



اثر آلوم و کیتوزان بر ساختار آب سفید خروجی از توری ماشین کاغذ و ویژگی‌های کاغذ

*نورالدین نظرنژاد^۱، مینا متانی بورخیلی^۲ و قاسم اسدیپور اتویی^۳

^۱دانشیار دانشکده منابع طبیعی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری،

^۲دانش آموخته کارشناسی ارشد دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری،

^۳دانشیار دانشکده منابع طبیعی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۱/۱۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۳/۰۹

چکیده

سابقه و هدف: پساب خروجی از واحدهای کاغذسازی دارای مقادیر بالایی از COD. مواد معلق جامد، رنگ و کدورت است. این آلاینده‌ها اثرات زیست محیطی شدیدی در پی دارند. همچنین در ساختار لجن حجم بالایی از آب وجود دارد. بنابراین نیاز به آبیگری لجن از مأموریت‌های اصلی تصفیه بهینه لجن محسوب می‌شود. فواید لخته‌سازی پلیمری در مقایسه با منعقدسازی، توانایی آن‌ها در تولید فلاک‌های وسیع، فشرده و مترکم، با قدرت ته‌نشینی خوب، و وابستگی کمتر آن‌ها به pH می‌باشد. همچنین جذب مقادیر زیاد آلومینیوم در بدن انسان اثرات خطرناکی ایجاد می‌کند. لذا استفاده از ترکیبات طبیعی در آماده‌سازی لجن جهت انعقاد و لخته‌سازی رو به افزایش است. همچنین کارخانه‌های کاغذسازی به علت مصرف حجم زیادی از آب به سمت سیستم‌های بسته‌گرایش یافته‌اند اما انباشتگی ذرات جامد در آب سفید در گردش یکی از محدودیت‌های این سیستم‌های بسته می‌باشد. در این پژوهش تلاش شده است تا با بکارگیری آلوم و کیتوزان به عنوان افزودنی پایانه تر، ضمن کاهش مواد جامد آب سفید در گردش، خواص مقاومتی خمیرکاغذ NSSC نیز افزایش یابد. از آنجایی که آماده‌سازی لجن با ترکیبات طبیعی از ارجعیت زیست‌محیطی بالاتری نسبت به ترکیب شیمیایی برخوردار است، در این تحقیق به بررسی کارایی کیتوزان در مقایسه و در ترکیب با آلوم پرداخته شد.

مواد و روش‌ها: خمیرکاغذ NSSC از کارخانه چوب و کاغذ مازندران با درجه‌روانی 10 ± 400 میلی‌لیتر (CSF) تهیه شد. خشکی خمیرکاغذ در مقدار ۳ درصد تنظیم شد و بعد از باز شدن الیاف در دستگاه الیاف باز کن، pH هر نمونه خمیرکاغذ به مقدار ۷ تنظیم شد. سپس سوسپانسیون کاغذسازی با آلوم (سطوح مصرف ۱ و ۱/۵ درصد)، کیتوزان (سطوح مصرف ۰/۸ و ۱ درصد) و آلوم کیتوزان (به ترتیب در دو سطح ۰/۸-۱ درصد و ۱-۱/۵ درصد) تیمار شده و کاغذهای مربوطه ساخته شد. در نهایت خواص مقاومتی کاغذ دست‌ساز و خواص آب‌سفید حاصل از کاغذسازی نیز اندازه‌گیری شد.

*مسئول مکاتبه: n.nazarnezhad@sanru.ac.ir

یافته‌ها: نتایج نشان داد بهترین تیمار برای کاهش رنگ آب سفید، تیمار کیتوزان ۱ درصد و برای COD و کدورت، آلوم-کیتوزان ۱-۱/۵ درصد می‌باشد که به ترتیب به میزان ۲۴، ۷۷ و ۷۶ درصد کاهش داشته‌اند. همچنین خواص مقاومتی ترکیدن، کشش و پارگی، تیمار کیتوزان ۱ درصد به ترتیب با ۱۰، ۱۶ و ۲۵ درصد افزایش نسبت به نمونه شاهد بهترین مقاومت‌ها را داشته است. در حالی که نتایج آزمون لهیدگی حلقوی و لهیدگی کنگره‌ای نمونه‌های تیمار شده با آلوم-کیتوزان ۱-۱/۵ درصد به ترتیب با ۴۱ و ۲۳ درصد افزایش نسبت به شاهد از تیمارهای دیگر بهتر بوده است.

نتیجه‌گیری: کیتوزان به ترتیب بیشترین اثر را بر COD، کدورت و رنگ داشته در حالی که تیمار آلوم-کیتوزان تأثیر چشمگیری بر کدورت و COD دارد. همچنین خواص مقاومتی کاغذ دست ساز ساخته شده با تیمار کیتوزان ۱ درصد و تیمار آلوم-کیتوزان ۱-۱/۵ درصد، نسبت به تیمار آلوم-کیتوزان ۱-۱/۵ درصد و کیتوزان ۰/۸ درصد، بهتر می‌باشد. نتایج آزمون لهیدگی حلقوی و لهیدگی کنگره‌ای نمونه‌های تیمار شده با آلوم-کیتوزان ۱-۱/۵ درصد و کیتوزان ۰/۸ درصد، بهتر از تیمارهای دیگر بوده است.

واژه‌های کلیدی: COD، رنگ آب سفید، کدورت، کیتوزان، مقاومت مکانیکی

مقدمه

کاغذ صفحه‌ای است که پس از خارج کردن آب از سوسپانسیونی از الیاف به دست می‌آید (۱۴). شیمی پایانه تر کاغذسازان را قادر می‌سازد که بسیاری از مشکلات مربوط به خواص کاغذها را حل کرده و کاغذی تولید کنند که انطباق بیشتری با استانداردها و در عین حال نیازهای مصرف‌کنندگان داشته باشد. آبگیری از ورق کاغذ در حال تشکیل به مقدار زیادی تحت تأثیر دلمه‌های الیاف با نرمه‌ها و دلمه‌های نرمه‌ها با یکدیگر است. اگر دلمه‌ها متخلخل باشند آب زیادی را در خود نگه می‌دارند و موجب تأخیر در آبگیری می‌شوند. اگر دلمه‌ها متراکم باشند موجب می‌شوند که آب سریع‌تر از اطراف آن‌ها عبور کند و در نتیجه موجب افزایش سرعت آبگیری و بهبود ماندگاری نرمه‌ها می‌شوند (۹).

بخشی از ذرات ریز سوسپانسیون خمیرکاغذ، در کاغذ ساخته شده باقی نمی‌مانند و با آب خروجی از توری به چرخه آب سفید وارد می‌شوند. این مواد

اغلب موجب تشکیل آلودگی و رسوب شده یا وارد فاضلاب کارخانه کاغذسازی می‌شوند. این موضوع مشکل‌ساز است و تا حد امکان باید از آن جلوگیری شود. انواع مواد کمک‌کننده به ماندگاری شامل، نمک‌های غیرآلی، پلیمرهای طبیعی و پلیمرهای سنتزی می‌باشند. مهم‌ترین مواد غیر آلی کمک‌کننده به ماندگاری عبارتند از آلوم، پلی‌آلومینیم کلراید و کلرید کلسیم هستند به طوری که آلوم مهم‌ترین آن‌ها است (۹).

