

## تأثیر استفاده از پرکننده معدنی کربنات کلسیم رسوبی و نانوسلولز بر ویژگی‌های خمیر کاغذ و کاغذ

حمیدرضا رودی<sup>۱\*</sup>، سیدعلی سلیمانی ساداتی<sup>۲</sup> و حسین جلالی ترشیزی<sup>۳</sup><sup>۱\*</sup> - نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی پالایش زیستی، دانشکده مهندسی انرژی و فناوری‌های نوین، دانشگاه شهید بهشتی، زیرآب، ایران،

پست الکترونیک: h\_rudi@sbu.ac.ir

<sup>۲</sup> - دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی پالایش زیستی، دانشکده مهندسی انرژی و فناوری‌های نوین، دانشگاه شهید بهشتی، زیرآب، ایران<sup>۳</sup> - استادیار، گروه مهندسی پالایش زیستی، دانشکده مهندسی انرژی و فناوری‌های نوین، دانشگاه شهید بهشتی، زیرآب، ایران

تاریخ دریافت: مرداد ۱۳۹۶ تاریخ پذیرش: بهمن ۱۳۹۶

## چکیده

در این تحقیق، تأثیر استفاده از پرکننده کربنات کلسیم رسوبی به همراه نانوسلولز به عنوان مقاومت‌دهنده برای جبران کاهش مقاومت‌های کاغذ تهیه‌شده از خمیر کاغذ باگاس بررسی شد. سوسپانسیون نانوسلولز با خشکی ۰/۱ درصد یکنواخت شده با فراصوت به مقدار ۲ درصد بر مبنای وزن خشک الیاف به خمیر کاغذ دارای ۱۵ درصد پرکننده کربنات کلسیم اضافه شد و با همین نمونه بدون نانوسلولز و خمیر کاغذ پایه (بدون هرگونه افزودنی) مقایسه گردید. کمک نگهدارنده پلی‌اکریل آمید کاتیونی به میزان ثابت ۰/۱۴ درصد بر اساس وزن خشک الیاف استفاده شد. تحلیل آماری نتایج نشان داد که با افزودن سامانه PCC و نانوسلولز به سوسپانسیون خمیر کاغذ باگاس، زمان آبگیری افزایش یافت. اضافه شدن نانوسلولز به علت تشکیل کلوخه‌های چسبنده، ماندگاری ذرات پرکننده را افزایش داده است. تصاویر الکترونی تهیه‌شده از نمونه‌های کاغذ نیز دل‌مشدن ذرات پرکننده، ماندگاری بیشتر پرکننده و پراکندگی بهتر آن را در شبکه کاغذ را تأیید می‌کند. به علاوه، در کاغذهای پر شده با PCC و نانوسلولز با ماتی و روشنی تقریباً مشابه، به طور معنی‌داری افت خواص مقاومتی ناشی از اضافه شدن پرکننده جبران شده است. گرچه زمان آبگیری به نسبت زیاد از این خمیر کاغذ یک محدودیت اساسی است، ولی پیش‌تیمار پرکننده با نانوسلولز قبل از اضافه شدن آن به خمیر کاغذ می‌تواند به عنوان یک راهکار امیدوارکننده مورد بررسی قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: کربنات کلسیم، نانوسلولز، خمیر کاغذ، شاخص کششی، ماتی کاغذ.

## مقدمه

مزایای استفاده از پرکننده‌های معدنی در کاغذسازی به ویژه برای تولید انواع کاغذهای چاپ و تحریر به طور گسترده در منابع تحقیق گزارش شده است (Abeer et al., 2016). به دلیل صرفه اقتصادی، پرکننده‌ها پس از الیاف سلولزی دومین ماده مهم ساختار شبکه کاغذ را تشکیل داده و تقریباً در همه انواع کاغذ و مقوا استفاده می‌شوند

(Lourenco et al., 2015). از سوی دیگر، با افزودن این دسته از مواد به سوسپانسیون خمیر کاغذ و جایگزینی آن با بخشی از الیاف سلولزی، خواص نوری (Bown, 1985)، شکل‌گیری ورقه کاغذ، کیفیت چاپ (Fairchail, 1992; Mohamadzade-Saghavaz & Resalati, 2013)، صافی سطح کاغذ و ثبات ابعادی آن بهبود می‌یابد (Laufmann, 1998; Shen et al., 2009). استفاده از این مواد، مصرف

et al., 2017). اندازه کوچک ذرات PCC (حدود ۲-۱/۵ میکرون) و در نتیجه سطح ویژه بالای (۲۰-۱۵ m<sup>2</sup>/g) نسبت به الیاف سلولزی (۱ m<sup>2</sup>/g) مزید علت بوده. در نتیجه بیشتر بر روی سطح الیاف قرار می‌گیرد و با کاهش بیشتر اتصال بین الیاف و افزایش فاصله بین آنها، در نهایت باعث افت بیشتر مقاومت‌های کاغذ می‌شود (Manghooli et al., 2016; Mehrabi et al., 2015).

به تازگی مزایای استفاده از نانوسلولز به عنوان عامل توسعه مقاومت کاغذ مورد بررسی قرار گرفته است، استفاده از آن موجب افزایش قابل ملاحظه شاخص کششی (Manninen et al., 2011; Zhang et al., 2012; Alinia Hii et al., 2013)، بهبود پیوند داخلی ورقه کاغذ (Taipale et al., 2012) و همچنین بهبود نفوذپذیری به هوا (2012; Mohamadzade-Saghavaz & Resalati, 2013) شده است؛ بنابراین به کارگیری پرکننده در ترکیب سوسپانسیون خمیر کاغذ به همراه مقاومت‌دهنده نانوسلولز می‌تواند به عنوان یک سامانه پرکننده-نانوسلولز در حفظ و یا ارتقاء ویژگی‌های مقاومتی و نوری کاغذ امیدوارکننده باشد. از این رو در این پژوهش تأثیر استفاده از پرکننده PCC به همراه نانوسلولز بر ویژگی‌های خمیر کاغذ و کاغذ تهیه شده از الیاف باگاس مورد بررسی قرار گرفته است.

### مواد و روش‌ها

#### خمیر کاغذ

خمیر کاغذ مورد استفاده در این پژوهش از الیاف باگاس (کارخانه کاغذ پارس خوزستان) با میانگین طولی الیاف ۰/۷۳±۰/۰۵ میلی‌متر و مقدار خاکستر کمتر از ۱ درصد، از مخزن ذخیره خمیر کاغذ بدون هرگونه افزودنی برای ارسال به جعبه تغذیه ماشین کاغذ نمونه‌گیری و پس از آبیگری از آن بر روی غربال ۴۰۰ مش تا خشکی حدود ۳۱ درصد به آزمایشگاه خمیر کاغذ پردیس زیر آب دانشگاه شهید بهشتی انتقال داده شد. نمونه‌ها پس از تعیین دقیق درصد رطوبت، درون کیسه‌های نایلونی و در شرایط با درجه حرارت تقریبی ۵°C نگهداری تا برای ادامه آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گیرند.

