

## بررسی تاثیر میزان نشاسته کاتیونی بر عملکرد سیستم نانو سیلیکای آنیونی - نشاسته کاتیونی در کاغذهای ظریف

امیر خسروانی<sup>۱\*</sup>، احمد جهان‌تیبیاری<sup>۲</sup>، مهدی تجویدی<sup>۳</sup>، سیداحمد میرشکرایی<sup>۴</sup> و موسی محمدنژاد<sup>۵</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، ایران

<sup>۲</sup> دانشیار، مرکز تحقیقات کشاورزی، دانشگاه آزاد اسلامی کرج، ایران

<sup>۳</sup> استادیار دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، ایران

<sup>۴</sup> استاد گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، ایران

<sup>۵</sup> دانشیار گروه خمیر کاغذ و کاغذسازی، Asian Institute of Technology، تایلند

(تاریخ دریافت: ۸۷/۳/۲۶، تاریخ تصویب: ۸۷/۱۱/۸)

### چکیده

نشاسته کاتیونی به عنوان ماده افزودنی مقاومت خشک در کاغذسازی کاربرد گسترده‌ای دارد. از سوی دیگر با گسترش بهره‌گیری از ذرات نانو در سال‌های اخیر، افزودن این نوع ذرات به برخی پلی‌الکترولیت‌های با وزن مولکولی زیاد رایج در کاغذسازی به منظور بهبود قابلیت آبگیری و در عین حال افزایش ماندگاری ذرات ریز و پرکننده‌ها، به طور گسترده‌ای مورد توجه قرار گرفته است. با این وجود هنوز دانش کافی در زمینه این پدیده و سازوکار عملکرد مستقل این مواد در رابطه با متغیرهای دیگر وجود ندارد. در این تحقیق، عملکرد ذرات نانو سیلیکای آنیونی در مقادیر مختلف نشاسته کاتیونی و رابطه آنها با پتانسیل زتا در زمینه قابلیت آبگیری و ماندگاری ذرات ریز در خمیر کاغذهای ظریف مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد که ۰/۵ درصد نشاسته کاتیونی به تنهایی، قابلیت آبگیری را تنها در حدود ۱۲ میلی‌لیتر (CSF) افزایش داد و مقادیر بیشتر آن حتی باعث کاهش آبگیری شد. همین روند نیز در زمینه ماندگاری نرمه‌ها و پرکننده‌ها با بیشترین میزان آن (۰/۴۱٪) در یک درصد نشاسته کاتیونی دیده شد. افزودن ذرات نانو سیلیکا این روند ملایم را تغییر داده و به صورت قابل ملاحظه‌ای قابلیت آبگیری و ماندگاری را بهبود بخشید. به طوری که در ناحیه منفی بودن پتانسیل زتا، افزودن بیشتر نشاسته کاتیونی، کارایی بهتر ذرات نانو سیلیکا را در پی داشت. با افزودن بیشتر نشاسته کاتیونی و مثبت شدن بار عمومی پایانه تر، کاهش کارایی ذرات نانو سیلیکا دیده شد. بنابراین، پتانسیل زتا می‌تواند به عنوان معیار مناسبی از نظر میزان افزایش نشاسته کاتیونی باشد.

**واژه‌های کلیدی:** نشاسته کاتیونی، ذرات نانو سیلیکا، کاغذهای ظریف، پایانه تر، آبگیری، ماندگاری

## مقدمه

( Miyanishi,1995; Gess,1998; Rodriguez, )  
(2005).

هرچند در این رابطه بررسی های گوناگونی با ترکیب ها و ترتیب های مختلفی از مواد افزودنی صورت گرفته است ولی هنوز هم نکات مبهم و ناشناخته زیادی وجود دارد. در این بررسی سعی شده است که اثر مقادیر مختلف نشاسته کاتیونی و تغییرات پتانسیل زتا بر کارایی ذرات نانو سیلیکای آنیونی از لحاظ قابلیت آگیری و ماندگاری ذرات ریز و پرکننده ها در خمیر کاغذهای ظریف<sup>۳</sup> مورد ارزیابی قرار گیرد.

