

سنتز کربنات کلسیم رسوبی کاتیونی به روش اصلاح همزمان

مصطفی نیکخواه دافجاهی^{۱*}

حسین رسالتی^۲

سید مجید ذبیح زاده^۳

نورالدین نظر نژاد^۳

قاسم اسدیپور اتوئی^۲

فرهاد شیرینی^۴

^۱ دکتری صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، گروه مهندسی صنایع چوب و فرآورده‌های سلولزی

^۲ استاد، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، گروه مهندسی صنایع چوب و فرآورده‌های سلولزی

^۳ دانشیار، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، گروه مهندسی صنایع چوب و فرآورده‌های سلولزی

^۴ استاد، دانشگاه گیلان، گروه شیمی

مسئول مکاتبات:

Nikkhah.Mostafa@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۴/۱۰

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۵/۰۶

چکیده

کربنات کلسیم رسوبی به‌عنوان یک پرکننده معدنی دارای مصارف صنعتی فراوانی می‌باشد. هدف از این تحقیق، اصلاح پرکننده‌ی کربنات کلسیم رسوبی با نشاسته کاتیونی ذرت و پلی‌اکریل‌امید کاتیونی به‌منظور ایجاد خصوصیت پیوندیابی هیدروژنی با الیاف سلولزی جهت استفاده در صنایع کاغذسازی بوده است. نمونه‌های کربنات کلسیم رسوبی با استفاده از روش اصلاح همزمان با سنتز تولید شدند و نتایج نشان داد که با استفاده از روش کربنی‌کردن آهک هیدراته می‌توان از آهک صنعتی به نانو ذرات کربنات کلسیم رسوبی با ساختار مکعبی شکل دست‌یافت. طبق نتایج FESEM، با استفاده از این روش می‌توان مورفولوژی و اندازه ذرات پرکننده را کنترل نمود. نتایج XRD و FT-IR حاکی از آن بودند که تمامی نمونه‌های سنتز شده دارای ساختار غالب کلسیت و مقدار اندکی از آراگونیت بوده‌اند. علاوه بر این، حضور ماده آلی در ساختار نمونه‌های اصلاح‌شده به‌وسیله تکنیک FT-IR مورد تأیید قرار گرفت.

واژگان کلیدی: کربنات کلسیم رسوبی، اصلاح، مورفولوژی، اندازه ذرات، کلسیت.

مقدمه

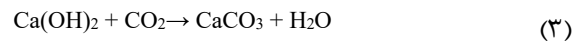
کربنات کلسیم رسوبی (PCC) به‌عنوان پرکننده دارای مصارف صنعتی گسترده‌ای همچون کاغذسازی، رنگ-سازی، پلاستیک‌سازی، داروسازی، مواد آرایشی و غیره می‌باشد [۱، ۲]. پرکننده‌ی PCC را می‌توان از طریق روش‌های شیمیایی از قبیل رسوب‌دهی محلول‌ها (فرآیندهای مایع-مایع و جامد-مایع) و یا روش کربنی-کردن آهک هیدراته (فرآیند گاز-مایع و جامد-مایع-گاز) سنتز نمود. ازنقطه‌نظر تولید در محل کارخانه، فرآیند

کربنی‌کردن به‌عنوان اقتصادی‌ترین روش صنعتی تولید PCC شناخته می‌شود [۳]؛ زیرا با انتقال آهک به‌جای PCC به کارخانه‌ی کاغذسازی و نیز با استفاده از گاز دی‌اکسید کربن حاصل از جریان گاز خروجی از کوره یا واحد تأمین نیروی کارخانه، امکان صرفه‌جویی ۴۰ درصدی به ازای هر تن PCC تولیدی فراهم می‌گردد [۴، ۱]. در این روش، ابتدا سنگ‌آهک به منظور تهیه اکسید کلسیم در دمای حدود ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد سوزانده می‌شود (واکنش شماره ۱). سپس از طریق اختلاط اکسید کلسیم

