

نشریه جنگل و فرآورده‌های چوب، مجله منابع طبیعی ایران  
دوره ۶۷، شماره ۱، بهار ۱۳۹۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۲/۲۱

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱۲/۲۴

ص ۱۱۷-۱۰۵

## تأثیر استفاده از نانوالیاف سلولزی و نشاسته کاتیونی بر

### ویژگی‌های خمیر کاغذ سودا آنتراکینون ساقه برنج

- ❖ **هادی حسن‌جان‌زاده؛** کارشناس ارشد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران.
- ❖ **سحاب حجازی\*؛** استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران.
- ❖ **حسین یوسفی؛** استادیار، گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران.
- ❖ **سعید مهدوی؛** عضو هیئت علمی مؤسسه تحقیقات جنگل‌ها و مراتع کشور، تهران، ایران.
- ❖ **علی عبدالخانی؛** استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران.

#### چکیده

در این تحقیق، تأثیر استفاده از نانوالیاف سلولزی و نشاسته کاتیونی بر بهبود ویژگی‌های مقاومتی خمیر کاغذ سودا آنتراکینون تهیه شده از ساقه برنج پیش‌استخراج نشده و پیش‌استخراج شده با قلیا، در سیستم متداول تهیه کاغذ دست‌ساز، بررسی شد. نانوالیاف سلولزی در سه سطح ۲، ۵، و ۱۰ درصد و در سه سطح زمان اختلاط ۲، ۵، و ۱۰ دقیقه به سوسپانسیون خمیر کاغذ حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج نشده و پیش‌استخراج شده اضافه شدند. میزان مصرف نشاسته کاتیونی ثابت و برابر ۱/۵ درصد در نظر گرفته شد. نتایج این تحقیق نشان داد که مقاومت‌های مکانیکی خمیر کاغذ با افزودن نانوالیاف سلولزی به‌رغم استفاده از ورق‌سازی متداول آزمایشگاهی در سه سطح (۲، ۵، و ۱۰ درصد) به‌طور خطی افزایش می‌یابد. با افزودن نانوالیاف سلولزی بعد از کاتیونی کردن خمیر کاغذ با نشاسته کاتیونی، با توجه به افزایش نگه‌داری نانوالیاف سلولزی، مقاومت‌ها به‌طور معنی‌داری افزایش یافت. نتایج حاکی از آن است که به‌کارگیری سیستم نانوالیاف سلولزی به همراه نشاسته کاتیونی در ارتقای ویژگی‌های مقاومتی خمیر کاغذ سودا آنتراکینون در سیستم متداول تهیه کاغذ دست‌ساز مؤثر و موفق بوده است.

**واژگان کلیدی:** پیش‌استخراج قلیایی، خمیر کاغذ سودا آنتراکینون، ساقه برنج، نشاسته کاتیونی، نانوالیاف سلولزی، ویژگی‌های مکانیکی خمیر کاغذ.

## مقدمه

نانومواد را می‌توان به‌عنوان موادی تعریف کرد که حداقل یک بُعد از ساختار آن کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد. نانوالیاف سلولزی در واقع همان واحدهای ساختاری سلولز متشکل از نانوفیبریل و فیبریل‌های اولیه‌اند که طی فرایندهای بالا به پایین و پایین به بالا به‌صورت منفرد یا چسبیده به هم، نانو ساختارهایی به قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر را تشکیل می‌دهند. [۱]. نانوالیاف سلولزی با ویژگی‌هایی نظیر فراوانی، دسترس‌پذیری، تنوع زیاد ماده اولیه، چگالی کم، واکنش‌پذیری سطح بسیار بالا، سازگاری با محیط زیست، و تجدیدپذیری کاربردهای گسترده‌ای دارند. امروزه، روش‌های متعددی برای تولید نانوالیاف سلولزی مانند هیدرولیز اسیدی [۲]، هموزنائیزر [۳]، سوپر آسیاب [۴]، ریسندگی الکتریکی [۵]، هیدرولیز آنزیمی [۶]، اکسیداسیون TEMPO [۷]، نانوستتیز باکتریایی [۸]، و جداسازی با حلال [۹] وجود دارد. نانوالیاف سلولزی در زمینه‌های گوناگون مثل تولید مایعاتی با رئولوژی خاص، پرکننده و تقویت‌کننده برای نانوچندسازه‌ها، به‌عنوان غشا در تجهیزات پزشکی، محصولات کاغذی با کیفیت بالا، تغلیظ‌کننده در لوازم آرایشی، تثبیت‌کننده در صنایع غذایی، وسایل نقلیه، لوازم خانگی، وسایل الکترونیکی و مغناطیسی، و نیز داروسازی کاربرد دارند. خواص فیزیکی و شیمیایی نانوالیاف سلولزی تفاوت زیادی با خواص سوسپانسیون سلولزی خمیرکاغذ سنتی دارد. در فرایند ساخت کاغذ وقتی الیاف سلولزی آب‌گیری می‌شوند برخورد کلوئیدی و پیوندهای فیزیکی نسبت به سطح ذرات افزایش می‌یابد و الیاف به سمت هم کشیده می‌شوند و با ایجاد پیوند هیدروژنی موجب شکل‌گیری کاغذ می‌شوند. خواص مکانیکی کاغذ با پارامترهایی مانند مقاومت ذاتی الیاف، میزان سطح پیوند شبکه الیاف، و مقاومت پیوندها کنترل می‌شود.

از ویژگی‌های نانوالیاف سلولزی سطح ویژه بسیار زیاد (بیش از ۱۰۰ متر مربع بر گرم) و یکنواخت‌تر بودن ابعاد آن‌هاست [۱۰]. بنابراین، پیش‌بینی می‌شود افزودن نانوالیاف سلولزی به سوسپانسیون خمیرکاغذ موجب افزایش سطح پیوند بین الیاف، افزایش خواص مکانیکی خمیرکاغذ، و شکل‌گیری بهتر آن شود. هنریکسون و همکاران (۲۰۰۸) آزمون مقاومت کششی را بر روی نمونه‌های نانو کاغذ ساخته شده از خمیرکاغذ حل‌شونده سوزنی‌برگان، به ابعاد ۴۰ میلی‌متر طول، ۵ میلی‌متر عرض، ۶۰ تا ۸۰ میکرومتر ضخامت و با سرعت بارگذاری ۴ میلی‌متر بر دقیقه، انجام دادند و گزارش کردند که مقاومت کششی این نانو کاغذ ۲۱۴ مگاپاسکال بوده که از مقاومت کششی چدن (۱۳۰ مگاپاسکال) بیشتر است و در حد مقاومت کششی فولاد (۲۵۰ مگاپاسکال) است [۱۱]. یوسفی و همکاران (۲۰۱۱) اثر افزودن نانوالیاف سلولزی بر مقاومت مکانیکی کاغذ ساخته شده از ساقه کلزا را بررسی کردند. محدوده قطر میکروالیاف بررسی شده ۶۰-۱۰ میکرومتر (میانگین  $26 \pm 9$  میکرومتر) بود. میکروالیاف‌ها در نتیجه تنش برشی و فشار در بین سنگ‌های سوپراسیاب دیسکی به نانوالیاف تا قطر ۵-۸۰ نانومتر (میانگین  $32 \pm 10$  نانومتر) کوچک شدند. مقدار تنش حداکثر ( $\sigma_{max}$ )، مدول الاستیسیته ( $E$ )، و کرنش ( $\epsilon_{max}$ ) نانو کاغذ به ترتیب ۱۱۴ مگاپاسکال، ۱۳/۶ گیگاپاسکال، و ۵/۷ درصد به دست آمده است که این مقادیر به ترتیب ۹۹۰، ۵۴۰، و ۳۳۵ درصد بالاتر از کاغذ ساخته شده از ساقه کلزا بودند [۹]. پیت و همکاران (۲۰۰۲) اثر نشاسته کاتیونی و آنیونی بر ماندگاری در پایانه تر خمیرکاغذ کرافت حاصل از گونه چوبی توس با درجه روانی SR ۳۲