انرژی را در این صنعت انرژی بر نیز کاهش می‌دهد (Chauhan et al., 2015). ضمن اینکه پرکننده‌ها همچنین برای ساخت کاغذهای با کاربردهای ویژه از جمله: کاغذ برطرف‌کننده بوی بد<sup>۱</sup> (Tsuru et al., 1997)، کاغذ ضد باکتری (Kim et al., 2005)، کاغذ مانع آتش<sup>۲</sup> (Withiam, 1989) و کاغذ مغناطیس<sup>۳</sup> (Zakaria et al., 2004) مورد استفاده قرار می‌گیرد. بدین دلیل در صنعت کاغذسازی تمایل زیادی به به‌کارگیری و افزایش سطح استفاده از پرکننده در کاغذ نهایی وجود دارد. اما از سویی غلبه بر برخی از موانع حضور و به‌کارگیری پرکننده‌های معدنی از جمله: کاهش پیوند الیاف-الیاف و افت مقاومت‌های مکانیکی کاغذ (Li et al., 2002; Zhao et al., 2005)، تثبیت و ماندگاری کم ذرات ریز این مواد و ایجاد گردوغبار (Yoon & Deng, 2006) بسیار حیاتی است.

کربنات کلسیم معمولی<sup>۴</sup> و رسوبی<sup>۵</sup> از رایج‌ترین پرکننده‌های معدنی، اغلب ارزان‌تر از الیاف سلولزی بوده و بدین جهت درصد استفاده از آنها در خمیر نهایی کاغذسازی در حال افزایش است. کربنات کلسیم رسوبی یک ماده سفید درخشان معمولاً به عنوان پرکننده به خمیر کاغذهای قلیایی و نیز به عنوان رنگدانه در فرمول پوشش در عملیات اندود کردن مورد استفاده قرار می‌گیرد (Shen et al., 2009). همانند خاک رس و دی‌اکسید تیتانیوم، کربنات کلسیم رسوبی نیز برای افزایش ماتی و روشنی کاغذ بکار گرفته می‌شود. کربنات کلسیم رسوبی همانند خاک رس یک پرکننده ارزانی است، با این تفاوت که با افزودن آن، روشنی کاغذ تهیه شده بیشتر می‌شود. این ماده به علت ساختار قلیایی و قابلیت واکنش در pH پایین‌تر از شرایط خنثی، در شرایط اسیدی کاغذسازی قابل استفاده نیست. افزودن پرکننده کربنات کلسیم به سوسپانسیون خمیر کاغذ نیز به علت عدم توانایی ذرات آن در پیوندیابی با الیاف باعث افت مقاومت‌های مکانیکی کاغذ نهایی می‌گردد (Lourenco et al., 2015; Ebrahimpour-Kasmani

1- Deodorant paper

2- Flame retardant paper

3- Magnetic paper

4- Ground Calcium Carbonate (GCC)

5- Precipitated Calcium Carbonate (PCC)

## مواد شیمیایی

PCC با افزودن پودر آن به آب تهیه و در سطح ثابت ۱۵ درصد بر مبنای وزن خشک کاغذ نهایی به خمیر اضافه گردید.

پرکننده PCC مورد استفاده با مشخصات ارائه شده در جدول ۱ از شرکت چوب و کاغذ مازندران تهیه شد. دوغاب

جدول ۱- مشخصات پرکننده کربنات کلسیم رسوبی مورد استفاده در این تحقیق  
(اطلاعات شرکت عرضه کننده محصول)

مشخصات فیزیکی	واحد	کربنات کلسیم رسوبی
درصد خلوص	%	۹۸
دانسبته نسبی	g/cm <sup>3</sup>	۲/۷
رنگ	-	سفید
درجه روشنی	%	≥۹۵
pH محلول ۲/۵ درصدی	-	۹-۹/۵
میانگین اندازه ذرات	μm	۱/۵-۲
حداکثر اندازه ذرات	μm	۷/۳۵
مقدار ذرات زیر ۲ میکرون	%	۵۰

پلی اکریل آمید کاتیونی (CPAM): محلول CPAM مورد استفاده (محصول شرکت Degussa آلمان) به صورت ژل نیز از شرکت چوب و کاغذ مازندران تهیه شد. این پلیمر کاتیونی به میزان ۰/۱۴ درصد بر اساس وزن خشک الیاف استفاده گردید.

نشاسته کاتیونی: نشاسته مورد استفاده از نوع آمین چهار تهیه شده از گیاه تاپوکا با نام تجاری Excelcat 27، تولید شرکت صیام کشور تایلند، با درجه استخلاف ۲/۷ درصد بوده است. پخت و آماده سازی نشاسته کاتیونی بر اساس دستورالعمل شرکت عرضه کننده این ماده انجام شد. محلول نشاسته کاتیونی ۲/۵ درصد بر مبنای وزن خشک پرکننده PCC استفاده شد.

## تیمار خمیر الیاف

بر اساس میزان ماندگاری الیاف و پرکننده در کاغذ، ابتدا مقدار خمیر کاغذ و مقدار پرکننده مورد نیاز محاسبه شد. توالی افزودن مواد شیمیایی به سوسپانسیون الیاف به این صورت می باشد که در مرحله اول ابتدا مقدار خمیر مورد نیاز را بر حسب سطوح تیمار محاسبه نموده و آن را به خشکی حدود

پلی آلومینیوم کلراید (PAC): PAC مورد استفاده در این تحقیق به صورت پودر زرد رنگ بوده، از شرکت چوب و کاغذ مازندران تهیه گردید که پس از تهیه سوسپانسیون، به میزان ۰/۶ درصد بر اساس وزن خشک الیاف برای حذف آشغال های آنیونی مورد استفاده قرار گرفت. نانوسلولز از نوع نانوالیاف سلولزی (NFC) و تهیه شده به روش مکانیکی، از شرکت دانش بنیان نانونوین پلیمر (پارک علم و فناوری مازندران) و به صورت ژل سفید رنگ با درصد خشکی ۳/۳، متوسط قطر الیاف ۳۵ نانومتر، خلوص بیشتر از ۹۹ درصد خریداری و پس از رقیق سازی با درصد خشکی ۰/۱ درصد و دیسپرس کردن با دستگاه اولتراسونیک به مقدار ۲ درصد بر مبنای وزن خشک الیاف استفاده گردید.

پلی اکریل آمید آنیونی (APAM): این ماده به صورت گرانول قابل حل در آب بوده و از شرکت چوب و کاغذ مازندران تهیه و پس از تهیه محلول رقیق آن به عنوان عامل کمک شکل گیری<sup>۱</sup>، به میزان ۰/۰۱۵ درصد بر اساس وزن خشک الیاف استفاده شد.

