (مقدار پروتئین سویا ثابت)؛ ب) نمودار سه‌بعدی برحسب دو متغیر (مقدار گلوتارآلدهید ثابت)؛ ج) نمودار نرمال مانده‌ها؛ د) نمودار طرح کنتور.**

مقاومت خشک کاغذ تحت تأثیر پیوندهای عرضی تولیدشده در شبکهٔ کاغذ قرار دارد. مولکول‌های کوچکی مانند گلوتارآلدهید قادر به نفوذ سریع به درون فیبرهای سلولزی هستند که سبب ارتباط زنجیره‌های سلولزی درون الیاف به‌ویژه در نواحی آمورف سلولز می‌شوند [۲۴]. این پیوندهای درون‌مولکولی نه‌تنها نقشی در اتصال بین الیاف ندارند، بلکه سبب محدود شدن تحرک واحدهای ریزساختاری الیاف و افزایش سختی[1] آنها و کمی سبب کاهش مقاومت خشک، مقاومت در برابر ترکیدن و تاشدگی

1. Rigidity

می‌شوند [۲۵]. موارد مشابهی از کاهش مقاومت خشک و کشش‌پذیری کاغذ تیمارشده با گلوتارآلدهید در تحقیقات پیشین گزارش شده است [۱۵]. همچنین، ترکیب پروتئین سویا/کایتوزان/EDTA مقاومت ترکیدگی و کششی خشک کاغذ حاصل از الیاف بازیافتی را تا حد زیادی افزایش داد که بیشتر از کاربرد پروتئین سویا به صورت‌های دیگر مانند پروتئین سویای هیدرولیزشده در شرایط اسیدی، قلیایی و آنزیمی است [۲۶] و علت این اثر بهتر، حضور گروه‌های آنیونی و کاتیونی در ترکیب حاصل است.

**مدل شاخص مقاومت کششی ترِ کاغذ دست‌ساز**

با توجه به رابطهٔ ۳ می‌توان اثرهای مستقل و متقابل عوامل تحت بررسی بر مقاومت کششی ترِ کاغذهای دست‌ساز را ملاحظه کرد. اثر مستقل کیتوزان بر مقاومت کششیِ تر مثبت است که ممکن است به‌دلیل پیوند هیدروژنی و یونی کیتوزان با الیاف سلولزی باشد (شکل ۱). شکل ۴ نیز نشان می‌دهد که با افزایش پروتئین سویا شاخص مقاومت کششیِ تر افزایش می‌یابد که ممکن است به‌دلیل پیوند هیدروژنی و کووالانسی پروتئین سویا با الیاف سلولزی (شکل ۱) باشد که بهبود اتصالات شبکهٔ الیاف را در پی دارد. گلوتارآلدهید از طریق واکنش گروه آلدهیدی خود با گروه هیدروکسیل سلولز و ایجاد پیوندهای عرضی موجب افزایش مقاومتِ تر می‌شود. البته گلوتارآلدهید به‌تنهایی سبب افزایش تردی و سفتی کاغذ می‌شود که برای محصولات بهداشتی مطلوب نیست، زیرا کاهش نرمی آنها را در پی دارد. اما مشخص شده است که کاربرد گلوتارآلدهید به‌همراه پلیمرهای دیگر مانند پلی‌وینیل الکل، سبب افزایش مقاومت کششیِ تر می‌شود و اثر نامطلوبی بر نرمی کاغذهای بهداشتی ندارد [۱۲].

$$\text{Tensile index (wet)} = 8.3575 + (0.32265 \times \text{Chitosan}) + (-2.39453 \times \text{GA}) + (-1.84050 \times \text{Soy}) + (0.14849 \times \text{Chitosan} \times \text{GA}) + (-1.07480 \times \text{Chitosan} \times \text{Soy}) + (0.21213 \times \text{GA} \times \text{Soy}) + (+0.41151 \times \text{Chitosan}^2) + (+0.21788 \times \text{GA}^2) + (+0.51651 \times \text{SOY}^2) \quad (۳)$$