شود و پتانسیل کاربردی آن بررسی شود. همچنین امروزه، استفاده از پسماندهای لیگنوسلولزی و منابع چوبی برای تولید مواد شیمیایی، سوخت زیستی، پلاستیک، و مواد زیستی دستاورد جدید علمی است که با عنوان پالایشگاه زیستی مطرح می‌شود. پالایشگاه زیستی بخشی از فرایند تولید خمیر کاغذ محسوب می‌شود. در این زمینه، به‌ویژه استخراج همی سلولزها قبل از فرایند خمیر کاغذسازی و فرورش آنها برای تولید سوخت و مواد شیمیایی، فرصتی ایده‌آل برای کارخانه خمیر کاغذ جهت افزایش سوددهی است [۱۴]. علاوه بر مزایای متعدد، استخراج همی سلولزها قبل از خمیر کاغذسازی، که از طریق تیمار با قلیا، اسید، یا آب داغ انجام می‌شود، ویژگی‌های مقاومتی خمیر کاغذ را به‌صورت منفی تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱۵]. بنابراین، یافتن راه‌حلی برای جبران این کاهش مقاومت‌ها در جهت حفظ کیفیت خمیر کاغذ تولیدی اهمیت زیادی دارد. از این رو، در این تحقیق کاربرد نانوالیاف سلولزی به همراه نشاسته کاتیونی در خمیر کاغذ حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج‌شده نیز بررسی شده است.

## روش‌شناسی

### تهیه ماده اولیه

کلش برنج مورد نیاز از مزارع استان مازندران، واقع در شهرستان بابل، تهیه شده است. ۱۰ سانتی‌متر از پایین ساقه و ۱۰ سانتی‌متر از بالای آن جداسازی شده و مانده ساقه بعد از جداسازی برگ‌ها برای انجام آزمایش‌های پیش‌استخراج و انجام عملیات پخت، به کمک دستگاه برش به قطعات مناسب تبدیل شدند و بعد از رسیدن به رطوبت متعادل برای جلوگیری از تبادل رطوبتی و تغییر میزان رطوبت، با کیسه‌های پلاستیکی بسته‌بندی شدند.

(CSF ۵۰۶) را بررسی کردند. این محققان گزارش کردند که با استفاده از پلی‌الکترولیت‌های متفاوت می‌توان ماندگاری و مقاومت کاغذ را افزایش داد. به‌ویژه حضور نشاسته آنیونی بر روی سطح الیاف مقاومت کششی را افزایش می‌دهد. در این تحقیق، از پلی‌آلومینیوم کلراید (PAC)<sup>۲</sup> برای تثبیت بیشتر نشاسته آنیونی استفاده شده و بدین ترتیب حدود ۵ درصد از نشاسته آنیونی ماندگار شده که مقاومت کششی تر را از ۵ به ۸ KN/m افزایش داده است [۱۲].

قاسمیان و همکاران (۲۰۱۲) در مطالعه‌ای اثر نشاسته کاتیونی را بر خمیر کاغذ بازیافتی OCC حاوی خمیر کاغذ بکر NSSC با نسبت‌های ترکیب ۱۰۰:۰، ۸۰:۲۰، ۷۰:۳۰، و ۶۰:۴۰ بررسی کردند. نشاسته کاتیونی به مقدار صفر، ۰/۵، ۱/۲۵، ۲، و ۳ درصد وزن خمیر خشک به سوسپانسیون خمیر کاغذ با غلظت ۱ درصد اضافه و به مدت ۵ دقیقه با آن مخلوط شده است. در این مطالعه شاخص مقاومت کششی، ترکیدن، و پارگی با افزایش نشاسته کاتیونی در تمام نسبت‌های خمیر کاغذ افزایش یافته است که بیشترین افزایش مقاومت‌ها مربوط به نسبت ۴۰:۶۰ بوده که با کاربرد ۳ درصد نشاسته، شاخص کشش از ۱۶/۲ به ۲۲/۲ Nm/g، و شاخص ترکیدن از ۱/۵۴ به ۲/۷۴ KPa.m<sup>2</sup>/g رسیده است [۱۳].

در این تحقیق، تأثیر افزودن نانوالیاف سلولزی بر ویژگی‌های خمیر کاغذ سودا آنتراکینون از ساقه برنج در سیستم‌های کاتیونی نشده و کاتیونی شده بررسی شده است. معمولاً در مطالعات مربوط به استفاده از نانوالیاف سلولزی از فیلترهای غشایی با منافذ در حد نانو برای حفظ حداکثری نانوالیاف سلولزی استفاده می‌شود، ولی در این تحقیق قصد بر آن بود که در سیستم متداول کاغذسازی و با استفاده از توری معمولی کاغذسازی، نانوالیاف به خمیر کاغذ اضافه

1. Canadian Standard Freeness
2. Poly Aluminium Chloride

## پیش‌استخراج قلیایی و تهیه خمیر کاغذ از ساقه برنج با فرایند سودا آنتراکینون

عملیات پیش‌استخراج با استفاده از هیدروکسید سدیم انجام شد. بهینه‌سازی مرحله پیش‌استخراج همی سلولزها از نظر دما، زمان، و قلیابیت صورت گرفت و در نهایت با اعمال شرایط بهینه شامل دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد، قلیابیت ۱۰ درصد، و زمان ۹۰ دقیقه، ۲۰ درصد از همی سلولزهای ساقه برنج خارج شد. در مرحله تولید خمیر کاغذ، ابتدا شرایط بهینه پخت سودا آنتراکینون برای ساقه پیش‌استخراج‌نشده و ساقه پیش‌استخراج‌شده تعیین شد، که طی آن پخت سودا آنتراکینون برای ساقه پیش‌استخراج‌نشده (دما ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۴۵ دقیقه، و قلیابیت ۱۴ درصد) به تولید خمیر کاغذ با عدد کاپای ۱۸/۹ و بازده بعد از غربال ۴۳/۶ منجر شد. دما و زمان پخت سودا آنتراکینون ساقه پیش‌استخراج‌شده، مشابه با پخت ساقه پیش‌استخراج‌نشده تنظیم شد، اما قلیابیت استفاده‌شده بسیار کمتر (۸ درصد) بود که به تولید خمیر کاغذی با عدد کاپای ۱۸/۶۳ و بازده ۴۴/۶ درصد منجر شد. این مقادیر تقریباً مشابه با عدد کاپا و بازده خمیر کاغذ تولیدشده از ساقه برنج پیش‌استخراج‌نشده بود.