کاتیونی پلی‌اکریل آمید به آن اضافه شد و در نهایت در ثانیه ۶۰ نشاسته کاتیونی را به آن افزوده و در ثانیه ۷۰ مخلوطکن دیجیتال خاموش شده و دوغاب مزبور به دستگاه ساخت کاغذ دست‌ساز منتقل و کاغذ آزمایشگاهی براساس استاندارد TAPPI به شماره T۲۰۵ sp-۰۲ تهیه می‌شود، از همه تیمارها تعداد ۸ عدد کاغذ دست‌ساز با وزن پایه  $60 \pm 3 \text{ g/m}^2$  تهیه، سپس مشروط‌سازی کاغذها بر اساس آیین‌نامه شماره T۲۰۵ om-۸۸ تحت شرایط استاندارد (RH  $\approx 50 \pm 2\%$ ) و  $(T \approx 23 \pm 1^\circ \text{C})$  انجام شد.

#### ارزیابی ویژگی‌های خمیر کاغذ و کاغذ

زمان آبگیری از خمیر کاغذ بر اساس روش استاندارد آیین‌نامه TAPPI محاسبه شد. به این منظور دمای آب در مرحله کاغذسازی را به وسیله دماسنج اندازه‌گیری نموده و زمان خروج آب از لحظه باز کردن شیر تخلیه دستگاه کاغذساز تا زمان خروج کامل آب از سطح توری، به وسیله زمان‌سنج اندازه‌گیری و زمان آبگیری بر اساس رابطه (۱) محاسبه شد (استاندارد T221 cm-99).

$$d_s = \left[ \frac{d(60-k)}{(r-k)} \right] + \left[ \frac{1}{V_t} - 1 \right] (d - 4) \quad \text{رابطه (۱)}$$

$d_s$  = متوسط زمان آبگیری در شرایط استاندارد ( $T=20 \pm 1^\circ \text{C}$ )، ثانیه

$d$  = زمان آبگیری اندازه‌گیری شده طی ساخت کاغذ دست‌ساز، ثانیه

$r$  = گراماژ ورقه ساخته‌شده ( $60 \pm 3 \text{ g/m}^2$ )

$V_t$  = ویسکوزیته آب در دمای  $t$ ، mPa.s

$k$  = عدد ثابت ( $\approx 25$ )

بررسی قرار گیرد. این پژوهش در قالب طرح آماری کاملاً تصادفی با ۵ تکرار برای هر آزمون بوده، بررسی‌های آماری آزمون تجزیه واریانس و گروه‌بندی میانگین‌ها با روش آزمون چند دامنه‌ای دانکن و در سطح معنی‌داری  $0.05$  (سطح اطمینان ۹۵ درصد) با استفاده از نرم‌افزار SPSS انجام شد.

۰/۵ درصد رساننده، سپس پلی‌آلومینیوم کلراید را به خمیر کاغذ در حال تلاطم به وسیله مخلوطکن دیجیتالی با دور ۱۰۰۰ اضافه نموده، پس از ۱۰ ثانیه اختلاط، پرکننده PCC به مقدار ۱۵ درصد وزن خشک کاغذ به آن اضافه شده و در ثانیه ۲۰، پلیمر آنیونی پلی‌اکریل آمید به آن اضافه شده، در ثانیه ۴۰، پلیمر کاتیونی پلی‌اکریل آمید به آن اضافه شد و در نهایت در ثانیه ۶۰ نشاسته کاتیونی به آن اضافه شد. در ثانیه ۷۰ مخلوطکن دیجیتال خاموش شده و دوغاب مزبور به دستگاه ساخت کاغذ دست‌ساز منتقل و کاغذ آزمایشگاهی براساس استاندارد TAPPI به شماره T۲۰۵ sp-۰۲ تهیه شد.

در مرحله دوم، ابتدا مقدار خمیر مورد نیاز را برحسب سطوح تیمار محاسبه نموده و آن را به خشکی ۰/۵ درصد رساننده، سپس پلی‌آلومینیوم کلراید را به خمیر کاغذ در حال تلاطم به وسیله مخلوطکن دیجیتالی با دور ۱۰۰۰ در دقیقه اضافه نموده، پس از ۱۰ ثانیه اختلاط، پرکننده PCC به مقدار ۱۵ درصد وزن خشک کاغذ به آن اضافه شده و در ثانیه ۲۰ نانوسولز پراکنده شده را به آن اضافه نموده و بعد در ثانیه ۴۰، پلیمر آنیونی پلی‌اکریل آمید به آن اضافه، سپس در ثانیه ۵۰، پلیمر

خواص کاغذ دست‌ساز استاندارد تهیه‌شده از هریک از تیمارها براساس روش‌های مندرج در جدول ۲ تعیین گردید. با استفاده از میکروسکپ الکترونی مدل Hitachi SU 3500 از سطح کاغذ تیمار نشده، تیمار شده و نیز نمونه حاوی پرکننده؛ تصاویر الکترونی تهیه شده تا تغییرات در ساختار ظاهری الیاف و شبکه کاغذ مورد

جدول ۲- استانداردهای تعیین ویژگی های کاغذ

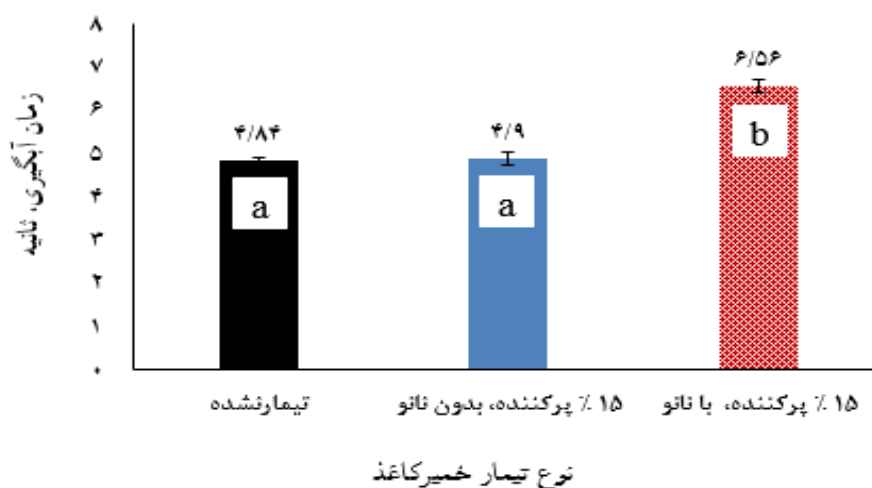
آیین نامه	ویژگی های کاغذ
T410 om-02	گراماژ کاغذ
T211 om-02	ماندگاری پرکننده
T221 cm-99	زمان آبگیری
T220sp-01	برش نمونه های آزمونی
T494 om-06	شاخص مقاومت به کشش
T403 om-02	شاخص مقاومت به ترکیدن
T414 om-04	شاخص مقاومت به پاره شدن
T452 om-08	ماتی
T425 om-06	روشنی

## نتایج

### زمان آبگیری

از زمانی است که پرکننده بدون نانوسلولز استفاده می گردد. زمان آبگیری در خمیرکاغذ حاوی ۱۵ درصد PCC و نانوسلولز،  $6/56 \pm 0/17$  ثانیه اندازه گیری شد. در صورتی که مقدار متناظر برای خمیرکاغذ حاوی ۱۵ درصد PCC بدون نانوسلولز  $4/90 \pm 0/15$  ثانیه برآورد شده است. بعلاوه، خمیرکاغذ تیمار نشده که فاقد پرکننده است دارای زمان آبگیری کمتری ( $4/84 \pm 0/06$  ثانیه) نسبت به حالتی است که از پرکننده PCC استفاده شده است ( $P \geq 0/05$ ).