موردبررسی قرار گرفته است [۹،۸،۷]. Kuusisto و Meloney (۲۰۱۵) اثر استفاده از نشاسته و کربوکسی-متیل سلولز را بر روی سنتز کربنات کلسیم رسوبی موردبررسی قرار دادند و نتایج نشان داد که کریستال‌سازی ذرات تحت تأثیر پارامترهای فرآیندی، نوع و مقدار پلیمر اضافه‌شده قرار دارد [۱۰]. Yang و همکاران (۲۰۱۳) گزارش کردند که با استفاده از مخلوطی از نشاسته کاتیونی و کربوکسی‌متیل سلولز می‌توان اتصال نشاسته به پرکننده را بهبود بخشید و از نظر خصوصیات کاغذ (نظیر مقاومت کششی، درجه روشنی و ماتی)، استفاده از فیبر اصلاح‌شده با مخلوطی از نشاسته کاتیونی و کربوکسی-متیل سلولز سبب ایجاد کاغذی با خصوصیات بهتر در مقایسه با کاغذهای حاوی کربنات کلسیم رسوبی اصلاح‌شده با نشاسته کاتیونی و یا کاغذهای حاوی کربنات کلسیم رسوبی اصلاح‌شده با کربوکسی‌متیل سلولز شد [۱۱]. Antunes و همکاران (۲۰۰۸) پتانسیل پلی‌اکریل-آمیدهای کاتیونی مختلف را به‌عنوان کمک‌نگهدارنده در کاغذسازی بررسی کردند و پلی‌اکریل‌امید کاتیونی دارای دانسیته بار متوسط را به علت زمان زهکشی آب کمتر و ماندگاری پرکننده‌ی بیشتر به‌عنوان پلیمر بهینه جهت افزایش ماندگاری معرفی نمودند [۱۲]. Zhao و همکاران (۲۰۰۵) PCC صنعتی را با نشاسته‌های ذرت و سیب‌زمینی اصلاح نمودند و گزارش کردند که کاغذهای حاوی فیبرهای اصلاح‌شده دارای مقاومت به کشش، مقاومت به پارگی و مقاومت به تاه‌شدن بهتری در مقایسه با نمونه شاهد بوده‌اند [۵]. علاوه بر این، آن‌ها گزارش کردند با استفاده از روش مخلوط کردن، زهکشی، پخت، آسیاب کردن و در پایان جداسازی ذرات اصلاح‌شده امکان افزایش نشاسته‌ی اصلاح‌نشده به ذرات PCC تا سطح ۱۲٪ وجود دارد.

بررسی‌های انجام‌شده توسط مؤلفین نشان می‌دهد که تاکنون تحقیقات اندکی در راستای استفاده از روش اصلاح همزمان با سنتز برای تولید PCC صورت گرفته است. علاوه بر این، در جستجوهای انجام‌شده، هیچ تحقیقی در راستای استفاده از این روش با فرآیند کربنی کردن جهت تولید پرکننده‌ی PCC کاتیونی مشاهده نشد. برهمکنش بین ذرات PCC اصلاح‌شده با نشاسته‌های اصلاح‌نشده (که

با آب، هیدروکسید کلسیم شکل می‌گیرد (واکنش شماره ۲). درنهایت هیدروکسید کلسیم حاصل با استفاده از گاز دی‌اکسید کربن، کربنی می‌شود (واکنش شماره ۳).



از مزیت‌های PCC می‌توان به امکان تنظیم و مهندسی خصوصیات آن (از قبیل اندازه ذرات، مرفولوژی، شیمی سطح، پلی‌مورف و ...) از طریق کنترل پارامترهای فرآیندی و یا استفاده از افزودنی‌ها اشاره نمود [۵]. پلی‌مورف‌های کربنات کلسیم به سه شکل بدون آب (کلسیت، آراگونیت و واتریت)، ۲ شکل کریستالی هیدراته (کلسیت تک آب و شش آب) و کربنات کلسیم بدون شکل منظم تقسیم‌بندی می‌شوند. اشکال هیدراته و بدون شکل منظم نسبتاً بی-ثبات بوده به سهولت می‌توانند به انواع کلسیت، آراگونیت و یا واتریت تبدیل شوند. کریستال‌های کربنات کلسیم را می‌توان به‌عنوان ذرات جامد دارای اتم‌های بسیار منظم و ساختار تکرارشونده سه‌بعدی توصیف کرد که نوع پلی‌مورف آن‌ها تحت تأثیر نظم اتمی ساختار شبکه‌ای تکرارشونده قرار دارد. پلی‌مورف‌های کلسیت، آراگونیت و واتریت معمولاً به ترتیب به شکل‌های چندوجهی نسبتاً مکعبی شکل، سوزنی شکل و کروی سنتز می‌شوند [۶،۱].

پرکننده‌ها در صنعت کاغذسازی برای دستیابی به اهداف متفاوتی همچون کاهش هزینه تولید و بهبود خصوصیات محصول نهایی نظیر صافی سطح، بالک، مقاومت به عبور هوا، چاپ پذیری و ضریب پراکنش نور استفاده می‌شوند؛ اما استفاده از فیبرهای درشت دارای زوایای تیز و ناخالصی‌های زیاد سبب بروز مشکلات زیادی نظیر زبری سطح و اصطکاک بالا در فرآیند تولید و تبدیل کاغذ می‌شود. از این رو، معرفی نانو ذرات PCC کاتیونی باقابلیت پیوندیابی هیدروژنی و درجه خلوص بالا به صنعت کاغذسازی امری کاملاً مطلوب بوده که سبب کاهش معایب استفاده از فیبرهای معدنی در محصولات کاغذی خواهد شد. تاکنون، اثر استفاده از افزودنی‌های قابل حل در آب مختلفی همچون نشاسته، کیتوزان و مشتقات آن‌ها به‌عنوان اصلاح‌کننده‌های PCC توسط محققین زیادی

قرار گرفتند. برای این کار، ابتدا نمونه‌ها تحت پوشش طلا قرار گرفتند. آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD, Bruker axis D8, Germany) با تابش $\text{Cu-K}\alpha$ ($\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$) و مونوکرومتر ثانویه در مقیاس ۲ تا (2 θ) از ۱۰ تا ۸۰ درجه برای تعیین پلی‌مورف نمونه‌ها استفاده شد. علاوه بر این، از آنالیز طیف‌سنجی مادون‌قرمز (FT-IR, Bruker Alpha-P) در ناحیه $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ برای تعیین ساختار ذرات PCC سنتز شده بهره گرفته شد.

