

اثر هدایت الکتریکی بر کارایی و برهم کنش نشاسته کاتیونی - نانوسیلیکای آنیونی در خمیر کاغذ

امیرحسین مهرانفر^۱، امیر خسروانی^{۲*} و مهدی رحمانی نیا^۳

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران، ایران

۲- نویسنده مسئول، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران، ایران،

پست الکترونیک: khosravani@modarec.ac.ir

۳- گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران، ایران

تاریخ پذیرش: اسفند ۱۳۹۸

دریافت: دی ۱۳۹۸

چکیده

با توجه به اینکه الیاف سلولزی در کاغذسازی حاوی بار منفی هستند، بنابراین برخی مواد افزودنی پلیمری که در داخل خمیر کاغذ به کار می‌روند، حامل یون‌های دارای بار مخالف (پلی‌الکترولیت کاتیونی) می‌باشند. این در حالی است که با افزایش هدایت الکتریکی سوسپانسیون، کارایی بسیاری از پلی‌الکترولیت‌ها با مشکل مواجه می‌شود. از این رو با توجه به تلاش صنایع به بستن سیستم آب و مصرف آب تازه کمتر و در نتیجه افزایش هدایت الکتریکی خمیر کاغذ، لازم به بررسی است که عملکرد مواد افزودنی کارآمد بر پایه پلی‌الکترولیت‌ها مانند نشاسته کاتیونی - نانوسیلیکای آنیونی تا چه حد تحت تأثیر منفی قرار می‌گیرد. به همین دلیل میزان تأثیرپذیری عملکرد ترکیب افزودنی مذکور از هدایت الکتریکی خمیر کاغذ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد هدایت الکتریکی تأثیر منفی بر کارایی این سیستم ماده افزودنی پایانه تر داشته است؛ اما میزان تأثیرگذاری آن به ویژگی مورد بررسی مرتبط بوده است. چنانکه در برخی ویژگی‌ها در مقدار کم پلی‌الکترولیت و هدایت الکتریکی زیاد، کارایی مثبت این سیستم ماده افزودنی دیگر معنی‌دار نبود؛ اما در برخی دیگر از ویژگی‌های خمیر کاغذ مانند پیوند درونی و درجه روانی، با وجود اثرهای منفی هدایت الکتریکی زیاد، همچنان کارایی مثبت نشاسته-نانوسیلیکا به صورت معنی‌داری مشهود بود.

واژه‌های کلیدی: هدایت الکتریکی، پلی‌الکترولیت، نشاسته-نانوسیلیکا، کلئید.

مقدمه

در آن معلق یا حل شده و نقش انتقال در فرایند کاغذسازی را به عهده دارد. آب یکی از مهمترین عوامل ایجاد (در تولید کاغذ) و حذف (در بازیافت کاغذ) پیوندهای هیدروژنی (که عامل اصلی ایجاد مقاومت در کاغذ هستند) می‌باشد (Thorn & Au, 2009).

البته دلایلی مانند فقدان آب در بعضی از مناطق، محدودیت‌های زیست‌محیطی و قانونی و نیز افزایش قیمت

در کاغذسازی به روش تر، آب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در فرایند صنعتی تولید کاغذ، آب سفید چندین بار بازیابی می‌شود و بیشترین حجم آن برای رقیق‌سازی خمیر ورودی به سیستم ماشین کاغذ به کار می‌رود. آب کاربردهای زیادی در کاغذسازی به روش تر دارد. آب به عنوان محیطی است که الیاف و سایر ذرات کاغذسازی

(Samoshina et al., 2006; Wagberg et al., 1987).

با افزایش هدایت الکتریکی سوسپانسیون خمیرکاغذ، کارایی بسیاری از پلی‌الکترولیت‌ها با مشکل مواجه می‌شود، زیرا یون‌های مثبت آلومینیوم، کلسیم، منیزیم و سدیم موجود در آب که عامل اصلی ایجاد سختی و بالا رفتن میزان هدایت الکتریکی خمیرکاغذ می‌باشند، باعث سخت‌تر شدن جذب پلی‌الکترولیت کاتیونی بر روی سطح الیاف می‌شود. از سوی دیگر، مانع گسترده شدن پلی‌الکترولیت جذب شده می‌گردد و از این جهت کارایی آن را برای برخی فعالیت‌ها (مانند پل زدن مواد کمک ماندگاری) کاهش می‌دهد. در واقع افزایش غلظت نمک با تغییر در خواص آب تأثیر زیادی بر میزان جذب پلی‌الکترولیت بر روی سطح الیاف دارد، زیرا از یکسو باعث کاهش درجه یونیزاسیون سطح الیاف و به دنبال آن کاهش بار سطحی الیاف می‌گردد و از سوی دیگر با تغییر پیکره‌بندی زنجیره پلی‌الکترولیت از طریق کاهش شعاع هیدرودینامیکی و کاهش قطر آن موجب کاهش جذب آنها می‌شود (Gess, 1998; Wagberg, 2000).

پلی‌الکترولیت‌های مختلفی برای بهبود کیفیت کاغذ نهایی و عملکرد فرایند به خمیرکاغذ افزوده می‌شوند و اساس عملکرد این پلی‌الکترولیت‌ها، جذب و پیکره‌بندی مناسب آنها بر روی سطح الیاف، نرمه‌ها و پرکننده‌ها می‌باشد (Wang & Hubbe, 2002). یکی از پلی‌الکترولیت‌های پرمصرف در کاغذ، نشاسته کاتیونی می‌باشد که به همراه نانوسیلیکا به عنوان افزودنی کمک آبگیری و ماندگاری اثر قابل توجهی دارد (Khosravani et al., 2010; Mehranfar et al., 2017; Rahmaninia & Khosravani, 2015; Yousefhashemi et al., 2019).