نتایج استفاده از پرکننده PCC بدون نانوسلولز و در ترکیب آن با نانوسلولز در خمیر باگاس بر زمان آبگیری خمیرکاغذ و همچنین گروه بندی میانگین ها براساس آزمون آماری دانکن در شکل ۱ ارائه شده است. نتایج نشان می دهد هنگامی که از نانوسلولز استفاده می گردد، زمان های آبگیری در سطح اعتماد ۹۵ درصد به طور معنی داری بیشتر



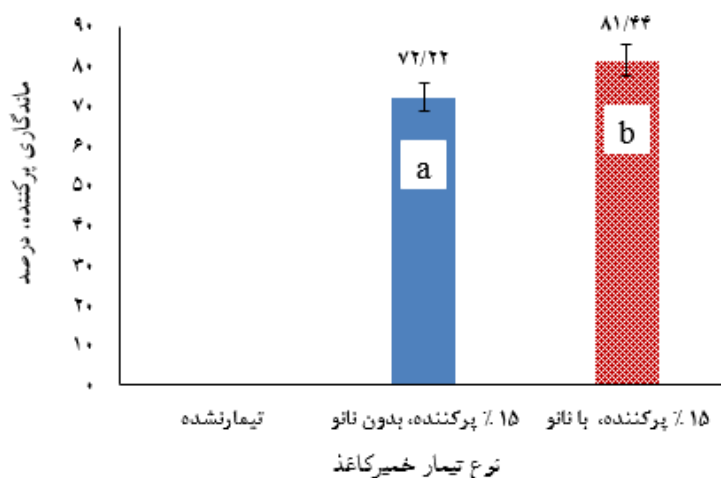
شکل ۱- زمان آبگیری از تیمارهای مختلف سوسپانسیون خمیرکاغذ باگاس

(میله خط یا Error bar روی ستون ها نشان دهنده میزان انحراف استاندارد می باشد. حروف نایکسان روی ستون ها نشان دهنده معنی داری در سطح اطمینان ۹۵ درصد می باشد).

## ماندگاری پرکننده

ماندگاری پرکننده، معیاری از میزان کل پرکننده معدنی باقی مانده در کاغذ نهایی نسبت به وزن خشک پرکننده اولیه مصرف شده در ساخت کاغذ می باشد. اندازه گیری میزان ماندگاری پرکننده براساس روش استاندارد ۲-om-۲۱۱ با استفاده از شعله ورسازی نمونه های کاغذ در کوره الکتریکی و توزین مقدار خاکستر باقیمانده انجام شد. شکل ۲ میزان ماندگاری پرکننده در خمیرکاغذ تهیه شده از باگاس بدون و

با حضور نانوسلولز را نشان می دهد. همان طور که ملاحظه می شود افزودن نانوسلولز به طور معنی داری ماندگاری پرکننده PCC را در خمیرکاغذ باگاس افزایش داده است ( $P \leq 0.05$ ). به طوری که میزان ماندگاری پرکننده در خمیرکاغذ حاوی نانوسلولز،  $81/44 \pm 1$  درصد اندازه گیری شد. در صورتی که مقدار ماندگاری PCC برای خمیرکاغذ بدون نانوسلولز حدود  $72/22 \pm 1/7$  درصد به دست آمده است.



شکل ۲- ماندگاری پرکننده PCC در کاغذهای تهیه شده از خمیرکاغذ باگاس

(میله خطا یا Error bar روی ستون ها نشان دهنده میزان انحراف استاندارد می باشد. حروف نایکسان روی ستون ها نشان دهنده معنی داری در سطح اطمینان ۹۵ درصد می باشد).

خمیرکاغذ باگاس و همچنین گروه بندی میانگین ها براساس آزمون آماری دانکن در شکل ۴ نشان داده شده است. به طور کلی افزودن پرکننده های مختلف به دلیل جلوگیری مستقیم از پیوند بین الیاف و افت سطح پیوند بین الیاف سلولزی، اثر منفی بر روی بسیاری از ویژگی های مقاومتی کاغذ دارد (Bown, 1997). بدین دلیل، اضافه شدن پرکننده PCC به سوسپانسیون خمیرکاغذ باگاس به طور معنی داری مقاومت های کاغذ (شامل شاخص های کشش، ترکیدن و پارگی) را کاهش داده است ( $P \leq 0.05$ ). از سوی دیگر، نتایج تأثیر افزودن سامانه PCC و نانوسلولز بر شاخص های