فلوری و همکاران (۲۰۱۳) با هدف شناسایی پتانسیل‌های مواد تجدیدپذیر و سازگار با محیط زیست به‌عنوان اتصال‌دهندهٔ مقاوم به آب در کاغذهای هواساخت[1] بیان کردند که از بین چند مادهٔ تحت بررسی، پروتئین سویا، پروتئین زئین ذرت و پکتین به‌دلیل ایجاد اتصالات مقاوم به آب، سبب تولید کاغذی با مقاومتِ تر برابر با مقاومتِ تر حاصل از کاربرد چسب وینیل استات می‌شوند. به‌علاوه آنها بیان کردند که این پروتئین را به‌دلیل زمان واکنش بسیار کوتاه و تشکیل ندادن محلول ویسکوز می‌توان روی کاغذ افشاند و کاربرد آن در صنعت امکان‌پذیر است [۲۷].

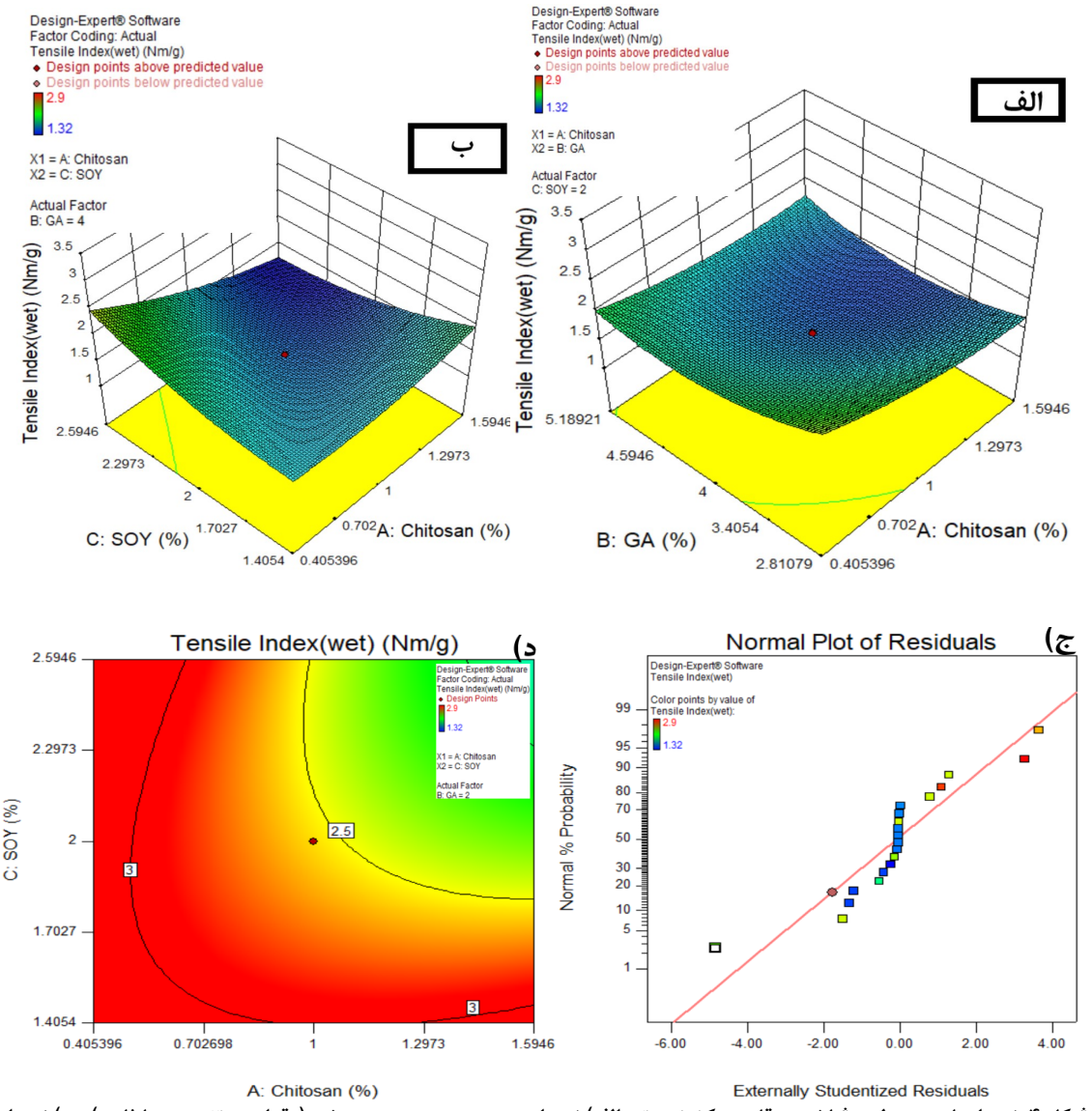
**مدل شاخص مقاومت به پارگی کاغذ دست‌ساز**

