

عملکرد دوگانه کیتوزان در بهبود نگهداشت نانو ذرات اکسید آهن و مقاومت‌های مکانیکی کاغذ مغناطیسی تولید شده با فرایند سنتز درجا

شقایق رضانژاد^۱، نورالدین نظرنژاد^{۲*}، حسین رسالتی^۳ و سید مجید ذبیح‌زاده^۴

۱- دانشجوی دکتری صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

۲- نویسنده مسئول، دانشیار، گروه صنایع چوب و فراورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

پست الکترونیک: nazarnezhad91@gmail.com

۳- استاد، گروه صنایع چوب و فراورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

۴- دانشیار، گروه صنایع چوب و فراورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

تاریخ دریافت: بهمن ۱۳۹۸ تاریخ پذیرش: اردیبهشت ۱۳۹۹

چکیده

مهمترین چالش‌های استفاده از مواد معدنی و پرکننده در فرایند کاغذسازی ماندگاری کم و کاهش چشمگیر ویژگی‌های مقاومتی کاغذ می‌باشد. در این تحقیق با استفاده از الیاف بلند کرافت تجاری و نمک‌های آهن و با فرایند سنتز درجا کاغذ مغناطیسی تولید شد. نانو اکسید آهن حاصل از سنتز درجا عملکردی مانند پرکننده‌ها دارد، در نتیجه برای جلوگیری از کاهش چشمگیر ویژگی‌های مقاومتی در کاغذهای مغناطیسی و کم بودن ماندگاری مواد در کاغذ نهایی، کیتوزان به‌عنوان افزایش‌دهنده مقاومت و کمک نگهدارنده در سطوح ۰، ۱۰ و ۱۵ درصد استفاده شد. ویژگی‌های کاغذهای مغناطیسی با میکروسکوپ‌های نیروی اتمی و الکترونی روبشی، پراش اشعه ایکس و مغناطیس‌سنج لرزشی نمونه مورد بررسی قرار گرفت. همچنین شاخص کشش و شاخص پارگی در نمونه‌های کاغذ مغناطیسی تعیین شد. نتایج حاصل از بررسی میکروسکوپی نشان داد که اندازه ذرات نانو مگنتیت در محدوده ۱ تا ۸۴ نانومتر بوده و مواد مغناطیسی کاملاً سطح الیاف را پوشانده است. همچنین با افزایش مقدار کیتوزان درجه بارگذاری الیاف و اشباع مغناطیسی نمونه‌ها افزایش یافته، به‌علاوه اینکه کاغذ مغناطیسی ساخته شده از خود خاصیت سوپر پارا مغناطیس نشان داده‌اند. نتایج بررسی ویژگی‌های مقاومتی کاغذ نشان داد که افزودن کیتوزان تا سطح ۱۰ درصد سبب افزایش مقاومت به پارگی و کشش شده ولی افزایش آن تا سطح ۱۵ درصد سبب کاهش این مقاومت‌ها شده است.

واژه‌های کلیدی: اشباع مغناطیسی، کاغذ مغناطیسی، کیتوزان، نانو مگنتیت.

مقدمه

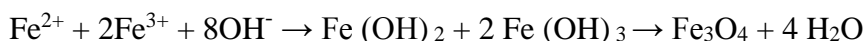
که تکنیک‌های جدید برای پردازش این مواد گسترش یافته‌اند. یکی از خواصی که به مقدار زیادی به اندازه ذرات وابسته است، خاصیت مغناطیسی می‌باشد. نانو ذرات مغناطیسی یکی از مهمترین نانو ذرات مورد استفاده می‌باشند. نانو ذرات مغناطیسی به ذراتی با ماهیت مستقل و با ابعاد حداکثر ۱۰۰ نانومتر و دارای عناصر مغناطیسی گفته می‌شود. این مواد

در حال حاضر مواد مغناطیسی کاربرد بسیاری زیادی پیدا کرده‌اند اما از آنجاکه بیشتر در داخل تجهیزات مورد استفاده قرار می‌گیرند، وسعت کاربرد آنها به چشم نمی‌آید (Mahdieh *et al.*, 2015). اگرچه سال‌های زیادی است که مغناطیس و مواد مغناطیسی شناخته شده‌اند اما مدت زمان کوتاهی است

کرده‌اند، از جمله این کاربردها، کاغذهای مغناطیسی (Azad Fallah *et al.*, 2013; Zakaria *et al.*, 2005; Chia *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2013; Wu *et al.*, 2011; Carrazana-Garcia *et al.*, 1995) کاتالیست‌های قابل بازیافت در پزشکی (Xiong *et al.*, 2013)، فیلم‌های شفاف در کاربرد-های مغناطیسی - نوری (Li *et al.*, 2013)، جاذب‌های نفتی قابل بازیابی مغناطیسی (Chin *et al.*, 2014)، کامپوزیت‌های عاملی سلولز (Wu *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2011)، آئروژل‌های مغناطیسی و خالص‌سازی آب، بازیابی نفت از آب (Rashid *et al.*, 2017; Olsson *et al.*, 2010)، فیلتر-های مغناطیسی (Marchessault *et al.*, 2006)، کاغذهای حسگر مغناطیسی، کاربردهای بیوتکنولوژیکی، جداسازی مولکول‌های فعال خاص بیولوژیکی از مخلوط‌ها (جداسازی آنتی‌بادی‌ها) (Marchessault *et al.*, 1992)، چسب‌های امنیتی روی کاغذ (Fragouli *et al.*, 2012)، انتقال‌دهنده دارو محافظ الکترومغناطیسی (Marchessault *et al.*, 1992; Mashkor *et al.*, 2011) می‌باشند.

در زمینه تولید لیاف مغناطیسی روش‌های مختلفی به-کار رفته است که مهمترین آنها بارگذاری حفره سلولی و سنتز همزمان نانو ذرات در مخلوط لیاف می‌باشد. روش سنتز درجا یا هم‌رسوبی یکی از قدیمی‌ترین روش‌های ساخت نانوذرات است که اولین بار توسط Khalafalla and Reimers (۱۹۸۰) برای سنتز نانو مگنتیت استفاده شد، مزیت این روش ارزان بودن و وقت‌گیر نبودن آن است، همچنین می‌توان در حجم کم واکنش، مقدار زیادی نانوذره ساخت (Asnaashari Ivari *et al.*, 2013). به‌علاوه به کنترل بیشتر ویژگی‌های مغناطیسی و ایجاد خاصیت مغناطیسی معین در کاغذ و فراورده‌های آن اشاره کرد. در این روش یون‌های آهن طبق واکنش زیر با آنیون‌های هیدروکسیل واکنش داده و رسوب تشکیل می‌دهند (Gnanaprakash *et al.*, 2007).