در همین ارتباط، Rahmaninia و Khosravani (۲۰۱۵) عملکرد سیستم نشاسته کاتیونی - نانوسیلیکا بر ماندگاری و آبگیری از خمیرکاغذ حاصل از بازیافت کارتن‌های باطله کنگره‌ای را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج آنان نشان داد که سیستم نشاسته کاتیونی - نانوسیلیکا بر ویژگی‌های آبگیری و ماندگاری این نوع از خمیرکاغذ نیز می‌تواند اثر بسیار چشمگیر و مثبتی داشته باشد اما وجود مواد مزاحم آنیونی را

آب سبب شده که کارخانه‌های کاغذسازی به سمت بستن چرخه آب (حداقل میزان مصرف آب تازه) پیش روند. البته بستن چرخه‌های آب مزایای اقتصادی و کاهش افت مواد و گرما را نیز به همراه دارد، اما با وجود این مزایا، معایبی نیز به علت بستن چرخه آب حاصل می‌شود. به عنوان یک قانون کلی، افزایش غلظت نمک‌ها و به تبع آن افزایش هدایت الکتریکی در سیستم آبی به طور همزمان با کاهش ورود آب تازه و بسته‌تر شدن چرخه آب کارخانه روی می‌دهد (Gess, 1998).

هدایت الکتریکی یا هدایت ویژه، بیان‌کننده توانایی آب در هدایت الکتریسیته می‌باشد که در واقع به عنوان معیاری از میزان یون‌های حل شده در آب فرایند بوده و درجه خلوص آب را نشان می‌دهد. آبی که در چرخه‌های آب کارخانه‌های کاغذ گردش می‌نماید به طور معمول حاوی آنیون‌ها و کاتیون‌هایی همانند کلسیم، کلرید و سولفات است. عمده این نمک‌ها از افزودنی‌ها نشئت می‌گیرند و منبع دیگر آنها آب تازه است که مواد حل شده معدنی را به مقدار زیاد و بیشتر به صورت موادی که سبب سختی آب می‌شوند، وارد سیستم جریان آب می‌نمایند. البته نمک‌های الکترولیتی دیگری نیز وجود دارند، اما به طور کلی مقدار آنها چندان قابل توجه نمی‌باشد (Hamzeh, 2014). بر اساس نوع کاغذ، بازیافتی و یا بکر بودن الیاف و همچنین میزان بسته بودن چرخه آب، مقدار هدایت الکتریکی آب فرایندی کارخانه‌های کاغذسازی معمولاً در محدوده $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ تا $5000 \mu\text{S}/\text{cm}$ متغیر است (Thorn & Au, 2009).

با توجه به اینکه الیاف سلولزی در کاغذسازی حاوی بار منفی هستند، برخی پلیمرهای (مواد افزودنی) مورد توجه کاغذسازان که در داخل خمیرکاغذ به کار می‌روند، حامل بار مثبت (پلی‌الکترولیت کاتیونی) می‌باشند (Thorn & Au, 2009). فرایند جذب و کارایی پلی‌الکترولیت‌های مصرفی به عنوان افزودنی، تحت تأثیر عواملی مانند غلظت نمک‌ها، چگالی بار نوع اجزاء یونی جدا شده، نوع حلال و pH می‌باشد (Cao & Bachman, 2013; Horvath et al., 2005;)

دقیقه به آرامی حرارت داده شد تا به دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد برسد. سپس در این دما به مدت ۳۰ دقیقه دیگر نگهداری شده و در نهایت پس از خنک شدن تا دمای محیط، در طول مدت همان روز مورد استفاده قرار گرفت (Mehranfar et al., 2017; Yousefhashemi et al., 2019).

به منظور اختلاط مواد شیمیایی، ابتدا محلول نشاسته کاتیونی (به مقدار تعیین شده بر پایه وزن خشک لیاف) در دور همزن ۱۰۰۰ rpm اضافه شده و بعد از گذشت یک دقیقه در صورت استفاده از نانوسیلیکا در دور همزن ۸۰۰ دور در دقیقه نانوذره (به مقدار ۰/۱ درصد وزن خشک لیاف) اضافه گردید. همچنین برای انجام آزمایش‌ها در این تحقیق، اندازه‌گیری درجه روانی خمیرکاغذ بر اساس درجه روانی استاندارد کانادایی (CSF) طبق دستورالعمل T227 om-99 آیین‌نامه TAPPI و اندازه‌گیری ماندگاری ذرات ریز و نرمه‌ها توسط دستگاه DDJ ساخت شرکت Chemistry Paper Laboratory INC انجام شد.

تنظیم هدایت الکتریکی

در این تحقیق، در مراحل مختلف فراوری لیاف، اعم از خمیرسازی، پالایش و تولید کاغذ آزمایشگاهی از آب شهری استفاده شد، به نحوی که هدایت الکتریکی خمیرکاغذ نهایی در شرایط مختلف توسط نمک کلرید کلسیم در مقدار مورد نظر تنظیم شود. برای رقیق‌سازی و آماده‌سازی مواد افزودنی نیز از آب مقطر استفاده گردید.

میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

برای بررسی دقیق شکل و ابعاد نانوذرات، نمونه رقیق شده نانوسیلیکای کلوییدی توسط دستگاه اولتراسونیک پراکنده شد. در ادامه قطره‌ای از محلول حاوی نانوسیلیکا بر روی توری مسی مخصوص دستگاه قرار داده شده و نمونه‌ها برای گرفتن تصویر توسط دستگاه TEM ساخت شرکت Philips مدل CM120 آماده گردید. نمونه‌ها با ولتاژ ۱۲۰ کیلوولت و در بزرگنمایی مختلف تصویربرداری شدند.

