

## رسوب گذاری درجا سیلیکات کلسیم در الیاف رنگبری شده باگاس و اثر آن بر خواص خمیر و کاغذ

شایان برزگر<sup>۱</sup>، یحیی همزه<sup>۲\*</sup>، سحاب حجازی<sup>۳</sup> و سهیلا ایزدیاری<sup>۴</sup>

- ۱- فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران  
 ۲- نویسنده مسئول، استاد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران، پست الکترونیک: hamzeh@ut.ac.ir  
 ۳- دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران  
 ۴- استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

تاریخ پذیرش: شهریور ۱۳۹۹

تاریخ دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۹

### چکیده

پرکننده‌های معدنی از نظر مقداری دومین مواد مورد استفاده در کاغذسازی هستند که همواره تمایل زیادی به افزایش مقدار آنها برای بهبود خواص نوری و کاهش قیمت کاغذهای چاپ و تحریر وجود دارد. در این تحقیق، برای افزایش مقدار پرکننده در کاغذ، سیلیکات کلسیم با روش رسوب گذاری درجا در الیاف رنگبری شده باگاس بارگذاری شد. اثر دمای واکنش بر مقدار بارگذاری و رسوب سیلیکات کلسیم در سطح و داخل الیاف با استفاده از اندازه گیری میزان خاکستر، طیف سنجی XRD، تصویربرداری SEM و آنالیز EDX بررسی و تحلیل شد و در پایان، اثر این روش استفاده از پرکننده‌ها بر خواص فیزیکی و مقاومتی خمیر کاغذ بررسی گردید. نتایج اندازه گیری خاکستر نشان داد که با روش استفاده شده سیلیکات کلسیم به خوبی در سطح و حفره الیاف رسوب کرده است و با افزایش دمای واکنش، مقدار بارگذاری سیلیکات کلسیم در الیاف بیشتر شده است. طیف سنجی XRD تشکیل رسوبات سیلیکات کلسیم و کرنات کلسیم را تأیید کرد و تصویربرداری SEM نشان داد که مواد معدنی در سطح و در حفره‌های داخلی الیاف رسوب کرده‌اند. آنالیز EDX حضور عناصر سیلیس و کلسیم را در الیاف تیمار شده تأیید و نشان داد که ذرات معدنی رسوب گذاری شده در سطح الیاف ابعادی از ۱۰۰ نانومتر تا ۳ میکرون دارند. در یک گراماژ ثابت ۸۰ گرم بر مترمربع، افزایش مقدار الیاف تیمار شده در کاغذ دست ساز سبب افزایش روشنی و دانسیته ظاهری و کاهش ماتی و مقاومت‌های کاغذ شده است.

واژه‌های کلیدی: باگاس، پرکننده، رسوب درجا، سیلیکات کلسیم، خواص مقاومتی کاغذ.

### مقدمه

یکی از رایج ترین مواد مورد استفاده در کاغذسازی پرکننده‌ها<sup>۱</sup> هستند که به دلایل مختلف هزینه‌ای، فنی و کیفی به خمیر کاغذ اضافه می‌شوند (Lourenço *et al.*, 2015). این

ذرات عمدتاً در ابعاد ۰/۱ تا ۴ میکرون هستند و کارایی و اثرهای این مواد در فرایند کاغذسازی و کیفیت محصول به ابعاد ریز این مواد وابسته است (Hubbe and Gill, 2016). این مواد مزایای زیادی دارند. به عنوان مثال، افزودن پرکننده‌ها

توجه به تغییر pH سیستم‌های کاغذسازی از فرایندهای اسیدی به فرایندهای خنثی و قلیایی، استفاده از آن به‌عنوان پرکننده در کاغذهای چاپ و تحریر افزایش یافته است (Song et al., 2012; Peng et al., 2019). همانند بیشتر پرکننده‌ها، کاربرد زیاد سیلیکات کلسیم به دلیل تداخل نامطلوب در تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین الیاف کاغذسازی سبب کاهش مقاومت‌های کاغذ می‌شود (Zhang et al., 2013; Song et al., 2018).

در سال‌های اخیر، فناوری‌های نوینی برای مهندسی پرکننده‌ها<sup>۲</sup> و بارگذاری آنها در کاغذ با هدف ارتقاء کیفیت کاغذ و یا کاهش هزینه‌های تولیدی معرفی شده است (Gamelas et al., 2014; Li et al., 2018; Mousavipazhouh et al., 2018; Said et al., 2019). به‌علاوه اینکه با بارگذاری مقدار و انواع مختلفی از مواد معدنی در الیاف لیگنوسلولزی، محصولات فناورمحور و نوینی قابل تولید هستند که کاربردهای بسیار جذاب و جالبی برای آنها گزارش شده است (Kluthe et al., 2012; Aral et al., 2019; Mahltig et al., 2017; Dermeik et al., 2016).

برای جبران و یا جلوگیری از کاهش مقاومت‌ها، روش‌هایی مانند کاهش سطح مؤثر پرکننده‌ها و متراکم کردن آنها پیشنهاد شده است، اما هر دو راهکار با محدودیت‌هایی مانند اثر نامطلوب بر روشنی و ماتی مواجه هستند (Han and Seo, 1997; Bown, 1998). یکی دیگر از روش‌های پیشنهادی، تبدیل پرکننده‌ها به ذرات کامپوزیتی است که با رسوب کربنات کلسیم در الیاف لیگنوسلولزی حاصل می‌شود. با این روش، می‌توان قابلیت‌های پرکننده را بهبود بخشید و مقدار آنها را در کاغذ افزایش داد (Subramanian et al., 2005; Mohamadzadeh, 2014). روش دیگری که معرفی شده است، بارگذاری درجا یا رسوب درجا<sup>۳</sup> مواد معدنی در دیواره سلولی الیاف است که مورد توجه محققان زیادی قرار گرفته

به خمیرکاغذ سبب کاهش انرژی مصرفی برای خشک کردن کاغذ در خشک‌کن می‌شود (Chauhan et al., 2011). روش مرسوم کاربرد پرکننده‌ها در کاغذسازی شامل افزودن مستقیم پرکننده‌ها به سوسپانسیون الیاف قبل از فرایند تشکیل ورق کاغذ است و پرکننده‌های اضافه شده با استفاده از ماندگارکننده‌ها در کاغذ ماندگار می‌شوند (Naijian et al., 2019). پیشرفت فناوری و افزایش قیمت مواد اولیه کاغذسازی و لزوم کاهش قیمت محصول نهایی سبب شده است که روند توسعه صنایع کاغذ به سمت کاغذهای قلیایی و افزایش درصد پرکننده‌ها در کاغذهای چاپ و تحریر همراه

باشد (Hubbe, 2014; Rudi et al., 2018); اما افزایش درصد پرکننده‌ها در کاغذ با وجود مزیت‌های فراوان مانند ارزان تر شدن کاغذ و بهبود ویژگی‌های نوری آن، موجب کاهش مقاومت‌های کاغذ می‌گردد (Gamelas et al., 2014; Naijian et al., 2019). همچنین، کاربرد زیاد پرکننده‌ها می‌تواند سبب معایب دیگری مانند توزیع نایکنواخت پرکننده‌ها در ساختار کاغذ، ماندگاری کم و ناپایداری خط تولید و درنهایت افزایش بار آلودگی پساب شود (Kumar et al., 2011). از این رو، شناسایی راهکارهایی که بدون ایجاد چنین مشکلاتی بتوان مقدار پرکننده‌ها در کاغذ و کیفیت محصول نهایی را افزایش داد، مورد توجه صنایع کاغذسازی و پژوهشگران قرار گرفته است (Mohammadzade Saghavaz et al., 2014; Akbari et al., 2015).