همچنین از جمله مهم‌ترین پلیمرهای طبیعی و سنتزی که جهت بهبود مقاومت تر و خشک کاغذ استفاده می‌شود می‌توان به پلی‌وینیل‌الکل، اوره، فنل فرمالدهید، نشاسته کاتیونی، پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی و کیتوزان اشاره کرد (۱۹). افزودنی پایانه تر سیستم کاغذسازی باید دارای ویژگی‌های خاصی باشد. به‌عنوان مثال، باید با سطح سلولزی سازگار باشد به طوری که پیوند هیدروژنی بین کاغذ و سلولز را قطع نکند. همچنین زیست تخریب‌پذیر، غیر سمی و

متفاوت کیتوزان (صفر، ۰/۲۵، ۰/۵ و ۱ درصد بر اساس وزن خشک خمیر کاغذ) و در دامنه pH (۵/۵، ۷ و ۸/۵) بررسی کردند. نتایج نشان داد که کیتوزان شاخص کششی، شاخص پارگی و شاخص ترکیدن را بهبود می‌دهد و عملکرد کیتوزان در pH=۷ سبب بهبود ویژگی‌های مقاومتی کاغذ می‌شود (۱۰). بیرجندی و همکاران (۱۳۸۸) اثر مواد منعقدکننده آلوم و پلی‌آلومینیم کلراید را جهت کاهش غلظت آلاینده‌ها در پساب صنعت بازیافت کاغذ مورد مطالعه قرار دادند. نتایج این پژوهش نشان داد که پلی‌آلومینیم کلراید با حذف ۹۶ درصد کدورت و ۹۹ درصد COD بهترین نتیجه را نشان داد (۴).

هدف از این پژوهش مقایسه تأثیر استفاده از کیتوزان، آلوم و آلوم- کیتوزان به‌عنوان افزودنی پایانه‌تر برای کاهش مواد جامد آب‌سفید در گردش به‌همراه بهبود خواص مقاومتی خمیرکاغذ NSSC می‌باشد.

مواد و روش‌ها

خمیر NSSC از کارخانه چوب و کاغذ مازندران با درجه‌روانی خمیرکاغذ 400 ± 10 میلی‌لیتر (CSF) تهیه شد. خشکی خمیرکاغذ در مقدار ۳ درصد تنظیم شد و بعد از باز شدن الیاف در دستگاه الیاف باز کن، pH هر نمونه خمیرکاغذ به مقدار ۷ تنظیم شد. برای تهیه محلول کیتوزان، ۱۰۰ mg از پودر کیتوزان را به دقت وزن کرده و آن را در ۱۰ ml اسیدکلریدریک ۰/۱ مولار حل کردیم. سپس محلول به‌دست آمده را در مقداری آب مقطر حل کرده و حجم را به ۱۰۰ ml رساندیم. هر ۱ ml از این محلول حاوی ۱ mg کیتوزان است (۱۳). محلول ۱۰ درصد آلوم به وسیله حل کردن ۱۰ گرم سولفات آلومینیوم ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) در یک لیتر آب مقطر تهیه شد. هر ۱ ml از این محلول حاوی ۱۰ آلوم

سازگار با محیط‌زیست باشد. کیتوزان ماده‌ای ضد باکتری، تجدیدپذیر و از نظر فراوانی دومین پلی‌ساکارید طبیعی بعد از سلولز می‌باشد. حضور یک گروه اصلی ($-NH_2$) آن را به یک پلی‌کاتیون در یک محلول اسیدی رقیق تبدیل می‌کند، و این خاصیت کاتیونی باعث جذب بیشتر آن بر روی سطح خمیرکاغذ آنیونی، به‌وسیله تعامل جذب الکترواستاتیک، می‌شود. بنابراین، کیتوزان می‌تواند به‌عنوان یک افزودنی بالقوه در پایانه تر کاغذسازی مطرح باشد. تاکنون، تلاش‌های بسیاری برای بهبود فرایند کاغذسازی و خواص کاغذ با افزودن کیتوزان انجام شده است (۱۰).

مطالعات متعددی بر استفاده از کیتوزان برای بهبود مقاومت کاغذ در حالت تر و خشک تمرکز داشتند، برخی دیگر سازگاری کیتوزان با اجزای خمیرکاغذ^۱ کاغذ را نشان می‌دهد و می‌تواند همچون یک ماده افزودنی ماندگاری و آبیگری کار کند (۶).

نتایج بویو و همکاران (۲۰۱۳) نشان داد، کیتوزان توانایی بالایی برای لخته‌سازی ذرات کوچک سوسپانسیون دارد، همچنین کیتوزان در آبیگری خمیرکاغذ آماده کاغذسازی و مقاومت کاغذ تأثیر مثبت دارد (۵). لی و همکاران (۲۰۰۴) نشان داد که افزودنی کیتوزان تقریباً به‌طور کامل بر روی سطوح الیاف سلولزی به‌خصوص بر روی سطوح نرمه‌ها جذب شد. در آبیگری مطلوب با حدود ۵-۸ میلی‌گرم کیتوزان در هر گرم از خمیر خشک به‌دست آمد. تعامل (تأثر متقابل) بین کیتوزان و زنجیرهای سلولزی برای این آزمایشات توسط یک مکانیسم پل زدن در pH=۷ کنترل شد (۱۲). لرتساتی‌وانگ و همکاران (۲۰۰۰) تأثیر به‌کارگیری کیتوزان بر ویژگی‌های مکانیکی و مقاومتی خمیر کاغذ کرافت را در سطوح

میزان رنگ توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر بر حسب واحد (Pt.CO)^۲ گزارش می‌شود.

جهت تعیین COD، مقدار ۲ml از نمونه آماده شده در سل مخصوص انتقال داده شد و به مدت دو ساعت عملیات رفلاکس در دستگاه واکنشگاه گرمایی در دمای ۱۴۸C انجام شد. سپس با چند بار سروته کردن سل، محتویات داخل آن را یکنواخت نموده و تا رسیدن به دمای محیط در مکانی تاریک قرار داده می‌شود. مقدار COD با دستگاه اسپکتروفوتومتر انجام می‌شود.

جهت مقایسه میانگین‌ها از آزمون تجزیه واریانس استفاده شد و سپس گروه‌بندی میانگین‌ها با کمک آزمون دانکن صورت پذیرفت.

نتایج و بحث

بررسی خواص آب سفید حاصل از ساخت کاغذهای دست‌ساز: جدول ۱ تغییرات رنگ، کدورت و COD را با تغییر عوامل تیمار نشان می‌دهد. همان‌طور که در جدول ۱ ملاحظه می‌شود، تیمار سوسپانسیون کاغذسازی با آلوم- کیتوزان، میزان COD آب سفید را نسبت به نمونه شاهد به میزان ۷۷ درصد کاهش می‌دهد. مکانیسم عمل پلی‌الکترولیت‌ها (مانند کیتوزان)، دلمه‌سازی از طریق پل‌زنی بین ذرات می‌باشد (۹). پلیمر کاتیونی کیتوزان بین ذرات درشت‌تر و ذرات ریزتر پل زده و موجب ماندگاری آن‌ها می‌شود، همچنین ذرات ریز معلق و کلوییدی در بین دلمه‌ها بدام افتاده و نمی‌توانند وارد آب سفید حاصل از کاغذسازی بشوند و میزان COD آب سفید را نسبت به نمونه شاهد به میزان ۶۹ درصد کاهش می‌دهد. کیتوزان از طریق خشی‌سازی بار، جذب و پل‌زنی بین ذرات، عمل انعقاد و لخته‌سازی را انجام می‌دهد (۱۳).

می‌باشد. مصرف کیتوزان در دو سطح ۰/۸ درصد و ۱ درصد وزن خمیر خشک در نظر گرفته شد. مصرف آلوم در دو سطح ۱ درصد و ۱/۵ درصد وزن خمیر خشک در نظر گرفته شد. در تیمار آلوم- کیتوزان نیز مصرف آلوم و کیتوزان به ترتیب در دو سطح ۱-۰/۸ درصد و ۱-۱/۵ درصد وزن خمیر خشک در نظر گرفته شد.

ساخت کاغذ دست‌ساز ۱۲۰ گرمی مطابق با استاندارد T205sp-02 آیین‌نامه تاپی صورت گرفت. برای اندازه‌گیری مقاومت‌های مکانیکی کشش، ترکیدن، پارگی، کنگره‌ای و لهیدگی در حالت حلقه به‌ترتیب از استانداردهای ISO-1924-2، ISO-2758، ISO-1974، ISO-12192، ISO-7263 استفاده گردید.