## مواد و روش ها

خمیر کاغذ بکار برده شده دارای ۸۵ درصد خمیر کاغذ شیمیایی رنگبری شده اکالیپتوس و ۱۵ درصد خمیر کاغذ شیمیایی رنگبری شده الیاف بلند اسکاندیناوی (به صورت ورقه خشک)، به طور جداگانه در آب شهری<sup>۴</sup> (mS/cm ۰/۳۳) خیسانده شد و برابر استاندارد TAPPI T200 sp-96 الیاف جداسازی و به ترتیب تا درجه روانی<sup>۵</sup> ۳۴۰ و ۴۷۰ میلی لیتر (CSF) در دستگاه کوبنده<sup>۵</sup> مورد پالایش قرار گرفتند.

نشاسته کاتیونی کواترنری<sup>۶</sup> (D.S.: ۲/۵ درصد) بدست آمده از تاپیوکا<sup>۷</sup>، به صورت محلول ۰/۵ درصد بر روی صفحه گرم کننده به مدت ۳۰ دقیقه گرم شد تا به دمای ۹۰ درجه سلسیوس برسد. در این دما به مدت ۳۰ دقیقه دیگر نگه داشته شده و سپس تا دمای محیط خنک شد و در طول روز مورد بهره گیری قرار گرفت.

پلی آلومینیم کلرید (PAC) (حاوی ۱۰ درصد  $Al_2O_3$ ) محصول شرکت Eka Nobel، به عنوان جمع کننده آشغال های آنیونی<sup>۸</sup> به میزان ۰/۰۵ درصد به صورت ثابت

نشاسته کاتیونی به عنوان افزودنی در سامانه پایانه تر کاربرد گسترده ای دارد، به طوری که این ماده از لحاظ اهمیت در کاغذسازی پس از الیاف و پرکننده ها در رتبه سوم قرار می گیرد. همچنین با توجه به تمایل صنعت کاغذسازی به بهره گیری بیشتر از پرکننده ها و الیاف بازیافتی کاربرد نشاسته کاتیونی گسترش بیشتری یافته است (Gess,1998). در سال های اخیر با گسترش بهره گیری از ذرات در ابعاد نانو با چگالی بار بسیار زیاد، امکان بهبود ماندگاری ذرات ریز و پرکننده ها و در عین حال افزایش قابلیت آگیری فراهم آمده است. علاوه بر بهبود ماندگاری و قابلیت آگیری، برتری های دیگری مانند افزایش مقاومت خشک کاغذ به دلیل افزایش ماندگاری یا افزایش کارایی نشاسته کاتیونی، افزایش سرعت ماشین، کاهش زمان توقف ماشین، افزایش یکنواختی پراکنش الیاف و کاهش BOD پساب کارخانه مورد ادعا قرار گرفته است (Miyanishi,1995; Scott,1996; Gess,1998; Car,2004; Hubbe,2005).

بطور کلی نحوه اجرا در این سامانه ها بدین صورت است که پلیمر کاتیونی در مراحل آغازین به خمیر کاغذ افزوده می شود به نحوی که دلمه های<sup>۱</sup> بزرگ ذرات که در اثر افزودن پلیمر تشکیل شده اند توسط نیروهای برشی اعمال شده در مراحل بعدی شکسته شوند. پس از آن ذرات آنیونی در ابعاد نانو، اندکی پیش از شکل گیری کاغذ افزوده می شوند (Wgberg et al., 1996). چندی پیش گزارش هایی از تغییر بار سطحی ذرات نانو و بهره گیری آزمایشگاهی از آنها به صورت ذرات کاتیونی نیز منتشر شده است (Xiao & Cezar, 2003). بطور کلی از نشاسته کاتیونی و یا پلی اکریلامید به عنوان پلیمر کاتیونی و از سوی دیگر ذرات نانوسیلیکای آنیونی (به صورت سل یا ژل<sup>۲</sup>) و یا بنتونیت به عنوان جزئی که دست کم یکی از ابعاد آن در محدوده نانو باشد، بهره گیری شده است

۳- Fine Paper

۴- Tap Water

۵- Valley Beater

۶- Quaternary Cationic Starch

۷- Tapioca

۸- Anionic Trash Collector (Catcher)

۱- Floc

۲- Sol or Gel

از لحاظ نبود آشغال‌های آنیونی و پایین بودن قابلیت هدایت الکتریکی<sup>۶</sup> آب مصرفی (۰/۳۳ mS/cm)، همان طور که انتظار می‌رفت دیده شد که بیش از ۹۷/۵ درصد نشاسته کاتیونی افزوده شده جذب الیاف و نرمه‌ها شده و هدر رفت ناچیزی دیده شده است.

