

Application of Galbanum Gum Polysaccharide as a Natural Polymer to Improve Dry Strength Properties of Recycled Papers Obtained from Old Corrugated Cartons

Iranian Journal of Polymer Science and Technology

Vol. 23, No. 4, 345-353

October-November 2010

ISSN: 1016-3255

H. Jalali Torshizi^{*1}, S.A. Mirshokraie², M. Faezipour¹, Y. Hamzeh¹, H. Resalati³

1. Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, P.O. Box: 31585-4313, Tehran, Iran

2. Faculty of Sciences, Payame Noor University, P.O. Box: 19395-4697, Tehran, Iran

3. Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Wood and Forestry, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, P.O. Box: 336, Gorgan, Iran,

Received 31 August 2010, accepted 6 October 2010

ABSTRACT

Biopolymers are environmental friendly sources as renewable and sustainable substituents for petroleum-based polymers. Application of these polymers is common in variety of industries including papermaking. Herbal exudate gums have been used in papermaking industry for decades, especially paper recycling. In this study, gum polysaccharide exudates from Baridje plant (*Ferula Gummosa*) extracted and purified with ethanol, analyzed by using Saeman method and added as a dry strength additive to improve the mechanical properties (burst, breaking length and Scott internal bonding) of recycled paper, 60 g/m² grammage, produced from old corrugated cartons. The purified monosaccharide contained: galactose 60%, arabinose 15% and galacturonic acid 25%. The effects of the biopolymer on mechanical properties of the recycled paper showed statistical significance at 99% level. The anionic nature of the biopolymer, fibres and paper recycling system was neutralized by addition of polyaluminium chloride (PAC) to adjust zeta potential to about zero and improve system's strength properties. Interaction effects of cationic oligomer (PAC) and biopolymer were also statistically significant at 99% level and displayed stronger material with improved mechanical strength.

Key Words:

biopolymer, baridje gum, recycled paper strength, zeta potential, polysaccharide

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hjalali@ut.ac.ir

خالص سازی، شناسایی و کاربرد پلی ساکاریدهای صمغ باریجه به عنوان پلیمر طبیعی برای افزایش مقاومت خشک کاغذ بازیافتی از کارتن های کنگره ای کهنه

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و سوم، شماره ۴،
صفحه ۳۵۳-۳۴۵، ۱۳۸۹
ISSN : 1016-3255

حسین جلالی ترشیزی*^۱، سید احمد میرشکرایبی^۲، مهدی فائزی پور^۱، یحیی همزه^۱، حسین رسالتی^۳

۱- تهران، دانشگاه تهران، دانشکده منابع طبیعی، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، صندوق پستی ۴۳۱۳-۳۱۵۸۵

۲- تهران، دانشگاه پیام نور، دانشکده علوم، صندوق پستی ۴۶۹۷-۱۹۳۹۵

۳- گرگان، دانشگاه کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، دانشکده مهندسی جنگل و چوب،

گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، صندوق پستی ۳۳۶

دریافت: ۸۹/۶/۹، پذیرش: ۸۹/۷/۱۴

چکیده

زیست پلیمرها جایگزینی مطمئن برای پلیمرهای نفتی و منبعی تجدیدپذیر و برگشت پذیر به طبیعت هستند. کاربرد این پلیمرها در صنایع مختلف از جمله کاغذسازی امری متداول است. صمغ های گیاهی همواره در تولید کاغذ، به ویژه بازیافت کاغذ مورد توجه بوده و هستند. در این پژوهش، پلی ساکاریدهای صمغ تراویده از گیاه باریجه (*Ferula Gummosa*) به روش استخراج با اتانول خالص سازی شده اند. سپس این ترکیبات، با روش Saeman شناسایی و به عنوان عامل افزایشده مقاومت های خشک (ترکیدن، طول پاره شدن و مقدار پیوندیابی الیاف) کاغذ دست ساز با وزن پایه 60 g/m^2 حاصل از الیاف بازیافتی از کارتن های کنگره ای کهنه (OCC) استفاده شده اند. ترکیب تقریبی مونوساکاریدهای صمغ خالص سازی شده مزبور عبارتند از: گالاکتوز ۶۰٪، آرابینوز ۱۵٪ و اسید گالاکتورونیک ۲۵٪. نتایج نشان می دهد، از لحاظ آماری اثر کاربرد این زیست پلیمر بر تمام ویژگی های مقاومتی در سطح اعتماد ۹۹٪ معنی دار است. با توجه به ماهیت آنیونی این زیست پلیمر، الیاف و سامانه بازیافت کاغذ، از ماده کاتیونی پلی آلومینیم کلرید برای تنظیم پتانسیل زتا تا نزدیک صفر و بهبود عملکرد و افزایش مقاومت ها بهره گرفته شد که برهم کنش ماده کاتیونی و زیست پلیمر باریجه نیز در سطح اطمینان ۹۹٪ معنی دار بود.

واژه های کلیدی

زیست پلیمر، صمغ باریجه،
مقاومت کاغذ بازیافتی،
پتانسیل زتا
پلی ساکارید

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

hjalali@ut.ac.ir

مقدمه

مواد زیست توده به عنوان مهم ترین منبع در گستره بسیار وسیع مواد پلیمری جدید مورد توجه روزافزون هستند. مواد پلیمری جدید می توانند به روش های متنوع و با به کارگیری زیست پلیمرهای شناخته شده (نظیر پلی ساکاریدها، پروتئین ها و لیگنین)، سنتز پلیمرهای مختلف از مونوساکاریدهای آزاد شده به روش عمل آوری های آبی یا جداسازی پلیمرها از فرآورده های تخمیری به دست آیند [۱].