بعد از ساخت کاغذ آب زیر دستگاه کاغذساز در ظرف بزرگی جمع‌آوری شد و بعد از بهم‌زدن آن، نمونه‌گیری انجام شد. این کار برای هر سری از تیمارها انجام شد. جهت اندازه‌گیری کدورت، ابتدا نمونه به خوبی تکان داده شده تا کاملاً یکنواخت گردد. سپس نمونه به مقدار کافی تا خط نشانه درون سل دستگاه کدورت‌سنج ریخته شد و درون محفظه آن قرار گرفت. عدد قرائت شده توسط دستگاه کدورت‌سنج به‌عنوان کدورت نمونه در واحد NTU^۱ گزارش می‌شود. جهت تعیین رنگ، برای پساب‌های با شدت رنگ بالا ابتدا باید نمونه‌ها رقیق شوند و فاکتور رقت نیز در نتایج منظور گردد. ابتدا نمونه به مدت نیم ساعت با دور ۳۰۰۰ سانتریفیوژ می‌شود سپس توسط کاغذ صافی ۰/۸ میکرومتر صاف می‌شود. سپس نمونه‌های صاف شده توسط HCL یا NaOH (بسته به اسیدیته محلول) در pH ۷/۵ تا ۷/۷ تنظیم می‌شوند.

جدول ۱- درصد کاهش رنگ، کدورت و COD آب سفید حاصل از ساخت کاغذهای دست‌ساز نسبت به نمونه شاهد.

Table 1. Reduction color Percent, turbidity and COD of Handsheets white water than to control.

COD	کدورت Turbidity	رنگ Color	درصد کاهش متغیرها نسبت به نمونه شاهد
			Decrease percent of variables than to control
0.1	24	0.04	آلوم ۱ درصد با pH= 7 (Alum 1%)
69	54	24	کیتوزان ۱ درصد با pH= 7 (Chitosan 1%)
77	76	12	آلوم-کیتوزان ۱-۱/۵ درصد با pH= 7 (Alum-Chitosan 1-1.5%)

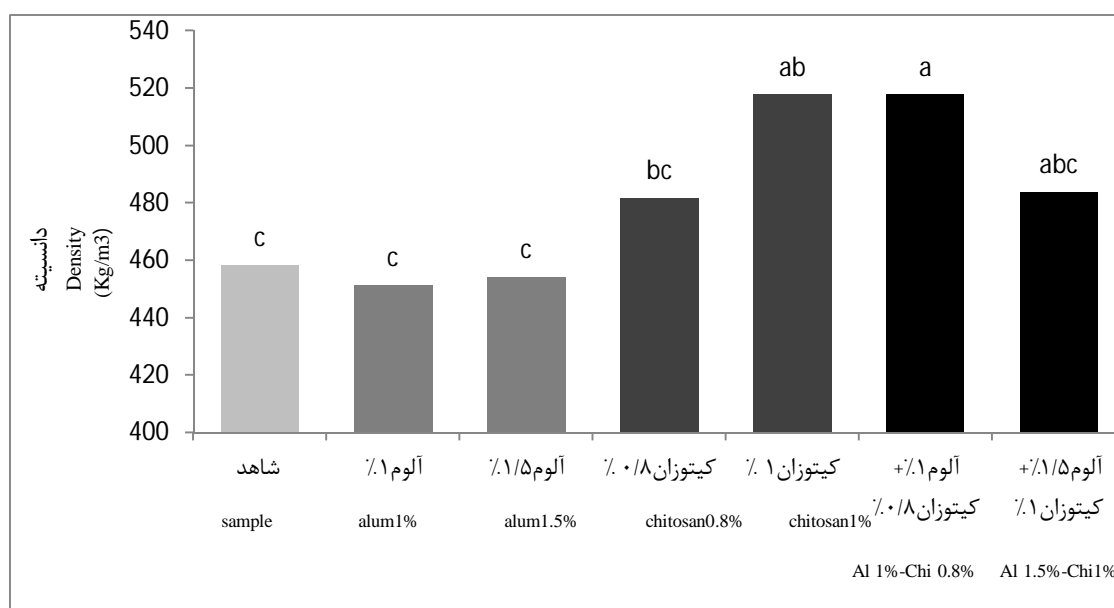
کاغذسازی وارد می‌شوند. این یونها علاوه بر این که نمی‌توانند عمل انعقاد و لخته‌سازی ذرات ریز و مواد کلوئیدی را انجام دهند، ممکن است در پساب نمک‌های رنگی تشکیل داده و باعث افزایش اندکی در رنگ شوند (۲۰).

تیمار آلوم- کیتوزان تأثیر چشم‌گیری بر کدورت و COD داشته است. علت این امر تشکیل دلمه‌های متراکم توسط تیمار آلوم- کیتوزان می‌باشد، که مانع از خروج ذرات زیر و کلوئیدی از نمد کاغذ و ورود آن‌ها به آب سفید می‌شود. در این تیمار به علت تأثیر همزمان آلوم و کیتوزان، تشکیل دلمه بهتر بوده و ماندگاری ذرات ریز، بیشتر در اثر فرایند تجمع ذرات کلوئیدی می‌باشد. در حالی که در نمونه شاهد یا حتی نمونه با تیمار آلوم، ماندگاری ذرات ریز، در نمد کاغذ در حال تشکیل، طی فرایند گیرکردن مکانیکی اتفاق می‌افتد. بنابراین بخشی از این ذرات، تا تشکیل نمد، وارد آب سفید می‌شوند.

خواص فیزیکی و مقاومتی کاغذهای دست‌ساز

چگالی ظاهری: اختلاف بین مقادیر چگالی ظاهری کاغذهای دست‌ساز در سطح اعتماد ۹۵ درصد معنی‌دار است. بر اساس آزمون دانکن میانگین مقادیر چگالی ظاهری در سه گروه قرار گرفته است.

در تیمار آلوم- کیتوزان تیمار اولیه آلوم با کاهش بار ذرات معلق و کلوئیدی موجب پایداری آن‌ها می‌شود و امکان قرار گرفتن آن‌ها در ساختار دلمه‌ای تشکیل شده توسط کیتوزان را بیشتر می‌کند. نمونه‌های تیمار شده با آلوم-کیتوزان، میزان کدورت آب سفید را نسبت به نمونه شاهد به میزان ۷۶ درصد کاهش می‌دهد. در اینجا نیز همانند COD تیمار آلوم- کیتوزان بیشترین کاهش را نسبت به نمونه شاهد نشان می‌دهد و کیتوزان با حداقل مصرف کارایی بهتری را نسبت به آلوم داشته است. نمونه‌های تیمار شده با کیتوزان میزان رنگ آب سفید را نسبت به نمونه شاهد به میزان ۲۴ درصد کاهش می‌دهد. آنچه که در اینجا دیده می‌شود این است که تیمار آلوم، کمی افزایش رنگ را نسبت به نمونه شاهد نشان می‌دهد و این اثر افزایش رنگ را در تیمار آلوم- کیتوزان نیز اعمال می‌کند. به طوری که میزان رنگ در تیمار آلوم- کیتوزان کمی بیشتر از تیمار کیتوزان می‌باشد. با توجه به این نتایج، احتمالاً عواملی مثل pH سیستم و وجود یون سولفات در ترکیب آلوم، بر عدم کاهش رنگ توسط آلوم می‌تواند مؤثر باشد. تقریباً تمامی آلومینیم اضافه شده به صورت هیدروکسید آلومینیم در کاغذ باقی می‌ماند در حالی که بخش اعظم یون‌های سولفات که از تجزیه سولفات آلومینیم ناشی می‌شوند به پساب



شکل ۱- مقادیر چگالی ظاهری و نتایج آزمون دانکن کاغذهای دست‌ساز.