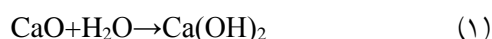
سیلیکات کلسیم<sup>۱</sup> با رنگ روشن و تخلخل زیاد یکی از پرکننده‌های مورد استفاده در صنعت کاغذسازی است که با گنجانده شدن در ورق کاغذ، می‌تواند خواص کاغذ را بهبود ببخشد و هزینه‌ها را کاهش دهد (Chauhan et al., 2013; Zhang et al., 2013; Song et al., 2018). سیلیکات کلسیم در محیط قلیایی نامحلول است (Xue et al., 2015) و با

3- In-situ precipitation

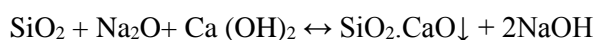
1- Calcium silicate  
2- Filler engineering

محیط آبی در حضور الیاف لیگنوسولوزی تهیه شد. برای تشکیل و رسوب‌دادن سیلیکات کلسیم درون الیاف از روش مورد استفاده توسط Peng و همکاران (۲۰۱۷) استفاده شد. از این رو ابتدا خمیر کاغذ خشک باگاس (۴۰ گرم بر مبنای وزن خشک با درجه روانی ۶۰۰ CSF) در آب توسط همزن دفیبره شد و به سوسپانسیون خمیر کاغذ تبدیل شد و روی غربال ۲۰۰ مش آبیگری شد و تا حد امکان آب افزوده شده به آن با فشار دست بر روی تشک فیبری حاصل خارج شد. سپس، محلول سیلیکات سدیم با افزودن آب به پودر سیلیکات سدیم تهیه شد و الیاف خیس شده باگاس در آن غوطه‌ور گردید، به طوری که ترکیب نهایی حاوی ۴۰ گرم الیاف خشک باگاس، ۳۰ گرم سیلیکات سدیم و ۳۱۶ میلی‌لیتر آب بود. ترکیب حاصل به مدت ۶ ساعت در محیط آزمایشگاه و تحت همزدن با همزن مکانیکی نگهداری شد و بعد بشر حاوی محتویات مذکور به مدت ۳۰ دقیقه در بن‌ماری<sup>۲</sup> با دماهای مختلف ۸۰، ۸۵، ۹۰ و ۹۵ درجه سلسیوس قرار داده شد تا ورود سیلیکات سدیم به داخل حفره‌ها و دیواره الیاف افزایش یابد.

برای تشکیل رسوب سیلیکات کلسیم درون منافذ و حفره‌های الیاف خمیر کاغذ باگاس، ۱۱۰ میلی‌لیتر محلول آب آهک (هیدروکسید کلسیم با غلظت ۲۲ درصد وزنی اکسید کلسیم در آب) به محتوای بشرها افزوده شد (رابطه ۱) و مخلوط حاصل در دمای مورد نظر به مدت ۹۰ دقیقه تحت همزدن نگهداری شد تا طبق واکنش (رابطه ۲) رسوب سیلیکات کلسیم درون منافذ و حفره‌های الیاف خمیر کاغذ باگاس انجام گردد.



(۲)



پس از ۲۴ ساعت، محتویات داخل راکتور شیشه‌ای بر

است (Klungness *et al.*, 2000; Samyn *et al.*, 2018; Piñeres *et al.*, 2020). در یک مقدار پرکننده مشخص، با این روش کاغذ تولیدی شکل‌گیری و مقاومت‌های بهتر (Kumar *et al.*, 2011)، میزان بهتر آبیگری (Klungness *et al.*, 2000) و نیاز کمتری به پلیمرهای ماندگارکننده و افزایش‌دهنده‌های آبیگری و مقاومت خشک در فرایند کاغذسازی دارد (Chauhan *et al.*, 2007; Othman *et al.*, 2010).

با توجه به قابلیت روش‌های نوین در اصلاح روش استفاده از پرکننده‌ها در کاغذسازی به‌ویژه روش بارگذاری درجا، در این تحقیق سیلیکات کلسیم در دیواره سلولی الیاف باگاس بارگذاری شده و اثر دمای تیمار بر کارایی بارگذاری مورد بررسی قرار گرفته است. در ادامه خواص مکانیکی و نوری کاغذهای تولیدشده ارزیابی شده و تیمارهای مختلف با یکدیگر مقایسه شده‌اند.

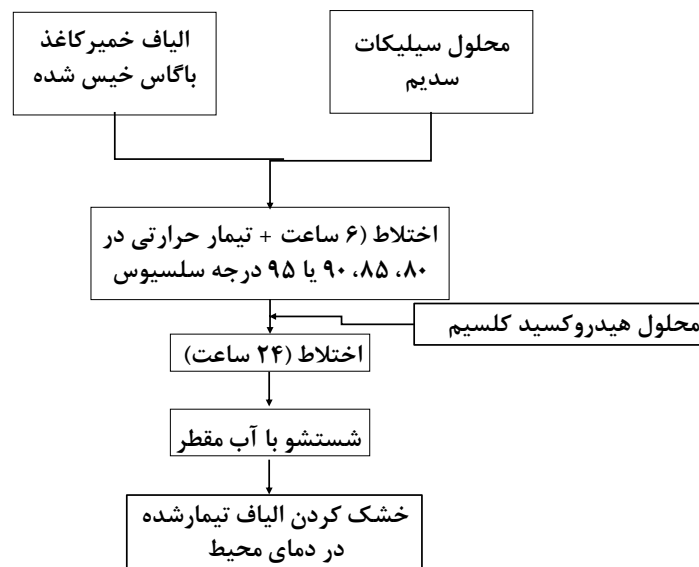
## مواد و روش‌ها

الیاف مورد استفاده در این تحقیق الیاف خمیر کاغذ رنگبری شده سودای باگاس بدون هیچ افزودنی بود که از کارخانه کاغذسازی پارس واقع در هفت‌تپه استان خوزستان تهیه شد. درصد خاکستر این خمیر کاغذ طبق آیین‌نامه T 211 om-02 استاندارد TAPPI و با استفاده از کوره الکتریکی در دمای ۵۲۵ درجه سلسیوس تعیین شد که مقدار آن ۲/۰۳ درصد بود.