اهمیت قابلیت های کاربردی بالقوه این پلیمرها که بارها توسط دانشمندان مورد تأکید قرار گرفته است، در بسیاری از موارد به مرحله کاربرد صنعتی نرسیده است. با این حال دورنمای کمبود منابع انرژی فسیلی، لزوم جایگزینی فرآورده های پلیمری مبتنی بر نفت، همراه با یافتن راه حل جهانی برای مشکلات زیست محیطی ناشی از کاربرد پلیمرهای نفتی و افزایش تقاضا برای توسعه مواد غذایی و دارویی سالم، مهم ترین و قوی ترین پیش رانه های فعالیت عظیم پژوهشی پیرامون پلی ساکاریدهاست.

اغلب پژوهش های انجام شده در زمینه کاربرد پلی ساکاریدها به طور عمده بر تبدیل آنها به قندها، مواد شیمیایی، سوخت و منابع انرژی گرمایی استوار است. با این حال به دلیل تنوع و تغییرپذیری ساختاری پلی ساکاریدها، این دسته از پلیمرها به عنوان زیست پلیمرهای با قابلیت کاربرد در زمینه ها و مصارف مختلف از قبیل صنایع غذایی، دارویی، آرایشی و بهداشتی و هم چنین صنایع کاغذسازی مورد توجه قرار گرفته اند [۱]. کاغذ و فرآورده های آن از الیاف لیگنوسلولوز تشکیل شده اند که در ساخت آنها از افزودنی های مختلف آلی و معدنی نیز استفاده می شود. الیاف لیگنوسلولوز از سه پلیمر سلولوز، همی سلولوز و لیگنین تشکیل یافته است.

نشاسته ها و صمغ های گیاهی از پرکاربردترین پلی ساکاریدهای به کار رفته در صنایع کاغذسازی هستند که به طور عمده برای افزایش مقاومت کاغذ استفاده می شوند [۲]. زمانی که صمغ برای افزایش مقاومت خشک در پایانه تر سامانه کاغذسازی به کار برده می شود، همی سلولوزهای صمغ های گیاهی، نقش همی سلولوزهای موجود در الیاف را در ایجاد و تقویت پیوند بین الیاف کاغذ، تکمیل و تقویت می کنند [۳]. در مقایسه با نشاسته، صمغ از عمل آوری و آماده سازی ساده تری برخوردار است و بر خلاف نشاسته در آب سرد نیز محلول است. استفاده از صمغ موجب بهبود چاپ پذیری، کاهش کرک زایی و غبارزایی، شکل گیری بهتر ورقه و توزیع بهتر الیاف نیز می شود [۳].

همی سلولوزها گروه بزرگی از پلی ساکاریدهای غیرسلولوزی موجود در بافت تمام گیاهان یک ساله و چندساله خشکی و آب های

شیرین هستند که حجم عظیمی در حدود ۵۰ درصد از منابع زیست پلیمرها را تشکیل می دهند [۱]. با گسترش بازیافت کاغذ، نقش افزودنی های افزایشنده مقاومت کاغذ به ویژه پلی ساکاریدهای طبیعی در فرایند بازیافت کاغذ از اهمیت برجسته ای برخوردار است، چرا که پیوندیابی ذاتی الیاف بر اثر بازیافت و تکرار چرخه آن کاهش می یابد [۴]. در نتیجه در مقایسه با الیاف بکر، محصول تولیدی از الیاف بازیافتی مقاومت کمتری دارد که مواد افزایشنده مقاومت خشک به عنوان جبران کننده این کاستی عمل می کند. مواد افزایشنده مقاومت خشک، اتصال بین الیاف را تقویت می کند و از این راه موجب افزایش چشم گیر در مقاومت ها می شوند. بازیافت کاغذ و استفاده مجدد از الیاف آن پیشینه ای به قدمت صنعت کاغذ دارد. اما به عنوان یک صنعت، از نیمه دوم قرن بیستم پا به عرصه ظهور نهاده است.

الیاف بازیافتی به ویژه برای کشورهایی با سرمایه ضعیف منابع لیفی از اهمیت زیست محیطی روزافزونی برخوردارند. چرا که با کاربرد دوباره الیاف افزون بر صرفه جویی در الیاف بکر و جلوگیری از تخریب جنگل ها، مشکلات ناشی از زباله های کاغذی نیز کاهش می یابد. البته در مناطق غنی از منابع لیفی نیز افزون بر محدودیت های زیست محیطی، کاربرد الیاف بازیافتی به شکل خالص و نیز همراه با الیاف بکر به ابزار سودآوری نظیری بدل شده است. میل به کاربرد بیشینه الیاف دست دوم در تولید محصول و در عین حال حفظ توان رقابت نسبی محصول تولیدی در مقایسه با محصول تولید شده از الیاف بکر، پژوهش های وسیع و دنباله داری را موجب شده است که روز به روز با پشتوانه محکم تری در حال پیش رفت است. این پژوهش ها، گستره وسیعی مشتمل بر شناسایی اثر بازیافت بر ویژگی های محصول تولیدی [۵،۶] و عوامل تولید [۷] و چگونگی ارتقای کیفیت محصول تولیدی [۸-۱۰]، مطالعه مواد و روش های مختلف کاربرد آنها در افزایش مقاومت کاغذ [۱۱]، شناسایی و ارایه زیست پلیمرها برای افزایش مقاومت [۱۲،۱۳]، اثر پلیمرهای افزایشنده مقاومت بر الیاف کرافت بازیافتی [۱۴]، مطالعه اثر کیتوسان استخراج شده از میگو در افزایش مقاومت کاغذ [۱۵]، اثر نشاسته بر افزایش مقاومت کاغذ [۱۶]، اثر مشتقات نشاسته بر سرعت آب گیری و ماندگاری اجزای دوغاب خمیر کاغذ [۱۷]، کاربرد صمغ آنیونی بر بهبود مقاومت کاغذ و بهره وری ماشین کاغذ [۱۸]، کاربرد نشاسته آنیونی بر بهبود مقاومت و قیمت تمام شده کاغذ [۱۹]، مطالعه اثر pH بر جذب، کنش و واکنش کیتوسان با الیاف سلولوزی [۲۰]، نقش سامانه ترکیبی پلیمر کاتیونی پلی آمید آمین اپی کلروهیدرین (PAE) و پلیمر آنیونی کربوکسی متیل سلولوز (CMC) بر افزایش مقاومت کاغذ [۲۱]، اثر زایلوگلوکان [۲۲] و کیتوسان اصلاح شده با روش های مختلف