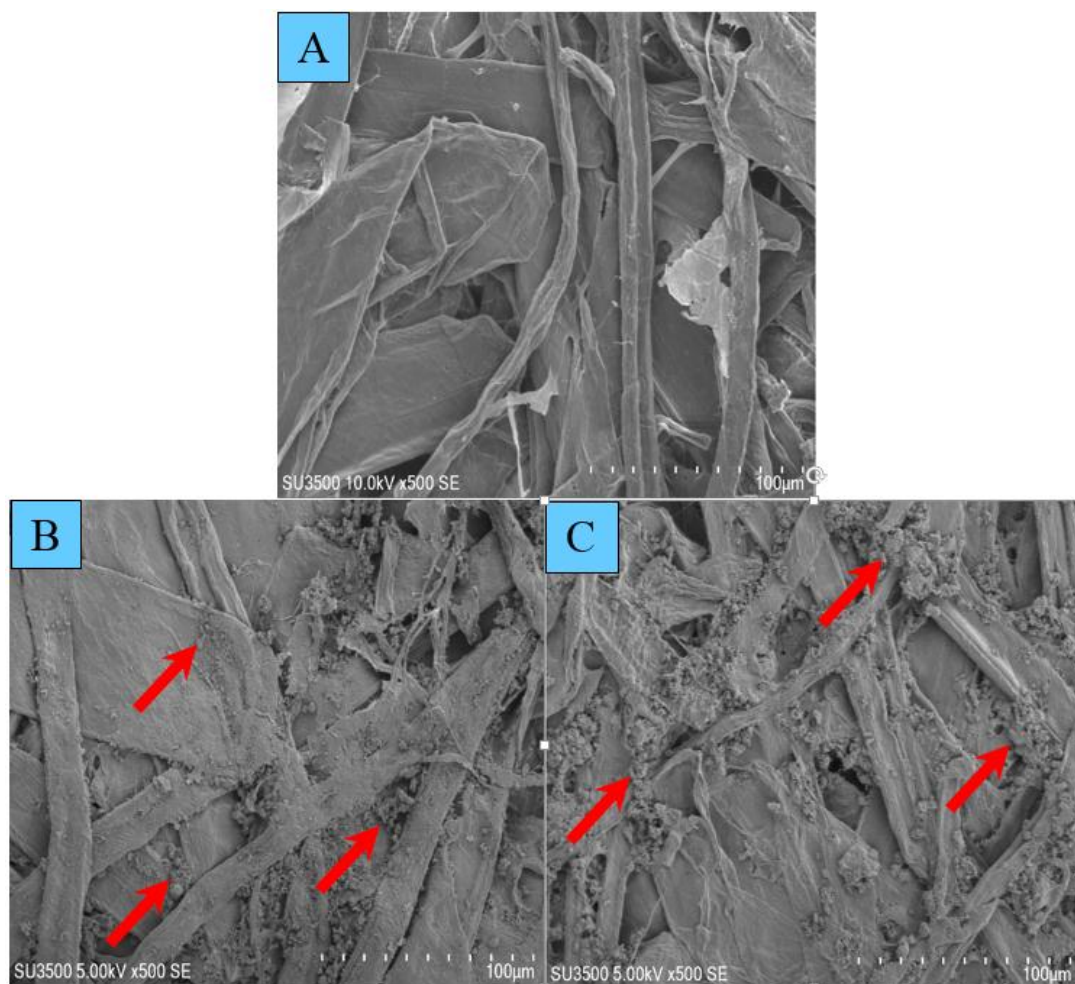
شکل ۳ ریزنگارهای تهیه شده از نمونه های کاغذ پر شده با PCC بدون و در حضور نانوسلولز را نشان می دهد. براساس اطلاعات شکل A (نمونه کاغذ حاوی فقط PCC)، ذرات پرکننده به نسبت ریزتر (بدون تجمع) و با توزیع نایکخواختی در شبکه کاغذ ملاحظه می شود، در حالی که در نمونه B، در نمونه کاغذ حاوی PCC و نانوسلولز، اندازه پرکننده PCC به علت کلوخه شدن افزایش یافته است. ضمن اینکه پرکننده ها با پراکندگی بهتری در بافت کاغذ توزیع شده اند.

## شاخص های مقاومتی کاغذ

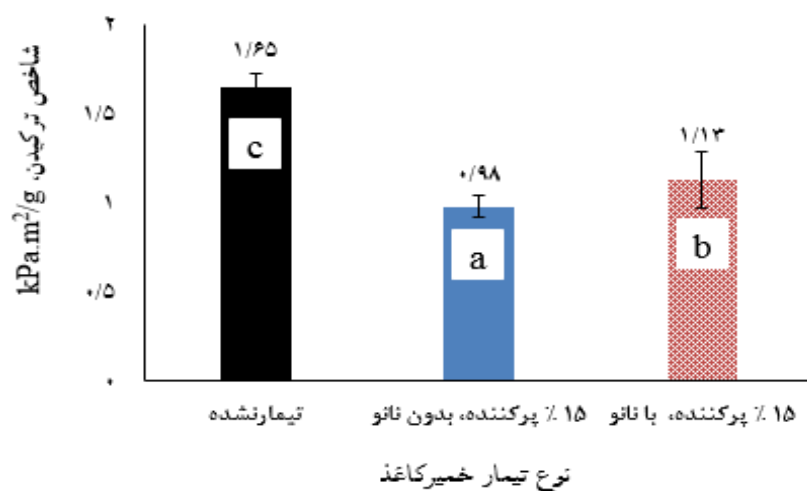
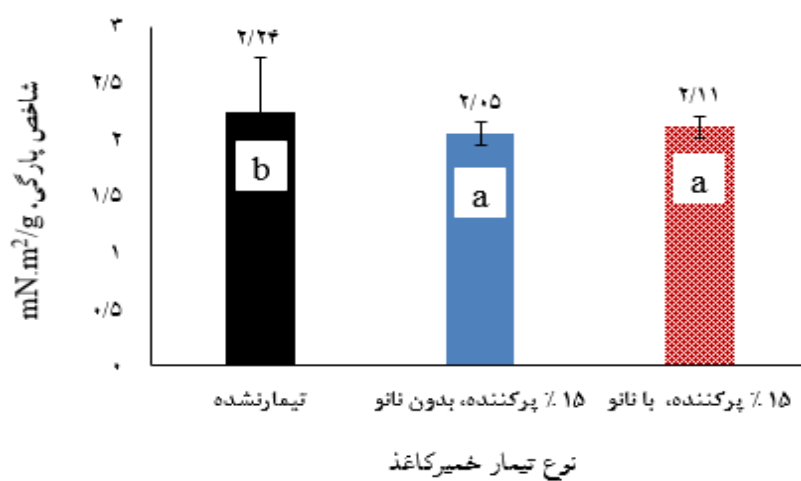
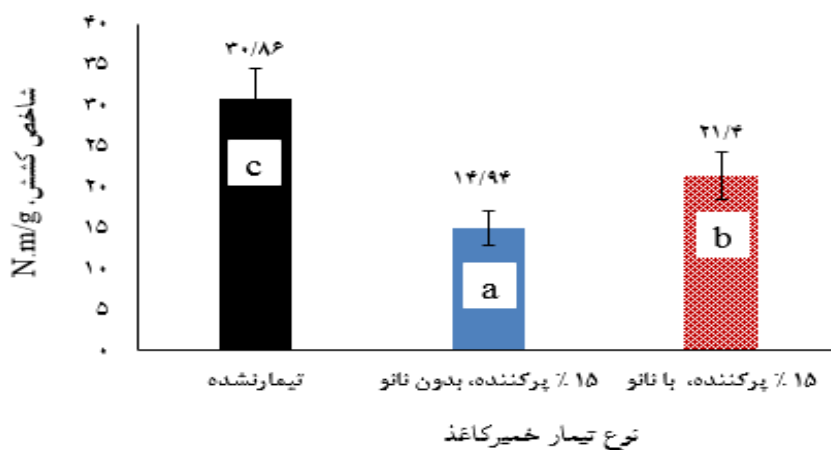
نتایج استفاده از پرکننده PCC بدون و با حضور نانوسلولز بر شاخص های مقاومتی کاغذ تهیه شده از

می‌دهد که افزودن نانوسلولز به همراه پرکننده کربنات کلسیم افت مقاومت‌ها به ویژه مقاومت‌های کششی و ترکیدن را به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای جبران نموده است.