دارای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بی‌نظیری هستند (Faraji & Fadavi, 2013). نانو ذرات مغناطیسی دارای تعداد حوزه‌های مغناطیسی کمی هستند و مغناطیسی شدن آنها ساده‌تر است (Zarnegar & Safari, 2010). نانو ذرات مغناطیسی انواع مختلفی دارند، از جمله اکسید آهن، فلزات خالص مانند آهن و کبالت و آلیاژها مانند کبالت - پلاتین و آهن - پلاتین (Mahdieh *et al.*, 2015). یکی از مهمترین نانو ذرات مورد استفاده اکسید آهن می‌باشد، این نانو ذرات دارای ویژگی‌هایی مانند عدم سمیت و انطباق‌پذیری زیستی خوب هستند (Faraji & Fadavi, 2013). این ماده در مقیاس نانو دارای خاصیت سوپر پارامغناطیس می‌باشد (Mohammad Alizadeh *et al.*, 2013; Baniiasdi *et al.*, 2015). در تحقیقات جدید، مواد ترکیبی (هیبرید) به‌دلیل ویژگی‌های هم‌افزایی بالقوه‌ای که ایجاد می‌کنند، مورد توجه قرار گرفته‌اند. نمونه‌ای از این پیش‌ترکیب‌ها، لیاف کاغذ (سلولز) و نانو ذرات مغناطیسی می‌باشد (Small & Johnston, 2009). پلیمر مغناطیسی کربوهیدراتی مثل سلولز به دلیل ویژگی‌های طبیعی ماده سلولزی به‌علاوه اتصالات ذرات که ویژگی‌های مغناطیسی را به نمایش می‌گذارند، مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند (Kaco *et al.*, 2017). لیاف سلولز، به دلیل ساختار منحصر به فردشان با سطح فعال بالا، گزینه ایده‌آلی برای مواد هوشمند هستند. افزون‌براین، مواد بر پایه سلولز، زیست‌سازگار و زیست‌تخریب‌پذیر و غیر سمی هستند که آنها را برای استفاده در زمینه مواد زیستی مناسب می‌سازد (Rashid *et al.*, 2017). مقدار زیادی از پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی زنجیره سلولز را می‌توان برای اهداف مختلف شکسته و یا اصلاح کرد. گروه‌های هیدروکسیل سلولز نقطه اصلی در اصلاحات سلولز هستند که در شکل-گیری مواد سلولزی بازیابی شده استفاده می‌شوند (Kaco *et al.*, 2017). تولید لیاف مغناطیسی اجازه ورود مفاهیم جدید در کاغذسازی، ذخیره اطلاعات، کاغذ امنیتی، کاغذهای حسگر و کاربردهایی مانند چاپ‌های مغناطیسی را ممکن کرده است (Marchessault *et al.*, 1992). مواد و کامپوزیت-های مغناطیسی سلولز به‌تازگی کاربردهای گسترده‌ای پیدا



اپی کلروهیدرین ($\text{C}_3\text{H}_5\text{CLO}$) و استتیک اسید (CH_3COOH) از شرکت مرک تهیه شد.

آماده سازی خمیر کاغذ

ابتدا ورق‌های خمیر کرافت الیاف بلند به اندازه‌های کوچک برش داده شدند و بعد به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر خیس کرده و توسط دستگاه باز کننده الیاف به خمیر کاغذ تبدیل شدند. خمیر آماده‌سازی شده هوا خشک گردید و در نهایت درصد رطوبت خمیر حاصل تعیین و برای ثابت ماندن رطوبت، در کیسه‌های نایلونی در بسته در یخچال نگهداری شدند. در مرحله بعد خمیر کاغذ تحت پالایش با دستگاه پالایشگر مدل IDM ساخت اتریش برای دستیابی به درجه روانی حدود ۳۰۰ تحت فرایند مکانیکی قرار گرفت.

آماده سازی محلول کیتوزان

محلول کیتوزان در دو سطح ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی آماده شد. برای آماده‌سازی کیتوزان، ابتدا استتیک اسید با غلظت ۹۹ درصد تا غلظت ۱ درصد رقیق سازی شد، سپس ۱۰ گرم پودر کیتوزان به اسید رقیق شده افزوده و به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد و با همزن مگنت دار به مقدار ۳۵۰ دور در دقیقه هم‌زده شد. پس از اینکه دمای محلول کیتوزان با محیط هم‌دما شد، برای جلوگیری از حالت شکنندگی در کیتوزان ۱۰ گرم گلیسرول با نسبت یک به یک به محلول افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مخلوط گردید. برای تهیه محلول ۱۵ درصد نیز به همین روش عمل شد (Orand et al., 2016).

سنتز همزمان الیاف و نمک‌های آهن

برای سنتز همزمان الیاف و نانو مواد مغناطیسی، فروس کلراید تترا هیدرات (۵/۰ گرم)، فریک کلراید هگزا

مهمترین اشکالاتی که در زمینه ایجاد خواص مغناطیسی در کاغذ وجود دارد، کاهش ماندگاری و خواص مکانیکی کاغذها به دلیل افزودن پرکننده‌های مغناطیسی است (Fragouli et al., 2012). برای کاهش اثرهای نامطلوب استفاده از پرکننده‌ها و همچنین بهبود ماندگاری آنها در کاغذ نهایی از مواد افزودنی کمک کننده به ماندگاری و افزایش مقاومت مانند آلومینیوم سولفات، پلی‌اکریل آمید، پلی‌اتیلن ایمین، کیتوزان، نشاسته کاتیونی و اپی کلروهیدرین در سوسپانسیون کاغذ استفاده می‌شود (Zakaria et al., 2004; Zakaria et al., 2005; Chia et al., 2008; Wu et al., 2011; Long et al., 2009; Cao et al., 2015; Molai et al., 2015). یکی از مواد افزودنی آلی کیتوزان می‌باشد که از استیل‌زدایی کیتین تولید می‌شود. کیتوزان به دلیل اینکه دارای ساختاری با گروه‌های هیدروکسیل و آمینی است، واکنش‌پذیری بالایی دارد (Orand et al., 2016). کیتوزان سبب افزایش ماندگاری و ایجاد پیوند بیشتر بین گروه‌های هیدروکسیل نانو مگنتیت با الیاف می‌شود و خود نیز مانند بستری برای رسوب بیشتر مواد مغناطیسی عمل می‌کند. در این تحقیق، کاغذ مغناطیسی با روش سنتز درجا تولید و ماده کیتوزان به‌عنوان افزودنی مقاومت خشک در زمان سنتز درجا به سوسپانسیون خمیر کاغذ افزوده و تأثیر آن در مقاومت کاغذهای مغناطیسی و شدت مغناطیس تولید شده مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد

خمیر کرافت الیاف بلند و نشاسته کاتیونی از کارخانه چوب و کاغذ مازندران تهیه شدند. فروس کلراید تتراهیدرات ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)، فریک کلراید هگزا هیدرات ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، کیتوزان ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4$)، گلیسرول ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$)، آمونیوم هیدروکسید (NH_4OH)

زاویه دو تتا (Θ) مورد اندازه‌گیری بین ۱۱۰-۵ بوده است.