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش شامل اکسید کلسیم (CaO) و سیلیکات سدیم (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) است. اکسید کلسیم با خلوص ۹۹/۹ درصد از شرکت مرک تهیه شد. سیلیکات سدیم، ماده‌ای معدنی، بی‌رنگ و محلول در آب است که به دو صورت جامد خشک و جامد آبدار در صنعت استفاده می‌شود. نوع جامد خشک آن (با نام تجاری متاسیلیکات سدیم<sup>۱</sup>) با درصد خلوص بیش از ۹۹ درصد از شرکت پترو کویر صدر تهیه شد. در این تحقیق سیلیکات کلسیم از واکنش سیلیکات سدیم و هیدروکسید کلسیم در

۱۰ نانومتر لایه‌نشانی شدند. این آنالیز در سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران بر روی کاغذهای حاصل از ۱۰۰ درصد الیاف رسوب‌گذاری شده و بدون الیاف رسوب‌گذاری با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) ساخت شرکت TESCAN کشور جمهوری چک که برای بررسی نوع و مقدار عناصر به طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) مجهز است، انجام شد. همچنین، خلوص سیلیکات کلسیم رسوب‌داده شده با استفاده از آنالیز بلورشناسی پرتو ایکس<sup>۳</sup> بررسی شد. بدین منظور، طیف‌سنجی XRD با استفاده از دستگاه XRD (پراش‌سنج پرتو ایکس) مدل Philips X'Pert Pro مجهز به سامانه پراش پرتوهای موازی و مجهز به گونیومتر دمای بالا و پایین واقع در آزمایشگاه کریستالوگرافی دانشکده مهندسی مواد دانشگاه تهران انجام شد.

روی غربال ۲۰۰ مش ریخته شد و با آب مقطر شستشو داده شد تا pH مایع خروجی از الیاف خنثی شود. شستشو باعث می‌شود که مواد واکنش نداده و رسوب نکرده و همچنین قلیای (NaOH) حاصل از واکنش از خمیرکاغذ خارج شود. خمیرکاغذهای حاصل از ۴ تیمار در دماهای مختلف، در محیط آزمایشگاه خشک شدند و بعد خواص آنها به شرح زیر ارزیابی شد. در شکل ۱، طرح‌واره‌ای از نحوه تیمار الیاف باگاس و بارگذاری سیلیکات کلسیم در آنها ارائه شده است. تشکیل درجا<sup>۱</sup> سیلیکات کلسیم با استفاده از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۲</sup> و مشاهده اشکال و محل قرارگیری سیلیکات کلسیم رسوب‌داده شده در الیاف با استفاده از تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۳</sup> بررسی شد. نمونه‌های کاغذ برای آنالیز FE-SEM و آنالیز EDX ابتدا به ابعاد ۱×۱ سانتی‌متر بریده شدند و سطح آنها با طلا به ضخامت



شکل ۱- مراحل متوالی تیمار الیاف باگاس برای رسوب‌گذاری سیلیکات کلسیم

3- Scanning electron microscope (SEM)  
4- X-Ray Diffraction

1- In-situ synthesis  
2- Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

موارد مندرج در جدول ۱ اندازه گیری شد. آزمون های مقاومتی و نوری با ۳ تکرار انجام شد و میانگین ها با آزمون دانکن مقایسه و گروه بندی شدند.

### نتایج

اثر دماهای مختلف بر میزان رسوب گذاری سیلیکات کلسیم در الیاف باگاس

مقدار مواد رسوب گذاری شده را می توان با اندازه گیری مقدار خاکستر الیاف تیمار شده تعیین کرد. نتایج حاصل از میزان خاکستر (شکل ۲) تأیید کننده صحت بارگذاری مواد معدنی در الیاف تیمار شده است و همان طور که مشاهده می شود با افزایش دما، مقدار مواد بارگذاری شده افزایش یافته است، به طوری که خمیر کاغذ باگاس تیمار شده در دمای ۹۵ درجه سلسیوس، بیشترین میزان خاکستر را دارد؛ بنابراین برای ساخت کاغذهای دست ساز از خمیر کاغذی استفاده گردید که به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۹۵ درجه سلسیوس تیمار شد.

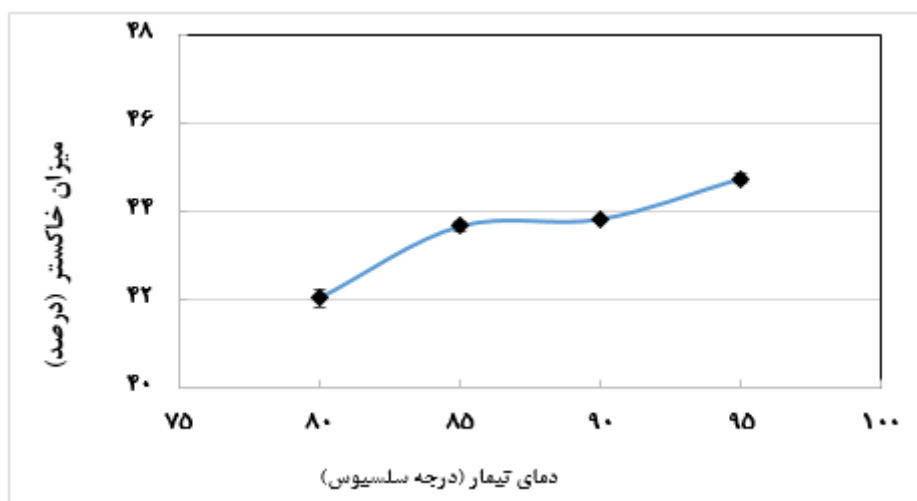
طیف سنجی XRD برای بررسی تشکیل بلور سیلیکات کلسیم آنالیز XRD نمونه های الیاف بکر (تیمار نشده) و الیاف تیمار شده در دمای ۹۵ درجه سلسیوس در شکل ۳ ارائه شده است.

برای بررسی تأثیر دما بر میزان رسوب سیلیکات کلسیم در الیاف خمیر کاغذ، درصد خاکستر خمیر کاغذهای تیمار شده در دماهای مختلف در ۳ تکرار تعیین و مقدار میانگین نتایج گزارش شد.