نتایج و بحث

کربنی کردن

گرچه انحلال هیدروکسید کلسیم سبب شکل‌گیری یون‌های Ca^{2+} و OH^- در طی مرحله‌ی کربنی کردن می‌شود اما pH واکنش در طی این مرحله از حدود ۱۲ به ۷ کاهش یافت؛ زیرا جذب دی‌اکسید کربن در آب به صورت اسید ضعیف H_2CO_3 رخ داده و در ادامه یون‌های HCO_3^- و CO_3^{2-} شکل می‌گیرند. سپس، در اثر ترکیب شدن یون‌های Ca^{2+} و CO_3^{2-} ذرات PCC و با اتصال یون‌های H^+ و OH^- موکول‌های آب شکل می‌گیرند [۱۵]. از آنجایی که مقدار Ca(OH)_2 و متعاقباً قابلیت هدایت الکتریکی سوسپانسیون در طی فرآیند کربنی کردن کاهش می‌یابد، نقطه‌نهایی واکنش pH برابر ۷ تعیین شد. Kuusisto و همکاران (۲۰۱۶) نیز گزارش کردند که مقدار pH سوسپانسیون از حدود ۱۲ در آغاز واکنش به حدود ۷ در پایان واکنش کاهش یافت و هدایت الکتریکی آن به حدود صفر افت نمود [۱].

مرفولوژی

اثر استفاده از پلیمرهای کاتیونی (CCS و C-PAM) بر مورفولوژی و اندازه ذرات PCC با استفاده از تصاویر FESEM بررسی شد. طبق نتایج FESEM، تقریباً تمامی نمونه‌های سنتز شده دارای نانو ذرات PCC با ساختار مکعبی شکل بودند (شکل ۱). تحقیقات نشان می‌دهد که کلسیت رایج‌ترین پلی‌مورف PCC سنتز شده در دمای محیط می‌باشد که از ساختاری تقریباً مکعبی شکل برخوردار می‌باشد [۷، ۸]؛ زیرا از نظر ترمودینامیکی، کلسیت پایدارترین پلی‌مورف PCC می‌باشد. علاوه بر این،

تا اندازه‌ی زیادی غیرآنیونی هستند) و الیاف سلولزی آنیونی نسبتاً محدود می‌باشد [۱۳، ۱۴]. پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی (C-PAM) و نشاسته‌ی کاتیونی ذرت (CCS) به علت ماهیت کاتیونی و همچنین دارا بودن گروه‌های هیدروکسیلی و آمیدی در ساختار خود از پتانسیل خوبی در اصلاح PCC و بهبود قابلیت پیوندیابی هیدروژنی پرکننده‌ها با الیاف سلولزی جهت استفاده در صنعت کاغذسازی برخوردارند. لذا هدف از تحقیق حاضر، بررسی امکان تولید PCC کاتیونی با استفاده از پلیمرهای کاتیونی (CCS و C-PAM) و سیستم اصلاح همزمان با سنتز به روش کربنی کردن است.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه

اکسید کلسیم از شرکت صنایع چوب و کاغذ ایران (چوکا) و گاز دی‌اکسید کربن از شرکت توزیع گاز صنعتی شمال تهیه شد. پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی با وزن مولکولی متوسط و دانسیته بار کاتیونی زیاد و نشاسته کاتیونی ذرت با درجه استخلاف ۰/۴۵ به ترتیب از شرکت‌های BASF و پارس خوشه پرداز فراهم شدند.