در مصرف مقادیر بیشتر نشاسته کاتیونی مؤثر دانستند. اما همان‌طور که پیش از این اشاره گردید، با توجه به تلاش صنایع به بستن سیستم آب و مصرف آب تازه کمتر و در نتیجه افزایش هدایت الکتریکی خمیرکاغذ به‌ویژه در کارخانه‌های بازیافت کاغذ، لازم به بررسی است که آیا این ترکیب افزودنی بسیار کارآمد در شرایط هدایت الکتریکی زیاد به‌ویژه در خمیربازیافتی نیز کارایی نسبی مناسب خود را خواهد داشت و یا اینکه تا چه حد هدایت الکتریکی زیاد می‌تواند کارایی این ترکیب افزودنی را تحت تأثیر منفی قرار دهد؟

مواد و روش‌ها

مواد

به منظور تهیه خمیرکاغذ مورد نیاز در این تحقیق از کارتن‌های کنگره‌ای کهنه بازیافتی جمع‌آوری شده از سطح شهر استفاده شد. نشاسته کاتیونی (از منبع تاپیوکا) با درجه جایگزینی (DS) ۰/۰۴۵ (mol/mol) حاوی گروه کاتیونی آمین نوع چهارم از شرکت Siam Modified Starch استفاده گردید. نانوسیلیکاسل کلوییدی (NP320) به صورت کلویید بی‌رنگ با محتوای مواد جامد ۸/۵ درصد ساخت شرکت EKA Paper Chemicals تهیه شد. تنظیم هدایت الکتریکی خمیرکاغذ با استفاده از کلرید کلسیم (CaCl₂) ساخت شرکت Merck انجام شد.

آماده‌سازی خمیرکاغذ و مواد افزودنی

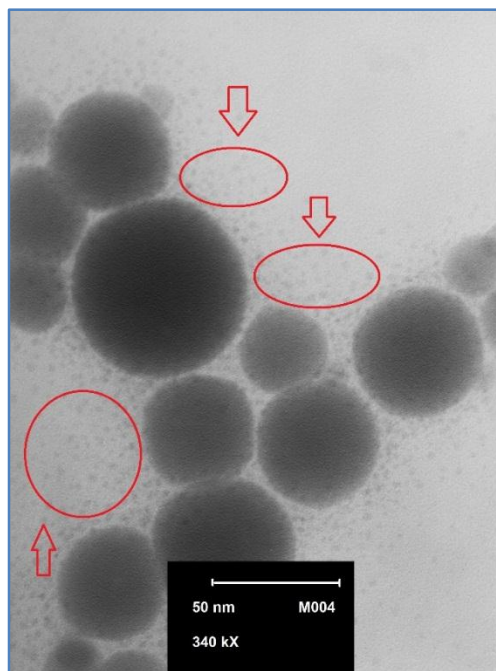
به منظور تهیه خمیرکاغذ مورد نیاز از کارتن‌های کنگره‌ای کهنه، کارتن‌ها در آزمایشگاه به قطعات کوچک تبدیل شده و به مدت ۲۴ ساعت در آب خیس شدند. سپس به کمک دستگاه Valley beater طبق دستورالعمل T200sp-01 آیین‌نامه TAPPI، عمل پراکنده‌سازی لیاف و پالایش تا درجه روانی ۳۰۰ ml (CSF) انجام گردید. در نهایت خمیرکاغذ در دمای ۵ درجه سانتی‌گراد در یخچال نگهداری شد. برای آماده‌سازی محلول نشاسته کاتیونی، کلویید نشاسته با غلظت ۰/۵ درصد بر روی اجاق الکتریکی به مدت ۳۰

T833 pm-94 آیین نامه TAPPI انجام گردید.

تحلیل آماری

در این تحقیق از طرح آماری کاملاً تصادفی متعادل استفاده شد. بر همین اساس، پس از معنی دار بودن اختلافها در آنالیز واریانس، به منظور مقایسه میانگینها از آزمون چند دامنه دانکن استفاده گردید.

تهیه کاغذ دست ساز و اندازه گیری ویژگی های مقاومتی برای تهیه نمونه های کاغذ آزمایشگاهی از دستورالعمل T205 sp-02 آیین نامه TAPPI استفاده شد. سپس آزمون مقاومت به کشش کاغذهای دست ساز بر اساس دستورالعمل T494 om-01 آیین نامه TAPPI، اندازه گیری مقاومت به پاره شدن بر اساس دستورالعمل T414 om-98 آیین نامه TAPPI و ارزیابی پیوند درونی (اسکات باند)^۱ مطابق با دستورالعمل



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوذرات سیلیکای کلوییدی (بزرگنمایی ۳۴۰ kX)

کروی بسیار ریز پراکنده در ابعاد بسیار ریز نانومتری (حتی در حدود ۵ نانومتر) با بزرگنمایی بسیار زیاد (۳۴۰ هزار برابر) نشان می دهد که تصور بر این است که ذرات کارآمد نانوسیلیکا در چنین ابعادی می باشند (مناطق مشخص شده با نشانگر) (Mehranfar *et al.*, 2017; Rahmaninia & Khosravani, 2015). هرچند لکه های کروی بزرگ تیره رنگ در محدوده ابعاد ۵۰ نانومتر نیز در تصویر دیده می شود که می تواند حاصل از اجتماع ذرات ریز کلوییدی نانوسیلیکا در اثر فراوری، ارسال و

نتایج

باتوجه به اهمیت شکل و ابعاد نانوذره مورد استفاده در کاربرد و میزان اثرگذاری آن در تعامل با پلی الکترولیتها، به منظور بررسی و اطمینان از ابعاد نانوذرات سیلیکای کلوییدی مصرف شده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد که تصویر آن در شکل ۱ آمده است. این شکل، پراکنش اندازه نانوذرات سیلیکا در محدوده نانومتری را تأیید می نماید. البته این تصویر، نانوذرات سیلیکا سل مورد استفاده را به صورت ذرات