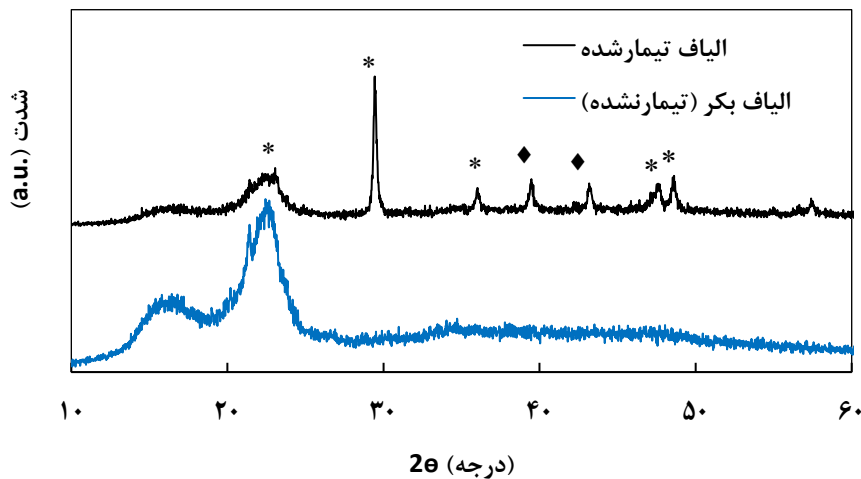
جدول ۱- روش سنجش ویژگی های کاغذ تهیه شده از الیاف بدون تیمار و تیمار شده

ویژگی	روش سنجش استانداردهای Tappi
دانسیتته ظاهری	T 258 om-02
روشنی	T 452 om-08
ماتی	T 425 om-16
شفافیت	T 480 om-15
مقاومت کششی	T 494 om-13
مقاومت ترکیبگی	T 403 om-10
مقاومت به پارگی	T 414 om-12

با اختلاط الیاف تیمار نشده و الیاف تیمار شده که حاوی بیشترین مقدار خاکستر بودند، کاغذهای دست ساز با گراماژ ۸۰ گرم بر مترمربع ساخته شد. مقدار الیاف تیمار شده در کاغذهای دست ساز در سه مقدار صفر درصد الیاف تیمار شده (الف)، ۵۰ درصد الیاف تیمار شده (ب) و ۱۰۰ درصد الیاف تیمار شده (ج) بود. پس از تهیه کاغذهای دست ساز و مشروط سازی آنها، خواص مقاومتی و فیزیکی کاغذها شامل



شکل ۲- درصد خاکستر در الیاف باگاس تیمار شده و درصد ماندگاری سیلیکات کلسیم در دماهای مختلف



شکل ۳- طیف سنجی XRD الیاف بکر (تیمار نشده) و الیاف رسوب گذاری شده

منفذ سلولی نسبتاً بزرگی دیده می‌شود که پرکننده درون آن رسوب و آن را پر کرده است. شکل ۵ سطح مقطع الیاف تیمار نشده و تیمار شده را نشان می‌دهد. مشخص است که حفره‌های درون سلولی الیاف نیز با مواد معدنی پر شده است (Kumar *et al.*, 2011).

#### طیف‌سنجی EDX

در حالی که تصویربرداری با روش میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) ممکن است دارای وضوح<sup>۱</sup> چند نانومتر باشد، وضوح طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) معمولاً ۱ میکرومتر به صورت جانبی و حدود ۱ تا ۲ میکرومتر در عمق است (Zhao *et al.*, 2010; Titus *et al.*, 2019). بنابراین، هنگام بررسی نمونه‌هایی با قطر یا ضخامت کمتر از ۱ میکرون، می‌توان گفت که کل نمونه مورد بررسی قرار گرفته است و در نمونه‌ها سیگنال ارسالی عمدتاً از سطح نمونه خواهد بود. در نمونه مورد بررسی در این تحقیق ضخامت نمونه بیش از ۲ میکرون است، بنابراین نتایج مربوط به سطح نمونه‌های مورد بررسی است. طبق آنالیز EDX (شکل ۶)، سطح الیاف خمیر کاغذ تیمار نشده عمدتاً از

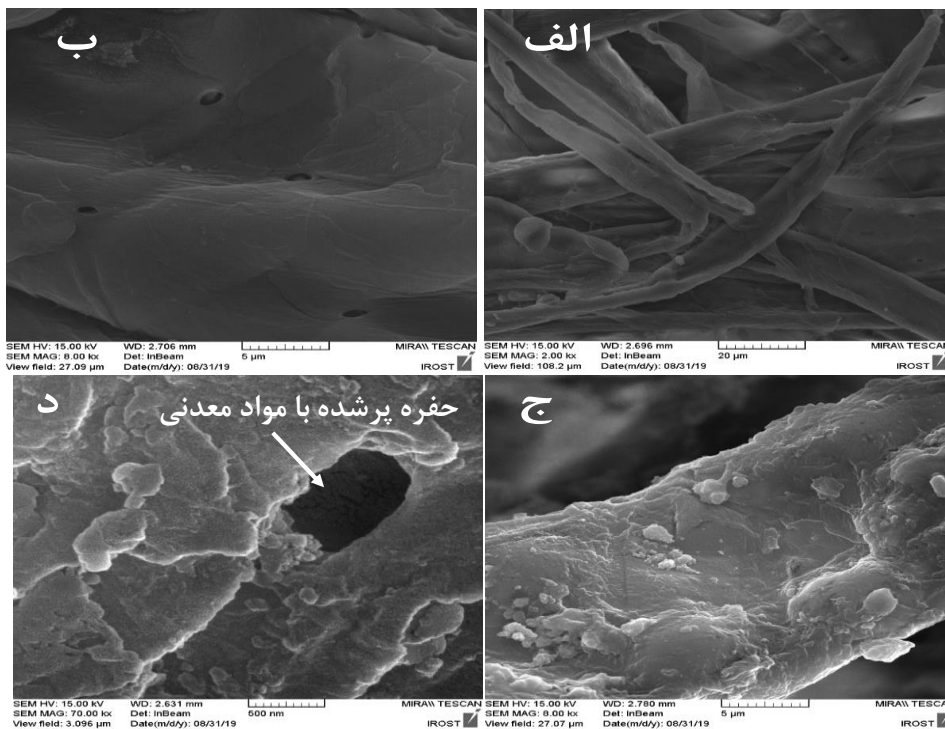
در الیاف تیمار شده پیک‌های ظاهر شده در موقعیت ۲۳، ۴۷/۶ و ۴۸/۶ درجه که با علامت \* نشان داده شده‌اند، پیک اختصاصی سیلیکات کلسیم (Boudaira *et al.*, 2016) و همچنین پیک‌های ظاهر شده در موقعیت ۲۹/۵ درجه مربوط به کریستال‌های سیلیکات کلسیم آبدار هستند (Li *et al.*, 2018) که نشان‌دهنده تشکیل سیلیکات کلسیم در نمونه هستند. پیک‌های ۳۹/۵ و ۴۳/۲ درجه که با علامت ♦ نشان داده شده‌اند، پیک اختصاصی کربنات کلسیم (Wu *et al.*, 2019) هستند و نشان می‌دهند که مقداری کربنات کلسیم نیز در واکنش تشکیل شده است.