هیدراته و کربنی کردن

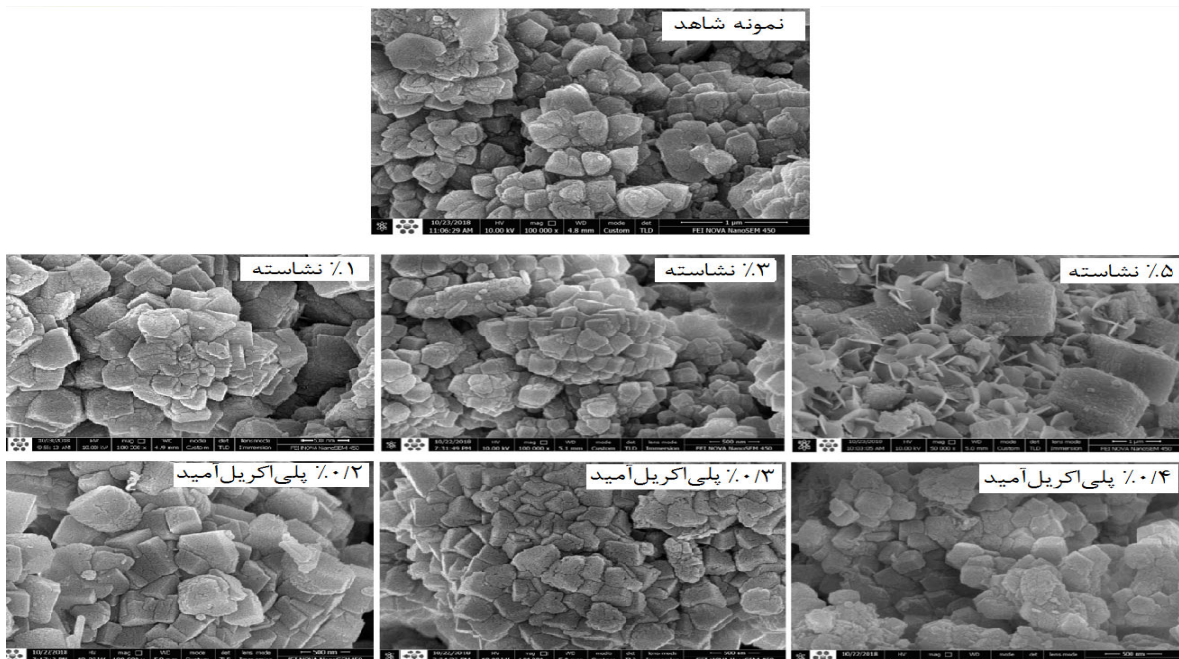
ابتدا، آهک به مدت ۳۰ دقیقه در یک همزن با دور بالا هیدراته شد. سپس، فرآیند کربنی کردن آهک با گاز دی‌اکسید کربن و دبی ۲ لیتر در دقیقه توسط یک نازل مشبک در دمای محیط انجام شد. ذرات PCC سنتز شده به منظور حذف ذرات بزرگ و سایر ناخالصی‌ها غربال شدند. برای اصلاح ذرات PCC از ۰/۴-۰/۲ درصد پلی-اکریل‌آمید کاتیونی و یا از ۳-۱ درصد نشاسته کاتیونی ذرت در مرحله‌ی سنتز استفاده شد. در پایان، ذرات پرکننده اصلاح شده به منظور حذف پلیمرهای اضافی با آب دیونیزه به طور کامل شستشو شدند.

روش‌های اندازه‌گیری و تعیین ساختار

مورفولوژی و سایز ذرات نمونه‌های PCC با استفاده از آنالیز FESEM توسط میکروسکوپ نوع TESCAN ساخت جمهوری چک مدل MIRA 3 با دکتور EDS مورد بررسی

نرخ رشد کریستالی و مورفولوژی ذرات PCC می‌باشد [۱۹-۱۶، ۱۰]. El-Sherbiny و همکاران (۲۰۱۵) گزارش کردند که استفاده از سورفاکتانت‌های آنیونی (Sodium oleate) و کاتیونی (CTAB) به‌عنوان اصلاح‌گرهای PCC منجر به تشکیل کریستال‌های کلسیت با اندازه ذرات کوچک‌تر و تغییر مورفولوژی آن‌ها شده است که این موضوع با نتایج حاصل از تحقیق حاضر مطابقت دارد [۲۰]. Ahn و همکاران (۲۰۰۲) نیز از سنتز ذرات PCC صفحه‌مانند را با استفاده از سیستم $\text{Ca(OH)}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ گزارش دادند [۲۱]. تحقیق Wang و همکاران (۲۰۰۶) نشان داد که برخلاف نمونه شاهد (بدون پلیمر) که منحصراً دارای ساختار کلسیت مکعبی شکل بوده است، حضور اصلاح‌گر پلی‌اکریل‌امید آنیونی در هنگام سنتز PCC منجر به تشکیل همزمان کریستال‌های کلسیت و آراگونیت در ساختار نمونه شده است [۱۸].

تصاویر FESEM نشان داد که افزایش مقدار مصرف CCS و یا C-PAM هیچ‌گونه اثر معنی‌داری روی مورفولوژی ذرات PCC نداشته و فقط افزایش مقدار مصرف پلیمرها سبب کاهش اندازه ذرات از حدود ۲۰۰ نانومتر به حدود ۴۰ نانومتر شده است؛ اما در رابطه با نمونه‌های اصلاح‌شده با نشاسته کاتیونی، افزایش مقدار مصرف پلیمر (بیش از ۳٪) اثر چشمگیری روی مورفولوژی ذرات PCC داشت؛ زیرا توسعه‌ی ذرات صفحه‌مانند با میانگین ضخامت ۲۷ نانومتر تنها در نمونه‌های PCC اصلاح‌شده با ۵٪ نشاسته‌ی کاتیونی مشاهده شد (شکل ۱). تغییر مورفولوژی مشاهده‌شده احتمالاً مربوط به اثر بازدارندگی رشد کریستالی ناشی از جذب نشاسته کاتیونی (در سطوح غلظت بالا) روی صفحات کریستالی بوده است؛ زیرا حضور ماده افزودنی در زمینه واکنش از عوامل تأثیرگذار بر ترمودینامیک و سینتیک واکنش بوده که حاصل آن تغییر



شکل ۱- تصاویر FESEM نمونه‌های کربنات کلسیم رسوبی با بزرگنمایی ۲۰۰ هزار برابر و مقیاس ۵۰۰ نانومتر (نمونه شاهد، نمونه‌های اصلاح‌شده با نشاسته‌ی کاتیونی ذرت و نمونه‌های اصلاح‌شده با پلی‌اکریل‌امید کاتیونی).