خواص مغناطیسی

ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها با دستگاه مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM) ساخت شرکت کویر و با میدان مغناطیسی اعمال شده ± 10000 اورستد (Oe) انجام شد.

ویژگی‌های مقاومتی

برای تعیین ویژگی‌های مقاومتی کاغذها، مقاومت کششی طبق آیین‌نامه T494OM-01 و مقاومت پارگی طبق آیین‌نامه T414OM-04 استاندارد TAPPI انجام شد.

درجه بارگذاری کاغذهای مغناطیسی

برای تعیین درجه بارگذاری مطابق آیین‌نامه شماره (T-211 om 93) از استاندارد TAPPI، خاکستر کاغذهای مغناطیسی و شاهد در دمای ۵۷۵ درجه سانتی‌گراد تعیین شدند. سپس اختلاف درصد خاکستر کاغذهای شاهد از درصد خاکستر کاغذهای مغناطیسی بدست آمد تا درجه بارگذاری کاغذها محاسبه شود (Chia et al., 2008).

نتایج

بررسی میکروسکوپی نانو مگنتیت، الیاف سلولزی و الیاف مغناطیسی

مورفولوژی و اندازه ذرات نانو مگنتیت و الیاف مغناطیسی به وسیله میکروسکوپ نیروی اتمی و میکروسکوپ الکترونی روبشی تعیین شد. تصویر ۱ و ۲ به ترتیب مورفولوژی نانو مگنتیت، الیاف قبل و بعد از تیمار مغناطیسی را نشان می‌دهد.

هیدرات (۱ گرم)، کیتوزان در دو سطح ۱۰ و ۱۵ درصد در ۲۰۰ میلی‌لیتر سوسپانسیون آبی ۱/۵ درصد وزنی (wt%) الیاف بلند کرافت و در اتمسفر نیتروژن مخلوط شد. آمونیوم هیدروکسید تا رسیدن به pH حدود ۱۱ تحت هم زدن پیوسته، در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد اضافه شد. سپس اپی کلروهیدرین (۲ درصد بر مبنای وزن خشک خمیرکاغذ) به مخلوط افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه تحت هم زدن قرار گرفت. پس از مدت زمان تیمار، رسوب حاصل تا رسیدن به pH خنثی با آب مقطر شستشو داده شد (Arantes et al., 2017; Cao et al., 2015).

تهیه کاغذ دست‌ساز

پس از سنتز همزمان الیاف و نانو مواد مغناطیسی، کاغذ دست‌ساز با وزن پایه ۱۲۰ گرم بر مترمربع مطابق با استاندارد T205, om 88 آیین‌نامه TAPPI با استفاده از الیاف مغناطیس‌شده ساخته شد.

میکروسکوپ نیروی اتمی

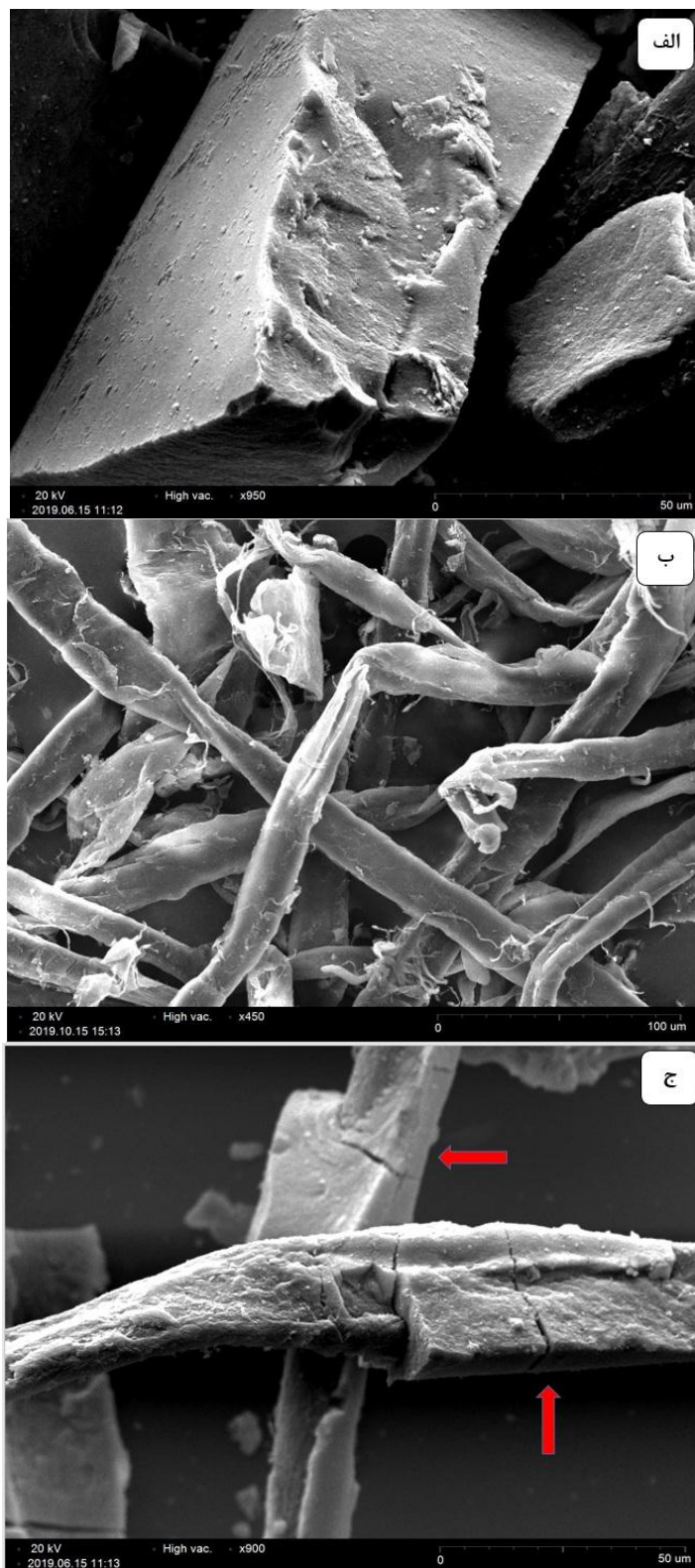
برای تعیین اندازه نانو ذرات مغناطیسی تهیه شده در این تحقیق از میکروسکوپ نیروی اتمی مدل Easyscan2Flex ساخت سوئیس استفاده شد.