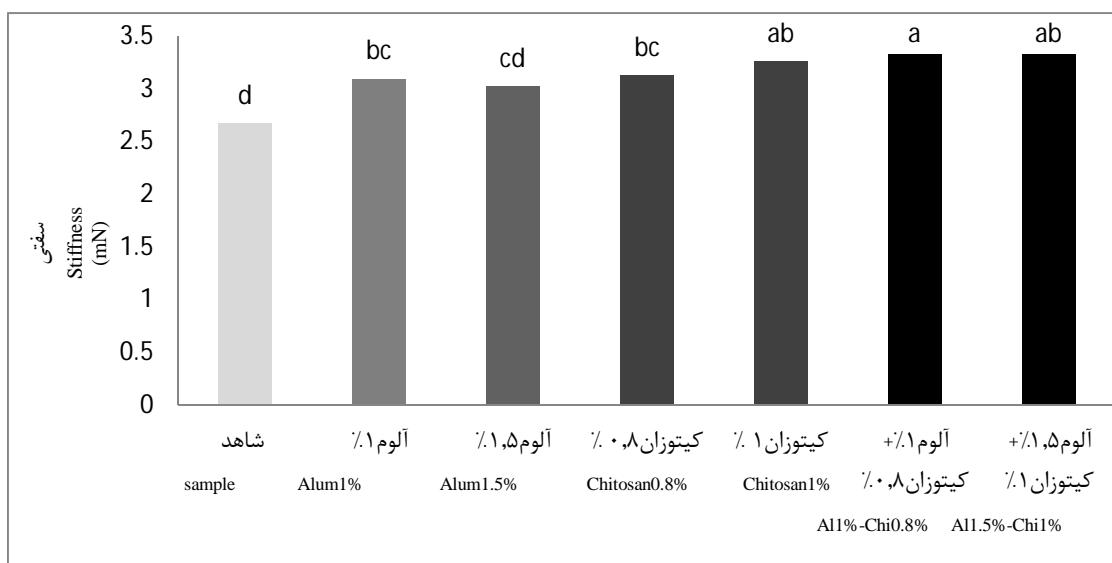
Figure 1. Density values and Duncan test results of Handsheets.

می‌شود. همچنین سبب شکل‌گیری بد کاغذ می‌شود و بر خواص مقاومتی کاغذ تأثیر می‌گذارد (۹). افزایش پیوندهای بین الیاف سبب بهبود شکل‌گیری و استحکام کاغذ می‌گردد. که این امر، افزایش جرم پایه، کاهش ضخامت و افزایش چگالی ظاهری را به همراه دارد. با توجه به زیاد بودن مقاومت‌های کششی و ترکیدن تیمار آلوم- کیتوزان ۱-۰/۸ درصد، این موضوع تأیید می‌گردد.

سفتی: اختلاف بین مقادیر سفتی کاغذهای دست‌ساز در سطح اعتماد ۹۵ درصد معنی‌دار نمی‌باشد. با توجه به شکل ۲ تمامی تیمارها نسبت به نمونه شاهد سفتی بالاتری دارند. بالاترین سفتی مربوط به نمونه کاغذهای دست‌ساز با تیمار آلوم-کیتوزان ۱-۰/۸ درصد و آلوم-کیتوزان ۱-۱/۵ درصد و کمترین آن مربوط به تیمار شاهد می‌باشد.

چگالی ظاهری یکی از مهمترین خواص کاغذ است که تقریباً بر تمام خواص مکانیکی و فیزیکی کاغذ تأثیر می‌گذارد (۳). با توجه به شکل ۱ کاغذ دست‌ساز با تیمار آلوم-کیتوزان ۱-۰/۸ درصد بیشترین چگالی ظاهری را نشان می‌دهند. از آنجایی که کاغذ دست‌ساز با این تیمار دارای رطوبت پایینی بوده و همچنین دارای کمترین ضخامت و بیشترین چگالی ظاهری می‌باشد، می‌توان گفت که ساختار متراکمی دارد.

تشکیل دلمه‌های باز و بر هم خوردن شکل‌گیری، موجب ایجاد ساختار باز در کاغذ و در نتیجه سبب افزایش ضخامت و کاهش چگالی ظاهری می‌شود. افزایش نقاط اتصال بین الیاف و شکل‌گیری بهتر، موجب کاهش ضخامت و افزایش چگالی ظاهری می‌شود. اگر دلمه دارای ساختار باز باشد، آب زیادی را در خود نگه می‌دارد و موجب تأخیر در آبیگری



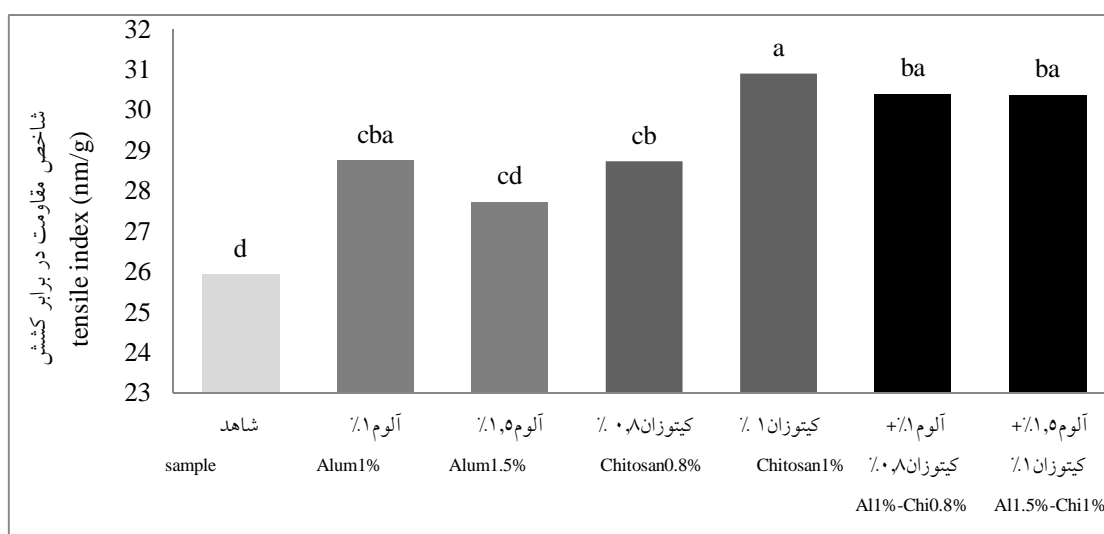
شکل ۲- مقادیر سفتی و نتایج آزمون دانکن کاغذهای دست‌ساز.

Figure 2. Stiffness values and Duncan test results of Handsheets.

سفتی کاغذ کاهش می‌یابد. در تحقیق حاضر با اعمال هر یک از تیمارها pH سوسپانسیون نیز تغییر کرد. تغییر pH سوسپانسیون با اعمال هر یک از تیمارهای آلوم ۱ درصد، آلوم ۱/۵ درصد، کیتوزان ۰/۸ درصد، کیتوزان ۱ درصد، آلوم-کیتوزان ۱-۰/۸ درصد و آلوم-کیتوزان ۱/۵-۱ درصد به ترتیب ۶/۵، ۵/۵، ۶/۶، ۶/۴، ۵/۶ و ۵/۱ می‌باشد. از آنجایی که عوامل متعددی به‌طور مستقیم و غیرمستقیم بر سفتی کاغذ تأثیرگذار می‌باشند، بنابراین هر یک از تیمارها تحت تأثیر برخی از این عوامل قرار گرفته‌اند و برهمکنش این اثرات تغییرات اندکی در سفتی به‌وجود آورده است.

مقاومت کششی: اختلاف بین مقادیر مقاومت کششی کاغذهای دست‌ساز در سطح اعتماد ۹۵ درصد معنی‌دار است. بر اساس آزمون دانکن میانگین مقادیر دانسیته ظاهری در چهار گروه قرار گرفته‌است.