نتایج بدست آمده از افزودن نشاسته کاتیونی بر قابلیت آبگیری و ماندگاری ذرات ریز و پرکننده و همچنین پتانسیل زتا در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده‌اند.

همان طور که در هر دو نمودار مشخص می‌باشد، با توجه به هدر رفت ناچیز نشاسته کاتیونی و جذب مناسب آن بر سطح ذرات، پتانسیل زتا از میزان پایه آن (۳۴/۵- در شکل یک و ۳۷/۱- در شکل دو)، حتی در میزان کم نشاسته کاتیونی، بی‌درنگ افزایش می‌یابد و به صفر نزدیک می‌شود. به علاوه، با وجود حضور PCC در آزمون‌های ارزیابی ماندگاری، به دلیل بار مثبت ناچیز، این ماده اثر چندانی بر روی پتانسیل زتا نداشته و پتانسیل زتا در هر دو نمودار میزان و روند همانندی را نشان می‌دهد (شکل‌های ۱ و ۲).

در شکل ۱، اثر نشاسته کاتیونی بر میزان آبگیری نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می‌شود نشاسته کاتیونی در ابتدا باعث افزایش ناچیز قابلیت آبگیری (در حدود ۱۲ میلی‌لیتر) می‌شود. ولی پس از آن، این روند نزولی شده و حتی در ۱/۵ درصد باعث کاهش قابلیت آبگیری از خمیر کاغذ می‌شود.

اثر نشاسته کاتیونی به تنهایی، بر ماندگاری نیز چندان قابل توجه نیست. همان طور که دیده می‌شود، حتی افزودن بیشتر نشاسته کاتیونی (۱/۵ درصد) باعث مثبت شدن بار عمومی سامانه (پتانسیل زتا) شده و ماندگاری کاهش می‌یابد (شکل ۲).

به همه تیمارها اضافه شد. نانو سیلیکای بکار برده شده نیز به صورت ذرات سیلیکا سل و محصول شرکت Eka Nobel و با اسم تجاری NP882 بوده است.

ارزیابی ماندگاری در گذر اول<sup>۱</sup>، در ظرف آبگیری دینامیکی (DDJ)<sup>۲</sup> برابر استاندارد TAPPI T261cm- ۱۰۰ انجام شد، به این صورت که از ترکیب الیاف یاد شده به میزان ۸۰ درصد و برای ۲۰ درصد بقیه از کربنات کلسیم رسوبی (PCC)<sup>۳</sup> به عنوان پرکننده بهره‌گیری شد. بدین لحاظ، سرعت همزن دستگاه بر روی ۱۰۰۰ rpm تنظیم شده و پلی آلومینیم کلرید، نشاسته کاتیونی و سپس پرکننده، به میزان لازم در آغاز هر دقیقه افزوده شدند و در نهایت پس از کاهش سرعت دستگاه به ۸۰۰ rpm نانو سیلیکا اضافه شد و پس از ۱۵ ثانیه اندازه‌گیری مربوطه انجام شد.

در زمینه آماده سازی خمیر کاغذ برای اندازه‌گیری قابلیت آبگیری، اختلاط مواد برابر مراحل بالا توسط دستگاه DDJ و بدون افزودن پرکننده، برابر استاندارد TAPPI T227 om-99 انجام شد. در هر مورد نیز یک آزمون جداگانه تکرار شده و سوسپانسیون نهایی برای اندازه‌گیری قابلیت زتا به دستگاه ساخت شرکت Mutek<sup>۴</sup> که بر پایه روش پتانسیل جریانی<sup>۵</sup> عمل می‌نمود، منتقل شد.