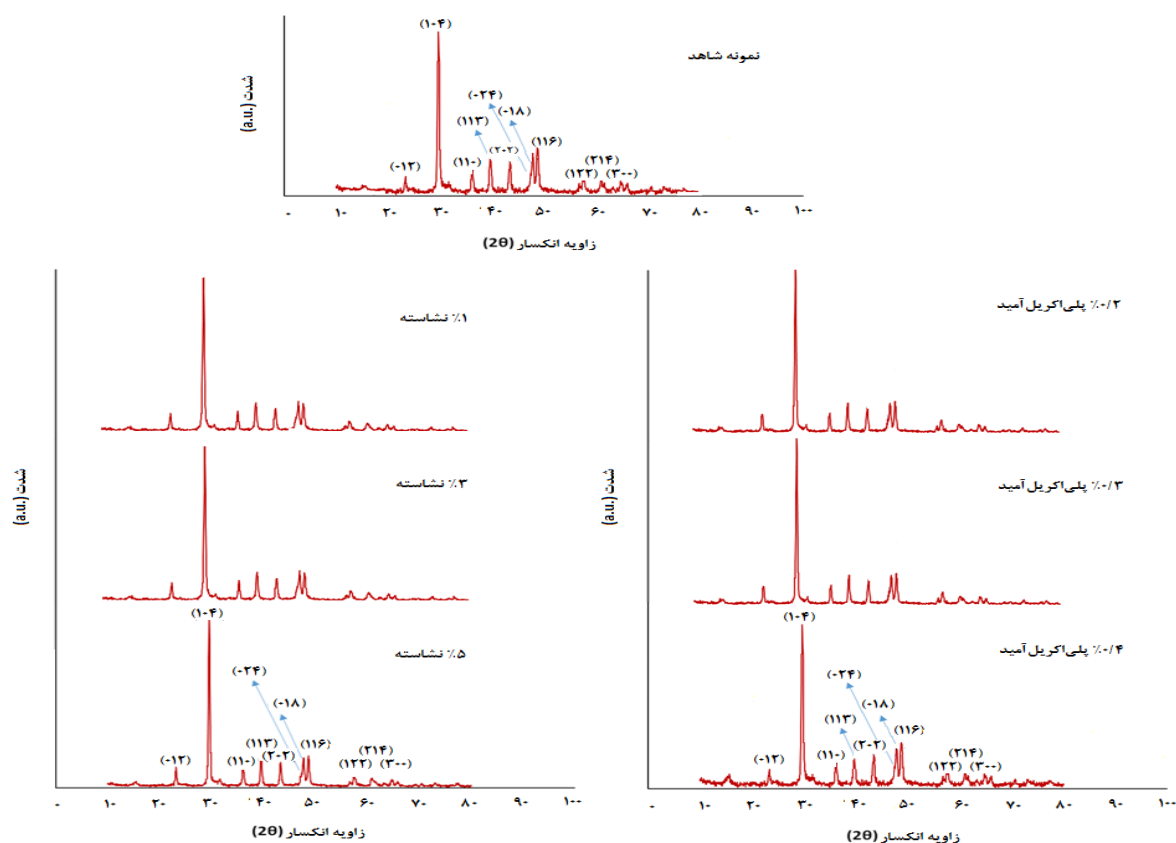
$\gamma = 120^\circ$ و 4.995 \AA , $c = 17.106 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ توصیف نمود. پیک‌های انکسار اشعه ایکس نمونه‌های PCC که در ۲ تئای (۰۱۲) 2θ ، 22.93° (۱۰۴)، 29.4° (۱۱۰) 2θ ، 35.9° (۱۱۳)، 39.26° (۲۰۲)، 43.03° (۰۲۴)

ساختار کریستالی

آنالیز XRD نشان داد که تمامی نمونه‌های PCC سنتز شده از پلی‌مورف خالص کلسیت تشکیل شده‌اند (شکل ۲). ساختار کریستالی کلسیت را می‌توان به صورت $a = b =$

طبق نتایج XRD، فاز کلسیت تنها فاز تشکیل شده در نمونه شاهد و نمونه‌های اصلاح شده با ۵٪ آلئورا بوده است [۱۵]؛ اما افزایش مصرف آلئورا (۱-۵ درصد) منجر به تشکیل فاز آراگونیت در نمونه‌های PCC شد. El-Sherbiny و همکاران (۲۰۱۵) نیز از ظهور الگوهای XRD کاملاً یکسان (مربوط به فاز کریستالی کلسیت) برای تمامی نمونه‌های PCC اصلاح شده (با Oleate و CTAB) که از منابع آهک مختلف تهیه شده بودند گزارش دادند و نتیجه‌گیری نمودند که طبق نتایج XRD، هیچ‌کدام از اصلاح‌گرها و یا منابع آهک اثری روی پلی‌مورف ذرات PCC نداشته‌اند [۲۰].