## پالایش خمیر کاغذهای ساقه برنج شاهد و پیش‌استخراج‌شده

خمیر کاغذهای حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج‌نشده و پیش‌استخراج‌شده رفتارهای پالایش‌پذیری متفاوتی نشان دادند. خمیر کاغذهای حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج‌نشده و پیش‌استخراج‌شده به ترتیب با درجه‌روانی اولیه SR ۲۰ (۶۰۹ CSF) و SR ۱۸ (۶۵۱ CSF) تا درجه‌روانی یکسان SR ۴۱ (۲۸۷ CSF) و مطابق با استاندارد تاپی<sup>۱</sup> شماره T۲۲۷ om-۸۵ پالایش شدند. خمیر کاغذ

حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج‌نشده با دور ۳۰۵۰ و خمیر کاغذ حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج‌شده با دور ۲۸۰۰ به درجه‌روانی مورد نظر رسیدند.

## نانوالیاف سلولزی

در این مطالعه، نانوالیاف سلولز از ساقه برنج با روش سوپراسیاب دیسکی (MKCA6-3, Masaku Co., Japan) تهیه شد. برای تولید نانوالیاف، سوسپانسیون لیاف ساقه برنج به غلظت ۱ درصد رسانده شد و از دستگاه آسیاب دیسکی یک بار عبور داده شد. نانوالیاف سلولزی در سه سطح ۲، ۵، و ۱۰ درصد براساس وزن خشک خمیر کاغذ حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج‌نشده و پیش‌استخراج‌شده، در زمان اختلاط ۲، ۵، و ۱۰ دقیقه، به خمیر کاغذ پالایش‌شده اضافه شدند. همچنین، تأثیر نانوالیاف سلولزی در سه سطح ۲، ۵، و ۱۰ درصد به خمیر کاغذ حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج‌نشده و پیش‌استخراج‌شده اما پالایش‌نشده با زمان اختلاط ثابت ۵ دقیقه بررسی شد.

## نشاسته کاتیونی

برای مطالعه تأثیر اضافه‌کردن نشاسته کاتیونی به خمیر کاغذهای پالایش‌شده حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج‌نشده و پیش‌استخراج‌شده، نشاسته کاتیونی از نشاسته سیب‌زمینی تولید شرکت Lyckeby Amylex کشور اسلواکی تهیه شد. نشاسته کاتیونی به میزان ۱/۵ درصد براساس وزن خشک خمیر کاغذ با زمان اختلاط ۱۵ دقیقه به سوسپانسیون خمیر کاغذهای پالایش‌شده اضافه گردید. نشاسته کاتیونی قبل از افزودن نانوالیاف سلولزی به سوسپانسیون خمیر کاغذ اضافه شد. در این بخش نیز نانوالیاف سلولزی در سه سطح ۲، ۵، و ۱۰ درصد با زمان اختلاط ۲، ۵، و ۱۰ دقیقه به سوسپانسیون کاتیونی شده اضافه شدند.

1. TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry)

## تهیه ریزنگاره الکترونی

برای تهیه ریزنگاره‌های الکترونی، نمونه‌ها ابتدا در خلأ خشک و سپس با ذرات طلااندود شدند. نمونه‌های اندودشده با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE-SEM) مدل Hitachi, SU 8040، ساخت ژاپن، با ولتاژ سه کیلو ولت مشاهده شدند. برای اندازه‌گیری قطر، ۱۰۰ عدد الیاف و نانوالیاف در ریزنگاره‌های الکترونی بررسی شدند. ریزنگاره الکترونی میکروسکوب روبشی گسیل میدان، که از سطح عمود بر نانوالیاف تهیه شده بود، ملاک اندازه‌گیری قطر نانوالیاف واقع شد. برای این منظور، از نرم‌افزار AutoCAD استفاده شد. بدین‌صورت که ابتدا شاخص مقیاس ریزنگاره در نرم‌افزار تعریف شد و سپس ۱۰۰ اندازه‌گیری قطر نانوالیاف انجام شد و متوسط آن  $10 \pm 50$  نانومتر محاسبه گردید.

## آزمون‌های مقاومت مکانیکی

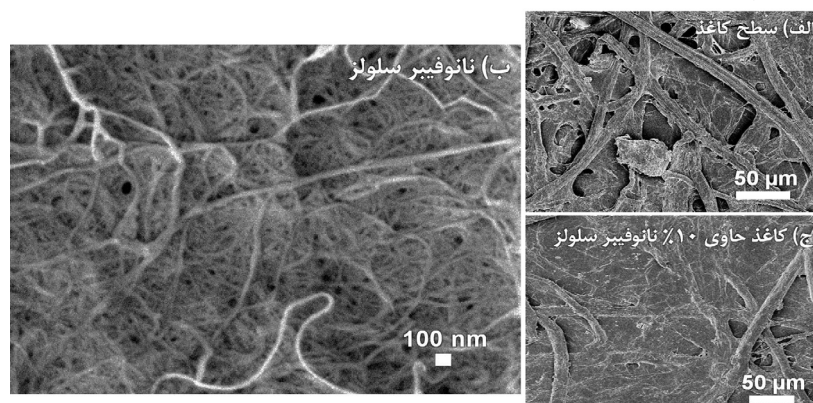
طبق استاندارد تاپی شماره T۲۰۵ om-۸ کاغذ دست‌ساز تشکیل شد. آزمون مقاومت کششی کاغذ مطابق با استاندارد تاپی شماره T۴۰۴ cm-۹۲ و آزمون مقاومت ترکیدن با دستگاه دیجیتالی از شرکت Frank-PTI، ساخت آلمان، مطابق با استاندارد تاپی شماره T۴۹۴ om-۰۱ انجام شد.