به منظور بررسی میزان جذب نشاسته کاتیونی بر روی ذرات خمیر کاغذ، آب زیر صافی از چند نمونه خمیر کاغذ که دارای بیشترین میزان نشاسته کاتیونی بودند جمع‌آوری شده و بقیه مراحل همانند روش TAPPI T419 cm-00 با طیف‌سنجی UV-Visible انجام گردید.

## نتایج

با توجه به افزودن پلی‌آلومینیم کلرید و تمیز بودن محیط

۱-First Pass Retention

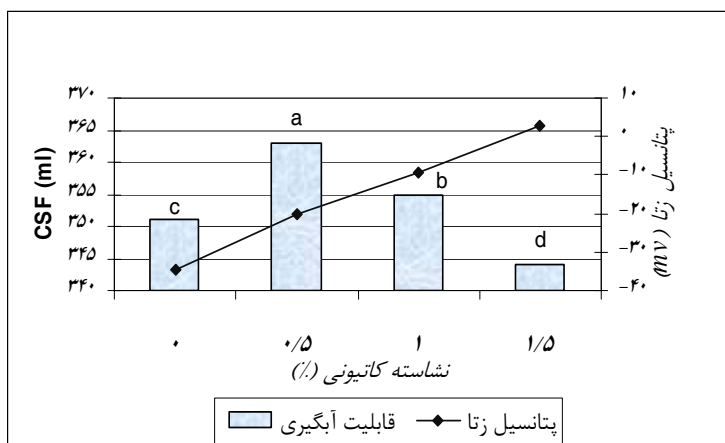
۲-Dynamic Drainage Jar

۳-Precipitated Calcium Carbonate

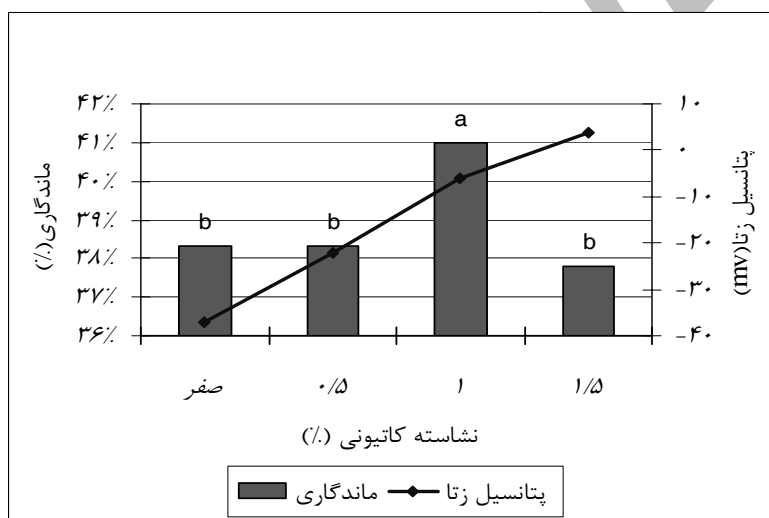
۴- Mutek System Zeta Potential (SZP 06)