$47/6^\circ$ ، $47/81^\circ$ (۰۱۸)، $48/39^\circ$ (۱۱۶)، $57/3^\circ$ (۱۲۲)، $60/83^\circ$ (۲۱۴) و $64/84^\circ$ (۳۰۰) ظاهر شدند مربوط به حضور کریستال‌های کلسیت در ساختار نمونه‌ها می‌باشند. ظهور پیک شدید در $22/4^\circ$ (۲) مربوط به صفحه‌ی حامل یون‌های کلسیم و کربنات با ساختار نسبتاً مکعبی شکل می‌باشد [۲۲]. نمونه شاهد و تمامی نمونه‌های اصلاح شده با CCS و C-PAM دارای پیک‌های شکست تقریباً یکسانی بوده‌اند که این موضوع حاکی از آن بود که پلی‌مورف کلسیت تنها فاز کریستالی تشکیل شده در حضور و یا در عدم حضور پلیمرهای اصلاح‌کننده (نمونه شاهد) بوده است. Jimoh و همکاران (۲۰۱۷) در تحقیقی روی اصلاح PCC با عصاره آلئورا بیان کردند که



شکل ۲- گراف‌های XRD نمونه‌های کربنات کلسیم رسوبی (نمونه شاهد، نمونه‌های اصلاح شده با نشاسته‌ی کاتیونی ذرت و نمونه‌های اصلاح شده با پلی‌اکریل آمید کاتیونی).

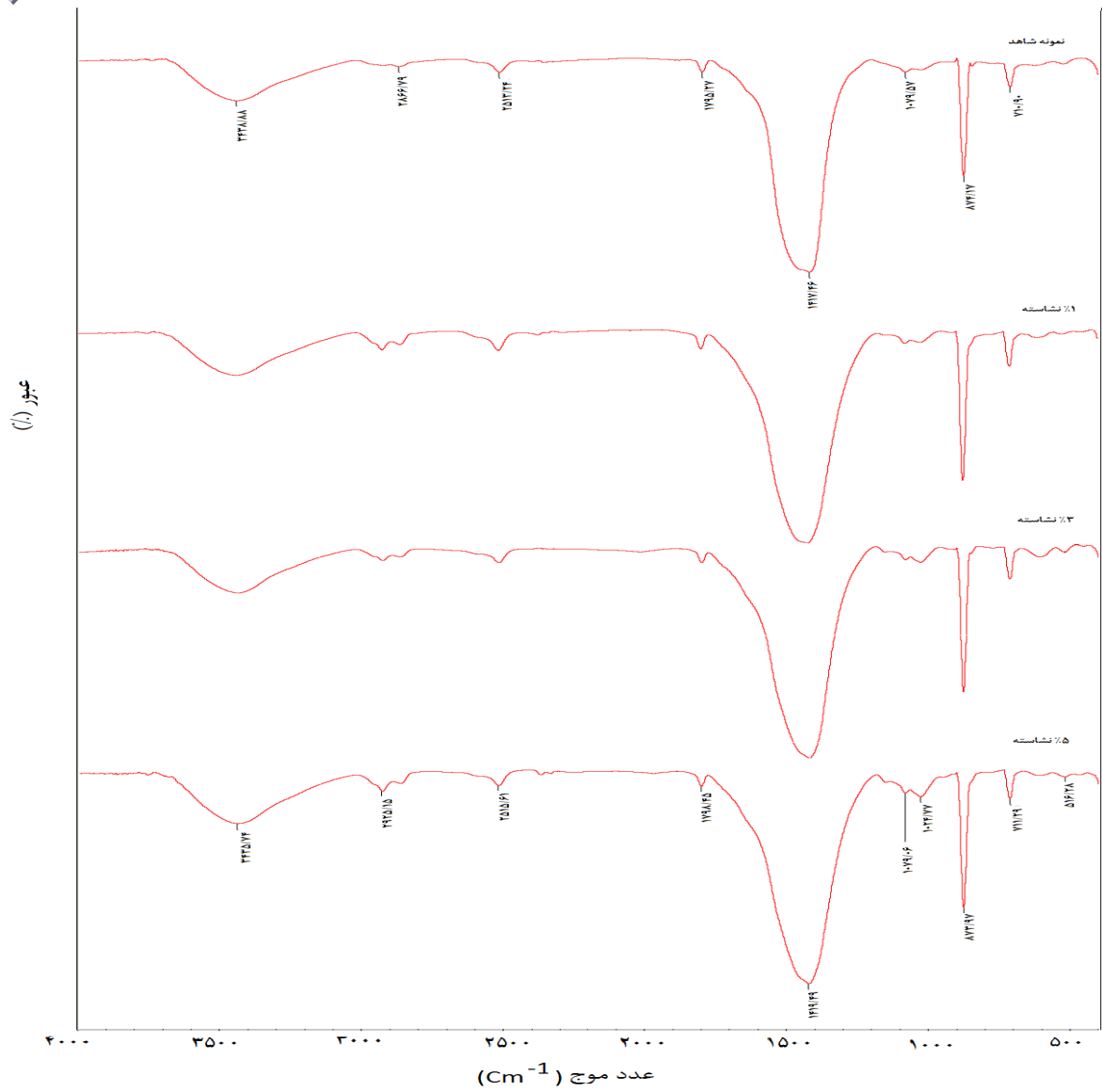
می‌باشد [۲۰، ۱۵، ۹]. برخلاف نتایج XRD، پیک ضعیف ظاهر شده در 1079 cm^{-1} حاکی از حضور مقدار اندکی پلی‌مورف آراگونیت در ساختار غالب کلسیت تمامی نمونه‌های سنتز شده از جمله نمونه شاهد بوده است [۷]. حضور یک پیک قوی در 3438 cm^{-1} مربوط به حضور گروه‌های