چند عامل بر سفتی کاغذ مؤثر می‌باشند، از جمله این عوامل، ضخامت و مدول الاستیسیته می‌باشند. اگر ضخامت ثابت بماند، افزایش دانسیته ظاهری و یا اتصالات درون لیفی تأثیر کوچکی بر مدول الاستیسیته خواهند داشت و در نتیجه موجب افزایش سفتی می‌گردند (۳). با توجه به این‌که آلوم خنثی کننده آشغال‌های آنیونی است و از طرفی دیگر با کاهش پتانسیل زتای ذرات، مانند یک افزایش ماندگاری عمل می‌کند و موجب نزدیکی ذرات کلویدی و تشکیل دلمه می‌شود (۹). افزایش ماندگاری، به‌ویژه افزایش ماندگاری نرمه‌ها سبب بهبود پیوندیابی بین الیاف و افزایش مدول یانگ می‌شود (۷). بنابراین نمونه‌های تیمار شده با آلوم و کیتوزان نسبت به نمونه شاهد سفتی بالاتری دارند. افزایش pH به‌علت افزایش تورم و انعطاف پذیری الیاف، پیوندپذیری الیاف توسعه یافته و در نتیجه با کاهش ضخامت،



شکل ۳- مقادیر مقاومت کششی و نتایج آزمون دانکن کاغذهای با تیمارهای متفاوت.
Figure 3. Tensile index and Duncan test results of different treatment papers.

عاملی که منجر به افزایش شمار پیوند و افزایش قدرت پیوند بین الیاف شود، منجر به بهبود مقاومت کششی می‌شود، البته در صورتی که شکل‌گیری نیز مناسب باشد. آلوم با خنثی‌سازی بار و ایجاد کلوخه، سبب افزایش پیوندیابی الیاف و مقاومت‌های کاغذ می‌شود. بر این اساس مقاومت کششی هم که یکی از مقاومت‌های متأثر از پیوندیابی بین لیفی کاغذ است، با افزایش مصرف آلوم، به‌طور پیوسته ارتقاء می‌یابد (۷). بنابراین مقاومت کشش نمونه‌های تیمار شده با آلوم مقاومت کششی بیشتری از نمونه شاهد دارند. عشوری و همکاران (۲۰۰۶) نشان دادند که پلیمرهای کاتیونی مانند کیتوزان به سبب چگالی بار مثبت بالا، به راحتی می‌توانند با الیاف سلولزی اتصال ایجاد کنند. این ویژگی سبب افزایش ماندگاری نرمه‌ها می‌شود (۱). از این رو، می‌توان گفت که کیتوزان علاوه بر عملکردش به‌عنوان یک ماده افزایش دهنده مقاومت خشک، با کمک در افزایش ماندگاری نرمه‌ها نیز می‌تواند به بهبود ویژگی‌های مقاومتی کاغذ منجر شود (۱۷). در تحقیقاتی که آشوری و همکاران (۲۰۰۶)،

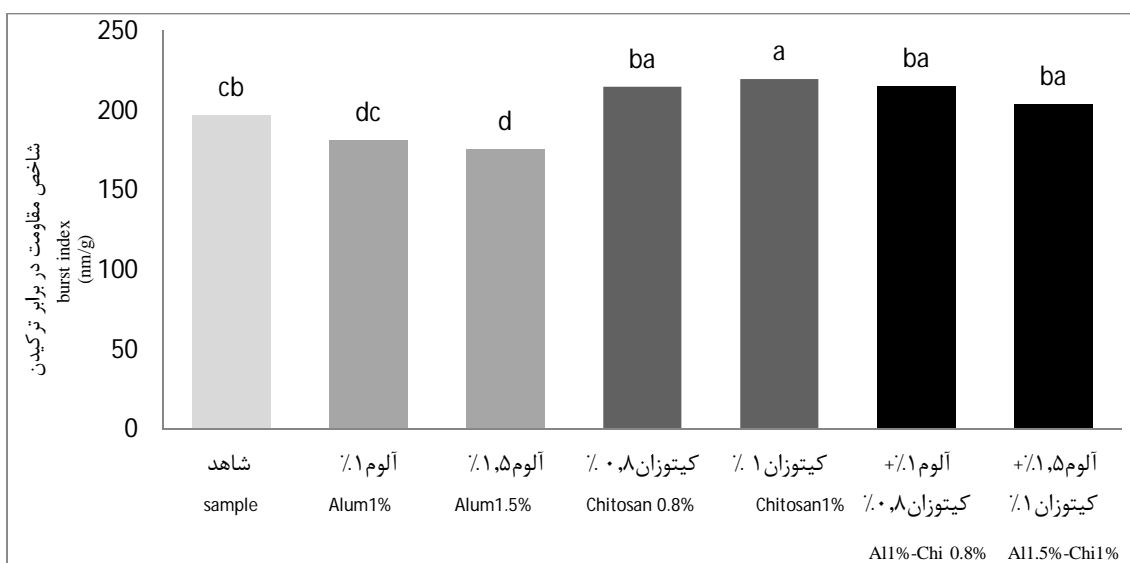
با توجه به شکل ۳ بالاترین مقاومت کششی مربوط به تیمار کیتوزان ۱ درصد می‌باشد. مقاومت کششی کاغذ دست‌ساز با تیمار کیتوزان ۱ درصد در مقایسه با تیمار کیتوزان ۰/۸ درصد بیشتر می‌باشد که می‌توان به چگالی ظاهری بالاتر کاغذ دست‌ساز با تیمار کیتوزان ۱ درصد و همچنین ضخامت کمتر آن نسبت به نمونه‌های تیمار شده با کیتوزان ۰/۸ درصد نسبت داد. به این علت نمونه‌های تیمار شده با کیتوزان ۱ درصد دارای ساختار متراکم‌تری نسبت به نمونه‌های تیمار شده با کیتوزان ۰/۸ درصد می‌باشد. ساختار متراکم‌تر به معنای شمار پیوند بیشتر و قدرت پیوند قوی‌تر می‌باشد.

بر اساس نظریه پچ^۴ مقاومت کششی کاغذ با دو فاکتور کلیدی شامل مقاومت تک تک فیبرها و مقاومت پیوند بین الیاف تعیین می‌شود (۱۸). بنابراین مهم‌ترین عامل مؤثر بر مقاومت کششی، شمار و کیفیت اتصال‌ها به یکدیگر می‌باشد. بر روی مقاومت کششی، مقاومت اتصال بین الیاف و همچنین خود الیاف در معرض تنش مؤثر هستند (۱۵). پس هر

دانشیته ظاهری در چهار گروه قرار گرفته است. همان طور که در شکل ۴ دیده می شود، بالاترین مقاومت ترکیدن مربوط به کاغذ دست ساز با تیمار کیتوزان ۱ درصد می باشد. همچنین دو تیمار آلوم-کیتوزان ۱-۰/۸ درصد و کیتوزان ۰/۸ درصد نیز دارای مقاومت ترکیدن خوبی می باشند.

لرتساتی وانگ و همکاران (۲۰۰) و سرورجهان و همکاران (۲۰۰۹) انجام دادند نیز به نتایج مشابهی دست یافتند.

مقاومت به ترکیدن: اختلاف بین مقادیر مقاومت ترکیدن کاغذهای دست ساز در سطح اعتماد ۹۵ درصد معنی دار است. بر اساس آزمون دانکن میانگین مقادیر



شکل ۴- مقادیر مقاومت ترکیدن و نتایج آزمون دانکن کاغذهای تیمارهای متفاوت.

Figur 4. Burst index values and Duncan test results of different treatment papers.