در مدل حاصل (رابطهٔ ۴)، همهٔ متغیرها در سطح یک درصد اثر معنی‌داری بر شاخص مقاومت به پارگی دارند. بررسی اثرهای مستقل (شکل ۵) نشان می‌دهد که افزایش کیتوزان، پروتئین سویا و گلوتارآلدهید سبب افزایش شاخص مقاومت به پارگی می‌شود. این موضوع ممکن است به‌علت بهبود اتصال و پیوند الیاف با یکدیگر توسط کیتوزان، پروتئین سویا و گلوتارآلدهید باشد. همچنین بیشترین اثر متقابل مربوط به کیتوزان و پروتئین سویا بود، به‌طوری که با کمترین مقدار کیتوزان و بیشترین مقدار پروتئین سویا، بیشترین مقدار شاخص مقاومت به پارگی حاصل شد. علت احتمالی آن، افزایش پیوند کیتوزان با الیاف است که سبب سفتی و شکننده شدن الیاف و در نهایت، کاهش مقاومت آن خواهد شد.

فهمی و همکاران (۲۰۱۰) نیز نشان دادند که پروتئین سویای اصلاح‌شده با سود و اوره، هم موجب افزایش مقاومت‌های کاغذ به‌ویژه مقاومت پارگی و هم سبب بهبود ماتی کاغذ سبب می‌شود که البته این اثرهای مطلوب به مقدار پروتئین سویای مصرفی مرتبط است