طیف‌سنجی مادون قرمز

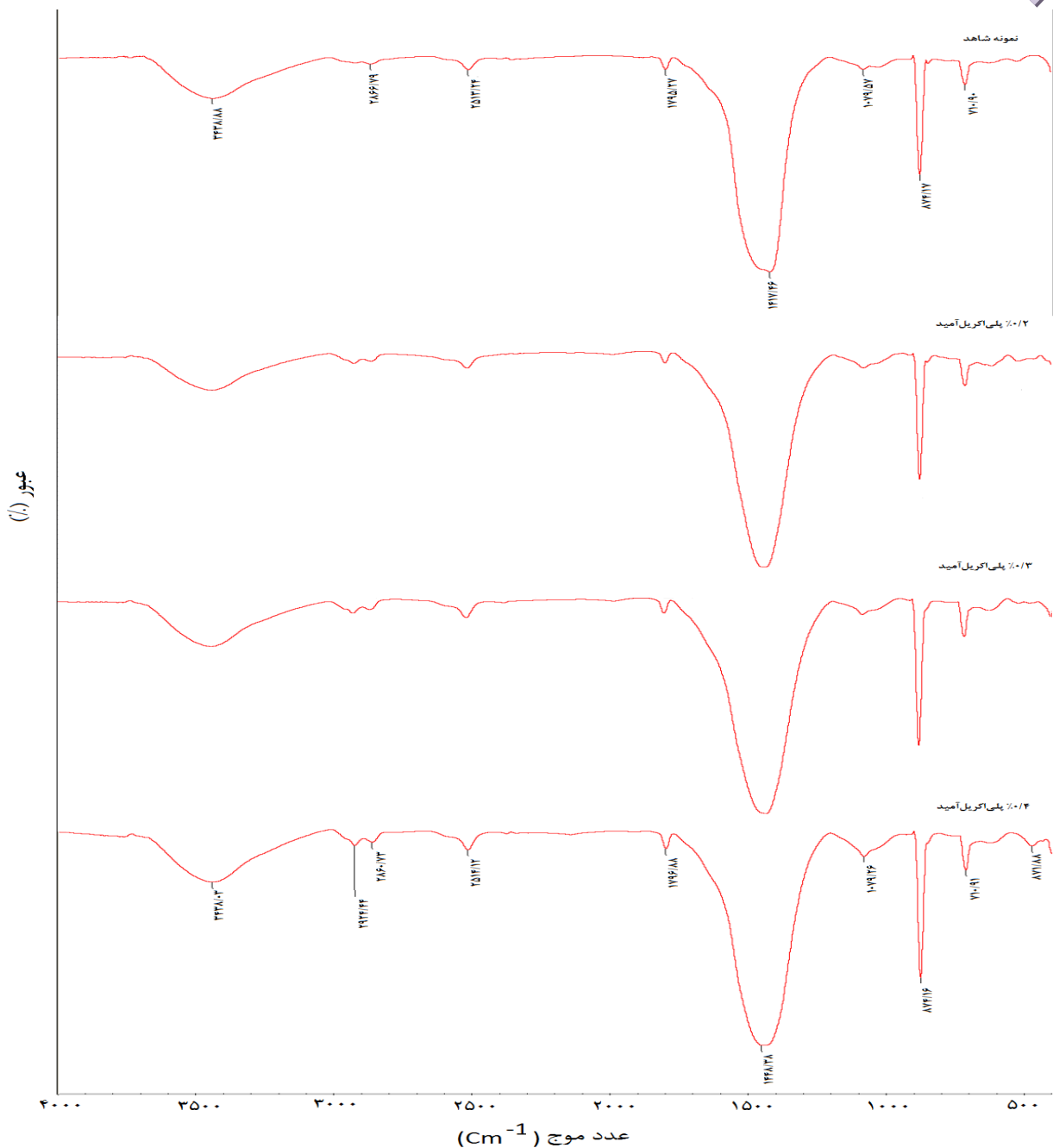
خصوصیات نمونه‌های PCC با استفاده از آنالیز FT-IR مورد بررسی قرار گرفت (شکل‌های ۳ و ۴). ظهور پیک‌های جذب در 2513 ، 1795 ، 1417 ، 874 cm^{-1} و 711 بیانگر حضور کریستال‌های کلسیت در نمونه شاهد