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۱ - نمای ظاهری گیاه و صمغ باریجه: (الف) گیاه باریجه، (ب) صمغ تراویده از گیاه و (ج) پلیمر کربوهیدراتی خالص سازی شده از صمغ تراویده.

زدودن ناخالصی های جامد آمیخته شده با صمغ در هنگام برداشت، توده کربوهیدرات باقی مانده در آب مقطر یون زدوده حل و با صاف کردن تصفیه شد. در نهایت به منظور رسوب دادن کربوهیدرات و حذف کامل آب، ترکیبی از اتانول - متانول (۸۰-۲۰) با حجم تقریبی ۴ برابر محلول کربوهیدرات به آن افزوده و به مدت ۲۴ h به آن فرصت رسوب

[۲۳] بر افزایش ویژگی های مقاومتی کاغذ، امکان سنجی کاربرد مانان استخراج شده از درخت نوئل در ارتقای کیفیت مقاومت کاغذ [۲۴] و صدها پژوهش دیگر را در بر می گیرد. در این پژوهش، یکی از فراوان ترین زیست پلیمرهای بومی ایران به منظور شناسایی و کاربرد آن در بهبود خواص مکانیکی کاغذهای بازیافتی مطالعه شده است. گیاه باریجه (*Ferula Gummosa*) در گستره وسیعی از ایران، آسیای مرکزی تا سواحل مدیترانه قلمروی رویشی دارد (شکل ۱ - الف) و طبق آمار سازمان جنگل ها و مراتع کشور توانایی بهره برداری ۴۰۰ تن صمغ در سال موجود است [۲۵]. باریجه گیاهی خودرو با قامت تقریبی ۳-۸/۰ m است که به طور عمده در نیمه شمالی کشور و در ارتفاع بالای ۲۰۰۰ m از سطح دریا می روید. ساقه این گیاه حاوی مجاری ترشعی متعددی است که در بخش های آبکشی آن پراکنده شده اند و صمغ درون این مجاری به طور طبیعی یا تحریکی تراوش می شود. بهترین زمان بهره برداری و خارج سازی صمغ این گیاه، بسته به موقعیت جغرافیایی از نیمه خرداد تا پایان شهریورماه است. صمغ باریجه (شکل ۱ - ب) بجز مصارف اندک طب سنتی داخل کشور، به طور عمده با قیمت کمی از کشور صادر می شود. در این پژوهش، ترکیبات پلی ساکاریدی (شکل ۱ - ج) موجود در صمغ باریجه شناسایی و کاربرد آن به عنوان افزودنی مقاومت خشک در بهبود خواص مکانیکی کاغذهای بازیافتی برای نخستین بار مطالعه شده است.

تجربی

مواد و روش ها

استخراج و خالص سازی

صمغ مورد بررسی از ارتفاع ۲۵۰۰ متری از سطح دریا، از منطقه فیروزکوه در استان تهران در شهریورماه ۱۳۸۸ برداشت و در دمای ۴°C نگه داری شد. پس از انتقال به دانشکده شیمی دانشگاه Aveiro در کشور پرتغال، بخش کربوهیدراتی صمغ از بخش روغنی و فرار آن به وسیله حلال های متانول (CH_3OH)، اتانول (C_2H_5OH)، پروپانول (C_3H_7OH) و بوتانول (C_4H_9OH) همگی از نوع آزمایشگاهی جدا شد. با در نظر گرفتن سفیدی و درجه خلوص معین شده با روش رزونانس مغناطیس هسته (NMR)، اتانول به عنوان کارآمدترین حلال برای خالص سازی انتخاب شد (شکل ۲). در نهایت، طبق روش Hough، صمغ خام اولیه به مدت ۴ h با سوکسله آزمایشگاهی خالص سازی شد و توده جامد کاملاً سفیدرنگی در درون کارتوش باقی ماند. به منظور

در دوغاب خمیر کاغذ به کمک دستگاه شناساگر کیفیت الیاف (FQA)، مطابق با استاندارد TAPPI T 271om-98، درصد نرمه و میانگین طولی الیاف اندازه گیری شد.

مقدار کندی خمیر کاغذ

کندی خمیر کاغذ معیاری از تجمع و پیوستگی الیاف به یک دیگر بر اثر پیوندهای هیدروژنی یا عوامل دیگری نظیر پلیمرهای مقاومت خشک است. بنابراین، کندی خمیر کاغذ تهیه شده که شاخصی از مقدار لیفچه ای بودن و قابلیت پیوندیابی هیدروژنی پلیمرهای سازنده الیاف است، مطابق با استاندارد ISO5267-1 و به کمک دستگاه L&W SR Tester اندازه گیری شد که برابر 36°SR (CSF ۳۵۰) معین شد.

pH و رسانایی الکتریکی

در تمام نمونه ها با افزودن سولفوریک اسید رقیق شده pH در حدود ۵/۵ تنظیم شد. به منظور تنظیم رسانایی الکتریکی به دوغاب خمیر کاغذ با درصد خشکی ۵/۵ درصد، 10^{-4} mol سدیم بی کربنات افزوده شد. سپس، مقدار معینی سدیم سولفات به آن اضافه شد تا رسانایی الکتریکی دوغاب خمیر کاغذ در دمای 23°C در حدود $1000 \mu\text{s/cm}$ تنظیم شود. هم چنین، به منظور ثابت نگه داشتن pH و رسانایی الکتریکی به هنگام آب گیری از کیک الیاف، به آب درون محفظه ماشین ساخت کاغذ دست ساز نیز مقدار کافی از محلول سدیم سولفات تزریق شد.