## تحلیل و بررسی نتایج

تحلیل و بررسی آثار مستقل و متقابل عوامل متغیر خمیر کاغذسازی و ویژگی‌های مقاومتی با استفاده از آزمون فاکتوریل در قالب بلوک‌های کاملاً تصادفی و با روش تجزیه واریانس صورت گرفت. گروه‌بندی میانگین‌های آثار مستقل و متقابل با آزمون چنددامنه‌ای دانکن صورت گرفت. برای کلیه تجزیه و تحلیل‌های آماری از نرم‌افزار SPSS استفاده شد.

## نتایج

شکل ۱ ریزنگاره میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان را برای الیاف ساقه برنج، نانوالیاف ساقه برنج، و کاغذ ساقه برنج حاوی ۱۰ درصد نانوالیاف برنج نشان می‌دهد. کاغذ تهیه‌شده از ساقه برنج حاوی الیاف، منافذ، و ناهمواری میکرومتری است. در فیلم نانوالیاف سلولز (نانو کاغذ)، الیاف، منافذ، و ناهمواری‌ها در مقیاس نانومتری قرار دارند. قطر متوسط الیاف ۸/۰۲ میکرومتر بود که بر اثر فرایند آسیاب دیسکی به مقدار ۵۰ نانومتر کاهش یافت. بر اثر افزودن ۱۰ درصد نانوالیاف سلولزی سطح کاغذ هموارتر شد و منافذ به‌طور نسبی پُر شدند.



شکل ۱. تصاویر ریزنگاره میکروسکوپ الکترونی: (الف) ساقه برنج، (ب) نانوالیاف سلولزی ساقه برنج، و (ج) کاغذ ساقه برنج تقویت‌شده با ۱۰ درصد نانوالیاف سلولزی

اضافه کردن نانوالیاف سلولزی (۱۰ درصد)، مقاومت کششی از  $49/91 \text{ N.m/g}$  به  $53/18 \text{ N.m/g}$  افزایش یافت. روند افزایشی مقاومت با افزایش میزان استفاده از نانوالیاف سلولزی نیز در مورد شاخص ترکیبند مشاهده می‌شود. شکل ۲ روند افزایشی شاخص کشش و شاخص ترکیبند را با توجه به مقدار افزودن نانوالیاف سلولزی برای هر دو خمیر کاغذ حاصل از ساقهٔ برنج پیش‌استخراج‌نشده و پیش‌استخراج‌شده بدون پالایش نشان می‌دهد.



## اثر میزان نانوالیاف سلولزی بر خمیر کاغذهای پالایش‌نشده و کاتیونی‌نشده

نانوالیاف سلولزی در سه سطح ۲، ۵، و ۱۰ درصد به سوسپانسیون خمیر کاغذ شاهد و پیش‌استخراج‌شده بدون پالایش با زمان اختلاط ۵ دقیقه اضافه شد. شاخص مقاومت کشش خمیر کاغذ شاهد بدون پالایش، با افزودن ۱۰ درصد نانوالیاف سلولزی، از  $52/62 \text{ N.m/g}$  به  $55/13 \text{ N.m/g}$  افزایش یافت. در مورد خمیر کاغذ حاصل از ساقهٔ برنج پیش‌استخراج‌شده بدون پالایش، در بالاترین سطح



شکل ۲. اثر مستقل میزان نانوالیاف سلولزی بر شاخص ترکیبند و شاخص کشش خمیر کاغذ پالایش‌نشده و کاتیونی‌نشده

$73/82 \text{ N.m/g}$  و شاخص ترکیبندگی را از  $3/15$  به  $3/23 \text{ KPa.m}^2/\text{g}$  افزایش داده است.

## اثر مستقل و متقابل میزان نانوالیاف سلولزی و زمان اختلاط در خمیر کاغذ پالایش‌شده و کاتیونی‌نشده

نانوالیاف سلولزی در سه سطح ۲، ۵، و ۱۰ درصد به سوسپانسیون خمیر کاغذ حاصل از ساقهٔ برنج پیش‌استخراج‌نشده، پیش‌استخراج‌شده، و پالایش‌شده با زمان‌های اختلاط ۲، ۵، و ۱۰ دقیقه اضافه شدند. با توجه به مقدار نانوالیاف سلولزی اضافه‌شده شاخص مقاومت‌های کشش و ترکیبند افزایش یافته

## اثر افزودن نشاسته کاتیونی به خمیر کاغذ پالایش‌شده حاصل از ساقهٔ برنج

### پیش‌استخراج‌نشده و پیش‌استخراج‌شده

افزایش نشاسته کاتیونی به مقدار  $1/5$  درصد بر مبنای وزن خشک خمیر کاغذ به سوسپانسیون خمیر کاغذ پالایش‌شده حاصل از ساقهٔ برنج پیش‌استخراج‌نشده و پیش‌استخراج‌شده، شاخص کشش خمیر کاغذ حاصل از ساقهٔ برنج پیش‌استخراج‌نشده را از  $73/12$  به  $76/24 \text{ N.m/g}$  و شاخص ترکیبندگی را از  $3/17$  به  $3/28 \text{ KPa.m}^2/\text{g}$  و برای خمیر کاغذ حاصل از ساقهٔ برنج پیش‌استخراج‌شده شاخص کشش را از  $71/25$  به

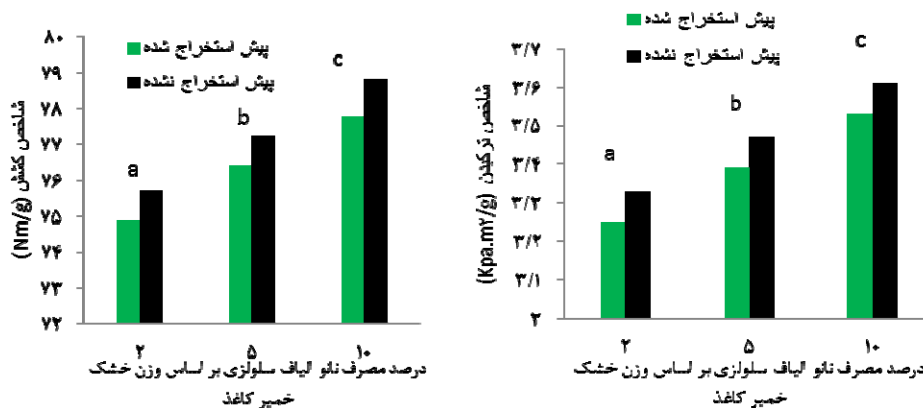
سه سطح ۲، ۵، و ۱۰ درصد به سوسپانسیون خمیر کاغذ پالایش شده حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج نشده و پیش‌استخراج شده اضافه شد. محاسبات آماری نشان داده است که زمان اختلاط نانوالیاف سلولزی با سوسپانسیون خمیر کاغذ حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج نشده و پیش‌استخراج شده در سطح احتمال ۹۹ درصد تأثیر معنی‌داری بر مقاومت‌های مکانیکی نداشته است. همچنین آثار متقابل میزان نانوالیاف سلولزی و زمان‌های اختلاط آن با سوسپانسیون خمیر کاغذ بر ویژگی‌های خمیر کاغذ معنی‌دار نشده است.