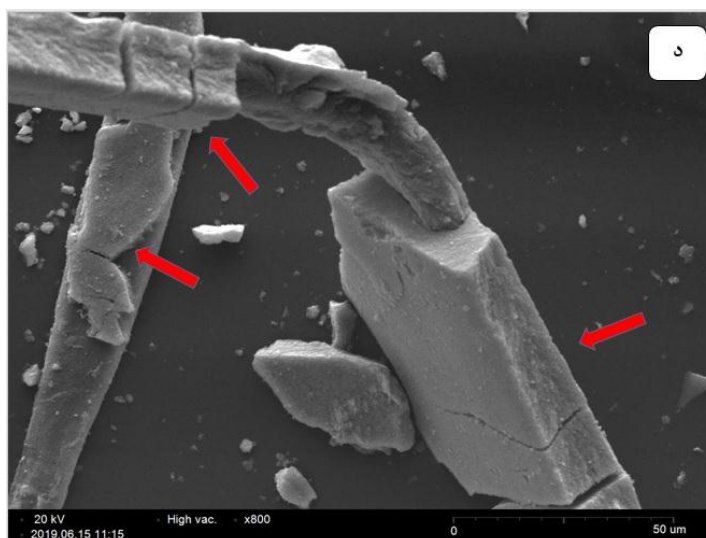
میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

برای بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌های مغناطیسی آماده شده در دو مرحله آزمایش، از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل SEC-SNE-4500 ساخت کره جنوبی استفاده شد.

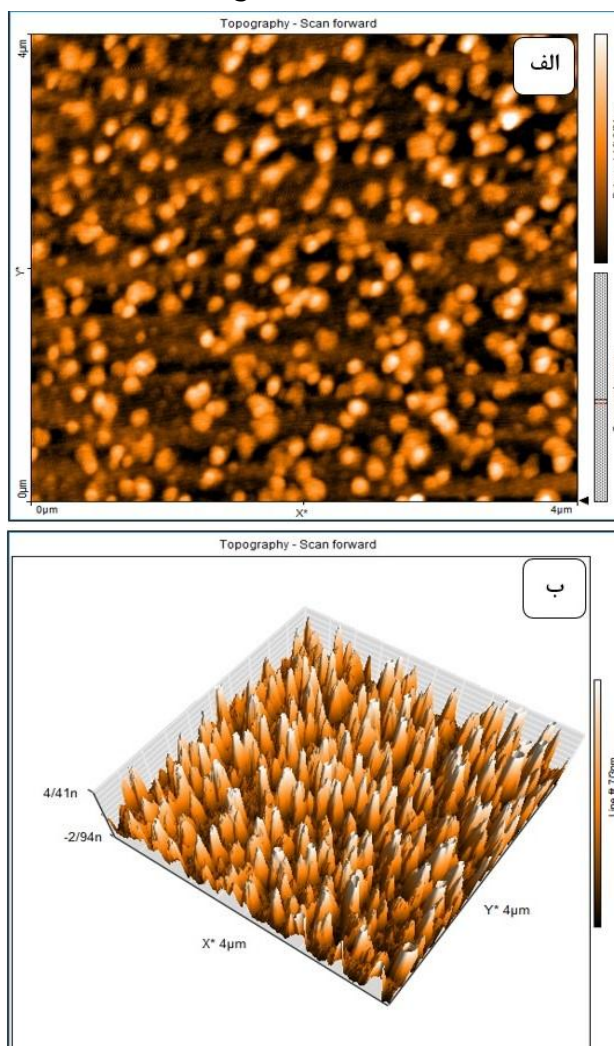
پراش اشعه ایکس (XRD)

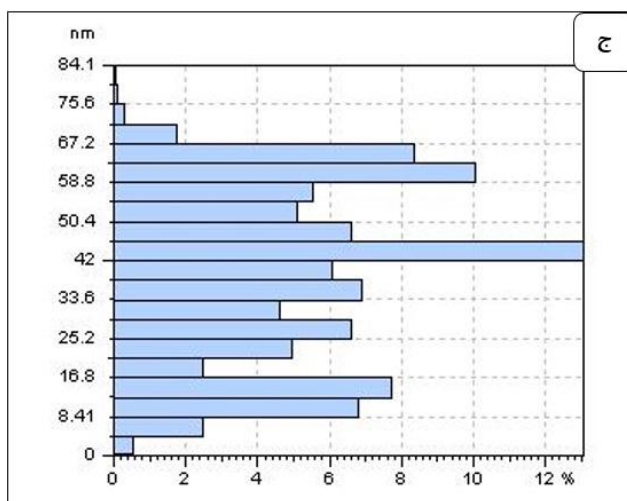
بررسی نمونه‌های تولید شده به وسیله پراش پرتوایکس، با دستگاه XRD Instrument مدل X'Pert MPD شرکت فیلیپس ساخت کشور هلند با ولتاژ ۴۰ کیلو وات و ۳۰ میلی‌آمپر مورد بررسی قرار گرفت. همچنین





شکل ۱- نانو ذرات مگنتیت (الف)، الیاف قبل از تیمار مغناطیسی (ب) و الیاف مغناطیسی با کیتوزان ۱۰ و ۱۵ درصد به ترتیب (ج) و (د)



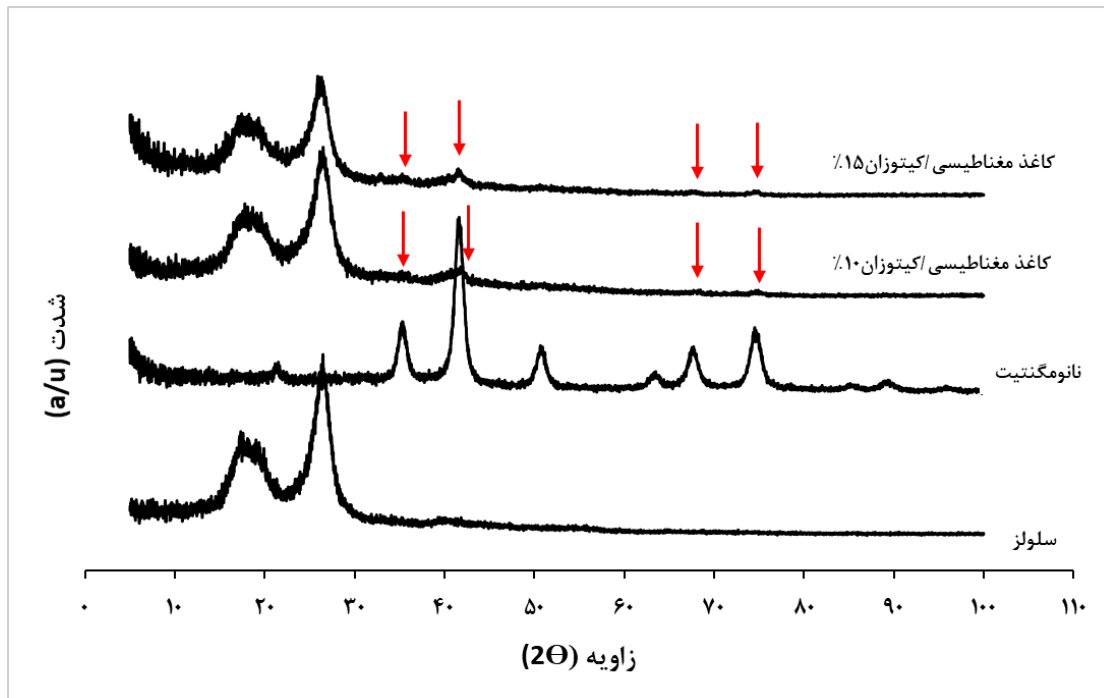


شکل ۲- توپوگرافی سطح (الف)، شکل سه بعدی (ب) و نمودار توزیع اندازه ذرات (ج) نانو ذرات مگنتیت

سلولزی، نانو ذرات مگنتیت و کاغذهای مغناطیسی را با تیمارهای کیتوزان در درصدهای ۱۰ و ۱۵ نشان می‌دهد.