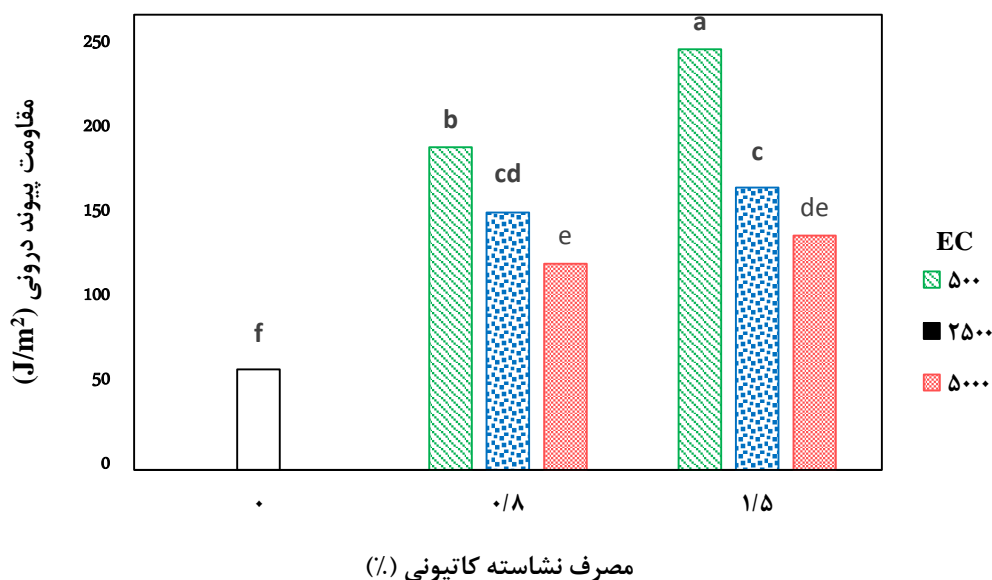
1- Internal bond (Scott type)

الکتریکی بر عملکرد نشاسته کاتیونی به عنوان یک پلی الکترولیت و تعامل آن با نانوسیلیکا تأثیر معنی داری در این ویژگی‌ها در سطح اعتماد ۹۹٪ داشته است. به علاوه اینکه نتایج آزمون مقایسه میانگین دانکن در هر شکل آورده شده است.

تصویربرداری باشد. همچنین نتایج حاصل از آنالیز واریانس اثر هدایت الکتریکی خمیرکاغذ بر ویژگی‌های مورد بررسی در جدول ۱ آمده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود تغییرات هدایت

جدول ۱- خلاصه نتایج تجزیه واریانس ویژگی‌های مورد بررسی خمیرکاغذ

احتمال	F	میانگین مربعات تیمار	مجموع مربعات تیمار	درجه آزادی تیمار	ویژگی مورد بررسی
۰/۰۰	۸۳/۸۶۳	۱۷۳۵۵/۹۹	۱۰۴۱۳۵/۹	۶	- پیوند درونی
۰/۰۰	۲/۷۰۸	۱۶/۰۳۱	۹۶/۱۸۳	۶	- شاخص مقاومت به کشش
۰/۰۰	۴۹/۶۷۸	۳/۷۰۵	۲۲/۲۳۲	۶	- شاخص مقاومت به پاره شدن
۰/۰۰	۳۹/۶۰۴	۵۸۶/۷۲۶	۳۵۲۰/۳۵۷	۶	- ماندگاری ذرات ریز
۰/۰۰	۵۲/۴۳۸	۸۲۵۳/۵	۲۱۹۰۴۲	۱۲	- درجه روانی خمیرکاغذ



شکل ۲- اثر هدایت الکتریکی مختلف (۵۰۰ تا ۵۰۰۰ میکروزیمنس بر سانتی‌متر) بر کارایی نشاسته کاتیونی

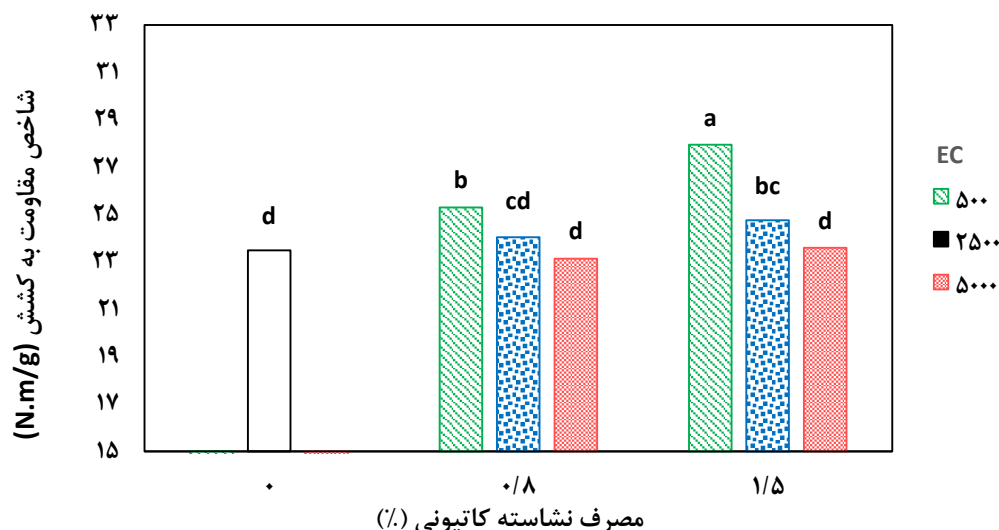
در حضور نانوذره از لحاظ مقاومت پیوند درونی کاغذ

مقاومتی است که اثر مواد افزودنی (به‌ویژه نشاسته) را بر پیونددهی بین الیاف به‌خوبی مشخص می‌کند (Mehranfar et al., 2017). شکل ۲ تأثیر هدایت الکتریکی خمیرکاغذ بر کارایی پلی الکترولیت به لحاظ پیوند درونی کاغذ (اسکات باند) را نشان

ویژگی‌های مقاومتی کاغذ ویژگی پیوند درونی، در واقع میزان پیونددهی در جهت عمود بر ورقه کاغذ (در جهت ضخامت ورقه کاغذ) را مشخص می‌نماید. پیوند درونی الیاف یکی از مناسب‌ترین شاخص‌های

نشاسته کاتیونی - نانوسیلیکا شاخص مقاومت به کشش نیز به- طور معنی داری بیشتر شده است، اما در شرایط هدایت الکتریکی زیادت تر (2500 و $5000 \mu\text{S/cm}$) این شاخص افزایش محسوسی نسبت به نمونه شاهد نداشته است. به بیان دیگر، هدایت الکتریکی زیاد توانسته است تا حد زیادی قابلیت سیستم نشاسته - نانوسیلیکا را تحت تأثیر منفی قرار دهد.