است (جدول ۱). برای خمیر کاغذ حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج نشده و پالایش شده شاخص مقاومت کشش  $73/12 \text{ N.m/g}$  بود که در بیشترین مقدار نانوالیاف سلولزی (۱۰ درصد) و با زمان اختلاط ۲ دقیقه به بالاترین مقدار ( $79/04 \text{ N.m/g}$ ) رسید. شاخص مقاومت کشش خمیر کاغذ حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج شده و پالایش شده  $\text{N.m/g}$  بود که با افزودن ۱۰ درصد نانوالیاف سلولزی در زمان اختلاط ۲ دقیقه به بیشترین مقدار ( $77/89 \text{ N.m/g}$ ) افزایش یافته است.

شکل ۳ اثر مستقل نانوالیاف سلولزی بر شاخص‌های کشش و ترکیدن را نشان می‌دهد که در

جدول ۱. اثر مقدار نانوالیاف سلولزی و زمان اختلاط بر ویژگی‌های خمیر کاغذ پالایش شده و کاتیونی نشده حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج نشده و پیش‌استخراج شده

پیش‌استخراج		شاهد			
شاخص کشش ( $\text{KPa.m}^2/\text{g}$ )	شاخص کشش ( $\text{N.m/g}$ )	شاخص ترکیدن ( $\text{KPa.m}^2/\text{g}$ )	شاخص کشش ( $\text{N.m/g}$ )	درصد نانو	زمان ماندگاری
۳/۲۴	۷۴/۵۷	۳/۳۲	۷۵/۷۹	۲	۲ دقیقه
۳/۳۸	۷۶/۸۵	۳/۴۹	۷۷/۱۸	۵	
۳/۵۴	۷۷/۸۹	۳/۶۲	۷۹/۰۴	۱۰	
۳/۲۶	۷۵	۳/۳۵	۷۵/۹۲	۲	۵ دقیقه
۳/۴۲	۷۵/۹۷	۳/۴۷	۷۶/۹۳	۵	
۳/۵۳	۷۷/۷۸	۳/۶۲	۷۸/۴	۱۰	
۳/۲۵	۷۵/۰۶	۳/۳۳	۷۵/۸۹	۲	۱۰ دقیقه
۳/۳۹	۷۶/۳۵	۳/۴۷	۷۷/۶۶	۵	
۳/۵۲	۷۷/۳۳	۳/۶۱	۷۹/۰۳	۱۰	

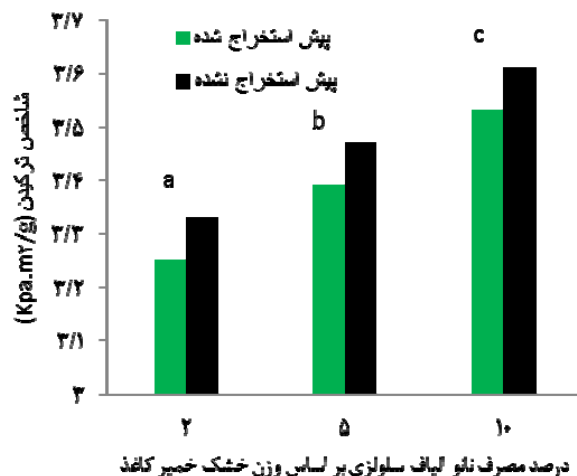
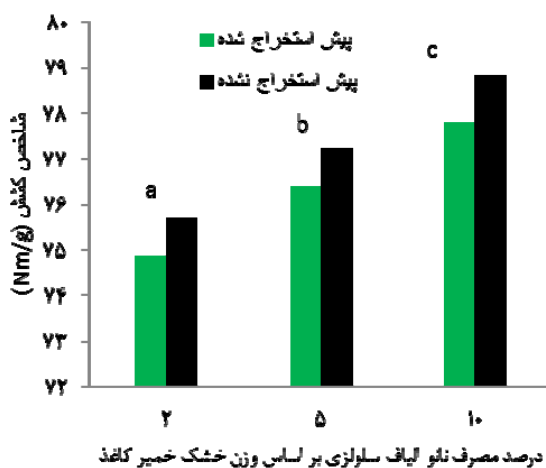


شکل ۳. تأثیر مستقل مقدار نانوالیاف سلولزی بر شاخص ترکیدن و شاخص کشش خمیر کاغذ پالایش شده و کاتیونی نشده

جداگانه قرار گرفته است (شکل ۴). در زمان اختلاط ۲ دقیقه با اضافه شدن نانوالیاف سلولزی به خمیر کاغذ حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج‌نشده در سه سطح ۲، ۵، و ۱۰ درصد به ترتیب شاخص کشش از ۷۳/۱۲ به ۷۸/۷۹، ۷۸/۶۲، ۸۳/۶۲ و ۸۸/۹۱ N.m/g و شاخص ترکیدن به ترتیب از ۳/۱۷ به ۳/۴۱، ۳/۵۱، ۳/۷۵ و ۳/۸۱ KPa.m<sup>2</sup>/g بهبود یافته است. برای خمیر کاغذ حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج‌شده در همان زمان اختلاط، با توجه به مقدار افزودن نانوالیاف سلولزی، شاخص مقاومت کشش از ۷۱/۲۵ به ترتیب به ۷۷/۷۲، ۸۱/۶۱ و ۸۶/۹۸ N.m/g و شاخص ترکیدن از ۳/۱۵ به ترتیب به ۳/۳۶، ۳/۵۲، ۳/۷۷ KPa.m<sup>2</sup>/g افزایش یافته است. برای دو زمان اختلاط ۵ و ۱۰ دقیقه نیز این روند یکسان بوده است. با توجه به بررسی‌های آماری در سطح احتمال ۹۹ درصد تفاوت معنی‌داری بین اثر مستقل زمان‌های اختلاط و آثار متقابل زمان اختلاط و مقدار نانوالیاف سلولزی از نظر شاخص‌های مقاومت کشش و ترکیدن در مورد خمیر کاغذ حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج‌نشده و پیش‌استخراج‌شده مشاهده نشد.