پراش اشعه ایکس نانو مگنتیت، الیاف سلولزی و الیاف مغناطیسی

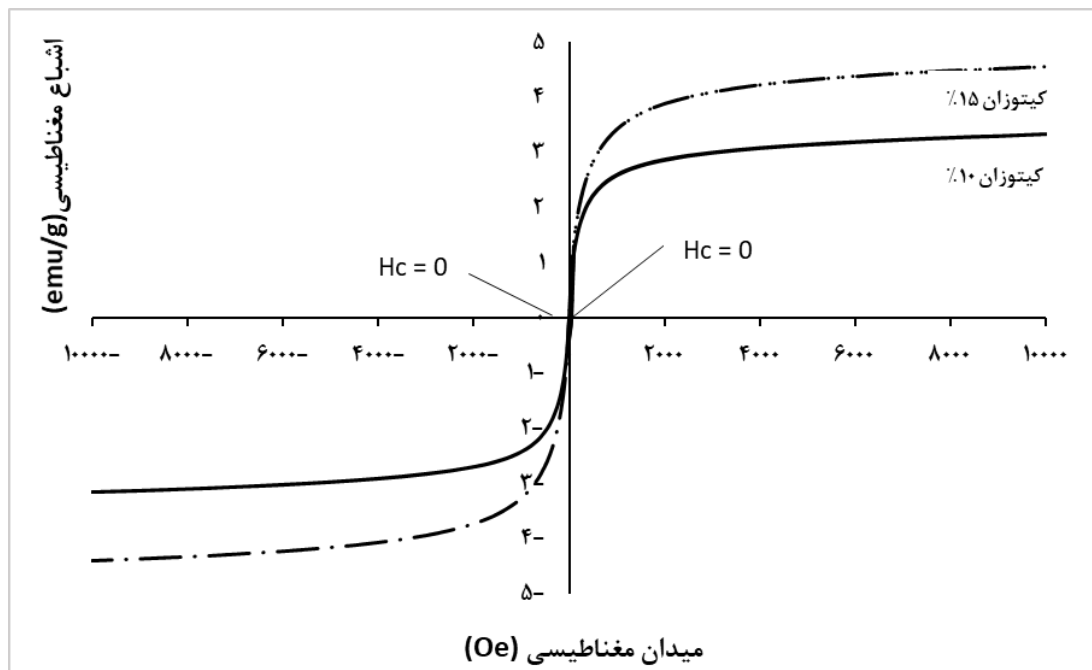
تصویر ۳ نمودارهای پراش اشعه ایکس برای الیاف



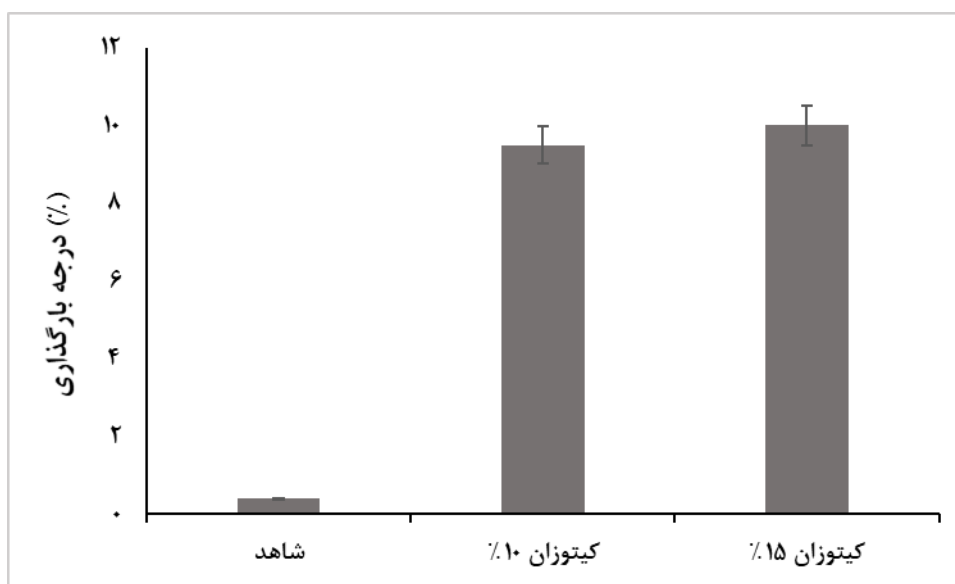
شکل ۳- نمودار پراش اشعه ایکس الیاف سلولزی، نانو ذرات مگنتیت و کاغذهای مغناطیسی با تیمارهای کیتوزان

مغناطیسی در نمونه کاغذ مغناطیسی تیمار شده با کیتوزان ۱۰ درصد (emu/g) و در نمونه تیمار شده با کیتوزان ۱۵ درصد (emu/g) ۵ بود. وادارندگی اجباری در هر دو نمونه صفر بود.

بررسی ویژگی مغناطیسی نتایج حاصل از بررسی ویژگی مغناطیسی نمونه‌های کاغذ مغناطیسی با میدان مغناطیسی اعمال شده بین ۱۰۰۰۰-۰- اورستد در تصویر ۴ نشان داده شده است. میزان اشباع