۵- Streaming Potential

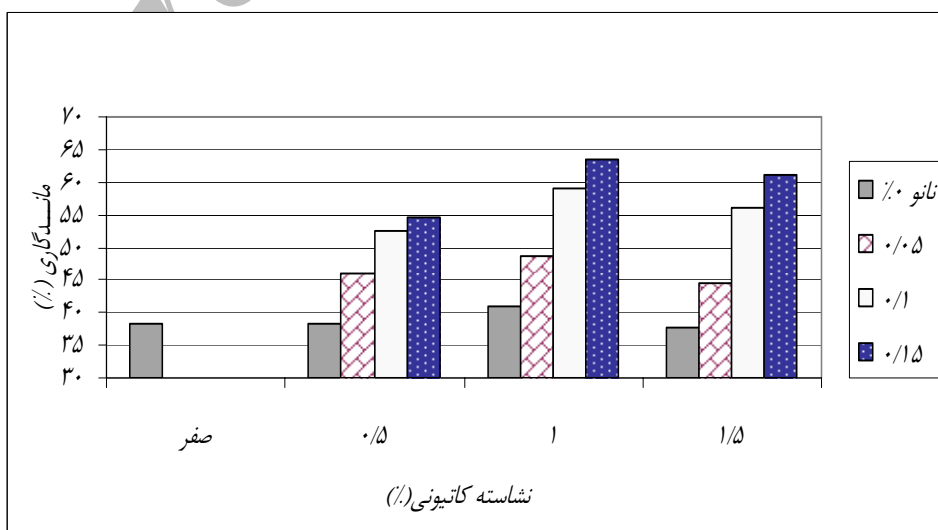
۶- Water Conductivity



شکل ۱- اثر نشاسته کاتیونی بر قابلیت آگیری



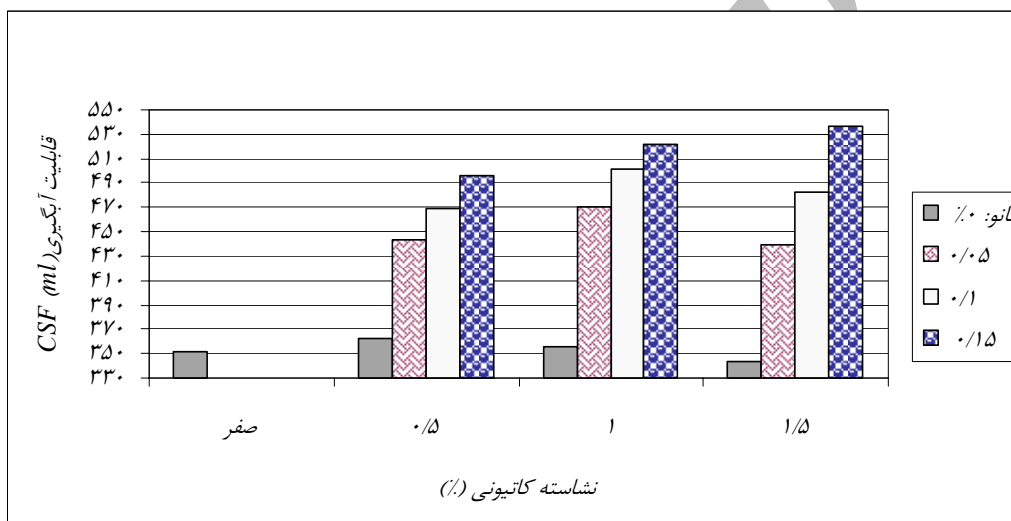
شکل ۲- اثر نشاسته کاتیونی بر ماندگاری در گذر اول و رابطه آن با پتانسیل زتا (خمیر کاغذ دارای ۱۶/۷٪ نرمه و ۲۰٪ پرکننده)



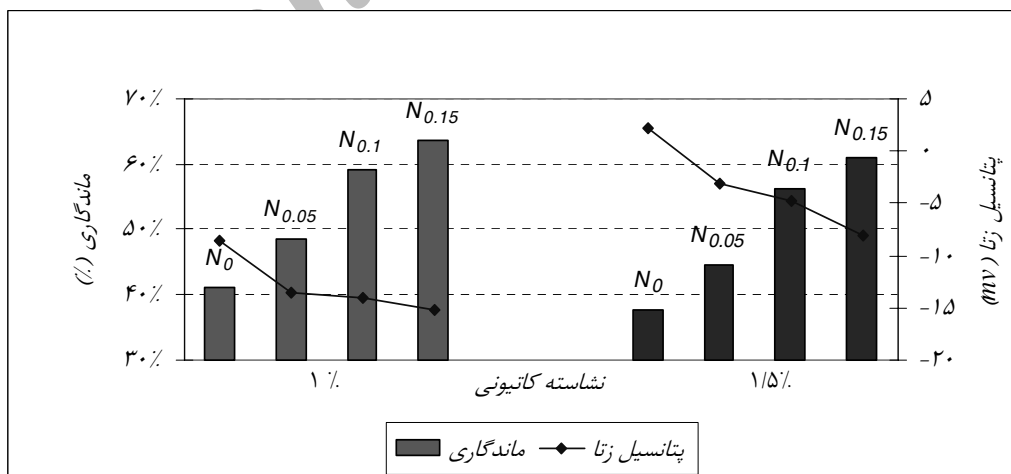
شکل ۳- اثر قابل توجه نانوسیلیکا بر ماندگاری نرمه‌ها و پرکننده‌ها در مقادیر مختلف نشاسته کاتیونی