## تأثیر مستقل و متقابل میزان نانوالیاف سلولزی و زمان اختلاط در خمیر کاغذ پالایش‌شده و کاتیونی‌شده

در زمینه استفاده از نشاسته کاتیونی همراه با نانوالیاف سلولزی در خمیر کاغذ پالایش‌شده نتایج مقبولی حاصل شده است. همان‌طور که از جدول ۲ مشخص است، نانوالیاف سلولزی در سه سطح ۲، ۵، و ۱۰ درصد در سه زمان اختلاط ۲، ۵، و ۱۰ دقیقه، به سوسپانسیون خمیر کاغذ کاتیونی‌شده اضافه شد، که با توجه به مقدار نانوالیاف اضافه‌شده، شاخص مقاومت کشش و شاخص ترکیدن برای هر دو خمیر کاغذ حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج‌نشده و پیش‌استخراج‌شده افزایش یافته است. به طوری که می‌توان گفت با افزایش مقدار نانوالیاف سلولزی شاخص مقاومت کششی و ترکیدن برای هر دو خمیر کاغذ حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج‌نشده و پیش‌استخراج‌شده به‌طور خطی تغییر کرده است. چنان که محاسبات آماری نشان می‌دهد اثر مستقل میزان نانوالیاف سلولزی بر ویژگی‌های مقاومتی خمیر کاغذ حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج‌نشده و پیش‌استخراج‌شده معنی‌دار بوده و در سه گروه



شکل ۴. تأثیر مستقل مقدار نانوالیاف سلولزی بر شاخص ترکیدن و شاخص کشش خمیر کاغذ پالایش‌شده و کاتیونی‌شده



جدول ۲. اثر مقدار نانوالیاف سلولزی و زمان اختلاط بر ویژگی‌های خمیر کاغذ پالایش‌شده و کاتیونی‌شده حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج‌نشده و پیش‌استخراج‌شده

پیش‌استخراج‌شده		شاهد			زمان ماندگاری
شاخص کشش (N.m/g)	شاخص ترکیدن (KPa.m <sup>2</sup> /g)	شاخص کشش (N.m/g)	شاخص ترکیدن (KPa.m <sup>2</sup> /g)	درصد نانو	
۷۷/۷۲	۳/۳۶	۷۸/۷۹	۳/۴۱	۲	۲ دقیقه
۸۱/۶۱	۳/۵۲	۸۳/۶۲	۳/۵۱	۵	
۸۶/۹۸	۳/۷	۸۸/۹۱	۳/۷۵	۱۰	
۷۶/۹۵	۳/۳۷	۷۹/۶۷	۳/۳۴	۲	۵ دقیقه
۸۲/۶۷	۳/۴۸	۸۳/۹۲	۳/۵۳	۵	
۸۵/۸۲	۳/۷۲	۸۷/۲۷	۳/۷۸	۱۰	
۷۷/۴۱	۳/۳۸	۷۸/۸۵	۳/۳۷	۲	۱۰ دقیقه
۸۳/۶۲	۳/۵۷	۸۴/۴۱	۳/۶	۵	
۸۶/۲۴	۳/۶۸	۸۸/۱	۳/۷۸	۱۰	

نانوالیاف سلولزی بعد از انجام پالایش با همان زمان اختلاط، شاخص کشش خمیر کاغذ حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج‌نشده از ۷۸/۴ N.m/g به ۷۳/۱۲ و خمیر کاغذ حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج‌شده از ۷۱/۲۵ به ۷۷/۷۸ N.m/g بهبود یافته است. شاخص ترکیدن نیز با افزودن نانوالیاف سلولزی به سوسپانسیون خمیر کاغذ بدون پالایش و پالایش‌شده به همین ترتیب تغییر کرده است. بنابراین، همان‌طور که واضح است، بهبود شاخص کشش و ترکیدن با پالایش خمیر کاغذ بیشتر بوده است که دلیل آن را می‌توان اثر پالایش در جذب نانوالیاف سلولزی و ایجاد نرمة و افزایش پیوند هیدروژنی بین الیاف دانست. همچنین، اختلاف شاخص مقاومتی که بین خمیر کاغذ حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج‌نشده و پیش‌استخراج‌شده وجود دارد با انجام پالایش کمتر می‌شود. تحقیقات نشان می‌دهد نرمة‌های الیاف نسبت به الیاف بدون نرمة، به‌علت سطح ویژه بسیار بیشتر تا ۸۰ برابر پلی‌الکترولیت جذب می‌کند [۱۶]. در نتیجه، با انجام پالایش و تولید نرمة مقدار جذب نانوالیاف سلولزی و تعداد پیوند هیدروژنی بیشتر شده و مقاومت‌های کاغذ افزایش یافته است. آنتونیو و

## بحث

### تأثیر نانوالیاف سلولزی بر مقاومت‌های مکانیکی خمیر کاغذ در سیستم کاتیونی‌نشده

امروزه ثابت شده که ذرات در ابعاد نانو، پتانسیل‌های زیادی دارند و نانومواد بر پایه مواد زیستی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. نانوالیاف سلولزی تهیه‌شده از پلیمر زیستی سلولز با روش آسیاب دیسکی به دلیل سطح ویژه بسیار بالا در مقایسه با میکروالیاف باعث افزایش پیوند بین الیاف در سوسپانسیون خمیر کاغذ شده است. شاخص مقاومت کشش و ترکیدن با افزودن نانوالیاف سلولزی (۲، ۵، و ۱۰ درصد) به سوسپانسیون‌های خمیر کاغذهای پالایش‌نشده حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج‌نشده و پیش‌استخراج‌شده بهبود یافته است. در مورد خمیر کاغذ حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج‌نشده، با افزودن ۱۰ درصد نانوالیاف سلولزی و زمان اختلاط ۵ دقیقه، شاخص مقاومت کششی از ۵۲/۶۲ به ۵۵/۱۳ N.m/g و در مورد خمیر کاغذ پیش‌استخراج‌شده از ۴۹/۹۱ به ۵۳/۱۸ N.m/g افزایش یافته است. در حالی که با افزودن ۱۰ درصدی

شاخص ترکیب به ترتیب ۶/۶۶، ۱۱/۷۴، و ۱۷/۴۶ درصد افزایش داشته است. پلی‌الکترولیت‌ها در دقایق اولیه واکنش لازم را با سطح فیبرها انجام داده و بنابراین زمان اختلاط نانوالیاف سلولزی (در زمان اختلاط ۲، ۵، و ۱۰ دقیقه) اثر معنی‌داری بر ویژگی‌های مقاومتی نداشته است. اما به‌طور کلی، افزایش شاخص‌های مقاومتی در حالتی که از ترکیب نانوالیاف سلولزی با نشاسته کاتیونی استفاده شده، بیشتر از حالتی است که فقط از نانوالیاف سلولزی در سوسپانسیون استفاده شد، زیرا خمیر کاغذ سودا آنتراکینون و همچنین نانوالیاف سلولزی هر دو آنیونی‌اند و طبیعتاً یکدیگر را جذب نخواهند کرد. در این مطالعه، نشاسته کاتیونی عاملی برای تثبیت نانوالیاف سلولزی در شبکه الیاف معرفی شده است. با ماندگاری نانوالیاف سلولزی به دلیل داشتن سطح ویژه بالا، خواص مقاومتی کاغذ با افزایش پیوند هیدروژنی بهبود می‌یابد. مقاومت کششی الیاف در مقایسه با پیوند بین الیاف یا نیروی مورد نیاز برای شکستن آن‌ها خیلی بیشتر است. بنابراین، افزایش پیوند بین الیاف می‌تواند قدرت شبکه‌ای الیاف را افزایش دهد و با افزایش پیوند مانع از لغزش الیاف شود و به استحکام شبکه لیفی منجر شود [۱]. میزان تأثیر افزودن نانوالیاف سلولزی بسیار بیشتر از افزودن نشاسته کاتیونی بوده است. مقادیر استفاده از نانوالیاف سلولزی در این تحقیق بسیار کم است که قابلیت افزایش را دارد، اما همین مقدار کم تأثیر بیشتری از نشاسته کاتیونی داشته است.