#### تصویربرداری SEM

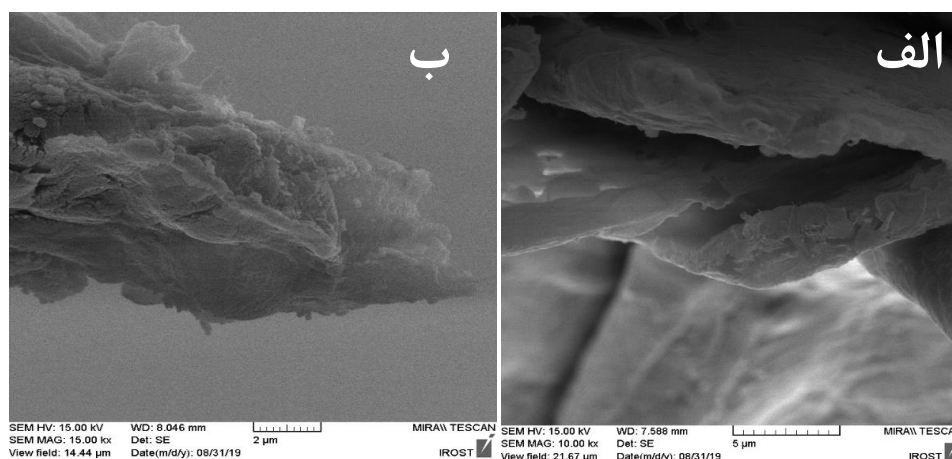
نتایج مقایسه‌ای بررسی سطح روبی و سطح مقطع الیاف تیمار نشده و مقایسه آنها با الیاف تیمار شده با استفاده از تصاویر SEM به ترتیب در شکل ۴ و شکل ۵ با بزرگ‌نماییهای مختلف ارائه شده است. از مقایسه این شکل‌ها مشخص می‌شود که در اثر تیمار انجام شده، سطح الیاف و حفره‌های کوچک موجود در دیواره خمیر کاغذ الیاف با گاس با مواد معدنی پوشیده و پر شده‌اند. در شکل (۴-د) حفره یا

کلسیم و سیلیس به سطح خمیرکاغذ تیمار شده اضافه شده است.

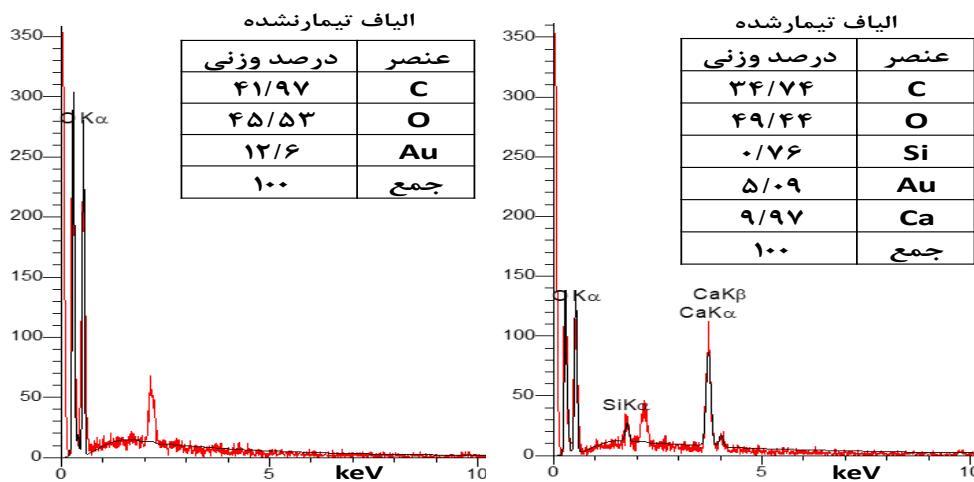
عناصر کربن و اکسیژن تشکیل شده است و طلا هم در اثر پوشش دهی به نمونه اضافه شده است. در اثر تیمار انجام شده،



شکل ۴- سطح الیاف رسوب گذاری نشده (الف و ب) و سطح الیاف رسوب گذاری شده (ج و د)



شکل ۵- سطح مقطع الیاف رسوب گذاری نشده (الف) و سطح مقطع الیاف رسوب گذاری شده (ب)



شکل ۶- آنالیز EDX و درصد عناصر الیاف تیمارنشده و الیاف تیمار شده

الیاف تیمارنشده و ۵۰ درصد الیاف تیمار شده در دمای ۹۵ درجه سلسیوس (ب) و کاغذ حاصل از الیاف تیمار شده در دمای ۹۵ درجه سلسیوس (ج) ارائه شده است.

ویژگی‌های فیزیکی و مقاومتی کاغذ در جدول ۲ خواص نوری و مقاومتی کاغذهای دست‌ساز حاصل از الیاف تیمارنشده (الف)، کاغذ حاوی ۵۰ درصد

جدول ۲- مقایسه ویژگی‌های فیزیکی، نوری و مقاومتی کاغذهای دست‌ساز (اعداد انگلیسی در این جدول نتیجه رتبه‌بندی میانگین‌ها با آزمون دانکن را نشان می‌دهد)

نمونه	خاکستر (درصد)	ضخامت (mm)	دانسیتیه ظاهری (g/cm <sup>3</sup> )	روشنی (درصد)	ماتی (درصد)	شفافیت (درصد)	مقاومت کششی (N.m/g)	مقاومت ترکیبگی (kPa.m <sup>2</sup> /g)	مقاومت پارگی (m.N.m <sup>2</sup> /g)
الف	۲/۰۳ (a)	۰/۲۰۵ (b)	۰/۴۰ (a)	۶۷/۱ (a)	۹۰/۹ (c)	۱۸/۲ (a)	۲۰/۳ (c)	۰/۸۶ (c)	۲/۵۴ (c)
ب	۲۱/۱ (b)	۰/۱۹۵ (a)	۰/۴۱ (a)	۶۷/۹ (b)	۸۹/۳ (b)	۱۹/۹ (b)	۱۲/۰۴ (b)	۰/۸۱ (b)	۱/۵۷ (b)
ج	۴۴/۷ (c)	۱/۵۵ (c)	۰/۴۳ (b)	۶۸/۳ (c)	۸۷/۷ (a)	۲۲/۴ (c)	۵/۲۳ (c)	۰/۵۰ (a)	۰/۹۱ (a)

### بحث

است که یکی از آنها راهبرد بارگذاری مواد در حفره الیاف لیگنوسولونزی است (Hubbe and Gill, 2016). در این مطالعه بارگذاری مواد معدنی شامل سیلیکات کلسیم و کربنات کلسیم به‌عنوان پرکننده‌های مورد علاقه در کاغذسازی (Fortuna et al., 2013; Song et al., 2018) در حفره سلولی و دیواره الیاف باگاس با روش رسوب درجا انجام شد و در مرحله اول

کاربرد مواد معدنی در زمان کاغذسازی و ماندگار کردن آنها در کاغذ نهایی اثرهای مطلوب زیادی بر فرایند کاغذسازی، محصول نهایی و هزینه نهایی کاغذ دارد. در سال‌های اخیر افزایش مقدار پرکننده در کاغذ بدون استفاده از مواد شیمیایی ماندگارکننده مورد توجه قرار گرفته



اولیه و پالایش نسبتاً زیاد خمیرکاغذ باشد.