ساخت کاغذهای دست ساز

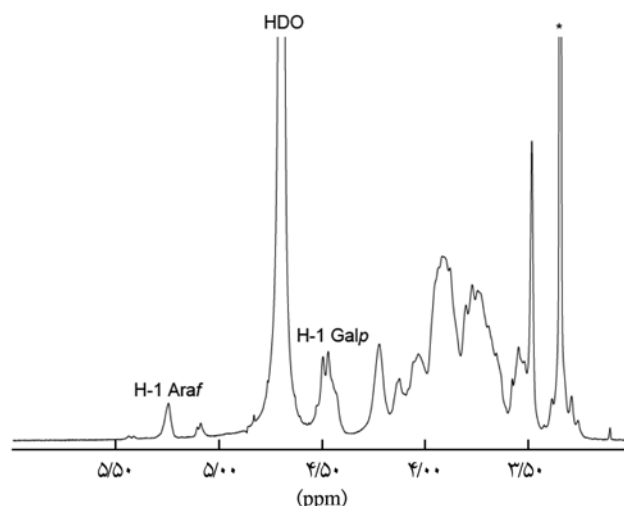
ساخت کاغذ مطابق با استاندارد ISO5269-1 به وسیله دستگاه Mold British Sheet با وزن پایه 60 g/m^2 و با آب یون زدوده انجام گرفت.

پتانسیل زتای صمغ

پتانسیل زتای دوغاب خمیر کاغذ، به کمک دستگاه Zeta Sizer Nano ZS ساخت شرکت Malvern، بر اساس روش کار توصیه شده با پنج تکرار اندازه گیری شد که برابر با 19 mV بود (شکل ۳).

پتانسیل زتا و کاتیون خواهی دوغاب الیاف

پتانسیل زتای دوغاب خمیر کاغذ مطالعه شده در مقدار خشکی معادل با ماشین ساخت کاغذ دست ساز به کمک دستگاه MutekTMSZP-06 و بر اساس روش کار توصیه شده آن با ده مرتبه تکرار اندازه گیری شد. کاتیون خواهی دوغاب الیاف نیز به سه روش تیترا کردن کلوئیدی، به وسیله دستگاه PCD و آزمون و خطا با دستگاه MutekTMSZP-06 انجام شد.



شکل ۲ - طیف رزونانس مغناطیس هسته پلی ساکارید استخراج شده با حلال اتانول (* ناخالصی حلال).

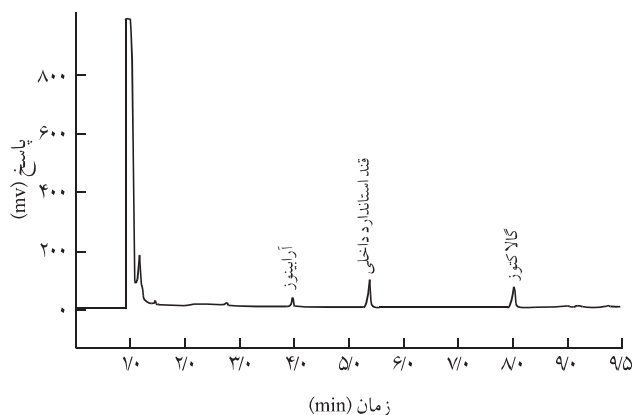
و جدا شدن داده شد. برای تسریع و تکمیل رسوب سازی، چند قطره فرمیک اسید (HCO_2H) نیز به محلول اضافه شد. پس از جداسازی مایع زلال روی رسوب، تعلیق باقی مانده چند مرتبه با متانول شست و شو و با نیروی مرکزگریز جدا شد. در پایان، توده سفید رنگ باقی مانده در شرایط خلاء خشک شد [۲۶].

شناسایی کربوهیدرات

آب کافت قندهای کربوهیدراتی با روش Saeman شامل یک مرحله پیش آب کافت در دمای محیط با سولفوریک اسید 11 mol/L (H_2SO_4) به مدت ۳ h و آب کافت در دمای 100°C با سولفوریک اسید 1 mol/L به مدت ۲/۵ h انجام شد [۲۷]. سپس، به کمک سدیم بی کربنات (NaHCO_3) خنثی شده و پس از استیل دار شدن با استیک آنیدرید به شکل آلدیتول های استری شده (استات) به وسیله دستگاه GC-FID و با ستون DB-225 شناسایی شد. از ۲-داکسی گلوکوز ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$) نیز به عنوان قند استاندارد داخلی استفاده شد [۲۸]. آزمون وجود اسیدهای اورونیک نیز به روش رنگ سنجی و بر اساس روش m-Phenylphenol پیشنهاد شده توسط Hansen و Blumenkranz انجام گرفت [۲۸، ۲۹]. تمام مراحل شناسایی چهار مرتبه تکرار و از هر تکرار دو تزریق انجام شد.

تهیه خمیر کاغذ و ارزیابی الیاف

خمیر کاغذ پالایش شده و آماده سازی شده حاصل از الیاف بازیافتی کارتن های قهوه ای کنگره ای کهنه (OCC) از کارخانه Viana در شمال پرتغال و از نقطه پیش از ورود به جعبه تغذیه ماشین کاغذسازی، بدون هر نوع افزودنی تهیه شد. به کمک میکروسکوپ نوری، الیاف موجود



شکل ۴ - رنگ نگار قندهای استری شده حاصل از دستگاه رنگ نگار گازی (GC).