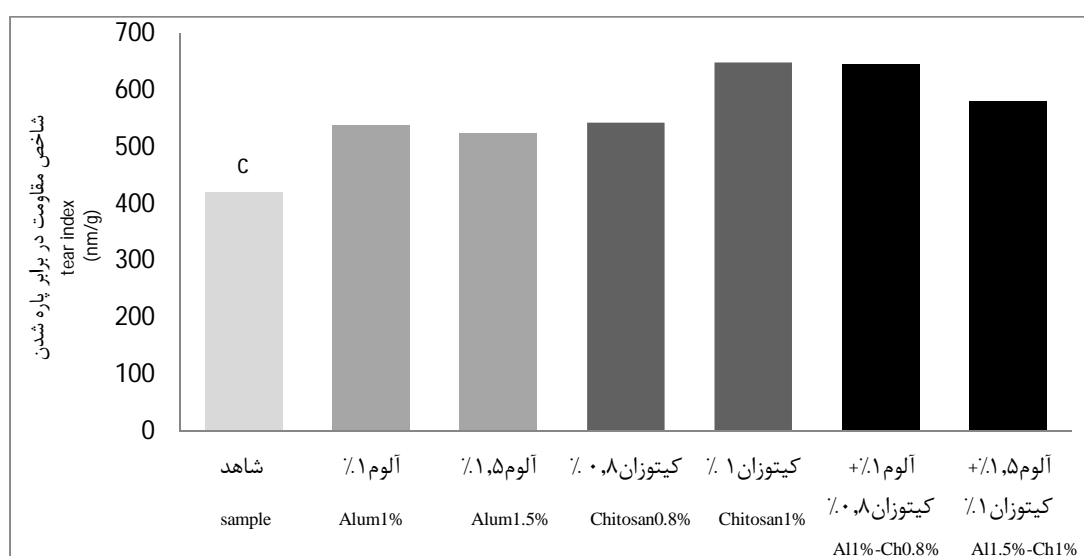
بیشتر و قوی تری نسبت به کاغذ دست ساز با تیمار کیتوزان ۰/۸ درصد می باشد.

مقاومت ترکیدن بیشتر تحت تأثیر پیوند بین الیاف می باشد به طوری که با افزایش پیوند بین الیاف مقاومت ترکیدن افزایش می یابد (۹). همچنین شکل گیری، چگالی ظاهری، رطوبت و انعطاف پذیری الیاف نیز بر مقاومت ترکیدن مؤثر می باشند. انعطاف پذیری بیشتر الیاف منجر به شکل گیری بهتر الیاف و ایجاد ساختار متراکم در کاغذ می شود. لی و همکاران (۲۰۰۴) نشان دادند که کیتوزان بر روی سطوح الیاف سلولزی و نیز نرمه ها و کربوهیدرات های کلوئیدی، توسط پیوندهای هیدروژنی و نیروهای واندروالسی جذب می گردند

در مقایسه بین دو سطح تیمار آلوم- کیتوزان، نمونه های با تیمار آلوم- کیتوزان ۱-۰/۸ درصد دارای مقاومت ترکیدن بالاتری می باشد. همان طور که در قسمت چگالی ظاهری بیان شد، این تیمار دلمه های متراکم تری دارد. بنابراین اتصال بین الیاف در این تیمار بیشتر و قوی تر از تیمار آلوم- کیتوزان ۱/۵-۱ درصد می باشد. از طرفی میزان رطوبت موجود در تیمار آلوم- کیتوزان ۱/۵-۱ درصد بیشتر از تیمار ۱-۰/۸ درصد می باشد. حضور رطوبت بالاتر مانع پیوند هیدروژنی بین پلیمر کیتوزان و الیاف می شود. در مقایسه بین دو سطح تیمار کیتوزان، کاغذ دست ساز با تیمار کیتوزان ۱ درصد دارای رطوبت کمتر، چگالی ظاهری بالاتر و دلمه های متراکم تر و در نتیجه پیوند

لرستاتی‌وانگ و همکاران (۲۰۰) و سرورجهان و همکاران (۲۰۰۹) مطابقت دارد. مقاومت به پاره شدن: اختلاف بین مقادیر مقاومت به پاره شدن کاغذهای دست‌ساز در سطح اعتماد ۹۵ درصد معنی‌دار است. بر اساس آزمون دانکن میانگین مقادیر چگالی ظاهری در سه گروه قرار گرفته است.

(۱۲). از آنجایی که مقاومت ترکیب‌گی از جمله ویژگی‌های وابسته به پیوندیابی الیاف سلولزی شناخته می‌شود؛ کیتوزان به‌عنوان ماده افزاینده مقاومت خشک دارای ساختاری شبیه به رشته‌های سلولزی است، با استفاده از پیوندهای مزبور سبب بهبود اتصالات شبکه الیاف شده و به دنبال آن بهبود مقاومت ترکیب‌گی را موجب می‌گردد. تأثیر بهبود مقاومت ترکیب‌گی توسط کیتوزان با نتایج آشوری و همکاران (۲۰۰۶)،



شکل ۵- مقادیر مقاومت پاره‌شدن و نتایج آزمون دانکن کاغذهای با تیمارهای متفاوت.

Figure 5. Tear index values and Duncan test results of different treatment papers.

می‌باشند. به طوری که در خمیرکاغذهایی با قابلیت پایین پیوندیابی و تحمل پایین به پالایش نظیر خمیرکاغذهای مکانیکی، بهبود شاخص پارگی از طریق توسعه و افزایش پیوندها امکان‌پذیر است. در حالی که در خمیرکاغذهای با میزان پیوندیابی زیاد، ویژگی‌های ذاتی الیاف (همچون طول و ضخامت) عامل تعیین‌کننده می‌باشد (۱۶).

با توجه به این که تعداد و کیفیت پیوند بر قدرت اتصال بین الیاف مؤثر می‌باشد، در نمونه‌های تیمار شده به دلیل افزایش پیوند، مقاومت به پارگی نیز افزایش یافته است. البته در نمونه‌های تیمار شده با

با توجه به شکل ۵ بیشترین مقاومت به پارگی مربوط به کاغذ دست‌ساز با تیمار کیتوزان ۱ درصد و آلوم- کیتوزان ۱-۰/۸ درصد می‌باشد. در هر دو مورد از این تیمارها به علت چگالی ظاهری بالا و ساختار متراکم شمار و کیفیت اتصال‌ها مناسب‌تر از تیمارهای دیگر می‌باشد. طول الیاف و پیوند بین الیاف از عوامل مهم مؤثر بر مقاومت پاره‌شدن هستند (۱۰). یعنی عوامل اصلی تأثیرگذار بر این مقاومت، میانگین طول و قطر الیاف و نیز مقاومت ذاتی الیاف به کار رفته در تولید کاغذ است که البته میزان پیوندیابی اجزاء و نیز جهت یافتگی آن‌ها در ساختار کاغذ نیز تأثیرگذار