مقاومتی کاغذ نشان می‌دهد که اختلاف آماری معنی‌داری بین مقادیر مقاومتی تیمارهای حاصل و نمونه شاهد (تیمار نشده) در سطح اطمینان ۹۵ درصد وجود دارد. نتایج نشان



شکل ۳- ریزنگارهای SEM با بزرگنمایی 500X، تهیه‌شده از الیاف تیمار نشده باگاس (A)، الیاف باگاس پرشده با PCC بدون حضور نانوسلولز (B) و الیاف باگاس تیمار شده با PCC در حضور نانوسلولز (C).

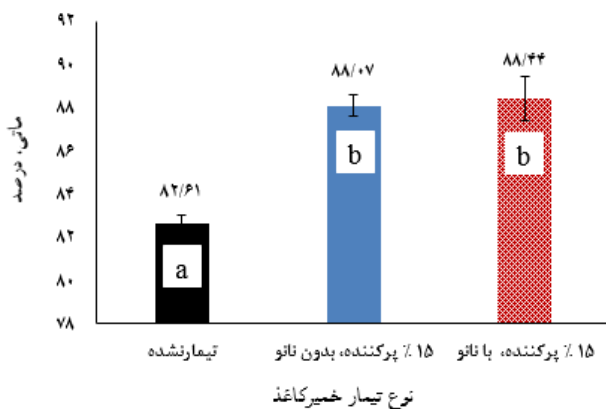


شکل ۴- شاخص‌های مقاومتی کاغذهای تهیه شده از خمیر کاغذ باگاس

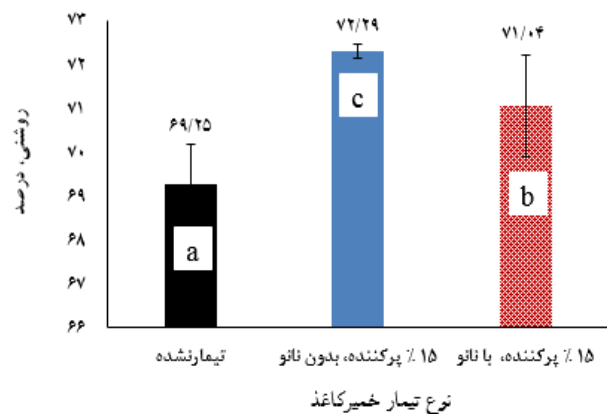
(میله خطا یا Error bar روی ستون‌ها نشان‌دهنده میزان انحراف استاندارد می‌باشد. حروف ناپکسان روی ستون‌ها نشان‌دهنده معنی‌داری در سطح اطمینان ۹۵ درصد می‌باشد).



آماري نتايج بيانگر آن است كه افزودن PCC بدون حضور نانوسلولز به طور معنی داری منجر به دستیابی به كاغذهایی با ویژگی های نوری بهتری نسبت به كاغذ بدون پرکننده شده است. اضافه شدن نانوسلولز به ترکیب سوسپانسیون خمیر كاغذ دارای پرکننده، بدون تأثیر معنی دار بر ماتی كاغذ باعث کاهش اندك روشنی آن شده است.



ماتی و روشنی كاغذ تأثیر استفاده از پرکننده PCC بدون و به همراه نانوسلولز بر خواص نوری كاغذ شامل درجه ماتی و درجه روشنی كاغذهای دست ساز نیز بررسی شده است. نتایج این بخش و نیز گروه بندی میانگین ها بر اساس آزمون آماری دانکن در سطح اعتماد ۹۵ درصد در شکل ۵ ارائه شده است. تحلیل



شکل ۵- ماتی و روشنی كاغذهای تهیه شده از خمیر كاغذ باگاس

(میله خطا یا Error bar روی ستون ها نشان دهنده میزان انحراف استاندارد می باشد. حروف نایکسان روی ستون ها نشان دهنده معنی داری در سطح اطمینان ۹۵ درصد می باشد).

پارامترهایی از جمله شکل، اندازه و مورفولوژی ذرات پرکننده نیز وابسته است (Barzan et al., 2015). هرچه دانه بندی و اندازه ذرات پرکننده ریزتر باشد به علت افزایش تراکم پذیری آن (Holik, 2006)، زمان آبیگری افزایش می یابد. بدین جهت ذرات PCC با اندازه ذرات ریز (حدود ۲-۱/۵ میکرون)، به لحاظ عددی زمان آبیگری بیشتری (و یا مشابه) در خمیر كاغذ نسبت به حالت تیمار نشده ایجاد می نماید.

گزارش های اخیر مبنی بر استفاده از نانوسلولز در تثبیت پرکننده ها در خمیر كاغذ نیز نشان می دهد كه ماندگاری پرکننده ها می تواند با استفاده از آن افزایش یابد (Ammala et al., 2013). آنان اعلام نمودند كه ماندگاری کربنات کلسیم معمولی (GCC) بین ۸۵ تا ۹۰ درصد با

## بحث

اصولاً یکی از نارسایی های فرایندی به کارگیری نانوسلولز در ترکیب با سوسپانسیون خمیر كاغذ میزان آبیگری کم آن می باشد. به دلیل آبدوستی زیاد ذرات نانوسلولز و توده های تشکیل شده در حضور آن با استقرار در بافت شبکه كاغذ و منافذ توری باعث افزایش زمان آبیگری و کاهش بازده تولید كاغذ می شوند (Hubbe et al., 2008). در مقابل، گرچه یکی از مزایای اصلی به کارگیری پرکننده ها به ویژه در سطوح پایین تر آن بهبود نرخ آبیگری از سوسپانسیون خمیر كاغذ می باشد (Dong et al., 2008) اما این بدان معنی است كه زمان آبیگری از سوسپانسیون خمیر كاغذ کاهش یافته و به دنبال آن سرعت ماشین كاغذ افزایش می یابد (Song et al., 2009). اما گزارش ها نشان می دهد كه آبیگری از خمیر كاغذ به

پراکندگی نور در سطح کاغذ را افزایش داده است و به مقدار کمی منجر به افزایش ماتی و روشنی کاغذ شده است (Shen *et al.*, 2009). اما با اضافه شدن نانوسلولز و تغییر ساختار کاغذ به علت افزایش میزان RBA در شبکه کاغذ، اثر معکوسی بر این ویژگی‌ها مشاهده شده است. بنابراین تغییرات اندک و یا عدم تغییر این خواص می‌تواند فقط متأثر از افزایش پیوند بین الیاف باشد. به عبارت دیگر، مقدار پراکندگی نور هنگامی که از کاغذ عبور می‌کند با سطحی از الیاف که با هوا در تماس است؛ ارتباط مستقیم دارد. هرچه سطح اتصال بین الیاف کمتر باشد، سطح در تماس با هوا بیشتر بوده، این سطح پیوند نیافته درصد بیشتری از نور را پراکنده می‌سازد (Hubbe, 2006). از این رو، کاغذ پر شده با فقط PCC با شاخص‌های کششی و ترکیب کمتر، ماتی و روشنی بیشتری را در کاغذ ایجاد نموده است. در جهت مخالف، سطح پیوند یافته باعث پراکندگی نور نمی‌شود و نور از یک فیبر به فیبر مجاور بدون تغییر ضریب شکست عبور می‌کند. بدین جهت نمونه‌های کاغذ پر شده با سامانه PCC و نانوسلولز در نتیجه حفظ و ارتقاء قابلیت پیوندپذیری بین الیاف دارای مقاومت‌های بیشتر، ماتی و روشنی کمتری خواهند بود.