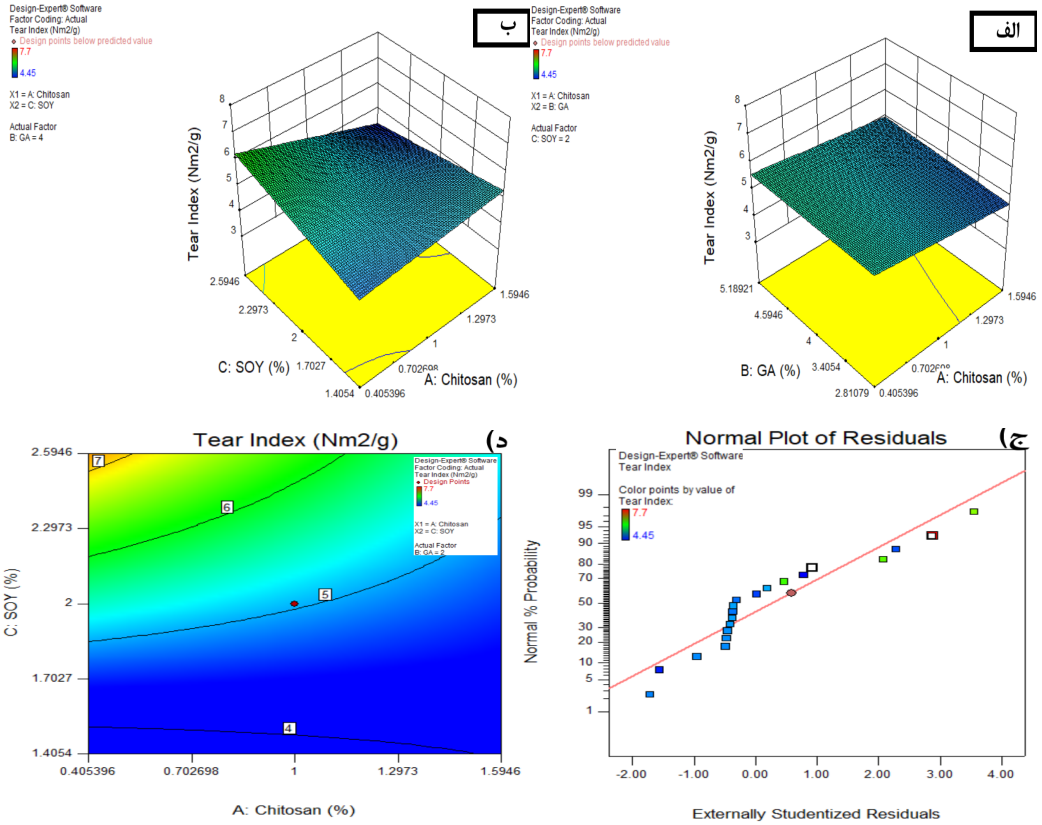
1. Air laid pressed paper

[۲۸]. از طرف دیگر، اتصال زنجیره‌های سلولزی درون الیاف به‌ویژه در نواحی آمورف سلولز به یکدیگر در اثر نفوذ گلوتارآلدهید، سبب افزایش مقاومت ذاتی الیاف می‌شود که در افزایش مقاومت به پارگی مؤثر است [۲۴].




**شکل ۴. نمودارهای مربوط به شاخص مقاومت کششی تر؛ الف) نمودار سه‌بعدی برحسب دو متغیر (مقدار پروتئین سویا ثابت)؛ ب) نمودار سه‌بعدی برحسب دو متغیر (مقدار گلوتارآلدهید ثابت)؛ ج) نمودار نرمال مانده‌ها؛ د) نمودار طرح کنتور.**

Tear index = -5/41576 + (2/44235 * chitosan) + (1/80968 * GA) + (5/41576 * Soy) + (0/060104 * chitosan * GA) + (-1/61927 * chitosan * Soy) + (-0/98449 * GA * Soy) (۴)




**شکل ۵. نمودارهای شاخص مقاومت به پارگی الف) نمودار سه‌بعدی برحسب دو متغیر (مقدار پروتئین سویا ثابت)؛ ب) نمودار سه‌بعدی برحسب دو متغیر (مقدار گلوتارآلدهید ثابت)؛ ج) نمودار نرمال مانده‌ها؛ د) نمودار طرح کنتور.**

## نتیجه‌گیری

هدف اصلی این تحقیق، بررسی تأثیر افزودنی‌های کیتوزان، پروتئین سویا و گلوتارآلدهید و بهینه‌سازی مقدار آنها با هدف بهبود ویژگی‌های مقاومتی و نوری تیشو بود. محلول‌های کیتوزان، پروتئین سویا و گلوتارآلدهید به‌ترتیب به سوسپانسیون الیاف بازیافتی جوهرزدایی‌شده افزوده شدند. سپس ویژگی نوری و مکانیکی کاغذ ساخته‌شده اندازه‌گیری و با استفاده از نرم‌افزار Design Expert.10 مدل‌سازی شد. نتایج و مدل‌های ارائه‌شده توسط نرم‌افزار نشان داد که با افزودن این سه ماده، درجهٔ روشنی کاغذ دست‌ساز نسبت به نمونهٔ شاهد تفاوت معنی‌داری پیدا نکرد. در خصوص ویژگی‌های مکانیکی کاغذ تهیه‌شده نیز می‌توان بیان داشت که افزودن محلول کیتوزان، پروتئین سویا و گلوتارآلدهید سبب افزایش شاخص مقاومت کششی تر، شاخص مقاومت کششی خشک و شاخص مقاومت به پارگی می‌شود. این شاخص‌ها در حالت بهینه به‌ترتیب ۱۴۵، ۳۰ و ۷۰ درصد نسبت به نمونهٔ شاهد افزایش داشتند که به‌معنای بهبود پیوندیابی الیاف ضعیف بازیافتی و ایجاد پیوندهای عرضی شبکه‌ای است که در نهایت به افزایش خواص مقاومت کاغذ بازیافتی منجر می‌شود. به‌طور خلاصه، بررسی‌ها نشان داد که تیمار بهینه و مقدار مطلوب برای همهٔ ویژگی‌های کاغذ بهداشتی به‌ترتیب ۱/۵۹، ۱/۴۰ و ۲/۸۱ درصد برای کیتوزان، پروتئین سویا و گلوتارآلدهید است. بدین ترتیب این مواد که از مواد طبیعی و سازگار با محیط زیست هستند، قابلیت مطلوبی برای کاربرد در صنعت نشان دادند.

## References


[1]. Bahrami, B., and Jafari, P. (2020). Paper recycling, directions to sustainable landscape. International Journal of Environmental Science and Technology, 17(1): 371-382.