می دهد. همان طور که در شکل ۲ دیده می شود، ترکیب افزودنی نشاسته کاتیونی - نانوسیلیکا در همه شرایط باعث افزایش پیوند درونی کاغذ شده است، به نحوی که این ویژگی مقاومتی تا چندین برابر ($4/9$ برابر) نسبت به نمونه شاهد افزایش یافته است، هر چند افزایش هدایت الکتریکی از اثرگذاری قابل توجه آن کاسته است. همچنین شکل ۳ نشان می دهد که به طور کلی با افزایش

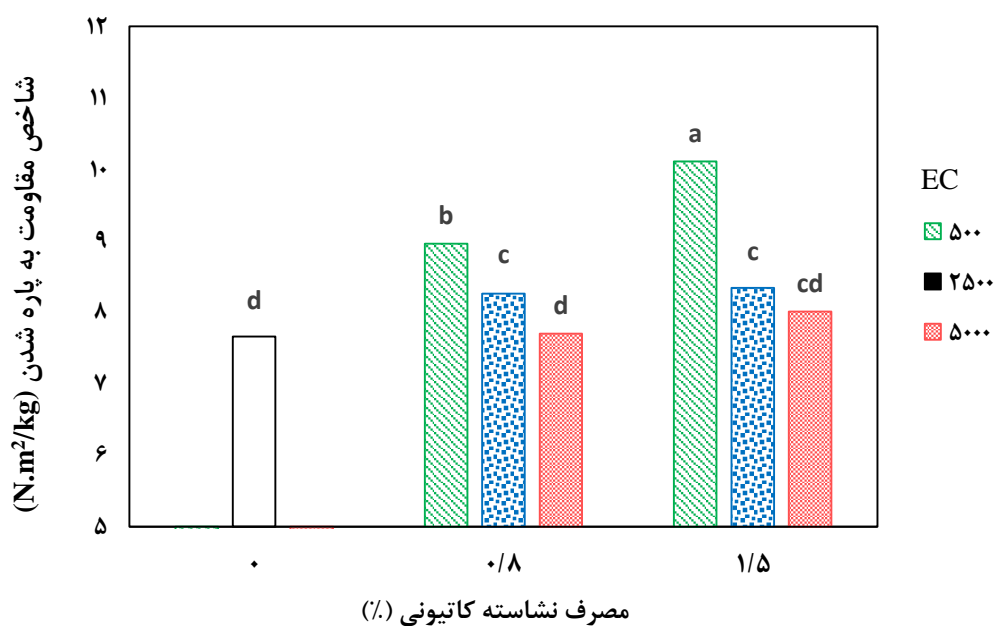


شکل ۳- تأثیر هدایت الکتریکی بر عملکرد نشاسته کاتیونی در سیستم حاوی نانوذره به لحاظ شاخص مقاومت به کشش کاغذ

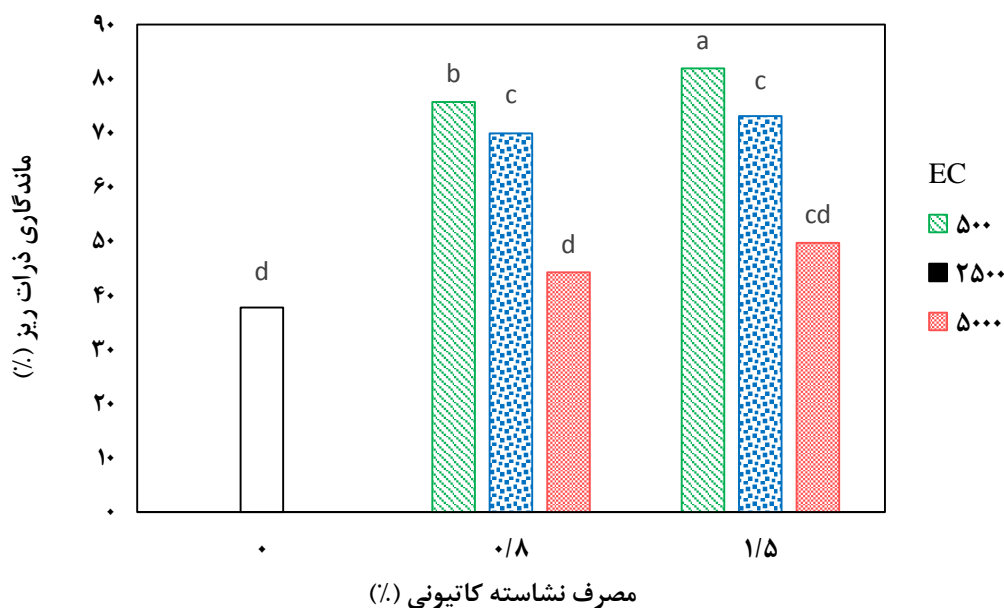
دینامیکی (DDJ) انجام می شود. نتایج این آزمون تحت تأثیر برهم کنش های شیمیایی است و اثر مواد افزودنی شیمیایی بر ماندگاری را نشان می دهد. در این آزمون با توجه به اینکه ارزیابی ماندگاری ذرات ریز و پرکننده ها در حالت دینامیکی انجام می شود، این کار مانع از شکل گیری ورقه الیاف شده، بنابراین در آن اثر شکل گیری ورقه الیاف لحاظ نمی شود؛ از این رو بر این اساس است که عمدتاً این پارامتر مشخص کننده تعامل شیمیایی ماده افزودنی است (Gess, 1998). همان طور که شکل ۵ نشان می دهد افزایش هدایت الکتریکی باعث کاهش تأثیرگذاری ترکیب پلی الکترولیت - نانوذره مورد استفاده بر ماندگاری ذرات ریز شده است. همچنین، در شرایط هدایت الکتریکی یکسان، افزایش مصرف نشاسته کاتیونی تا $1/5$ درصد نیز باعث بهبود عملکرد آن نشده است.