عامل محرک در فرایند جذب (لایه‌به‌لایه)، جاذبه الکترواستاتیکی بین ذرات کاتیونی / آنیونی ماده و سطح الیاف سلولزی است [۱۸]. ذرات یونی توسط سطح باردار جسم جامد با جاذبه الکترواستاتیکی جذب می‌شود و یک لایه بسیار نازک با ضخامت نانو بر روی آن ایجاد می‌شود. افزودن متوالی عامل

همکاران (۲۰۰۹) با استفاده از نانوالیاف سلولزی در تهیه نانوجندسازه نشان دادند که با افزایش نانوالیاف سلولزی مقاومت مکانیکی نانوجندسازه به‌طور خطی افزایش می‌یابد. آنان گزارش کردند مقاومت کششی فیلمی که ۷۰ درصد وزن آن از نانوالیاف است، تقریباً سه برابر بیشتر از فیلمی است که ۱۰ درصد وزن آن از نانوالیاف تشکیل شده است. همچنین، میزان بهبود نرخ مقاومت کششی بالاتر از مدول الاستیسیته و تقریباً دو برابر آن در همان مقدار نانوالیاف سلولزی گزارش شده است [۱۷].

### تأثیر نانوالیاف سلولزی بر مقاومت‌های مکانیکی خمیر کاغذ در سیستم کاتیونی شده

میزان پالایش انجام‌شده و مواد افزودنی نقش بسیار مهمی در سیستم کاغذسازی ایفا می‌کنند. افزودن نشاسته کاتیونی به میزان ۱/۵ درصد به خمیر کاغذ پالایش‌شده حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج‌نشده، شاخص کشش را ۴/۲۶ درصد و شاخص ترکیب را ۳/۴۷ درصد افزایش داده است. برای خمیر کاغذ پالایش‌شده حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج‌شده، با اضافه کردن ۱/۵ درصد نشاسته کاتیونی، شاخص کشش و ترکیب به ترتیب ۳/۶ و ۲/۵۳ درصد افزایش یافته است.

اما در مرحله بعد با افزودن نشاسته کاتیونی به خمیر کاغذهای پالایش‌شده و سپس اضافه کردن نانوالیاف سلولزی در سه سطح ۲، ۵، و ۱۰ درصد میزان افزایش شاخص کشش به‌طور مثال در زمان اختلاط ۲ دقیقه، برای خمیر کاغذ حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج‌نشده به ترتیب ۷/۷۶، ۱۴/۳۶، و ۲۱/۵۹ درصد، و میزان افزایش شاخص ترکیب به ترتیب ۷/۶۳، ۱۰/۸۷، و ۱۸/۳۳ درصد، و در مورد خمیر کاغذ حاصل از ساقه برنج پیش‌استخراج‌شده شاخص کشش به ترتیب ۹/۰۲، ۱۴/۵۴، و ۲۲/۰۷ درصد و

آنیونی در سوسپانسیون خمیر کاغذ را بررسی کردند. آن‌ها با به‌کارگیری ترتیبی از نشاسته کاتیونی و آنیونی توانسته‌اند بیش از ۵ درصد نشاسته بر روی ذرات موجود در خمیر کاغذ ماندگار کنند و به افزایش مقاومتی شبیه به هنگامی که از آهاردهی نشاسته استفاده می‌شود برسند [۲۲، ۲۳]. اسمیت (۱۹۹۲)، ماکسیموا (۲۰۰۵)، و واگبرگ (۲۰۰۲) نیز نتایج مشابهی گزارش کرده‌اند [۱۹، ۲۴، ۲۵].

### نتیجه‌گیری

افزودن نانوالیاف سلولزی مقاومت مکانیکی خمیر کاغذ پالایش‌شده و پالایش‌نشده را افزایش می‌دهد، اما این افزایش در مورد خمیر کاغذ پالایش‌شده بیشتر است. پیش‌استخراج قلیایی با شرایط بسیار ملایم، حدود ۲۰ درصد از همی سلولزهای ساقه برنج را قبل از فرایند خمیر کاغذسازی خارج می‌کند و ویژگی‌های مکانیکی خمیر کاغذ را کاهش می‌دهد. با افزودن نانوالیاف سلولزی می‌توان حتی در سیستم‌های رایج کاغذسازی مقداری از این مقاومت ازدست‌رفته را جبران کرد. خصوصیات مقاومتی خمیر کاغذ در هنگام استفاده از نانوالیاف سلولزی، به‌خصوص اگر از یک پلی‌الکترولیت کاتیونی به‌عنوان تثبیت‌کننده استفاده شود، افزایش می‌یابد. میزان تأثیر افزودن فقط نانوالیاف سلولزی بسیار بیشتر از افزودن فقط نشاسته کاتیونی بوده است. مقادیر استفاده از نانوالیاف سلولزی در این تحقیق بسیار کم است که قابلیت افزایش را داشته، اما همین مقدار کم نیز تأثیر بیشتری از نشاسته کاتیونی داشته است. با وجود این، مقدار بهینه برای هر سیستم به مقدار پالایش، خصوصیات نانوالیاف سلولزی، نوع پلی‌الکترولیت، و شرایط فیزیکی-شیمیایی سوسپانسیون خمیر کاغذ بستگی دارد.

کاتیونی و آنیونی باعث ایجاد لایه‌های بیشتر و جذب بیشتر ماده می‌شود و در نهایت سبب اصلاح یا ایجاد خصوصیات جدیدی در سطح جسم جامد (الیاف سلولزی) می‌شود [۱۹، ۲۰]. بنابراین، افزودن نشاسته کاتیونی باعث باردار شدن سطح الیاف (بار کاتیونی) خواهد شد که در مرحله بعد با افزودن نانوالیاف سلولز (با بار آنیونی) آن را جذب خواهد کرد. در واقع، می‌توان ادعا کرد که استفاده متوالی از پلی‌الکترولیت‌های مثبت و منفی مقدار بیشتری از آن‌ها را بر سطح الیاف ماندگار می‌کند و مقاومت خشک بیشتری حاصل می‌شود [۱۹].