[2]. De Assis, T., Reisinger, L. W., Pal, L., Pawlak, J., Jameel, H., and Gonzalez, R. W. (2018). Understanding the effect of machine technology and cellulosic fibers on tissue properties-A review. BioResources, 13(2): 4593-4629.

[3]. Fu, Q.J., Liu, Q., Dun, X-J., and Yao, Ch.L. (2020). Improving mechanical properties of recycled paper via surface spraying carboxymethyl starch-grafted-polyacrylamide. Nordic Pulp & Paper Research Journal, Accepted.

[4]. Tayeb, A. H., Hubbe, M. A., Tayeb, P., Pal, L., and Rojas, O. J. (2017). Soy proteins as a sustainable solution to strengthen recycled paper and reduce deposition of hydrophobic contaminants in papermaking: A bench and pilot-plant study. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 5(8): 7211-7219.

[5]. Song, Z., Li, G., Guan, F., and Liu, W. (2018). Application of chitin/chitosan and their derivatives in the papermaking industry. Polymers, 10(4): 389.

[6]. Jalali, H., Chiaani, E., Rudi, H., and Nabid, M. R. (2017). Performance of chitosan and polyamide epichlorohydrin (PAE) on wet strength and water absorption of deinked pulp. Forest and Wood Products, 70(4): 709-717.

[7]. Hamzeh, Y., Sabbaghi, S., Ashori, A., Abdulkhani, A., and Soltani, F. (2013). Improving wet and dry strength properties of recycled old corrugated carton (OCC) pulp using various polymers. Carbohydrate Polymers, 94(1): 577-583.

[8]. Jin, H., Lucia, L. A., Rojas, O. J., Hubbe, M. A., and Pawlak, J. J. (2012). Survey of soy protein flour as a novel dry strength agent for papermaking furnishes. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 60(39): 9828-9833.

[9]. Brentin, R. P. (2014). Soy-based chemicals and materials: growing the value chain. In *Soy-Based Chemicals and Materials* (pp. 1-23). American Chemical Society.

[10]. Wu, T., and Farnood, R. (2015). A preparation method of cellulose fiber networks reinforced by glutaraldehyde-treated chitosan. Cellulose, 22(3): 1955-1961.

[11]. Gu, W., Liu, X., Gao, Q., Gong, S., Li, J., and Shi, S. Q. (2020). Multiple hydrogen bonding enables strong, tough, and recyclable soy protein films. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, accepted.

[12]. Xu, G. G., Yang, C. Q., and Den, Y. (2006). Mechanism of paper wet strength development by polycarboxylic acids with different molecular weight and glutaraldehyde/poly (vinyl alcohol). Journal of Applied Polymer Science, 101(1): 277-284.

[13]. Wang, Y., Mo, X., Sun, X. S., and Wang, D. (2007). Soy protein adhesion enhanced by glutaraldehyde crosslink. Journal of Applied Polymer Science, 104(1): 130-136.

[14]. Yadollahi, R., Hamzeh, Y., Mahdavi, H., and Pourmousa, S. (2014). Synthesis and evaluation of glyoxalated polyacrylamide (GPAM) as a wet and dry-strengthening agent of paper. Iranian Journal of Polymer Science and Technology, 27(2): 121-129.

[15]. Xu, G. G., Yang, C. Q., and Deng, Y. (2002). Applications of bifunctional aldehydes to improve paper wet strength. Journal of Applied Polymer Science, 83(12): 2539-2547.

[16]. Wu, T., Du, Y., Yan, N., and Farnood, R. (2015). Cellulose fiber networks reinforced with glutaraldehyde-chitosan complexes. Journal of Applied Polymer Science, 132(33): 42375-42383.

[17]. Laleg, M., and Pikulik, II. (1991). Wet-web strength increase by chitosan. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 6(3): 99-103.

[18]. Sharifi Taskouh, H., Hamzeh, Y., and Pourmousa, Sh. (2016). Optimization process variables of deinked pulp bleaching - improvement of wet tensile strength of tissue paper. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 30(4): 705-716.

[19]. Sharifi, S., and Nazarnezhad, N. (2018). Optimization of effective parameters on ultrasonic pre-treatment in chemical deinking of old newspaper by the response surface methodology. Forest and Wood Products, 71(3): 253-262.