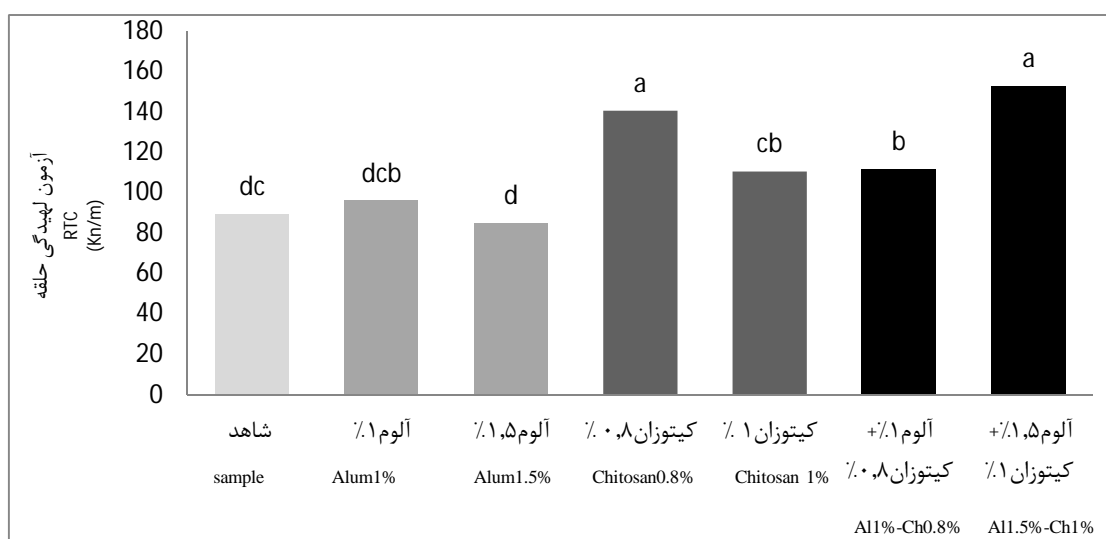
لهیدگی کنگره‌ای (CMT): اختلاف بین مقادیر لهیدگی کنگره‌ای کاغذهای دست‌ساز در سطح اعتماد ۹۵ درصد معنی‌دار است. بر اساس آزمون دانکن میانگین مقادیر مقاومت کنگره‌ای در چهار گروه قرار گرفته است.

بر طبق جدول ۷ مشابه RCT بیشترین مقاومت CMT مربوط به کاغذ دست‌ساز با تیمار آلوم-کیتوزان ۱-۱/۵ درصد و کیتوزان ۰/۸ درصد می‌باشد. خمیر NSSC با توجه به سفتی بالای خود برای آماده‌سازی کاغذ کنگره‌ای مطلوب در نظر گرفته می‌شود. ضخامت دیواره الیاف خمیر باعث می‌شود که کاغذ حاصل از آن دارای مقاومت لهیدگی حلقوی و لهیدگی کنگره‌ای بالایی باشد. کسمانی و همکاران مقاومت RCT و CMT را به سفتی کاغذ و الیاف نسبت دادند. در واقع هر چه دیواره الیاف ضخیم‌تر باشد الیاف مقاومت RCT و CMT بیشتری دارند (۱۳).

کیتوزان به دلیل متفاوت بودن روش دلمه‌سازی، تجمع‌های قوی‌تری تشکیل شده است (۹). به‌علاوه افزایش کمی در ضخامت الیاف به دلیل افزوده شدن پلیمر کیتوزان بر سطح الیاف و پیوند با آن که باعث افزایش مقاومت تک به تک الیاف نیز می‌شود نیز دور از ذهن نیست.

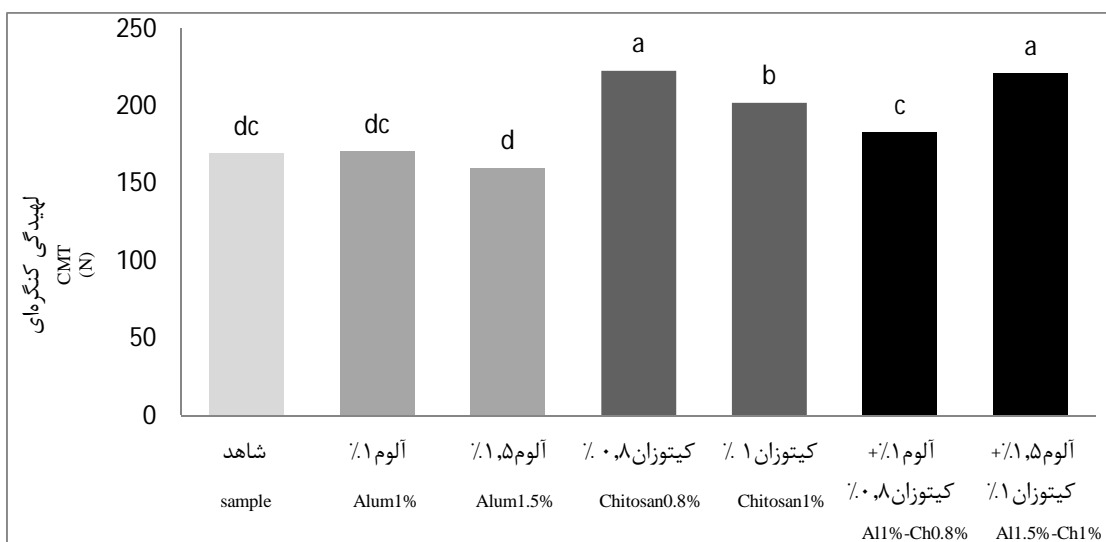
آزمون لهیدگی حلقوی (RCT): اختلاف بین مقادیر لهیدگی حلقوی کاغذهای دست‌ساز در سطح اعتماد ۹۵ درصد معنی‌دار است. بر اساس آزمون دانکن میانگین مقادیر لهیدگی حلقوی در چهار گروه قرار گرفته است.

همان‌طور که در شکل ۶ می‌بینیم بالاترین مقاومت RCT در کاغذ دست‌ساز با تیمار آلوم-کیتوزان ۱-۱/۵ درصد و کیتوزان ۰/۸ درصد دیده می‌شود. مقاومت الیاف، استحکام پیوند الیاف، سطح عناصر فیبری و سفتی بر مقاومت RCT کاغذ تأثیرگذار است. با کمک بهبود این عوامل، مقاومت RCT کاغذ می‌تواند افزایش یابد (۱۰). افزودن کیتوزان به سوسپانسیون خمیرکاغذ، موجب افزایش سطح پیوند بین الیاف، شکل‌گیری بهتر آن و افزایش مقاومت به لهیدگی حلقه‌های کاغذ می‌شود. یعنی با افزایش اتصال بین الیاف، به‌ترتیب باعث فشردگی و سفتی بیش‌تر می‌شود که در نتیجه کاغذ حاصله چگالی بیشتر و دارای مقاومت زیاد نسبت به اعمال فشار خواهد بود (۸).



شکل ۶- مقادیر آزمون لهیدگی حلقوی و نتایج آزمون دانکن کاغذهای با تیمارهای متفاوت.

Figure 6. Ring crash test and Duncan results of different treatment papers.



شکل ۷- مقادیر لهیدگی کنگره‌ای و نتایج آزمون دانکن کاغذهای با تیمارهای متفاوت.

Figure 7. Congress resistance and Duncan results of different treatment papers.

تیمار آلوم، بخش قابل توجه‌ای از این ذرات، تا مرحله تشکیل نمد کاغذ، وارد آب سفید می‌شوند. با توجه به موارد گفته شده کاغذ دست‌ساز ساخته شده با تیمار کیتوزان ۱ درصد و تیمار آلوم-کیتوزان ۱-۰/۸ درصد، به‌خاطر دلمه‌های متراکم‌تر و بزرگ‌تر و شکل‌گیری بهتر، دارای پیوند قوی‌تر و تعداد بیشتری می‌باشند. بنابراین در خواص مقاومتی مربوط به پیوند، از جمله مقاومت ترکیدن، کشش و پارگی

نتیجه‌گیری

کیتوزان به‌ترتیب بیشترین تأثیر را بر COD و سپس کدورت و رنگ داشته است. تیمار آلوم-کیتوزان تأثیر چشمگیری بر کدورت و COD داشته است. علت این امر تشکیل دلمه‌های متراکم توسط تیمار آلوم-کیتوزان می‌باشد، که مانع از خروج ذرات زیر و کلوئیدی از نمد کاغذ و ورود آن‌ها به آب سفید می‌شود. در حالی که در نمونه شاهد یا حتی نمونه با

نسبت به تیمار آلوم- کیتوزان ۱-۱/۵ درصد و کیتوزان ۰/۸ درصد و کیتوزان ۱-۱/۵ درصد و کیتوزان ۰/۸ درصد، به دلیل سفتی بیشتر بهتر از تیمارهای دیگر بوده است. مقاومت کنگره‌ای نمونه‌های تیمار شده با آلوم- کیتوزان ۰/۸ درصد، بهتر می‌باشند. آزمون لهیدگی حلقه و مقاومت کنگره‌ای نمونه‌های تیمار شده با آلوم-