طیف سنجی XRD حضور سیلیکات کلسیم و همچنین کربنات کلسیم را در الیاف تیمارشده نشان داد. از رابطه بین مقدار خاکستر و نسبت شدت پیک در ۲۲/۵ درجه به شدت آن ۲۹/۳ درجه برای خمیرکاغذهای تیمارشده و تیمار نشده می توان مقدار کربنات کلسیم تثبیت شده را در الیاف تخمین زد (Fortuna *et al.*, 2013). محاسبه نشان داد که این رابطه برای نمونه های مورد مطالعه در این تحقیق خطی بوده و ضریب همبستگی آن بیش از ۰/۹۴ بود، بنابراین خمیرکاغذهای تیمارشده پس از تیمار به خوبی شسته شده اند و مقدار مواد معدنی جداشدنی از آنها کمتر از ۵ درصد بود. این مقدار هم ممکن است مربوط به مواد معدنی باشد که در سطح الیاف رسوب کرده اند (Chauhan *et al.*, 2007) و این موضوع در تصاویر SEM نمونه های تیمارشده که در بخش بعد به آن پرداخته می شود، به خوبی دیده می شود.

مقایسه طیف EDX الیاف خمیرکاغذ تیمار نشده و تیمارشده نشان داد که الیاف خمیرکاغذ باگاس عمدتاً از عناصر کربن و اکسیژن تشکیل شده اند. در اثر تیمار انجام شده، عناصر سیلیس و کلسیم نیز به ترکیبات آن اضافه شده است که نشان دهنده انجام واکنش بین شیر آهک و سیلیس نفوذ کرده به درون الیاف و تشکیل سیلیکات و کربنات کلسیم است. الیاف تیمارشده حاوی مقدار قابل توجهی سیلیس و کلسیم هستند که در الیاف تیمار نشده دیده نمی شوند. طیف های مشابهی در اثر تیمار ذرات کربنات کلسیم با سیلیس حاصل شده است (Lourenco *et al.*, 2013) که در مقایسه با کربنات کلسیم تیمار نشده مقاومت های بهتری داشته اند.

بررسی مقایسه ای الیاف تیمار نشده با الیاف تیمارشده با تصویربرداری SEM نیز نشان داد که بارگذاری مواد معدنی هم در سطح الیاف و هم در توده داخلی الیاف انجام شده است. در شکل ۴-ج، علاوه بر پوشش سطح الیاف با سیلیکات کلسیم، ذرات سیلیکات کلسیم نیز دیده می شود که در سطح الیاف قرار گرفته اند که اندازه این ذرات حداکثر ۲۰۰ نانومتر است و پهنای بیشتر آنها کمتر از ۱۰۰ نانومتر است. در شکل ۴-در حفره سلولی موجود در سطح الیاف را نشان می دهد که

امکان پذیری این روش و در مرحله بعدی اثرهای آن بر خواص خمیرکاغذ نهایی بررسی شد. روش بارگذاری مواد معدنی در الیاف لیگنوسلولزی یک روش غیرمخرب برای وارد کردن مواد معدنی به الیاف لیگنوسلولزی و در نهایت در محصول کاغذ نهایی است که می تواند مزایای زیادی از جمله عدم نیاز به کاربرد ماندگارکننده ها یا کاهش مصرف آنها (Chauhan *et al.*, 2007)، ماندگاری زیاد مواد معدنی، اثر نامطلوب کمتر بر آبگیری و مقاومت های کاغذ داشته باشد و برای بارگذاری مواد مختلفی مانند کربنات کلسیم، سیلیکات کلسیم و حتی مواد مغناطیس (Zakaria *et al.*, 2005) و رادیواکتیو در الیاف مختلف مورد بررسی قرار گرفته است.

در این تحقیق، ابتدا الیاف خمیرکاغذ باگاس در محلول غلیظ سیلیکات سدیم به مدت ۲۴ ساعت غوطه ور شدند. در این شرایط سیلیس به علت تفاوت غلظت بین بیرون و درون الیاف، به داخل دیواره ها، سطوح و شبکه بین الیاف منتقل شده و به طور یکنواخت در مناطق ذکر شده توزیع می گردد. در مرحله بعد، با ایجاد شرایط قلیایی و افزودن آب آهک (CaOH<sub>2</sub>)، سیلیکات کلسیم نامحلول طبق رابطه ۲ به صورت درجا در ساختار الیاف ایجاد می شود (Kumar *et al.*, 2011; Peng *et al.*, 2017). بدین ترتیب مواد معدنی درون ساختار الیاف نفوذ کرده و آنها تثبیت می شوند و در زمان کاغذسازی از الیاف جدا نمی شوند که سبب انسداد کانال های آبگیری زمان آبگیری از خمیرکاغذ شوند (Kumar *et al.*, 2011). نتایج اندازه گیری خاکستر نشان داد که با روش استفاده شده مواد معدنی تا حدود ۴۵ درصد وزنی الیاف در الیاف قابل بارگذاری است و استفاده از شرایط شدیدتر واکنش سبب افزایش مقدار بارگذاری مواد معدنی در الیاف شد که سبب پر شدن منافذ الیاف شده بود (شکل ۴). Peng و همکاران (۲۰۱۷) نیز نشان دادند که مقدار بارگذاری سیلیکات کلسیم در الیاف رنگبری شده سوزنی برگان که تا درجه روانی ۴۳ درجه شوپریگلر پالایش شده بودند، با افزایش دمای واکنش بیشتر می شود و آنها بیشترین مقدار خاکستر را ۴۵/۷ درصد اعلام کردند که اندکی بیشتر از نتایج این تحقیق است. علت این اختلاف می تواند نوع خمیرکاغذ

کاهش زیادی داشته است.

#### نتیجه گیری

در این تحقیق مواد معدنی سیلیکات کلسیم به روش درجا در الیاف رنگبری شده باگاس بارگذاری شد. نتایج نشان داد که این روش سبب افزایش مقدار خاکستر الیاف می شود و هرچه شرایط دمایی تیمار بیشتر باشد، مقدار خاکستر الیاف بیشتر می شود. آزمون XRD تشکیل سیلیکات کلسیم کرنات کلسیم را در الیاف تأیید کرد و با تصویربرداری SEM مشخص شد که مواد معدنی در سطح و درون منافذ الیاف رسوب کرده اند. بارگذاری مواد معدنی در الیاف سبب کاهش انعطاف پذیری آنها شده و کاغذ حاصل از آنها مقاومت مکانیکی کمتری را نشان داد؛ اما دانسیته ظاهری و حجمی کاغذها افزایش یافت که سبب بهبود خواص نوری کاغذ شده است.