[20]. Rudi, H., Ghorbannazhad, P., and Hubbe, M. A. (2018). Optimizing the mechanical properties of papers reinforced with refining and layer-by-layer treated recycled fibers using response surface methodology. Carbohydrate Polymers, 200: 391-399.

[21]. Li, Z., Qi, X., Lan, S., Wang, H., Chen, N., Lin, J., Lin, M., and Rao, J. (2019). Optimizing properties of ultra-low-density fiberboard via response surface methodology and evaluating the addition of a coupling agent. BioResources, 14(2): 4373-4384.

[22]. Jalali Torshizi, H., Aabedi Bafraajerd, A., and Shidpour, R. (2019). Surface coating of acrylic acid-chitosan nano hydrogel on water uptake, strengths and optical properties of paper. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 34(1), 1-11.

[23]. Urreaga, J. M., and De la Orden, M. U. (2006). Chemical interactions and yellowing in chitosan-treated cellulose. European Polymer Journal, 42(10): 2606-2616.

[24]. Linke, W. F. (1968). Retention and bonding of synthetic dry strength resins. Tappi Journal, 51(11): 59A-65A.

[25]. Yang, C. Q., and Xu, G. (2002). U.S. Patent No. 6,379,499. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[26]. Salam, A., Lucia, L. A., and Jameel, H. (2014). A preliminary assay of the potential of soy protein isolate and its hydrolysates to provide interfiber bonding enhancements in lignocellulosic furnishes. Reactive and Functional Polymers, 85: 228-234.

[27]. Flory, A. R., Requesens, D. V., Devaiah, S. P., Teoh, K. T., Mansfield, S. D., and Hood, E. E. (2013). Development of a green binder system for paper products. BMC Biotechnology, 13(1), 28-42.

[28]. Fahmy, Y., El-Wakil, N. A., El-Gendy, A. A., Abou-Zeid, R. E., and Youssef, M. A. (2010). Plant proteins as binders in cellulosic paper composites. International Journal of Biological Macromolecules, 47(1), 82-85.

# Optimizing the brightness and mechanical strength of tissue paper made of deinked pulp using isolated soy protein and chitosan by using response surface methodology

**S. S. Sazmand;** MSc. Graduated, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Shahid Chamran Blvd., 31585-4314, Karaj, I.R. Iran.

**Y. Hamzeh;** Prof., Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Shahid Chamran Blvd., 31585-4314, Karaj, I.R. Iran.

**S. Hedjazi*;** Assoc., Prof., Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Shahid Chamran Blvd., 31585-4314, Karaj, I.R. Iran.

**H.R. Rudi;** Assist., Prof., New Technologies Faculty, Shahid Beheshti University, Zirab Science and Technology Campus, Savadkoh, Mazandaran Province, I.R. Iran.

(Received: 18 June 2020, Accepted: 07 August 2020)

## ABSTRACT

The lower mechanical properties of paper made from recycled fiber is due to their inherent properties of the used fibers. In order to improve strengths, various polymers such as cationic polymer are used, while today the global trend is the utilization of natural and renewable materials. In this study, two biopolymers including chitosan (Ch), isolated soy protein (ISP) along with glutaraldehyde (GA) were used to optimize the mechanical properties of the tissue paper made from the de-inked fibers. For this purpose, at the first chitosan solution with loading level of 0% to 2%, then glutaraldehyde with loading level of 2% to 6%, and finally isolated soy protein with 1% to 3% levels were added to the pulp suspension. The properties of handsheets were measured by standard test methods and the results were modeled using Design Expert.10 software and response surface method (RSM). The results and obtained models showed that addition of these additives did not make a significant difference on brightness of the hand sheet paper compared with the control sample. However, the addition of these additives increased the dry and wet tensile and tear strengths, which in the optimal addition level the increasing levels for mentioned properties were 145%, 35% and 70%, respectively, compared with the control sample. The increasing rate of tensile and tear resistance were higher than increasing rate obtained by conventional dry strength agents, such as cationic starch.

**Keywords**: Isolated soy protein, recycled paper, chitosan, glutaraldehyde, strengths properties, optical properties.

* Corresponding Author, Email: shedjazi@ut.ac.ir, Tel: +982632249311