(C₅H₁₀O₅) به مقدار تقریبی ۱۵٪ و اسید گالاکتورونیک (C₆H₁₀O₇) به مقدار تقریبی ۲۵٪ است (شکل ۴). از نظر ترکیب شیمیایی، پلی ساکاریدهای این صمغ بسیار شبیه به همی سلولوز آرابینوگالاکتان موجود در درون چوب گونه های چوبی کاج اسکات، نوئل نروژی و ملز سبیری است [۳۰] که فاقد گلوکوزاند و مقدار اورونیک اسید در آنها زیاد است. وجود نسبت زیادی از گروه های آنیونی اسید گالاکتورونیک نشان دهنده ماهیت آنیونی صمغ مطالعه شده است. نتایج حاصل از اندازه گیری پتانسیل زتای کربوهیدرات (-۱۹ mV) نیز مؤید این حقیقت است.

ترکیب لیفی و آناتومی خمیر کاغذ

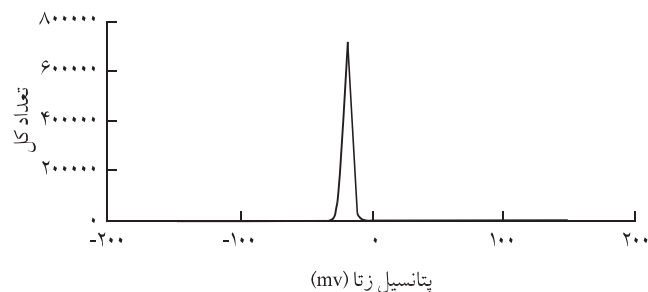
بررسی های میکروسکوپ نوری، وجود الیاف گونه های کاج (Pinus Sylvestries)، اکالیپتوس (Eucalyptus Glubolus) و توس (Betula Pendula) را در دوغاب خمیر کاغذ تأیید کرد. از لحاظ میانگین طولی، دوغاب حاوی ۳/۴ درصد و از لحاظ میانگین حسابی ۱۹/۴ درصد نرمه بود. هم چنین، میانگین طول الیاف ۱۹۹۳ mm معین شد (شکل ۵).

پتانسیل زتا و کاتیون خواهی الیاف

پتانسیل زتای دوغاب خمیر کاغذ به طور میانگین ۱۰۵ mV- بود. از سه روش به کار رفته برای تعیین مقدار نیاز دوغاب خمیر کاغذ به ماده کاتیونی استفاده شده برای دست یابی به سمت پتانسیل زتای صفر در سطح الیاف، میانگین یک درصد وزن خشک خمیر کاغذ استنتاج شد.

ویژگی های مقاومت مکانیکی

اثر مستقل افزودن پلی ساکارید استخراج شده از صمغ خام تراویده از گیاه باریجه بر تمام خواص مقاومتی کاغذ ساخته شده از بازیافت



شکل ۳ - نمودار پتانسیل زتای صمغ باریجه.

پلی آلومینیم کلرید (PAC)

این ماده کاتیونی (Al_n(OH)_mCl_{3n-m})_n محلولی زرد رنگ با غلظت ۱۸ درصد وزنی و چگالی ۷۳۹ g/cm^۳ از شرکت سازنده مواد شیمیایی Rivaz Quimica, S.A تهیه و در دو سطح ۰ و ۱ درصد بر مبنای وزن خشک خمیر کاغذ به دوغاب افزوده شد.

افزودن پلی ساکارید به دوغاب خمیر کاغذ

صمغ کربوهیدراتی استخراج شده مطالعه شده در چهار سطح ۰، ۰/۵، ۱ و ۷۵ درصد بر مبنای وزن خشک خمیر کاغذ طی مدت زمان ۳۰ s به دوغاب در حال اغتشاش با شدت چرخش ۷۵۰ rpm افزوده شد. پس از ۶۰ s هم زدن، کاغذ دست ساز تهیه شد. در نمونه های دارای پلی آلومینیم کلرید، ابتدا این ترکیب طی مدت زمان ۳۰ s به دوغاب در حال اغتشاش با شدت چرخش ۷۵۰ rpm افزوده و پس از ۶۰ s هم زدن مقدار مشخصی صمغ اضافه شد.

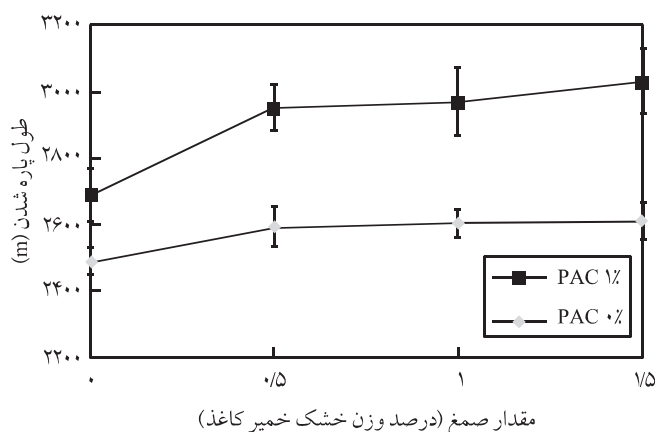
خواص مقاومتی مطالعه شده

اثر کاربرد صمغ باریجه با استفاده از ماده کاتیونی پلی آلومینیم کلرید و بدون آن بر خواص مقاومت به ترکیدن، طول پاره شدن و پیوندیابی درونی الیاف به ترتیب بر اساس روش های ISO2758، ISO1924-2 و TAPPI T569 بررسی شد. مقایسه های آماری نیز با نرم افزار SPSS در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام گرفت.