شکل ۴- نمودار پسماند مغناطیسی کاغذهای مغناطیسی



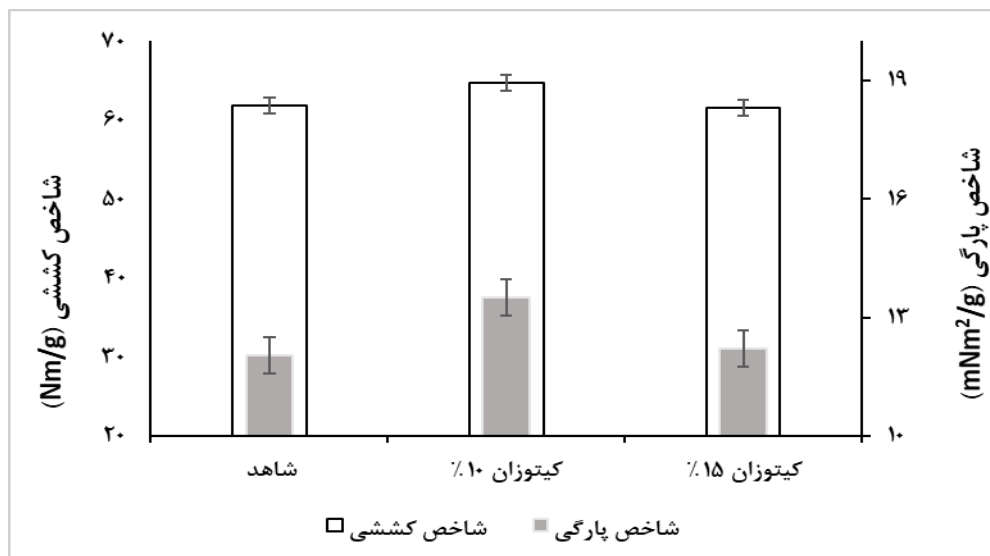
شکل ۵- درجه بارگذاری کاغذهای مغناطیسی

درجه بارگذاری کاغذهای مغناطیسی

تصویر درجه بارگذاری کاغذهای شاهد و مغناطیس شده با کیتوزان ۱۰ و ۱۵ درصد را نشان می‌دهد. نمونه شاهد دارای کمترین مقدار خاکستر بوده و پس از تیمار مغناطیسی درصد خاکستر به طور چشمگیری افزایش داشته است.

آزمون‌های مقاومتی کاغذهای مغناطیسی

تصویر ۶ ویژگی مقاومتی کاغذهای مغناطیسی تولید شده را در مقایسه با کاغذ شاهد نشان می‌دهد. با افزایش کیتوزان در سطح ۱۰ درصد، مقاومت کاغذ نسبت به کاغذ شاهد افزایش پیدا کرد. به طوری که با افزایش مقدار کیتوزان به سطح ۱۵ درصد مقاومت‌ها افت پیدا کرده است.



شکل ۶- شاخص مقاومت کششی و مقاومت به پارگی در کاغذهای مغناطیسی

بحث

در الگوی پراش اشعه ایکس برای سلولز دو پیک مهم در ۲ تا حدود ۱۷° و ۲۵ درجه قابل مشاهده است که مربوط به سلولز نوع یک می‌باشد (Wu et al., 2011). برای نانو ذرات مگنتیت پیک‌های اصلی در محدوده ۳۵/۵، ۴۱/۲۵، ۵۳/۹ و ۶۲/۱۸ درجه مشاهده شد (Small & Johnston, 2009; Long et al., 2009). کاغذهای مغناطیسی تیمار شده با کیتوزان ۱۰ و ۱۵ درصد، پیک‌هایی در ۱۷/۴۸، ۱۹/۴۵، ۲۶/۳۲، ۳۵/۵، ۴۱/۵، ۶۷/۷ و ۷۴/۵۴ درجه مشاهده شد که مربوط به الیاف سلولزی و نانو ذرات مگنتیت است (Cao et al., 2012).

میزان اشباع مغناطیسی در نمونه کاغذ مغناطیسی تیمار شده با کیتوزان ۱۰ درصد (emu/g) ۳/۵ و در نمونه تیمار شده با کیتوزان ۱۵ درصد (emu/g) ۵ بود. واداردنگی اجباری در هر دو نمونه صفر بود، همچنین پسماند مغناطیسی

تصویر ۱ (الف)، نانو ذرات مگنتیت را نشان می‌دهد که دارای مورفولوژی مکعب شکل هستند، این حالت مکعبی در اثر تجمع ذرات در کنار یکدیگر به وجود می‌آید و تعیین اندازه دقیق ذرات را بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مشکل می‌کند. به این دلیل با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی اندازه ذرات تعیین گردید. تصویر (ب) الیاف قبل از تیمار مغناطیسی را نشان می‌دهد، همچنین در تصویر (ج) و (د) الیاف مغناطیسی نشان داده شده است که رسوب نانو ذرات مغناطیسی روی الیاف به وضوح قابل مشاهده است. تصویر ۲ توپوگرافی سطح (الف)، شکل سه بعدی (ب) و نمودار توزیع اندازه ذرات (ج) نانو ذرات مگنتیت را نشان می‌دهد. ذرات شکل میله‌ای و کروی داشته و اندازه ذرات در محدوده ۱ تا ۸۴ نانومتر قرار دارد.

افزایش مقاومت‌ها می‌شود (Karami & Soleimani, 2013; Arantes *et al.*, 2013). همچنین افزودن کیتوزان به دلیل بار مثبت بالا، سبب خنثی شدن بار بین الیاف شده و می‌تواند مقاومت‌ها را افزایش دهد (Mohamed Zuriyati *et al.*, 2010). اما با افزایش مقدار کیتوزان به سطح ۱۵ درصد مقاومت‌ها افت پیدا کرده که این کاهش به این دلیل است که کیتوزان مانند بستری برای جذب نانو ذرات مگنتیت عمل کرده و پیوندهای زیادی ایجاد می‌کند و فضاهای خالی کیتوزان توسط نانو ذرات مگنتیت اشغال شده و در نتیجه پیوند با الیاف کمتر می‌شود. از طرفی افزایش میزان رسوب مواد مغناطیسی روی سطح الیاف و کیتوزان سبب کاهش تماس بین الیاف و در نهایت کاهش مقاومت می‌شود. یعنی مواد مغناطیسی عملکردی مانند پرکننده‌ها در سیستم کاغذسازی دارند. پرکننده‌ها در کاغذ مانع اتصال بین الیاف می‌شوند و در نتیجه مقاومت‌های کاغذ را کاهش می‌دهد به خصوص مقاومت کششی که وابستگی بیشتری به پیوند بین الیاف دارد (Akbarifar *et al.*, 2011). نتایج حاصل از آزمون مغناطیسی نیز این مطلب را تایید می‌کند، در نمونه‌های تیمار شده با کیتوزان ۱۵ درصد اشباع مغناطیسی بالاتر بوده که نشان از رسوب بیشتر مواد مغناطیسی روی سطح الیاف دارد.

کیتوزان عملکرد خوبی به عنوان کمک نگهدارنده داشته و سبب افزایش اشباع مغناطیسی نمونه‌های کاغذ شد. کیتوزان دارای بار مثبت زیادی است که سبب اتصال بهتر آن به سطح الیاف و از طرفی گروه هیدروکسیل در نانو مگنتیت می‌شود و ماندگاری در سیستم افزایش می‌یابد. همچنین پس از افزودن کیتوزان به خمیر کاغذ در سطح ۱۰ درصد مقاومت‌ها نسبت به نمونه‌ی فاقد مواد مغناطیسی افزایش یافت اما با افزایش سطح کیتوزان به ۱۵ درصد به دلیل افزایش ماندگاری نانو مگنتیت و رسوب بیشتر بر سطح الیاف مقاومت‌ها کاهش یافتند. الیاف و کاغذهای مغناطیسی کاربردهای زیادی در پزشکی و داروسازی، فیلترها و غشاهای، کارت‌های امنیتی و ذخیره اطلاعات و دیگر صنایع دارند.