یافته بود که این کاهش با اثر ذرات نانو جبران نشده و ماندگاری ذرات ریز در یک درصد نشاسته کاتیونی در همه سطوح نانوسیلیکا بیش از ۱/۵ درصد بوده است (شکل ۳). در شکل ۴ روند همانندی در مورد رابطه قابلیت آگیری با میزان نشاسته کاتیونی و نانو سیلیکا دیده می‌شود؛ به جز آنکه در بیشترین میزان نانو سیلیکا در ۱/۵ درصد نشاسته کاتیونی، توانسته کاهش آغازین قابلیت آگیری را جبران کند و از میزان همسان آن در یک درصد بیشتر شود.

این تاثیر اندک نشاسته کاتیونی، با افزودن ذرات نانو سیلیکا روند افزایشی شدیدی پیدا می‌کند. به طوری که در مورد اثر نانوسیلیکا بر ماندگاری ذرات ریز (نرمه‌ها و پرکننده‌ها)، دیده می‌شود که اثر ذرات نانو در میزان نشاسته کاتیونی بیشتر، شدیدتر است (شکل ۳: اثر نانو سیلیکا در ۰/۵ درصد و ۱ درصد با هم مقایسه شوند). همان طور که بیان شد ماندگاری در حضور ۱/۵ درصد نشاسته کاتیونی با توجه به مثبت شدن پتانسیل زتا کاهش



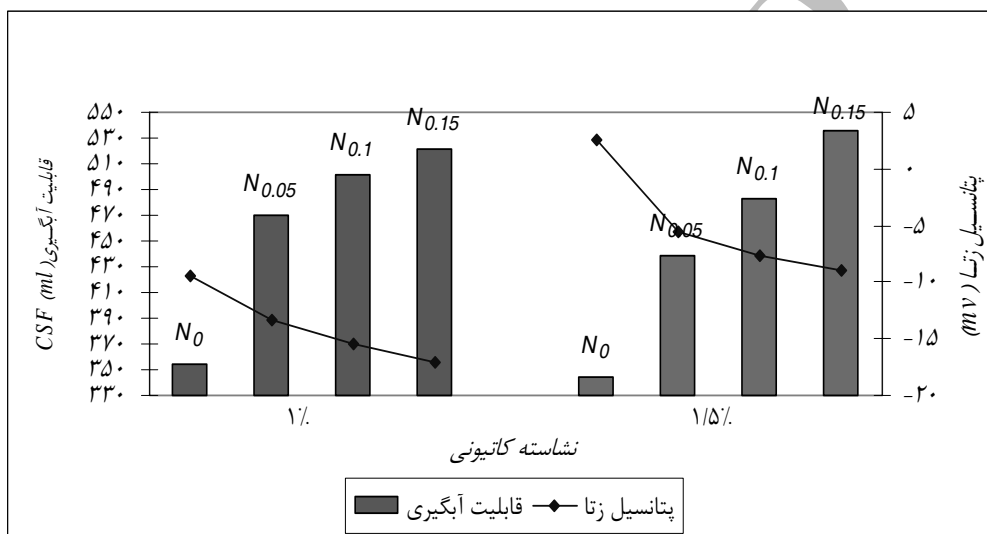
شکل ۴- افزایش قابل توجه قابلیت آگیری در اثر افزودن نانوسیلیکا در مقادیر مختلف نشاسته کاتیونی



شکل ۵- مقایسه اثر نانوسیلیکا بر ماندگاری نرمه‌ها و پرکننده‌ها در پتانسیل زتای مثبت و منفی

نشاسته کاتیونی یک درصد (پتانسیل زتا:  $-9\text{ mV}$ ) و  $1/5$  درصد (پتانسیل زتا در حدود  $+2\text{ mV}$ ) در شکل‌های ۵ و ۶ مقایسه شده‌اند. همان طور که دیده می‌شود، در حالتی که پتانسیل زتا با افزودن نشاسته کاتیونی حتی به میزان کمی مثبت شده، عملکرد ذرات نانو در همه سطوح کاهش یافته است. بنابراین فرضیه یاد شده درست به نظر نمی‌آید.