ایمانی (۲۰۰۹) تأثیر جذب کایتوزان و نانوذرات نقره با روش لایه‌به‌لایه را بر خواص ضدباکتریایی و مقاومتی کاغذ تهیه‌شده از الیاف خمیر کرافت رنگ‌بری‌شده کاج بررسی کرد. او پلی‌الکترولیت‌های کایتوزان، کربوکسی متیل سلولز، نانوذرات نقره، و نانوسیلیکا را تا هشت جفت لایه با روش لایه‌به‌لایه بر روی سطح الیاف نشانده. نتایج این‌طور نشان داد که با این روش می‌توان کاغذهای ضدباکتریایی تهیه کرد. ضمن اینکه ویژگی ضدباکتریایی کاغذ با افزایش تعداد لایه‌های نشانده‌شده بر روی الیاف افزایش می‌یابد. گرچه انتظار می‌رفت مقاومت کششی کاغذهای تهیه‌شده از الیاف تیمار شده با روش لایه‌به‌لایه به‌علت افت نرمه‌های الیاف در توالی‌های شست‌وشو کاهش یابد، به‌علت پیوندهای شیمیایی، مقاومت کششی در حد مقاومت کاغذهای تیمار نشده یا بالاتر از آن اندازه‌گیری شد [۲۱].

محققان در تحقیقات گوناگون دیگری به این نتیجه رسیده‌اند که با افزودن ترتیبی از پلی‌الکترولیت‌های کاتیونی و آنیونی به سوسپانسیون خمیر و کاغذ می‌توان به مقاومت خشک بالاتری دست یافت. به‌طور مثال، بروور (۱۹۹۷) و ویلیام و بروور (۲۰۰۳) اثر ترکیب ترتیبی از نشاسته کاتیونی و

## References

- [1]. Lindgren, A. (2010). Preparation of Nanofibers from Pulp Fibers. Master Thesis.collaboration with Eka Chemicals AB.
- [2]. Ranby, B.G. (1949). Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles. *Acta Chemica Scandinavica*, 3: 649–650.
- [3]. Turbak, A.F., Snyder, F.W., and Sandberg, K.R. (1983). Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. *Applied Polymer Science, Applied Polymer Symposium*, 37: 815-827.
- [4]. Taniguchi, T., and Okamura, K. (1998). New films produced from microfibrillated natural fibres. *Polymer International*, 47: 291–294.
- [5]. Frey, M., Joo, Y., and Kim, C.W. (2003). Waste fiber can be recycled into valuable products using new technique of electrospinning. *Polymer Preprints*, 44, 168–169.
- [6]. Janardhnan, S., and Sain, M. (2006). Isolation of cellulose microfibrils: an enzymatic approach. *Bioresources*, (1): 176–188.
- [7]. Isogai, A., Saito, T., and Fukuzumi, H. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, 3: 71–85.
- [8]. Brown, A.J. (1886). An acetic ferment which forms cellulose. *Journal of Chemical Society*, 49: 432–439.
- [9]. Yousefi, H., Nishino, T., Faezipour, M., Ebrahimi, G., and Shakeri, A. (2011). Direct fabrication of nanocomposite from cellulose microfibers using ionic liquid-based nanowelding. *Biomacromolecules*, 12: 4080–4085.
- [10]. Wagberg, L., Decher, G., Norgren, M., Lindstrom, T., Ankerfors, M., and Axnas, K. (2008). The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes. *Langmuir*, 24: 784–795.
- [11]. Henriksson, M., Berglund, L. A., Isaksson, P., Lindstrom, T., and Nishino, T. (2008). Cellulose Nanopaper Structures of High Toughness. *Biomacromolecules*, Vol.9, Issue (6): 1579–1585.
- [12]. Piet, H.B., Jan, B., and Wielema, T.A. (2002). Anionic wet-end starch a wealth of possibilities to improve paper quality and/or reduce paper. *TAPPI Technology Summit*.
- [13]. Ghasemian, A., Ghaffar, M., and Ashori, A. (2012). Strength-enhancing effect of cationic starch on mixed recycled and virgin pulps. *Carbohydrate Polymers*, 87: 1269–1274.
- [14]. Soderholm, P., and Lundmark, R. (2009). The Development of *forest-based* biorefineries: implications for market behavior and policy. *Forest Products Journal*, 59: 6-16.
- [15]. Vila, C., Romero, J., Francisco, J.L., Garrote, G., and Parajo, J.C. (2011). Extracting value from Eucalyptus wood before kraft pulping: effects of hemicelluloses solubilization on pulp properties. *Bioresource Technology* 102 (8): 5251-5254.
- [16]. Wagberg, L., and Bjorklund, M. (1993). Adsorption of cationic potato starch on cellulosic fibres. *Nordic Pulp Paper Research Journal*, 8(4): 394-399.
- [17]. Antonio, N.N., Akihiro, F., Toshiaki, S., Yoshiaki, H., and Hiroyuki, Y. (2009). Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process. *Composites Science and Technology*, 69: 1293–1297.
- [18]. Xing, Q. (2007). Cellulose fiber-enzyme composites fabricated through layer-by-layer nanoassembly. *Biomacromolecules*, 8: 1987-1991.

- [19]. Wagberg, L., Forsberg, S., Johansson, A., and Juntti, P. (2002). Engineering of fiber surface properties by application of polyelectrolyte multilayer concept. Part 1. modification of paper strength. *Journal of Pulp and Paper Science*, 28(7): 222-228.
- [20]. Youn, H.J., Chin, S.M., Ryu, J., and Kwon H.S. (2007). Basic study on electrochemical properties of multilayered pulp fibers with polyelectrolytes. *Journal of Korean TAPPI*, 40(3): 15-22.
- [21]. Imani, R. (2010). Chitosan and silver nanoparticles on the antibacterial properties and resistance to paper. Ph.D. Thesis. Wood and Paper Science and Research Unit, Islamic Azad University.
- [22]. Brouwer, P. H. (1997). Anionic Wet-end starch in – size-press out. *Wochenblatt fuer Papierfabrikation*, 125(19): 928-937.
- [23]. Wielema, T.A., and Brouwer, P.H. (2003). Paper performance and the increased use of fillers and pigments. *Paper Technology*, 44(9): 27-40.
- [24]. Smith, D. C. (1992). Chemical Additives for Improved Compression Strength of Unbleached Board. TAPPI Papermakers Conference, 393-404.
- [25]. Maximova, N., Laine, J., and Stenius, P. (2005). Adsorption of lignin-cationic starch complexes on cellulose fibers and their effect on sheet properties. *Paperi Puu*, 87(3): 176-182.