#### نتیجه‌گیری

در این تحقیق، تأثیر به‌کارگیری ترکیب پرکننده معدنی کربنات کلسیم رسوبی و ذرات مقاومت‌دهنده نانوسلولز بر خواص کاغذ باگاس بررسی شد. نتایج کلی نشان داد که افزودن ترکیب PCC و نانوسلولز به خمیر کاغذ باگاس نسبت به زمانی که فقط از PCC استفاده شده است، زمان آبگیری از سوسپانسیون خمیر کاغذ افزایش یافته است. البته نرخ آبگیری کم خمیر کاغذ به علت اندازه بسیار کم نانوسلولز قابل انتظار است. به علاوه، ماندگاری ذرات پرکننده به علت عملکرد مثبت نانوسلولز و تشکیل کلوخه‌های چسبنده پرکننده افزایش یافته است. بررسی تصاویر الکترونی از نمونه‌های کاغذ تهیه شده نیز بر ماندگاری بیشتر پرکننده، دلمه شدن ذرات پرکننده و توزیع یکنواخت این ذرات در

نانوفیبریل‌های تهیه شده با روش TEMPO افزایش یافته است. علت این موضوع را می‌توان به نقش نانوسلولز نسبت داد که با الحاق به سطح الیاف شبیه فیبریلاسیون خارجی الیاف عمل کرده که می‌تواند در فضای خالی بین الیاف و پرکننده‌ها به عنوان یک سازگارکننده شبیه ژل، پل تقویتی بین پرکننده پرکننده، الیاف-الیاف و الیاف-پرکننده برقرار نماید (Xu & Pelton, 2005).

همان‌طور که ذکر شد افزودن پرکننده‌ها منجر به کاهش خواص مقاومتی کاغذ می‌شود. برای یک پرکننده معین، شکل و اندازه ذرات نقش مهمی در شدت افت مقاومت‌ها دارد. هرچه اندازه ذرات پرکننده کوچک‌تر باشد، اثرهای منفی روی مقاومت بیشتر است (Holik, 2006). از این رو کاهش شدید مقاومت‌ها در اثر افزودن PCC را می‌توان به دانه‌بندی ریز ذرات آن نسبت داد. به طور کلی هر عاملی که بتواند سطح نسبی پیوند بین الیاف را توسعه دهد باعث بهبود شاخص‌های مقاومتی کاغذ می‌شود (Barzan *et al.*, 2015). پرکننده‌های معدنی عمدتاً به علت کاهش سطح نسبی پیوند (RBA) بر ویژگی‌های مقاومتی کاغذ اثر منفی دارند. در مقابل اضافه شدن نانوسلولز به علت توسعه ظرفیت پیوند هیدروژنی و افزایش تعامل پرکننده-الیاف باعث افزایش قابل ملاحظه مقاومت‌های کاغذ شده است. گزارش‌ها نیز بر این نکته تأکید دارند که اضافه شدن نانوسلولز به ساختار لیفی کاغذ سبب بهبود پیوندیابی بین اجزاء تشکیل‌دهنده آن شده و بدین ترتیب شبکه پیوندی گسترده و یکنواخت‌تری به وجود می‌آید که موجب افزایش چشمگیر ویژگی‌های مکانیکی کاغذ می‌شود (Alinia *et al.*, 2013).

به‌کارگیری پرکننده‌های معدنی سبب تغییر و بهبود ویژگی‌های ظاهری (نوری) در انواع کاغذها می‌شود (Zhang *et al.*, 2014). اما میزان این تغییرات متأثر از ساختار کاغذ، اندازه و ویژه پرکننده است که در نهایت باعث پراکنش نور و افزایش خواص نوری در کاغذ می‌شوند. در این تحقیق، افزودن پرکننده PCC ضریب

- through filler addition. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(21): 8430–8435.
- Ebrahimpour-Kasmani, J., Amiri-Margavi, M. and Rudi, H., 2017. Determination of Suitable Level of Calcium Carbonate to the Kraft Pulp Treated with Nanosilica using Layer-by-Layer Technique. *Journal of Forest and Wood Products*. (In press).
  - Fairchild, G.H., 1992. *Papermakers Conference Proceedings*, TAPPI PRESS, Atlanta, Georgia, USA, p. 521.
  - Hii, C., Gregersen, Q.W., Chinga-Carrasco, G. and Eriksen, Q., 2012. The effect of MFC on the pressability and paper properties of TMP and GCC based sheets. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 27(2): 388-396.
  - Holik, H., 2006. *Handbook of paper and board*, Willey-vch verlag gmbh and KGaA Co., Weinheim, Germany, 505p.
  - Hubbe, M., 2006. Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agent-A review. *Bioresource*, 1: 281-318.
  - Hubbe, M.A., Rojas, O.J., Lucia, L.A. and Sain, M., 2008. Cellulosic nanocomposites: A Review. *BioResources*, 3(3): 929-980.
  - Kim, C.H., Cho, S.H. and Park, W.P., 2005. Inhibitory effect of functional packaging papers containing grapefruit seed extracts and zeolite against microbial growth. *Appita Journal*, 58(3): 202-207.
  - Laufmann, M., 1998. *Fillers For paper*. Wet End Operations Papermaking Conference Proceeding, A Global view. PTS seminar, London, UK.
  - Li, L., Collis, A. and Pelton, R., 2002. A new analysis of filler effects on paper strength. *Journal of Pulp and Paper Science*, 28: 267-273.
  - Lourenco, A.F., Gamelas, J.A.F. and Ferreira, P.J., 2015. Precipitated calcium carbonate modified by the Precipitated calcium carbonate modified by the layer-by-layer deposition method-It's potential as papermaking filler. *Chemical engineering research and design*, 104: 807–813.
  - Mohamadzade-Saghavaz, K. and Resalati, H., 2013. Investigating the Effect of Using Ground Calcium Carbonate (GCC) and Clay Fillers on the Paper Properties. *Journal of Wood & Forest Science and Technology*, 20 (3): 111-124.
  - Manghooli, M.T., Asadpur-Atoei, G., Nazarnezhad, N. and Zabihzadeh, S.M., 2016. The influence of type of calcium carbonate fillers on the performance AKD and mechanical properties of printing and writing paper. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 7(1): 14-25.
  - Mehrabi, E., Resalati, H. and Mohamadzade-Saghavaz, K. 2015. Investigation on Effect of Using

بافت کاغذ دلالت دارند. نکته قابل ملاحظه دیگر اینکه کاغذهایی که با به کارگیری سامانه PCC و نانوسلولز تهیه شده‌اند در سطح تقریباً برابر خواص نوری تا حدود زیادی افت مقاومت‌های مکانیکی ناشی از اضافه شدن پرکننده را جبران نموده است.