در نمونه‌ها مشاهده نشد که نشان‌دهنده خاصیت سوپر پارامغناطیس در نمونه‌های تولید شده می‌باشد (Mashkor *et al.*, 2011). همانطور که مشاهده شد با افزایش مقدار کیتوزان، اشباع مغناطیسی افزایش یافت. این افزایش می‌تواند به دلیل ایجاد پیوند بین گروه‌های هیدروکسیل و آمینی کیتوزان و سلولز و از سویی ایجاد پیوند بین گروه‌های واکنش‌پذیر در ساختار کیتوزان با گروه هیدروکسیل موجود در مگنتیت باشد که سبب افزایش پیوندها و ماندگاری بیشتر و رسوب نانو ذرات مغناطیسی روی الیاف می‌شود (Cao *et al.*, 2012; Karami & Soleimani, 2013). از طرف دیگر کیتوزان بدلیل شاخه دار بودن باعث افزایش درگیری مکانیکی و در نهایت ماندگاری بیشتر نانو ذرات می‌گردد. اندازه‌گیری میزان خاکستر و درجه بارگذاری در نمونه‌ها نشان داد که با افزایش مقدار کیتوزان درجه بارگذاری افزایش یافت است طوری‌که نتیجه فوق را تایید می‌کند. Zakaria و همکاران (۲۰۰۵)، از پلی اتیلن ایمین به عنوان کمک نگهدارنده استفاده و به نتیجه‌ی مشابهی دست یافتند و نتیجه آزمایش آنها نشان داد که رسوب‌گذاری ماده مغناطیسی تا حد معینی بهبود پیدا کرده است. همچنین Mohamed Zuriyati و همکاران (۲۰۱۰)، از نشاسته کاتیونی و پلی اکریل آمید به عنوان کمک نگهدارنده و افزایش مقاومت خشک در کاغذهای مغناطیسی استفاده کرده و افزایش ماندگاری و همچنین مقاومت کششی در کاغذ را مشاهده کردند.

بررسی مقاومت‌ها نشان داد که با افزایش کیتوزان در سطح ۱۰ درصد، مقاومت کاغذها نسبت به کاغذ شاهد افزایش پیدا می‌کند. ویژگی‌های مکانیکی کاغذ به تعداد و قدرت اتصالات هیدروژنی بین الیاف در شبکه کاغذ وابسته است (Hubbe *et al.*, 2014). کیتوزان دارای ساختاری شبیه سلولز بوه و به دلیل بار مثبت سطحی روی سطح الیاف که دارای بار منفی هستند، جذب شده و سبب تجمع و افزایش سطح تماس و پیوند بین الیاف می‌شود. به‌علاوه گروه‌های آمینی موجود در ساختار کیتوزان واکنش‌پذیری را افزایش داده و سبب افزایش اتصالات بین الیاف و کیتوزان در نتیجه

- nanocomposite functionalization. *Journal of Materials Chemistry*, 22: 1662 – 1666.
- Gnanaprakash, G., Mahadevan, S., Jayakumar, T., Kalyanasundaram, P. and Philip, T., 2007. Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 103: 168 – 175.
- Hubbe, M.A., 2014. Prospects for maintaining strength of paper and paperboard products while using less forest resources: A review. *Bioresources*, 9: 1634 – 1763.
- Kaco, H., Waznah, Kh., Jaafar, N. and Gan, Y.S., 2017. Preparation and characterization of Fe₃O₄ / Regenerated cellulose membrane. *Sains Malaysiana*, 46 (4): 623 – 628.
- Karami, Z. and Soleimani, A., 2013. A review of antibacterial cotton fibers. *Journal of Studies in the Color World* 3: 43 – 51.
- Khalafalla, S.E. and Reimers, G.W., 1980. Preparation of Dilution-Stable Aqueous Magnetic Fluids. *IEEE Transactions on Magnetics*, 16: 178 – 183.
- Li, Y., Zhu, H., Gu, H., Dai, H., Fong, Zh., Weadock, J.N., Gou, Zh. and Hu, L., 2013. Strong transparent magnetic nanopaper prepared by immobilization of Fe₃O₄ nanoparticles in a nanofibrillated cellulose network. *Journal of Materials Chemistry A*, 1: 15278 – 15283.
- Liu, Sh., Zhou, J. and Zhang, L., 2011. In situ synthesis of plate-like Fe₂O₃ nanoparticles in porous cellulose films with obvious magnetic anisotropy. *Cellulose*, 18: 663 – 673.
- Long, Z., Li, H.F., Yang, X. and Liang, H.N., 2009. Study on preparation and characterization of magnetic paper with bleached chemical pulp. 2nd international congress on image and signal processing, Tianjin, China, 987(1): 4131 - 4244.
- Mahdiah, A., Mahdavian, A., Farhadnejad, H. and Salehi Mobakkeh, H., 2015. Introduction to magnetic nanoparticles, their synthesis methods and their applications. *Nanoscience*, 41: 25 – 35.
- Mashkor, M., Tajvidi, M., Kimura, T., Kimura, F. and Ebrahmi, Gh., 2011. Fabricating unidirectional magnetic papers using permanent magnets to align magnetic nanoparticles covered natural cellulose fibers. *Bioresources*, 6(4): 4731 – 4738.
- Marchessault, R. H., Rioux, P. and Louis, R., 1992. Magnetic cellulose fibers and paper: preparation, processing and properties. *Polymer*, 33(19): 4024 - 4028.
- Marchessault, R.H., Bremner, G. and Chauve, G., 2006. Fishing for proteins with magnetic cellulosic nanocrystals. *American chemical society, Acs symposium series*, Washington, DC, chapter 1, 15 pp.
- منابع مورد استفاده**
- Akbarifar, Z., 1389. Effect of Surface Oxidation and Clay Nanoparticles as Fillers on the Properties of Layer Boards. M.Sc. Thesis, University of Tehran. Iran.
- Arantes, A.C.C., Almeida, C.D.G., Dauzacker, L.C.L., Bianchi, M.L., Wood, D.F., Williams, T.G., Orts, W.J. and Tonoli, G.H.D., 2017. Renewable hybrid nanocatalyst from magnetite and cellulose for treatment of textile effluents. *Carbohydrate Polymers*, 163: 101 – 107.
- Asna Ashari Ivary, H. and Arabi, V.H., 2013. Synthesis of iron oxide magnetic nanoparticles by in situ method and evaluation of the effect of concentration ratio of reactive materials on particle size and magnetic properties. *Journal of Ceramic Science and Engineering*, 2 (1): 77 – 84.
- Azad Fallah, M., Moradian, K., Mousavi Pajouh, H., Hadilam, M. and Amini, A., 2013. Use of non-bleached Bagas fibers in magnetic paper making. *Forest and Wood Products*, 67 (4): 667 – 675.
- Bani Asadi, M., Tajabadi, M., Nourbakhsh, M. and Kamali, M., 2015. Nuclear-shell synthesis and characterization with superparamagnetic nuclear magnetite and bright polyamide (PAMAM) shell. *Journal of Applied Research in Chemistry*, 8 (3): 51 – 63.
- Cao, Sh. L., Xu, H., Li, X., Lou, W.Y. and Zong, M., 2015. Novel papain magnetic nanocrystalline cellulose nano – biocatalyst: a highly efficient biocatalyst for dipeptide biosynthesis in deep eutectic solvents. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*. DOI: 10.1021/acsuscemeng.
- Carrazana-Garcia, J.A., Lopez-Quintela, M. and Rivas, J., 1995. Ferrimagnetic paper obtained by in situ synthesis of substituted ferrites. *IEEE Transactions on Magnetics*, 31: 3126 – 3130.
- Chia, C. H., Zakaria, S., Nguyen, K.L. and Abdullah, M., 2008. Utilization of unbleached kenaf fibers for preparation of magnetic paper. *Industrial Crops and Products*, 28: 330 – 339.
- Chin, S.F., Binti Romainor, A.N. and Pang, S.C., 2014. Fabrication of hydrophobic and magnetic cellulose aerogel with high oil absorption capacity. *Materials Letter*, 115: 241 – 243.
- Faraji, M. and Fadavi, GH. 2013. Applications of Magnetic Nanoparticles in Food Science and Technology. *Iranian Journal of Nutrition Sciences and Food Technology*, 8 (2): 239 – 252.
- Fragouli, D., Bayer, I., Di Corato, R., Brescia, R., Bertoni, G., Innocenti, C., Gatteschi, D., Pellegrino, T., Cingolani, R. and Athanassiou, A., 2012. Superparamagnetic cellulose fiber networks via