نتایج و بحث

ترکیب مونومرهای صمغ

تجزیه کربوهیدرات های استخراج شده از صمغ خام اولیه نشان دهنده وجود گالاکتوز (C₆H₁₂O₆) به مقدار تقریبی ۶۰٪، آرابینوز

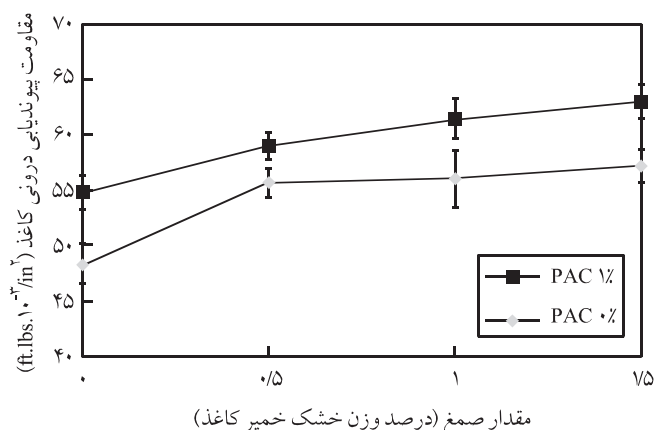


مقدار صمغ (درصد وزن خشک خمیر کاغذ)

شکل ۷ - اثر افزودن صمغ باریجه بر طول پاره شدن کاغذ بازیافتی (سطح صفر معرف نمونه شاهد و میله‌ها نشان دهنده انحراف معیار داده‌هاست).

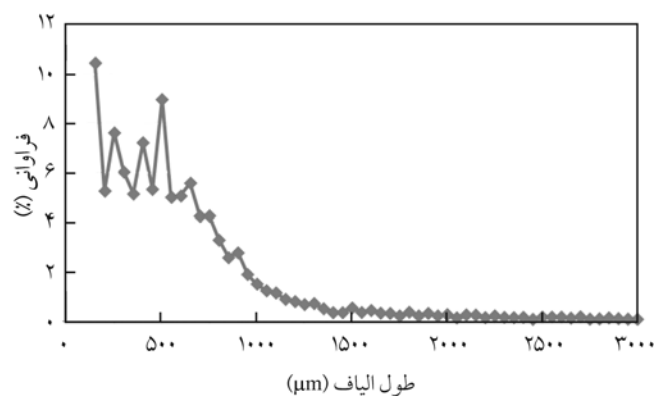
با افزایش مصرف صمغ نیز مشهود است.

اثر مستقل کاربرد پلی آلومینیم کلرید نیز بر افزایش خواص مقاومتی کاغذ در سطح اطمینان ۹۹ درصد معنی دار شد. پلی آلومینیم کلرید در دامنه pH استفاده شده در این مطالعه، ترکیبی به شدت کاتیونی است که با توجه به الکترون پذیر بودن آلومینیم و هم چنین بار منفی سطح الیاف لیگنوسلولوزی به دلیل وجود گروه‌های کربوکسیل ناشی از فرایندهای خمیرسازی و رنگ‌بری، تمایل آلومینیم واجد بار مثبت در این ماده به برقراری پیوندهای کوئوردیناسیون با جفت الکترون اکسیژن در گروه‌های بی شمار هیدروکسیلی و کربوکسیلی سطح الیاف افزایش



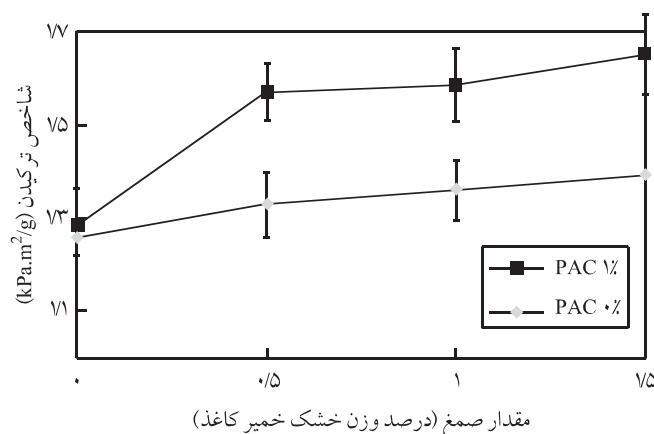
مقدار صمغ (درصد وزن خشک خمیر کاغذ)

شکل ۸ - اثر افزودن صمغ باریجه بر مقاومت پیوندی الیاف در کاغذ بازیافتی (سطح صفر معرف نمونه شاهد و میله‌ها نشان دهنده انحراف معیار داده‌هاست).



شکل ۹ - نمودار توزیع طولی الیاف و فراوانی آن در تعلیق خمیر کاغذ بازیافتی.

کاغذهای کنگره‌ای کهنه در سطح اطمینان ۹۹ درصد معنی دار بود (شکل‌های ۸-۶). با توجه به ماهیت اسیدی پلیمر مطالعه شده به دلیل وجود گروه اورونیک اسید، جاذبه الکتروستاتیکی منجر به جذب آن بر سطوح دارای بار منفی الیاف می‌شود. با وجود پلیمرهای کربوهیدراتی مطالعه شده در سطح تماس بین الیاف، پیوندهای هیدروژنی بیشتر و قوی‌تری بین این پلیمرها و پلیمرهای طبیعی الیاف کاغذ (سلولوز $(C_6H_{10}O_5)_n$ و همی سلولوزها $(C_5H_{10}O_5)$ و $(C_6H_{12}O_6)$) برقرار شده و مقاومت اتصال در واحد سطح افزایش می‌یابد. بنابراین، پلیمر افزوده شده با نشستن بر سطح الیاف منجر به کاهش دافعه الکتروستاتیکی و برقراری پیوندهای هیدروژنی بیشتر و قوی‌تر و در نتیجه افزایش مقاومت کاغذ می‌شوند [۱۸]. روند افزایشی مقاومت کاغذ



مقدار صمغ (درصد وزن خشک خمیر کاغذ)

شکل ۱۰ - اثر افزودن صمغ باریجه بر مقاومت به ترکیدن کاغذ بازیافتی (سطح صفر معرف نمونه شاهد و میله‌ها نشان دهنده انحراف معیار داده‌هاست).