#### منابع مورد استفاده

- Akbari, M., Kaboodi Torabi, N., Resalati, H., Asadpour, Gh. and Dehghani, M.R., 2015. The effect of cationic modification of precipitated calcium carbonate (PCC) on the optical and physical properties of paper. *Journal of Forest and Wood Products*, 68(1): 221-233.
- Aral, N., Banu Nergis, F. and Candan, C., 2016. An alternative X-ray shielding material based on coated textiles. *Textile Research Journal*, 86(8): 803-811.
- Boudaira, B., Harabi, A., Bouzerara, F., Zenikheri, F., Foughali, L. and Guechi, A., 2016. Preparation and characterization of membrane supports for microfiltration and ultrafiltration using kaolin (DD2) and CaCO<sub>3</sub>. *Desalination and Water Treatment*, 57(12): 5258-5265.
- Bown, R., 1998. Particle size, shape and structure of paper fillers and their effect on paper properties. *Paper Technology*, 39(2): pp.44-48.
- Chauhan, V.S., Singh, S.P. and Bajpai, P.K., 2007. Fiber loading of hardwood pulp by in-situ precipitation of aluminosilicate. *BioResources*, 2(4): 560-571.
- Chauhan, V. S., Sharma, A., Chakrabarti, S. K. and Varadhan, R., 2011. Energy savings through increased filler loading in paper. *IPPTA Journal*, 23(3): 171-176.
- Chauhan, V.S., Bhardwaj, N.K. and Chakrabarti, S.K.,

توسط سیلیکات کلسیم پر شده است و همان طور که در شکل ۵ دیده می شود، سطح مقطع الیاف کاملاً از سیلیکات کلسیم پر شده است. نتایج مشابهی توسط Peng et al., 2017 نیز گزارش شده است که در آن الیاف سوزنی برگان با همین روش تیمار شده اند. در این روش، یون های تشکیل دهنده پرکننده ابتدا وارد الیاف شده و پس از تنظیم شرایط با یکدیگر واکنش داده و در داخل حفره ها، دیواره ها و سطح الیاف رسوب می کنند (Chauhan et al., 2007).

با افزایش میزان خاکستر کاغذ، مقاومت کششی کاهش یافته است که دلیل آن می تواند رسوب سیلیکات کلسیم روی دیواره بیرونی الیاف باشد (شکل ۴، ج و د) که احتمال پیوندیابی الیاف را کاهش می دهد. از سوی دیگر، رسوب مواد معدنی در داخل الیاف سبب ایجاد الیاف سفت تری می شود که انعطاف پذیری کمتری دارند و سبب کاهش سطح اتصال الیاف می شود (Zakaria et al., 2005). کاهش خطی مقاومت کششی کاغذ با افزایش مقدار بارگذاری آلومینوسیلیکات سدیم در الیاف پهن برگان توسط Chauhan و همکاران (2007) نیز گزارش شده است. مقاومت به پارگی به طول الیاف، کیفیت اتصال بین الیاف و همچنین به حجمی کاغذ بستگی دارد (Liu et al., 2012). افزایش حجمی کاغذ به معنی افزایش سطح مقطع کاغذ در برابر نیروی پاره کننده کاغذ است و در یک خمیر کاغذ معین، افزایش حجمی کاغذ سبب افزایش مقاومت در برابر پارگی می شود (Song et al., 2018). با افزایش درصد مواد معدنی در کاغذ، از یکسو دانسیته ظاهری آن افزایش می یابد که به معنی کاهش حجمی آن است (Chauhan et al., 2013) و از سوی دیگر رسوب مواد معدنی در سطح الیاف سبب کاهش کیفیت اتصال بین الیاف می شود و این دو پدیده سبب کاهش مقاومت به پارگی کاغذ شده است.

مقاومت در برابر ترکیدن به میزان نواری شدن و درهم رفتگی الیاف و همچنین میزان پیوند هیدروژنی بین الیاف بستگی دارد. به نحوی که با افزایش مقدار پرکننده از ۲/۰۳ به ۲۱/۰۳ درصد، مقاومت به ترکیدگی کاهش زیادی نداشته است، اما با افزایش بیشتر مقدار مواد معدنی، مقاومت ترکیدگی

- and Design, 104: 807-813.
- Lourenco, A.F., Gamelas, J.A., Zscherneck, C. and Ferreira, P.J., 2013. Evaluation of silica-coated PCC as new modified filler for papermaking. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(14): 5095-5099.
- Mahlting, B., Günther, K., Askani, A., Bohnet, F., Brinkert, N., Kyosev, Y., Weide, T., Krieg, M. and Leisegang, T., 2017. X-ray-protective organic/inorganic fiber—along the textile chain from fiber production to clothing application. *The Journal of the Textile Institute*, 108(11): 1975-1984.
- Mohamadzadeh-Saghavaz, K., Resalati, H. and Ghasemian, A., 2014. Cellulose-precipitated calcium carbonate composites and their effect on paper properties. *Chemical Papers*, 68(6): 774-781.
- Mousavipazhouh, H., Azadfallah, M. and Jouybari, I.R., 2018. Encapsulation of precipitated calcium carbonate fillers using carboxymethyl cellulose/polyaluminium chloride: preparation and its influence on mechanical and optical properties of paper. *Maderas: Ciencia y Tecnología*, 20(4): 703-714.
- Naijian, F., Rudi, H., Resalati, H. and Torshizi, H.J., 2019. Application of bio-based modified kaolin clay engineered as papermaking additive for improving the properties of filled recycled papers. *Applied Clay Science*, 182: 105258.
- Othman, R., Zakaria, S., Chia, C.H., Zuriyati, A. and Isa, N., 2010. Mechanical and optical properties of CaCO<sub>3</sub> lumen-loaded paper: Effect of polyethylenimine and alum. *Sains Malaysiana*, 39(3): 435-439.
- Peng, X., 2017. Fiber in-situ synthesis of calcium silicate for usage in fine paper. *Wood Research*, 62(4): 597-606.
- Peng, X., Yingying, W., Jianxin, T., Dongdong, F. and Shuai, G., 2019. Preparation of hydrated calcium silicate high filler ink and study on printing suitability. *International Journal of Science and Engineering Invention*, 5(5), 84-89.
- Piñeres, O.H., Salcedo, E.C., Herrera, A.P., Sánchez, J.H. and Quintana, G.C., 2020. Magnetic paper from sugarcane bagasse fibers modified with cobalt ferrite nanoparticles. *Cellulose*, 27: 3903–3918.
- Rudi, H., Soleymanisadati, S.A. and Jalali Torshizi, H., 2018. Effect of using PCC fillers and nanocellulose on pulp and paper properties. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 33(1): 12-24.
- Said, A.E.A.A., Aly, A.A. and Ahmed, H.S., 2019. Development and utilization of lime-mud waste as filler for production of green paper. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 38(3): e13022.
2013. Effect of particle size of magnesium silicate filler on physical properties of paper. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 91(5): 855-861.
- Dermeik, B., Lorenz, H., Bonet, A. and Travitzky, N., 2019. Highly filled papers, on their manufacturing, processing, and applications. *Advanced Engineering Materials*, 21(6): 1900180.
- Fortuna, M.E., Harja, M., Bucur, D. and Cimpeanu, S.M., 2013. Obtaining and utilizing cellulose fibers with in-situ loading as an additive for printing paper. *Materials*, 6(10): 4532-4544.
- Gamelas, J.A., Lourenço, A.F., Xavier, M. and Ferreira, P.J., 2014. Modification of precipitated calcium carbonate with cellulose esters and use as filler in papermaking. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(11): 2425-2430.
- Han, Y.R. and Seo, Y.B., 1997. Effect of particle shape and size of calcium carbonate on physical properties of paper. *Journal-Technical Association of the Pulp and Paper Industry of Korea*, 29: 7-12.
- Hubbe, M. A. 2014. Prospects for maintaining strength of paper and paperboard products while using less forest resources: A review. *BioResources*, 9(1): 1634-1763.
- Hubbe, M. A. and Gill, R. A., 2016. Fillers for papermaking: a review of their properties, usage practices, and their mechanistic role. *BioResources*, 11(1): 2886-2963.
- Klungness, J.H., Ahmed, A., Ross-Sutherland, N. and AbuBakr, S., 2000. Lightweight, high-opacity paper by fiber loading: Filler comparison. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 15(5): 345-350.
- Kluthe, C., Dermeik, B., Kollenberg, W., Greil, P. and Travitzky, N., 2012. Processing, microstructure and properties of paper-derived porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 3(3): 111-118.
- Kumar, P., Negi, Y. S. and Singh, S. P., 2011. Filler loading in the lumen or/and cell wall of fibers - A literature review. *BioResources*, 6(3): 3526-3546.
- Li, L., Zhang, M., Song, S., Yang, B., Wu, Y. and Yang, Q., 2018. Preparation of core/shell structured silicate composite filler and its reinforcing property. *Powder Technology*, 332: 27-32.
- Liu, H., Chen, Y., Zhang, H., Yuan, Z., Zou, X., Zhou, Y. and Ni, Y. 2012. Increasing the use of high-yield pulp in coated high-quality wood-free papers: From laboratory demonstration to mill trials. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(11): 4240-4246.
- Lourenço, A.F., Gamelas, J. A. F., and Ferreira, P. J., 2015. Precipitated calcium carbonate modified by the layer-by-layer deposition method-Its potential as papermaking filler. *Chemical Engineering Research*