- and magnetization via a simple in situ co-precipitation method. *Carbohydrate Polymers*, 170: 72 – 79.
- Small, A.C. and Johnston, J.H., 2009. Novel hybrid materials of magnetic nanoparticles and cellulose fibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 331:122 – 126.
- Wu, W.B., Jing, Y., Gong, M.R., Zhou, X. F. and Dai, H.Q., 2011. Preparation and properties of magnetic cellulose fiber composites. *Bioresources*, 6(3): 3396 – 3409.
- Xiong, R., Lu, C. Wang, Y., Zhou, Z. and Zhang, X., 2013. Nanofibrillated cellulose as the support and reductant for the facile synthesis of Fe₃O₄/Ag nanocomposites with catalytic and antibacterial activity. *Journal of Materials Chemistry A*, 1: 14910 – 14918.
- Zarnegar, Z. and Safari, J., 2010. Magnetic intelligence of nanoparticles. *Journal of Nanotechnology*, 7(156): 29 – 35.
- Zakaria, S., Ong, B.H. and Vande Ven, T.G.M., 2004. Lumen loading magnetic paper I: flocculation. *Colloids and surfaces A: physicochem Engineering, Aspect* 251: 1 – 4.
- Zakaria, S., Ong, B.H., Ahmad, S.H., Abdullah, M. and Yamauchi, T., 2005. Preparation of lumen – loaded kenaf pulp with magnetite (Fe₃O₄). *Materials Chemistry and Physics*, 89: 216 – 220.
- Mohamed, A.Z., Zakaria, S., Shamsudin, R. and Abdullah, M., 2010. Cationic starch as a dry strength agent in magnetic papermaking. *Sains Malaysiana*, 39 (2): 239 – 242.
- Mohammad Alizadeh Hanjani, M., Qasemi, A. and Monshi, A., 2013. Influence of Synthesis Temperature on Properties of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles in situ Method. *Modern Processes in Materials Engineering*, 6 (3): 77 – 83.
- Molai, M., Azad Fallah, M., Hamza, Y. and Gods, C.F., 2015. The effect of chitosan coating on the barrier and resistance properties of wrapping paper. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 30 (2): 340 – 330.
- Olsson, R.T., Azizi, M. A. S., Salazar, G., Belora, L., Strom, V., Berglund, L. A., Ikkala, O., Nogues, J. and Gedde, U. W., 2010. Making flexible magnetic aerogel and stiff magnetic nanopaper using cellulose nanofibrils as templat. *Nature Nanotechnology*, 5: 584 – 595.
- Orand, M., 2106. Influence of Zein and Chitosan Coating on Strength and Barrier Properties of Liner board. M.Sc. Thesis, Sari Agricultural and Natural Resources University. Iran.
- Rashid, M., Abdul ghafur, M., Sharafat, K.M., Minami, H., Miah, M.J. and Ahmad, H., 2017. Biocompatible microcrystalline cellulose particles from cotton wool

The dual function of chitosan on improving the retention of iron oxide nanoparticles and the mechanical strength of magnetic paper produced by in situ synthesis

Sh. Rezanezhad¹, N. Nazarnezhad^{2*}, H. Resalati³ and S.M. Zabihzadeh⁴

1- Ph.D. Student of pulp and paper Industry, Agricultural Sciences and Natural Resources of Sari University.

2*- Corresponding Author, Associate Professor, Department of Wood and Cellulose products. Faculty of Natural Resources, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran,
Email: nazarnezhad91@gmail.com

3-Professor, Department of Wood and Cellulose products. Faculty of Natural Resources, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources. Sari, Iran

4-Associate Professor, Department of Wood and Cellulose products. Faculty of Natural Resources, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources. Email: m.zabihzadeh@sanru.ac.ir.

Abstract

The most important challenges of using minerals and fillers in the papermaking process are low retention and sharp reduction in paper strength properties. In this research, magnetic papers were produced using commercial kraft fibers and iron salts. Nano-iron oxide has the same performance as fillers, as a result, to prevent reducing strengths properties and retention of material in the final paper, Chitosan was used as a strength agent and retention aid at 10 and 15% levels. Characteristics of magnetic papers were investigated by atomic force microscope, scanning electron microscope, X-ray diffraction and vibration sample magnetometer. Tensile index and tear index were also determined in magnetic paper samples. The results of the microscopic examination showed that the magnetite nanoparticles were in the size range of 1 to 84 nm and the magnetic materials completely covered the fibers surface. Also, increasing chitosan content, increased the degree of loading and magnetic saturation of the samples. The magnetic paper samples had super para magnetic behavior. The results showed that adding chitosan at 10% increased tear and tensile strength but higher dosage at 15% chitosan the strengths properties of magnetic paper.

Keywords: Magnetic saturation, magnetic paper, chitosan, nano magnetite.