نتیجه گیری

لزوم توجه و مطالعه بیشتر پیرامون پلیمرهای زیستی بومی و رفع نیازهای صنایع کشور از راه منابع داخلی اجتناب ناپذیر است. در این پژوهش، پلی ساکاریدهای صمغ باریجه به عنوان افزودنی مقاومت خشک کاغذهای حاصل از الیاف بازیافتی از کارتن کنگره ای کهنه (OCC) بررسی و مشخص شد که بهترین حلال برای جداسازی روغن ها و رزین ها از پلی ساکاریدهای صمغ تراویده از گیاه باریجه، اتانول است. شناسایی ترکیب شیمیایی پلی ساکاریدهای استخراج شده نشان می دهد، پلی ساکارید مزبور از نوع آرابینوگالاکتان است که حاوی مقدار زیادی گالاکتورنیک اسید است. پلی ساکاریدهای صمغ باریجه در سطح ۷۵ درصد وزن خشک خمیر کاغذ به تنهایی منجر به افزایش ۱۸ درصدی و در مجاورت ماده کاتیونی پلی آلومینیم کلرید افزایش ۳۰ درصدی مقاومت پیوندیابی هیدروژنی بین الیاف می شود. این امر به مفهوم کاهش نیاز به پالایش، وارد شدن صدمه های کمتر به الیاف بازیافتی و در پی آن امکان بهره وری بیشتر از منابع کمیاب لیفی و در نهایت قیمت کمتر محصول است. هم چنین، با شناسایی زیست پلیمرها و گسترش کاربرد آنها در کاغذسازی، نیاز به تولید، استفاده و مشکلات ناشی از کاربرد مواد مقاومت خشک مصنوعی نظیر پلی آکریل آمیدها و پلی وینیل الکل کاهش می یابد. بنابراین، زیست پلیمرهای بومی می توانند جای گزینی مناسب و در دسترس برای پلیمرهای مصنوعی رایج (پلی آکریل آمیدها و پلی وینیل الکل) باشند.

قدردانی

از وزارت محترم علوم، تحقیقات و فناوری به سبب اعطای بورس کوتاه مدت مطالعاتی و هم چنین از دانشگاه Aveiro که با فراهم آوردن تسهیلات آزمایشگاهی، امکان انجام این پژوهش را میسر ساختند، سپاس گزاری می شود.

مراجع

1. Ebringerova A., Hromadkova Z., and Heinze T., *Adv. Polym. Sci. J.*, **186**, 1-67, 2005.
2. Robert J.C., *The Chemistry of Paper*; RSC Paperbacks, UK, 1-10, 1996.
3. Ketola H. and Anderson T., *Papermaking Chemistry*, Chap. 12, 1998.
4. Nazhad M.M. and Paszner L., *Fundamentals of Strength Loss in*

یافته است. مقدار جذب آن در سطح الیاف افزایش یافته و با کاهش چگالی بار منفی الیاف و رساندن پتانسیل زتای الیاف به حدود صفر، از شدت دافعه الکتروستاتیکی و رانش الیاف نسبت به یک دیگر کاسته می شود و تماس و پیوندیابی الیاف بهبود می یابد. در نتیجه، مقاومت کاغذ افزایش پیدا می کند. با توجه به ماهیت آنیونی الیاف سلولوزی و وجود گروه های گالاکتورنیک اسیدی در ساختار شیمیایی صمغ باریجه انتظار می رود، وجود هم زمان پلی آلومینیم کلرید و صمغ اثر مثبتی بر بهبود خواص مقاومتی داشته باشد. چرا که پلی آلومینیم کلرید موجب اسیدی تر شدن صمغ می شود. نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل های آماری مؤید این مطلب است.

اثر متقابل کاربرد پلی آلومینیم کلرید و صمغ بر خواص مطالعه شده مقاومتی با اطمینان ۹۹ درصد معنی دار بوده است. در توجیه این نتایج معنی دار سه دلیل قابل ذکر است:

- با ورود ماده کاتیونی و کاهش پتانسیل زتای الیاف به حدود صفر، مقدار جذب صمغ باردار منفی در سطح الیاف افزایش و از این رهگذر نقاط اتصال و پیوند بین الیاف افزایش می یابد، در نتیجه افزایش مقاومت حاصل شده است.

- پلی آلومینیم کلرید کاتیونی با ایجاد اتصال بین صمغ آنیونی و سطح آنیونی الیاف، نقش لیگاند و پل ارتباطی بین گروه های کربوکسیلی موجود در سطح الیاف و کربوکسیل موجود در پلی ساکارید را ایفا می کند و موجب ماندگاری بیشتر صمغ در سامانه، جذب بیشتر روی سطح الیاف و در نهایت اتصال قوی تر الیاف و سطح بیشتری از مقاومت می شود.