### سیاسگزاری

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند تا از دست‌اندرکاران ستاد ویژه توسعه فناوری نانو نهاد ریاست جمهوری به دلیل حمایت مالی طرح سیاسگزاری نمایند.

### منابع مورد استفاده

- Abeer, A., Nivin, M.A., Diab, M.A. and Selim, M., 2016. The influence of TiO<sub>2</sub>/CC core/shell pigments on the properties of paper sheets. *Powder Technology*, 291: 437–447.
- Alinia, A., Afra, E., Resalati, H. and Yousefi, H., 2013. Effect of Mixing Temperature of CMP (Chemi-mechanical) Pulp and Cellulose Nanofiber on Paper Properties. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 3(2): 77-89.
- Ammala, A., Liimatainen, H., Burmeister, C. and Niinimaki, J., 2013. Effect of tempo and periodate-chlorite oxidized nanofibrils on ground calcium carbonate flocculation and retention in sheet forming and on the physical properties of sheets. *Cellulose*, 20: 2451–246.
- Barzan, A., H. Resalaty, H. and Asadpour-Atoei, G., 2015. Study of using water softening process byproduct, calcium carbonate on fine paper production. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 30(1): 14-25.
- Bown, R., 1985. Review of methods for increasing filler loadings. *Paper Technology and Industry*, 26(10): 289-292.
- Bown, R., 1997. Particle Size, Shape and Structure: Effects of fillers on paper. *Proceedings of Pira International conference on use of minerals in papermaking*, Pira publications, Manchester, UK.
- Chauhan, V.S., Sharma, A., Chakrabarti, S.K. and Varadhan, R., 2015. Energy savings through increased filler loading in paper. *Journal of Indian pulp and paper technical association*, 23(3): 171-176.
- Dong, C., Song, D., Patterson, T., Ragauskas, A. and Deng, Y., 2008. Energy saving in papermaking

- Withiam, M.C., 1989. Fire retardant pigment. U.S. Patent 4,842,772.
- Xu, Y. and Pelton, R., 2005. A new look at how fines influence the strength of filled papers. *Journal of Pulp and Paper Science*, 31: 147–152.
- Yoon, S.Y. and Deng, Y., 2006. Clay-starch composites and their application in papermaking. *Journal of Applied Polymer Science*, 100: 1032-1038
- Zakaria, S., Ong, B.H. and Van de Ven, T.G.M., 2004. Lumen loading magnetic paper I: Flocculation. *Colloids surfaces A*, 251:1-4
- Zhang, L., Batchelor, W., Varanasi, S., Tsuzuki, T. and Wang, X., 2012. Effect of cellulose nanofiber dimensions on sheet forming through filtration. *Cellulose*, 19: 561-806.
- Zhang, M., Hao, N., Song, S., Wang, J., Wu, Y. and Li, L., 2014. Investigation of the mixed refining of a novel fly ash-based calcium Silicate filler with fiber. *Bioresources*, 9(3): 5175-5183.
- Zhao, Y., Hu, Z., Ragauskas, A.J. and Deng, Y., 2005. Improvement of paper properties using starch-modified precipitated calcium carbonate filler. *Tappi Journal*, 4(2): 3-7.
- Precipitated Calcium Carbonate on Paper Properties Made from CMP and Wood-Free Pulp Furnish. *Journal of Wood & Forest Science and Technology*, 22 (2): 1-17.
- Manninen, M., Kajanto, I., Happonen, J. and Paltakari, J., 2011. The Effect of Microfibrillated Cellulose Addition on Drying Shrinkage and Dimensional Stability of Wood-Free Paper. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 26(3): 297-305.
- Shen, J., Song, Z., Qian, X. and Liu, W., 2009. Modification of papermaking grade fillers: A brief review. *BioResources*, 4(3): 1190-1209.
- Song, D., Dong, C., Ragauskas, A. J. and Deng, Y., 2009. Filler modification engineering for improved paper properties and papermaking process. In TAPPI 2nd annual paper conference-Solutions for a changing world.
- Taipale, T., Osterberg, M., Nykänen, A., Ruokolainen, J. and Laine, J., 2010. Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose*, 17: 1005-1020.
- Tsuru, S., Yokoo, A., Sakurai, T. and Ogwa, T., 1997. A functional paper and its use as a deodorant, filtering, medium or adsorbent. E. P. Patent 0, 393, 723.

## Effect of using PCC fillers and nanocellulose on pulp and paper properties

H. Rudi<sup>1\*</sup>, S.A. Soleymanisadati<sup>2</sup> and H. Jalali-Torshizi<sup>3</sup>

1\*-Corresponding author, Assistant Prof., Department of Biorefinery engineering, Faculty of New Technologies and Energy Engineering, Shahid Beheshti University, Zirab, Mazandaran, Iran, E-mail: h\_rudi@sbu.ac.ir

2-M.Sc. Student, Department of Biorefinery engineering, Faculty of New Technologies and Energy Engineering, Shahid Beheshti University, Zirab, Mazandaran, Iran

3-Assistant Prof., Department of Biorefinery engineering, Faculty of New Technologies and Energy Engineering, Shahid Beheshti University, Zirab, Mazandaran, Iran

Received: July, 2017

Accepted: Jan., 2017

### Abstract

In this research, the effect of adding precipitated calcium carbonate filler combined with nanocellulose as reinforcement was examined to compensate the strengths loss of papers made of bagasse pulp. About 2% of nanocellulose based on oven dry weight of fibers was suspended in water at 0.1% consistency and was homogenized by ultrasonic, then was added to the pulp having 15% PCC filler. This mixture was compared with the same sample without adding nanocellulose and without any additives. Cationic polyacrylamide retention agent was added to the pulp suspension at the constant dosage of 0.14% based on oven dry weight fibers. Statistical analysis of results revealed that the drainage time increased by adding of PCC and nanocellulose system to the bagasse pulp suspension. Addition of nanocellulose has increased filler particle retention due to the formation of adhesive flocs. Prepared SEM images from paper samples confirmed that filler particles flocculation, larger filler retention and their better distribution in paper network. Moreover, in papers filled with PCC and nanocellulose at roughly similar opacity and brightness, loss of strength characteristics due to addition of filler has been compensated. Although relatively higher drainage time of this pulp suspension is substantial limitation, but pretreatment of filler with nanocellulose prior to its addition to the pulp can be further investigated as a promising alternative.

**Keywords:** Calcium carbonate, nanocellulose, pulp, tensile index, paper opacity.