همان طور که پیش از این گفته شد، در برخی از پژوهش‌ها و گزارش‌ها (Penniman & Makhonin, 1993; Miyanishi, 1995; Miyanishi & Shigeru, 1997) پیشنهاد شده است که برای کارایی بهتر ذرات نانو، بار عمومی سامانه با افزودن پلیمر کاتیونی اندکی مثبت شده و سپس با اضافه کردن ذرات نانو، بار دیگر به ناحیه منفی بازگردانده شود. در این رابطه، اثر ذرات نانو سیلیکا بر ماندگاری و قابلیت آبیگری در میزان



شکل ۶- مقایسه میزان افزایش قابلیت آبیگری در اثر افزودن نانوسیلیکا در پتانسیل زتای مثبت و منفی

متناسب با میزان آشغال‌های آنیونی موجود و قابلیت هدایتی خمیر کاغذ، به طور معمول از نشاسته کاتیونی با D.S. بالاتر (که قابلیت جذب بهتری دارد) و همچنین از مقادیر متفاوتی جمع‌کننده‌های آشغال‌های آنیونی بهره‌گیری می‌شود. بنابراین به دلیل تفاوت‌های یاد شده در سامانه‌های مختلف، نمی‌توان میزان بهینه‌ای برای نشاسته کاتیونی به صورت عمومی یافت، ولی می‌توان از پتانسیل زتا به عنوان معیاری مناسب برای تشخیص میزان بهینه نشاسته کاتیونی در سامانه بهره‌گیری کرد، به گونه‌ای که پتانسیل زتا همواره کمتر از نقطه‌ایزو الکتریک (پتانسیل زتای صفر) باشد.

البته نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که پیشنهاد عملکرد بهتر ذرات نانو در پتانسیل زتای اندکی مثبت قابل تایید

## بحث و نتیجه‌گیری

به طور کلی نشاسته کاتیونی یک افزودنی مقاومت‌دهنده کاغذ در حالت خشک است و اثر آن به تنهایی بر قابلیت آبیگری و ماندگاری نرمه‌ها و پرکننده‌ها چندان زیاد نیست. هر چند که میزان کم آن می‌تواند از راه تجمع و دلمه کردن ذرات، قابلیت آبیگری را اندکی بهبود دهد، ولی مقادیر بیشتر آن قابلیت نگهداری آب را در نرمه‌ها افزایش داده و لذا آبیگری کاهش یافته است.

در زمینه اثر نشاسته کاتیونی بر ماندگاری نرمه‌ها و پرکننده‌ها نیز می‌توان پتانسیل زتا را به عنوان یک ابزار تشخیص میزان مناسب پلیمر کاتیونی مورد نظر قرار داد. به عبارت دیگر، در پایانه‌تر، با توجه به اینکه جذب بیشتر نشاسته کاتیونی بر روی الیاف مورد نظر می‌باشد، بنابراین

واقع تنها نتیجه تعامل نشاسته کاتیونی و نانو سیلیکای آنیونی بوده است و تغییرات پتانسیل زتا در آن تاثیری ندارد زیرا با افزودن بیشتر ذرات نانو، ماندگاری و قابلیت آبگیری بیشتر می‌شود هرچند که پتانسیل زتا از نقطه‌ایزو الکتریک فاصله بیشتری پیدا می‌کند.