- با توجه به وجود مقادیر زیاد نرمه و آشغال های آنیونی در سامانه بازیافت و در نظر گرفتن این که سطح ویژه نرمه ها و آشغال های آنیونی در مقایسه با الیاف سلولوزی بسیار بیشتر است و در عین حال اثر چندانی بر افزایش مقاومت ها ندارند. پلی آلومینیم کلرید کاتیونی از راه لخته سازی نرمه ها و آشغال های آنیونی و کاهش سطح تماس آنها، فرصت رسوب بیشتر صمغ روی سطح الیاف سلولوزی را فراهم می آورد.

Recycled Paper, *TAPPI J.*, **77**, 171-179, 1994.

5. Hern E.L., Effect of Recycling on Properties of Waste Paper, *TAPPI J.*, **68**, 236-242, 1975.
6. Hubbe M.A., Venditti R.A., and Rojas O.J., What Happens to Cellulosic Fibers During Papermaking and Recycling, A Review, *Bioresource J.*, **2**, 739-788, 2007.
7. Hawes H.F. and Doshi R.S., Fiber Characterization Using Coni-

- cal Microscopy, the Effect of Recycling, *TAPPI J.*, **78**, 131-137, 1986.
8. Howard R.C. and Jowsay C.J., Effect of Cationic Starch on the Tensile Strength of Paper, *J. Pulp Paper Sci.*, **15**, 225-230, 1989.
 9. McQueaney R.T., Wet End Waxy Amphoteric Starch Impacts Drainage, Retention and Strength, *Papermakers Conference Proceedings*, 1990.
 10. Glittenberg D., Hemmens S., and Bergh N., Use of Cationic Starches in Systems Containing High Levels of Anionic Trash, *Papermakers Conference Proceedings, TAPPI*, 1993.
 11. Mihara I. and Yamauchi T., Dynamic Mechanical Properties of Paper Containing a Polyacrylamide Dry-Strength Resin Additive and Its Distribution Within a Fiber Wall: Effect of the Application Method, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 3836 - 3842, 2008.
 12. Hannuksela T., Fardin P., and Holmbom B., Mannans in Mechanical Pulping and Papermaking onto Different Pulp Fibres, *Cellulose*, **10**, 317-324, 2003.
 13. Ren J.L., Peng F., Sun R.C., and Kennedy J.F., Influence of Hemicellulosic Derivatives on the Sulfate Kraft Pulp Strength, *Carbohydr. Polym.*, **75**, 338-342, 2009.
 14. Hubbe M.A. and Zhang M., Recovered Kraft Fibers and Wet-End Dry-Strength Polymers, *TAPPI Papermakers Conference Proceedings*, 2005.
 15. Laleg M. and Pikulik I.I., Wet-Web Strength Increase by Chitosan, *TAPPI Papermakers Conference Proceedings*, 101-106, 1990.
 16. Janson J.A., Recycled Fiber and Cationic Starch: Maximizing Resources, *TAPPI Papermakers Conference Proceedings*, 165-168, 1991.
 17. Glittenberg D., The Impact of Starch Derivatives on Retention and Dewatering, *TAPPI Papermakers Conference Proceedings*, 197-204, 1995.
 18. Burnfield K.E., Application of New Gums for Enhancing Strength and Productivity, *TAPPI Papermakers Conference Proceedings*, 209-214, 1995.
 19. Brouwer P.H., Baas J., and Wielema T.A., Anionic Wet-End Starch: A Wealth of Possibilities to Improve Paper Quality and/or Reduce Paper Costs, *TAPPI Paper Summit*, 2002.
 20. Myllytie P., Salmi J., and Laine J., The Influence of pH on the Adsorption and Interaction of Chitosan with Cellulose, *Biore-sources J.*, **4**, 1674-1662, 2009.
 21. Gardlund L., Wagberg L., and Gernandt R., Polyelectrolyte II. Influence of Complexes for Surface Modification of Wood Fibers Complexes on Wet and Dry Strength of Paper, *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **218**, 137-149, 2003.
 22. Lima D.U., Oliveira R.C., and Buckeridge M.S., Seed Storage Hemicelluloses as Wet-end Additives in Papermaking, *Carbohyd. Polym.*, **52**, 367-373, 2003.
 23. Li H., Du Y., Xu Y., Zhan H., and Kennedy J.F., Interactions of Cationized Chitosan with Components in a Chemical Pulp Suspension, *Carbohydr. Polym.*, **58**, 205-214, 2004.
 24. Willfor S., Sundberg K., Tenkanen M., and Holmbom B., Spruce-derived Mannans - A Potential Raw Material for Hydrocolloids and Novel Advanced Natural Materials, *Carbohydr. Polym.*, **72**, 197-210, 2008.
 25. Mirzaei H.H. and Hasanloo T., Essential Oil Composition of Root of *Ferula assa-foetida* from Two Iranian Localities (Gonabad and Tabas), *Asian J. Chem.*, **21**, 6357-6358, 2009.
 26. Hough, L., Jones J.K.N., and Wadman W.H., Some Observations on Constitution of Gum Myrrh, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 790-796, 1952.
 27. Saeman J.F., Moore W.E., and Millet M.A., *Sugar Units, Method in Carbohydrate Chemistry*, Whistler R.L. (Ed.), Academic, New York, **3**, 54-69, 1963.
 28. Coimbra M.A., Deldadillo I., Waldron K.W., and Selvendran R.R., Isolation and Analysis of Cell Wall Polymers from Olive Pulp, *Mod. Met. Plant Anal.*, **17**, 19-44, 1996.
 29. Blumenkrantz N. and Asboe-Hansen G., A New Method for Quantitative Determination of Uronic Acids, *Anal. Biochem.*, **54**, 484-489, 1973.
 30. Willfor S., Sjöholm R., Laine C., and Holmbom B., Structural Features of Water-soluble Arabinogalactans from Norway Spruce and Scots Pine Heartwood, *Wood Sci. Technol.*, **36**, 101-110, 2002.