منابع

1. Ashori, A., Harun, J., Zin, W., and Nor Mohd. Yusoff, M. 2006. Enhancing Dry-Strength properties of and kenaf (*Hibiscus Cannabinus*) paper through chitosan. *Polymer-Plastic Technology Engineering*, 45: 1.125-129.
2. Ashori, A., Raverty, W.D., and Harun, J. 2005. Effect of chitosan addition on the surface properties of Kenaf (*Hibiscus Cannabinus*) paper. *Fibers and polymers*, 6: 2. 174-179.
3. Bandpay, A. 2006. Properties of paper: an introduction. Aeij Press, Tehran, 338p. (In Persian)
4. Birjandi, N. 2009. A Comparative Study of Wastewater clean-up of Paper Recycling Industry using Alum and Poly Aluminum Chloride coagulants. The 3rd Conference and Exhibition on Environmental Engineering. Tehran University, Environment College. 10p.
5. Bobu, E., Nicu, R., Miranda, R., and Blanco, A. 2013. Flocculation Efficiency of Chitosan for papermaking applications. *Bio Resources*, 8: 1. 768-784.
6. Desbrieres, J., Bobu, E., and Nicu, R. 2011. Chitosan as Cationic Polyelectrolyte in Wet-end Papermaking Systems. *Cellulose Chemistry and Technology*, 45: 1-2. 105-111.
7. Eliasi, S., Jalali Torshizi, H., and Resalati, H. 2015. Effect of Alum Consumption Levels in Alum-Rosin Sizing on Multilayered Paperboard Properties. *Iranian Journal forest and wood Product.*, 69: 2. 375-385. (In Persian)
8. Ghaffari, M., Ghasemian, A., Resalati, H., and Asadpour, Gh. 2012. Determination of The Optimum Use of Cationic Starch on the Basis of the Mechanical Strengths of Mixed OCC and Virgin NSSC pulps. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries* 2: 2. 121-133. (In Persian)
9. Hamzeh, Y. 2008. Principles of Papermaking Chemistry, University of Tehran Press, Tehran, 424p. (In Persian)
10. Kasmani, J., Samariha, A., and Nemati, M. 2014. Effect of Mixing Different Contents of OCC Pulp on NSSC Pulp Strength. *Bioresources*, 9: 3. 5480-5487.
11. Lertsutthiwong, P., Chandkrachhang, S., and Stevens, W. 2000. The Effect of the Utilization of Chitosan on Properties of Paper. *Journal of Materials and Minerals*, 10: 1. 43-52.
12. Li, H., Du, Y., and Xu, Y. 2004. Adsorption and Complex of Chitosan Wet-end Additives in Papermaking System. *Journal of Applied Polymer Science*, 91: 4. 2642-2648.
13. Mehdinezhad, M.H., Bitar, B., NikAein, M., Movahedian Attar, H. 2009. Efficiency alum - chitosan and Moringa Olifera protein for bacteria and particles colloid eliminate form grimy waters. *Journal of Medicine sciences university of Gorgan*, 31: 13. 60-69. (In Persian)
14. Mirshokraei, S.A. 2003. Pulp and Paper Technology, by, Aeij Press, Tehran, 500p. (In Persian)
15. Peng, P., Zhou, X., and Ma, J. 2011. Water glass compound starch used as surface sizing agent to improve the strength of linerboard. *Bioresources*, 6: 4. 4158-4167.
16. Pourkarim Dodangeh, H., Jalali Torshizi, H., Rudi H., and Ramezani, O. 2016. Performance of nano fibrillated cellulose (NFC) and chitosan bio-polymeric system on recycled pulp and paper properties of old corrugated containers (OCC). *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 7: 2. 297-309. (In Persian)
17. Rasolpour Hedayati, N., Nazarnezhad, N., and Ramezani, O. 2013. Fiber Surface Modification of Kraft Pulp in Presence of Chitosan Polymer. *Iranian journal forest and wood Product.*, 67: 3. 489-501. (In Persian)

18. Rudi, H., and Saedi, H. 2017. The effect of cationic-anionic starch multilayers formation on CMP fibers on pulp and paper properties. *Wood and Paper Science Research*, 32: 1. 57-68.
19. Sarwarjahan, M., Noori, A., Ahsan, L., Chowdhury, D.A., and Nasima, M.A. 2009. Effects of chitosan as dry and wet strength additive in bamboo and Acacia pulp. *Ippta J*, 21: 2.85-88.
20. Talaeipour, M., and Imani, R. 2017. *Handbook of paper and board*. Fadak eisatis Press, Tehran, 632p. (In Persian)



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 25 (2), 2018

<http://jwfst.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwfst.2018.12677.1660

The effect of alum and chitosan treatment on the paper characteristics and the white water structure discharged from papermachine felt and paper characteristics

***N. Nazarnezhad¹, M. Matani Boorkheili² and Gh. Asadpour Atoii³**

¹Associate Prof., Faculty of Wood and Paper, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, ²M.Sc. Graduated, Faculty of Wood and Paper, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, ³Associate Prof., Faculty of Wood and Paper, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources

Received: 01/30/2017; Accepted: 05/30/2018

Abstract

Background and objectives: The effluent of paper machines contains high amounts of COD, suspended solids, color and turbidity. These pollutants have severe effects on environment. Also there are high amounts of water in the sludge structure. Therefore the dewatering of sludge is the main mission in an optimal sludge treatment. The polymeric flocculation has more advantages than coagulation like the production of large, compact and compressed flocs with good sedimentation properties and also lower dependence on PH. Furthermore, the absorption of high contents of aluminum causes dangerous effects on the human body. Therefore, the application of natural components in sludge preparation for coagulation and flocculation shows an increasing trend. Papermakers tend to decrease water consumption with closed systems, but the accumulation of the suspended solid in white water is one of the limitations for this goal. In this research alum and chitosan were used as a wet end additive for decreasing the suspended solids in white water and increasing the NSSC strength properties. Due to the fact that the preparation of sludge with natural components is preferred to chemical components, the efficiency of chitosan with alum was studied in this research.

Material and methods: The NSSC pulp with freeness of 400 ± 10 ml was taken from mazandran wood and paper industries. The pulp consistency was 3%, and the pH adjusted around 7 after the defibration of pulp. Then the pulps were treated with alum (in two levels of 1% and 1.5%), chitosan (0.8 % and 1%) and also the composition of alum+chitosan (0.8%-1% and 1%-1.5%) and finally handsheets were made. The strength properties of handsheets and the white water properties were measured.

Results: The results showed that the best treatment for the decreasing of the white water's color was with 1% chitosan. For the reduction of COD and turbidity, the best treatment was the composition of alum+chitosan (1%-1.5%) The decreasing amount of color, COD and turbidity was 24, 77 and 76 percent respectively. The strength properties like burst, tensile and tear were increased by 10, 16 and 25 percent respectively with 1% chitosan compared with control samples. The RCT and CMT of samples treated with alum+chitosan (1%-1.5%) increased by 41 and 23 percent respectively compared with control samples.

Conclusion: The chitosan has the most effect on COD, turbidity and color while the alum+chitosan composition has the best effect on turbidity and COD. The strength properties of papers treated with 1% chitosan and alum+ chitosan(1%-0.8%) was better than the papers which were treated with alum+ chitosan(1%-1.5%) and chitosan(0.8%) The RCT and CMT of samples treated with alum+chitosan (1%-1.5%) and chitosan (0.8%) were better than other treatments.

Keywords: COD, Chitosan, Turbidity, Mechanical strength, White-water color

*Corresponding author: n.nazarnezhad@sandru.ac.ir