نمی‌باشد، زیرا چنانکه دیده شد عملکرد ذرات نانو در ۱/۵ درصد نشاسته کاتیونی (که پتانسیل زتا اندکی مثبت بود) به تقریب به ازای همه مقادیر نانو سیلیکا کمتر از عملکرد آن در یک درصد نشاسته کاتیونی بوده است. به همین دلیل می‌توان نتیجه گرفت که افزایش بسیار زیاد قابلیت آبگیری و ماندگاری پس از افزودن ذرات نانو سیلیکا، در

## منابع

- Carr, D., S., 2004. Interaction of Nanoparticles Chemistry, Starch Yields Better Groundwood Grade Runnability, Journal of Pulp and Paper, Feb., 34-37.
- Gess, J. M., 1998, Retention of Fines and Fillers During Papermaking, Chapter 5: Retention in Neutral and Alkaline Papermaking, TAPPI PRESS, Atlanta, Georgia.
- Hubbe, Martin A., 2005. Nanotechnology in the Wet End.  
<http://pira.atalink.co.uk/articles/pulp/168>
- Miyanishi, T., 1995, "Effects of Zeta Potential on Dynamic Flocculation in Microparticle Systems," Tappi J. 78 (11): 135.
- Miyanishi, T. & M. Shigeru, 1997, "Optimizing Flocculation and Drainage for Microparticle Systems by Controlling Zeta Potential," Tappi J. 80 (1): 263.
- Penniman, J. G., and Makhonin, A. G., 1993, "Optimizing Microparticulate Process Efficiency," Proc. TAPPI 1993 Papermakers Conf., 129.
- Rodriguez, J. M., Ed., 2005, "Micro and Nanoparticles in Papermaking", chapter one: "Microparticle Programs for Drainage and Retention", TAPPI monograph.
- Scott, W. E., 1996, Principles of Wet End Chemistry, Chapter 15, Colloidal Aspects of Retention and Drainage, Tappi Press, 111-134.
- Wagberg, L., Bjorklund, M., Asell, I. & A. Swerin, 1996, On The Mechanism of Flocculation by Microparticle Retention – Aid Systems, Tappi J. 79 (6): 157.
- Xiao, H. & N. Cezar, 2003, Organo-modified Cationic Silica Nanoparticles/Anionic Polymer as Flocculant, Journal of Colloids and Interface Science, 267(2003), 343-351

## Studying the Influence of Cationic Starch Dosage on Performance of Anionic Nanosilica – Cationic Starch System in Fine Paper

A. Khosravani<sup>\*1</sup>, A. Jahan Latibari<sup>2</sup>, M. Tajvidi<sup>3</sup>, S. A. Mirshokraee<sup>4</sup> and M. Mohammad Nazhad<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Ph.D. Student, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

<sup>2</sup> Associate Professor, Agriculture Research Center, Islamic Azad University-Karaj Branch, I.R. Iran

<sup>3</sup> Assistant Professor, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

<sup>4</sup> Professor, Chemistry Dep., Payam Noor University, Tehran, I.R. Iran

<sup>5</sup> Associate Professor, Asian Institute of Technology, Thailand

(Received: 15 June 2008, Accepted: 27 January 2009)

### Abstract

Cationic Starch is widely used in papermaking as dry-strength additive. By developing the use of nanoparticles in recent years, adding nanoparticles to some common papermaking high mass polyelectrolytes, is widely applied to improve drainage and simultaneously retention of fine materials and fillers. However, there is still little knowledge about this phenomenon and the performance mechanism of these additives in relation with other variables. In this study the performance of anionic nanosilica particles at different cationic starch dosages and their relation with zeta potential was investigated in terms of retention and drainability in fine paper furnish. The results showed that 0.5% cationic starch, by itself, increased the drainability just up to about 12 ml (CSF) and then even decreased it at higher dosage levels. The same trend was also observed in retention of fines and fillers with the highest figure (41%) at 1% cationic starch dosage. Nanosilica particles addition modified this mild trend and significantly improved drainage and retention with better performance at higher cationic starch dosage while zeta potential was still negative. A reduction in nanosilica performance was observed when higher cationic starch dosage resulted in wet end system positive charge. Therefore, zeta potential can be a good indicator in determining cationic starch dosage.

**Keywords:** Cationic starch, Nanosilica particles, Fine paper, Wet-end, Drainability, Retention

---

\*Corresponding author: Tel: +98 935 3743477 , Fax: +98 21 88914388 , E-mail: khosravaniamir@yahoo.com