از سوی دیگر، شاخص مقاومت به پاره شدن یکی از ویژگی های مقاومتی کاغذ می باشد که تحت تأثیر سه فاکتور طول الیاف، مقاومت ذاتی الیاف و وضعیت پیونددهی در ورقه کاغذ است (Mehranfar et al., 2017). شکل ۴ تأثیر هدایت الکتریکی بر نشاسته کاتیونی در حضور نانوذره سیلیکا را به لحاظ مقاومت به پاره شدن کاغذ نشان می دهد. این شکل نشان می دهد که استفاده از ترکیب افزودنی نشاسته - نانوسیلیکا تاحدی باعث افزایش مقاومت به پاره شدن گردیده است، هر چند با افزایش هدایت الکتریکی از اثر آن کاسته شده است.

پارامترهای فرایندی تولید کاغذ یکی از پارامترهای فرایندی در تولید کاغذ، آزمون ماندگاری در گذر اول است که این آزمون معمولاً توسط ظرف آبیگری



شکل ۴- تأثیر هدایت الکتریکی بر عملکرد نشاسته کاتیونی در سیستم حاوی نانوذره به لحاظ شاخص مقاومت به پاره شدن



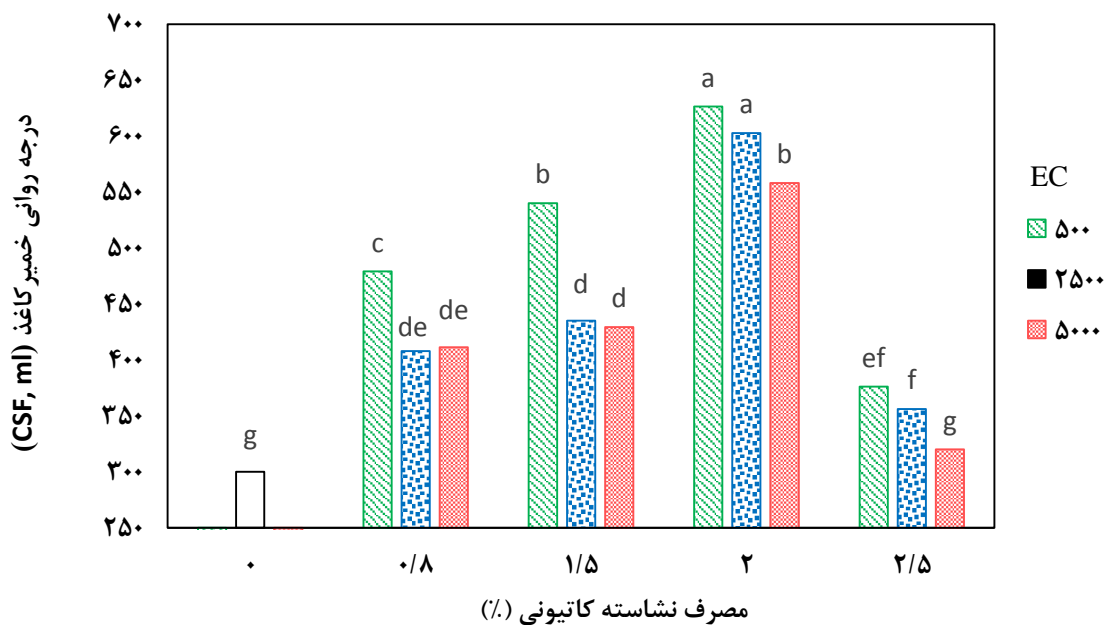
شکل ۵- تأثیر هدایت الکتریکی در سیستم نانوسیلیکا - نشاسته کاتیونی بر میزان ماندگاری ذرات ریز در گذر اول

به‌ویژه در مورد برهم‌کنش نشاسته- نانوسیلیکا، تغییرات را به‌خوبی مشخص می‌نماید (Khosravani et al., 2010). از این رو با توجه به اینکه به‌صورت متداول نشاسته کاتیونی در حدود

یکی دیگر از فاکتورهایی که کارایی پلی‌الکترولیت در آن تأثیرگذار بوده و از ویژگی‌های تعیین‌کننده در فرایند تولید کاغذ می‌باشد، درجه روانی خمیر کاغذ است. این ویژگی فرایندی

سیلیکا و در هدایت الکتریکی مختلف به لحاظ درجه روانی خمیرکاغذ نشان می‌دهد. همان‌طور که این شکل مشخص نموده است، هرچند هدایت الکتریکی خمیرکاغذ (EC) باعث کاهش کارایی نشاسته - نانوسیلیکا (به‌ویژه در مقادیر کمتر از ۱/۵ درصد نشاسته) گردیده‌است، اما افزایش مقدار نشاسته کاتیونی (۲٪) به صورت معنی‌داری افزایش کارایی سیستم نشاسته کاتیونی - نانوسیلیکا را به لحاظ درجه روانی (قابلیت آگیری) نتیجه داد؛ درحالی‌که افزایش بیشتر مقدار نشاسته کاتیونی تا سطح ۲/۵ درصد، باعث تأثیرگذاری منفی بر قابلیت آگیری شد.

یک درصد در خمیرکاغذ (کاربرد درونی در پایانه تر) کاربرد دارد و نیز به دلیل درجه جایگزینی نسبتاً زیاد نشاسته مصرفی، در آزمون‌های قبلی محدوده مصرف نشاسته کاتیونی تا ۱/۵ درصد به‌عنوان حد بالای مصرف تعیین گردید؛ اما با توجه به نتایج این آزمون‌ها که بهترین نتایج در ۱/۵ درصد حاصل گردید، از این رو در مورد آزمون آگیری، به‌عنوان شاخص - ترین آزمون بررسی برهم‌کنش نشاسته کاتیونی - نانوسیلیکای آنیونی، این میزان مصرف تا مقدار ۲/۵ درصد ادامه داده شد تا نتایج احتمالی با دقت بیشتری مورد بررسی قرار گیرد. شکل ۶، کارایی نشاسته کاتیونی را در حضور نانوذره



شکل ۶- تأثیر هدایت الکتریکی (۵۰۰، ۲۵۰۰ و ۵۰۰۰ میکروزیمنس بر سانتیمتر) بر کارایی سیستم نانوسیلیکا - نشاسته کاتیونی به لحاظ قابلیت آگیری خمیرکاغذ