- calcium silicate/poly-ε-caprolactone bioscaffolds modified with biomimetic extracellular matrices for bone regeneration. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(4): 942.
- Xue, H., Wang, G., Hu, M. and Chen, B., 2015. Modification of wollastonite by acid treatment and alkali-induced redeposition for use as papermaking filler. *Powder Technology*, 276: 193-199.
- Zhang, M., Song, S., Wang, J., Sun, J., Li, J.Z., Ni, Y. and Wei, X., 2013. Using a novel fly ash based calcium silicate as a potential paper filler. *BioResources*, 8(2): 2768-2779.
- Zakaria, S., Ong, B.H., Ahmad, S.H., Abdullah, M. and Yamauchi, T., 2005. Preparation of lumen-loaded kenaf pulp with magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). *Materials Chemistry and Physics*, 89(2-3): 216-220.
- Zhao, X., Geng, R.L., Tyagi, P.V., Hayano, H., Kato, S., Nishiwaki, M., and Sawabe, M., 2010. Surface characterization of Nb samples electropolished with real superconducting rf accelerator cavities. *Physical Review Special Topics-Accelerators and Beams*, 13(12), 124702.
- Samyn, P., Barhoum, A., Öhlund, T. and Dufresne, A., 2018. nanoparticles and nanostructured materials in papermaking. *Journal of Materials Science*, 53(1): 146-184.
- Song, S., Zhang, M., He, Z., Li, J.Z. and Ni, Y., 2012. Investigation on a novel fly ash based calcium silicate filler: Effect of particle size on paper properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(50): 16377-16384.
- Song, S., Zhen, X., Zhang, M., Li, L., Yang, B. and Lu, P., 2018. Engineered porous calcium silicate as paper filler: effect of filler morphology on paper properties. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 33(3): 534-541.
- Subramanian, R., Maloney, T. and Paulapuro, H., 2005. Calcium carbonate composite fillers. *Tappi Journal*, 4(7): 23-27.
- Titus, D., Samuel, E.J.J., and Roopan, S.M., 2019. Nanoparticle characterization techniques. In *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles* (pp. 303-319). Elsevier.
- Wu, Y.H.A., Chiu, Y.C., Lin, Y.H., Ho, C.C., Shie, M.Y. and Chen, Y.W., 2019. 3D-printed bioactive

## In-situ loading of calcium silicate in bleached bagasse fibers and its effect on pulp and paper properties

Sh. Barzegar<sup>1</sup>, Y. Hamzeh<sup>2\*</sup>, S. Hedjazi<sup>3</sup> and S. Izadyar<sup>4</sup>

1-MSc. Graduated, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Shahid Chamran Blvd., 31585-4314, Karaj, Iran

2\*-Corresponding Author, Professor, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Shahid Chamran Blvd., 31585-4314, Karaj, Iran, E-mail: hamzeh@ut.ac.ir

3-Associate Professor, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Shahid Chamran Blvd., 31585-4314, Karaj, Iran

3-Assistant Professor, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Shahid Chamran Blvd., 31585-4314, Karaj, Iran

Received: June, 2020

Accepted: Sep., 2020

### Abstract

Mineral fillers are the second most important elements used in papermaking. Increasing filler content in writing and printing papers without decreasing the mechanical properties is always desired for enhancing the optical and printing properties and cost effective papermaking process. In this study, to increase the filler content in paper, calcium silicate was loaded by in situ precipitation on bleached bagasse fibers. The effect of reaction temperature on the loading and precipitation of calcium silicate on fibers was investigated using ash content measurement, XRD spectroscopy, SEM imaging and EDX analysis. Finally, the effect of treated pulp content on the physical and mechanical properties of pulp was investigated. Ash measurement results showed that calcium silicate precipitation in bleached bagasse fibers was achieved and the amount of calcium silicate loading increased with increasing the reaction temperature. XRD spectroscopy confirmed the formation of calcium silicate and calcium carbonate, and their precipitation in cell walls, lumen and interior spaces of the bleached bagasse fibers was confirmed by SEM imaging. The precipitated minerals on the fiber surface consisted of particles with various diameters. The EDX analysis confirmed the presence of silica and calcium in the treated fibers. With the constant basis weight of 80 g/m<sup>2</sup>, brightness and apparent density increased significantly, however the paper strength decreased by increasing the content of treated fibers in handsheet paper.

**Keywords:** Bagasse, filler, in-situ precipitation, calcium silicate, strength properties of paper.