بحث

با توجه به اینکه عنوان می‌شود تأثیرگذاری و کارآمدی نانوذرات و تعامل آنها با پلی‌الکترولیت در سیستم‌های پایانه تر هنگامی خواهد بود که ابعاد نانوذرات (حداقل یک بعد آنها) در حدود و یا کوچک‌تر از ۱۰ nm باشد (Hubbe, 2005)، از این رو شکل ۱ این موضوع را به خوبی تأیید می‌نماید که بخش زیادی از کلویید حتی پس از خشک شدن در حدود ابعاد مطلوب بوده است، در نتیجه قابلیت تأثیرگذاری و برهم‌کنش را با نشاسته کاتیونی در سیستم را داشته‌است (Mehranfar et al., 2017; Sabazoodkhiz et al., 2017). اما با وجود اینکه در پژوهش‌های پیشین مشخص گردید که برهم‌کنش نانوسیلیکا به‌ویژه با نشاسته کاتیونی با درجه جایگزینی بیشتر، قوی‌تری بوده است (Mehranfar et al., 2017)، بنابراین نتایج آزمون‌های مقاومتی در این تحقیق نشان داد هرچند درجه جایگزینی نشاسته مصرفی نسبتاً زیاد بوده است، اما هدایت الکتریکی خمیرکاغذ از کارایی افزودنی نشاسته - نانوسیلیکا کاسته است. به بیان دیگر، در مقادیر هدایت الکتریکی کم و متوسط در خمیرکاغذ، تأثیرگذاری افزودنی نشاسته کاتیونی - نانوسیلیکای آنیونی بر شاخص‌های مختلف فرایندی و ویژگی‌های مقاومتی کاغذ، همان‌طور که مطالعات گذشته نشان داده‌اند، اثر مثبت قابل توجهی بوده و میزان بهینه مصرف نشاسته کاتیونی عموماً کمتر از ۱/۵ درصد گزارش شده است (Khosravani et al., 2010; Mehranfar et al., 2017; Rahmaninia & Khosravani, 2015; Yousefhashemi et al., 2019). به عنوان نمونه، در بین ویژگی‌های مقاومتی، آزمون پیوند درونی (شکل ۲) و در بین ویژگی‌های فرایندی نتایج آزمون درجه روانی خمیرکاغذ (شکل ۶) بیش از سایر ویژگی‌ها اثرگذار بودن سیستم نشاسته نانوسیلیکا و از سوی دیگر تأثیرات افزایش هدایت الکتریکی را نشان داد؛ به طوری که درجه روانی خمیرکاغذ در نمونه شاهد (۳۰۰ ml) با افزودن نشاسته-نانوسیلیکا به ۵۰۰ ml افزایش بسیار چشمگیری یافت (دو درصد نشاسته به همراه ۰/۱ درصد نانوسیلیکا در هدایت الکتریکی $500 \mu\text{S/cm}$). همچنین در مورد آزمون پیوند درونی (شکل ۲) که با

کاربرد ۱/۵ درصد نشاسته کاتیونی در هدایت الکتریکی $500 \mu\text{S/cm}$ ، ۴/۹ برابر افزایش یافته بود، با افزایش هدایت الکتریکی به $5000 \mu\text{S/cm}$ ، ۲/۳ برابر (یعنی به مقدار کمتری) افزایش یافت؛ زیرا در شرایط هدایت الکتریکی زیاد، جذب و کارایی پلی‌الکترولیت‌ها با مشکل مواجه می‌گردد. میزان جذب و نحوه جذب سطحی و آرایش پلی‌الکترولیت می‌تواند اثر قابل مشاهده‌ای بر عملکرد پلی‌الکترولیت داشته باشد. جذب پلی‌الکترولیت‌ها بر روی سطح، به صورتی که بتوانند دم، حلقه و زنجیره گسترده‌ای داخل محیط کلوییدی ایجاد کنند (ضخامت بیشتر لایه جذب شده فراتر از لایه دوگانه یونی)، می‌تواند باعث ایجاد قابلیت مناسب‌تر و احتمال بیشتر برای ایجاد پل و تشکیل فلاک نماید (Hubbe, 2005). این در حالی است که با افزایش قابل توجه هدایت الکتریکی خمیرکاغذ، جذب پلی‌الکترولیت سخت‌تر شده و از سوی دیگر پلی‌الکترولیت‌ها نیز آرایش جمع‌تر و با گستردگی کمتری اتخاذ می‌کنند. از این رو به نظر می‌رسد به همین دلیل کارایی آنها در تعامل با نانوذره سیلیکا کاهش می‌یابد.

همچنین این تحقیق نشان داد که در هدایت الکتریکی زیاد ($5000 \mu\text{S/cm}$)، با توجه به سخت‌تر شدن شرایط جذب پلی‌الکترولیت‌ها، مقادیر بیشتر نشاسته کاتیونی برای حصول بیشترین نتایج درجه روانی خمیرکاغذ ممکن است مؤثر باشد، هرچند همان‌طور که بیان شد میزان مصرف نشاسته کاتیونی در داخل خمیرکاغذ بیش از ۱/۵ درصد رایج نیست. همان‌طور که افزایش بیشتر مقدار نشاسته کاتیونی (تا سطح ۲/۵ درصد)، تأثیر منفی قابل توجهی را بر قابلیت آگیری نشان داد. دلیل این موضوع را می‌توان به مصرف بیش‌ازحد پلی‌الکترولیت کاتیونی (نشاسته کاتیونی) و معکوس شدن بار عمومی سیستم کاغذسازی نسبت داد (Khosravani et al., 2010).

نتیجه‌گیری

باتوجه به مطالب بیان شده بالا و نتایج به دست آمده، در مجموع می‌توان جمع‌بندی نمود، با توجه به اینکه در شرایط هدایت الکتریکی زیاد جذب و کارایی پلی‌الکترولیت‌ها با مشکل مواجه می‌گردد، بنابراین تعامل نانوسیلیکا با نشاسته

- potential of nanosilica-cationic starch wet end system for applying higher filler content in fine paper. *BioResources*, 8(2): 2234-2245.
- Mehranfar, A.H., Khosravani, A. and Rahmaninia, M., 2017. The effect of cationic starch degree of substitution on nanoparticle system performance in old corrugated containers recycling. *Journal of Forest and Wood Products*, 70(1):147-155.
- Rahmaninia, M. and Khosravani, A., 2015. Improving the paper recycling process of old corrugated container wastes. *Cellulose Chemistry and Technology*, 49(2): 203-208.
- Sabazoodkhiz, R., Rahmaninia M. and Ramezani, O., 2017. Interaction of chitosan biopolymer with silica nano-particle as a novel retention/drainage and reinforcement aid in recycled cellulosic fibers, *Cellulose*, 24: 3433-3444.
- Samoshina, Y., Nylander, T., Shubin, V., Bauer, R. and Eskilsson, K., 2005. Equilibrium aspects of polycation adsorption on silica surface: how the adsorbed layer responds to changes in bulk solution. *Langmuir*, 21(13): 5872-5881.
- Thorn, I. and Au, C.O., 2009. *Applications of Wet-End Paper Chemistry*. Springer, Netherlands, 226p.
- Wagberg, L., 2000. Polyelectrolyte adsorption onto cellulose fibres-A review. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 15(5): 586-597.
- Wågberg, L., Winter, L., Ödberg, L. and Lindström, T., 1987. On the charge stoichiometry upon adsorption of a cationic polyelectrolyte on cellulosic materials. *Colloids and surfaces*, 27(1-3): 163-173.
- Wang, F. and Hubbe, M.A., 2002. Charge properties of fibers in the paper mill environment. 1. Effect of electrical conductivity. *Journal of Pulp and Paper Science*, 28(10): 347-353.
- Yousefhashemi, S.M., Khosravani, A., Yousefi, H., 2019. Isolation of lignocellulose nanofiber from recycled old corrugated container and its interaction with cationic starch-nanosilica combination to make paperboard. *Cellulose*, 26: 7207-7221.
- کاتیونی و در نتیجه اثرهای مثبت این برهم‌کنش بر ویژگی‌های خمیرکاغذ تحت تأثیر منفی قرار می‌گیرد؛ اما میزان این اثر منفی به نوع ویژگی مورد بررسی ارتباط دارد. همان‌طورکه در برخی ویژگی‌ها در مقدار کم پلی‌الکترولیت و هدایت الکتریکی زیاد، اثر این سیستم غیر معنی‌دار گردید. درحالی‌که به‌عنوان نمونه در مورد پیوند درونی و درجه روانی خمیرکاغذ، هرچند افزایش هدایت الکتریکی اثر منفی معنی‌داری نشان داد، ولی همچنان کارایی مثبت نشاسته-نانوسیلیکا به‌صورت معنی‌داری مشهود بوده است.

منابع مورد استفاده

- Cao, Q. and Bachmann, M., 2013. Polyelectrolyte adsorption on an oppositely charged spherical polyelectrolyte brush. *Soft Matter*, 9(20): 5087-5098.
- Gess, J.M., 1998. *Retention of Fines and Fillers During Papermaking*. TAPPI Press, Atlanta, 357p.
- Hamzeh, Y., 2014. *Water and Wastewater Management in Pulp and Paper Industries*. Iranian Student Book Agency, 456p.
- Horvath, A.E., Lindström, T. and Laine, J., 2006. On the indirect polyelectrolyte titration of cellulosic fibers. Conditions for charge stoichiometry and comparison with ESCA. *Langmuir*, 22(2): 824-830.
- Hubbe, M.A., 2005. Microparticle programs for drainage and retention: 1-36. In: Rodriguez, J.M., (Ed.). *Micro and Nanoparticles in Papermaking*. TAPPI Press, Atlanta, 197p.
- Khosravani, A., Latibari, A.J., Mirshokraei, S.A., Rahmaninia, M. and Mohammad Nazhad, M., 2010. Studying the effect of cationic starch-anionic nanosilica system on retention and drainage. *BioResources*, 5(2): 939-950.
- Khosravani, A. and Rahmaninia, M., 2013. The

The effect of electrical conductivity on the performance and interaction of cationic starch- anionic nanosilica in pulp slurry

A.H. Mehranfar¹, A. Khosravani^{2*} and M. Rahmaninia³

- 1- MSc, Specialist, Wood and Paper Science and Technology Department, Natural Resources Faculty, Tarbiat Modarres University, Noor, Mazandaran, Iran.
- 2*- Corresponding Author, Wood and Paper Science and Technology Department, Natural Resources Faculty, Tarbiat Modarres University, Noor, Mazandaran, Iran, 46417-76489, e-mail: khosravani@modarec.ac.ir
- 3- Wood and Paper Science and Technology Department, Natural Resources Faculty, Tarbiat Modarres University, Noor, Mazandaran, Iran.

Received: Dec., 2019

Accepted: March, 2020

Abstract

Since the papermaking fibers contain negative charge, some polymer additives with counterions (cationic polyelectrolyte) are added to pulp slurry. Meanwhile, due to increased electrical conductivity (EC) in the suspension, the performance of many polyelectrolytes encounter some problems. Hence, based on water system closure, lower raw water consumption, and therefore higher EC of the pulp suspension, it is necessary to evaluate the adverse effect of polyelectrolyte-based additives such as cationic starch-anionic nanosilica on paper making. In this work, the effectiveness of EC on the performance of the mentioned additive combination was investigated. The results confirmed that the EC negatively affected the performance of the wet-end additive system; although the degree of effectiveness was dependent on the type of the pulp property. Such that for low polyelectrolyte dosage and high EC, in certain properties, the positive effect of this additive system was not significant. But, in the case of some other properties such as internal bond and freeness, despite of the negative effects of high EC, the performance of cationic starch-anionic nanosilica system was significantly remarkable.

Keywords: Electrical conductivity, polyelectrolyte, starch-nanosilica, colloid.