افزایش شدت جذب پیک‌های مربوط به حضور ماده‌ی آلی در نمونه‌های PCC اصلاح‌شده شد. در تحقیق حاضر، نوع تعامل بین پلیمرهای آلی و ذرات معدنی به احتمال زیاد از نوع نیروهای الکترواستاتیکی بوده است. Facchinetto و همکاران (۲۰۱۷) ذرات PCC را از طریق اختلاط محلول-های کلرید کلسیم و کربنات آمونیوم سنتز کردند و گزارش کردند که استفاده از هموپلیمر پلی (سدیم ۴-استیرن سولفونات) و پلی (اکریلیک اسید) به ترتیب منجر به تشکیل ذرات واتریت کرووی خیلی کوچک یکنواخت و کره‌های بزرگ حاصل از تجمع کریستالی کلسیت شده‌اند [۲۴]. علاوه بر این، آن‌ها بیان کردند که غلظت پلیمر اثر معنی‌داری روی تغییرات کریستالی نداشته و تشکیل فاز واتریت در حضور ماده اصلاح‌گر به‌وسیله آنالیز FT-IR تأیید شد. Kontrec و همکاران (۲۰۱۱) تولید PCC را با استفاده از روش کربنی کردن نیمه پیوسته‌ی سوسپانسیون هیدروکسید سدیم در حضور دکستران غیریونی و سولفات دکستران بررسی نمودند و گزارش کردند که دکستران سولفات توسط نیروی الکترواستاتیکی روی سطح ذرات PCC جذب‌شده و فاز کلسیت تنها فاز تشکیل‌شده در تمامی نمونه‌های سنتز شده بوده است [۲۵]. Wang و همکاران (۲۰۰۶) با بررسی نتایج آنالیز FT-IR نمونه‌های PCC سنتز شده در حضور و عدم حضور پلی‌اکریل‌آمید (نمونه شاهد) از تشکیل کلسیت (875 cm^{-1}) در نمونه‌ی شاهد و آراگونیت (1082 cm^{-1}) در نمونه‌های اصلاح‌شده با پلی‌اکریل‌آمید خبر دادند [۱۸].

OH- روی سطح ذرات PCC می‌باشد [۲۳]. طبق نتایج FT-IR، مصرف پلیمر نشاسته کاتیونی تا ۳ درصد وزنی هیچ‌گونه اثر مشخصی بر روی ساختار کریستالی نمونه‌های اصلاح‌شده نداشته است اما مصرف بیشتر آن (۵٪) سبب افزایش شدت پیک جذب در 1079 cm^{-1} شد که این موضوع بیانگر تشکیل فاز آراگونیت بیشتر در ساختار نمونه بوده است. در رابطه با نمونه‌های اصلاح‌شده با C-PAM نیز افزایش مصرف پلیمر تا سطح ۳٪ وزنی نتایج مشابهی را به دنبال داشت و ساختار کریستالی تمامی نمونه‌های اصلاح‌شده نسبتاً ثابت باقی ماند اما استفاده از مقدار بیشتری از پلی‌اکریل‌آمید منجر به افزایش شدت پیک مربوط به آراگونیت در ساختار نمونه‌ی PCC شد. افزایش تشکیل کریستال آراگونیت در سطوح غلظت پلیمر بالا احتمالاً حاصل اثر بازدارندگی رشد القاء شده توسط پلیمرهای جذب‌شده روی سطوح کریستال‌های در حال رشد می‌باشد. Declet و همکاران (۲۰۱۶) نیز بیان کردند که با استفاده از پلی‌اکریل‌آمید آنیونی به‌عنوان اصلاح‌گر PCC می‌توان هسته‌سازی کلسیت را کاهش داد و فاز آراگونیت را در نمونه تثبیت نمود [۷]. در تحقیق حاضر، ظهور باندهای جذب در اطراف 1140 و 1024 cm^{-1} (مربوط به حالت‌های کششی C-O/C-C) برای نمونه‌های اصلاح‌شده با CCS و نیز ظهور پیک جذب واضح در حدود 2924 cm^{-1} برای نمونه‌های اصلاح‌شده با CCS و یا C-PAM، حضور ماده آلی در نمونه‌های اصلاح‌شده را تأیید نمود [۱۶،۹]. علاوه بر این، افزایش غلظت پلیمرها سبب



شکل ۳- گراف FT-IR نمونه‌های کربنات کلسیم رسوبی (نمونه شاهد (Control sample) و نمونه‌های اصلاح شده با نشاسته‌ی کاتیونی ذرت ((CCS).



شکل ۴- گراف FT-IR نمونه‌های کربنات کلسیم رسوبی (نمونه شاهد و نمونه‌های اصلاح شده با پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی)

نشاسته کاتیونی به‌عنوان اصلاح‌گرهای PCC منجر به تشکیل کریستال‌های مکعبی شکل با ابعاد کوچک‌تر در مقایسه با نمونه شاهد می‌شود. ساختار کریستالی غالب تمامی نمونه‌های سنتز شده در حضور یا عدم حضور اصلاح‌گرهای پلیمری از نوع کلسیت به همراه مقدار اندکی از آراگونیت بوده است. حضور مواد آلی در ساختار نمونه‌های PCC اصلاح‌شده با استفاده از تکنیک FT-IR تأیید

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، اصلاح همزمان با سنتز PCC با استفاده از نشاسته کاتیونی و پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی بررسی شد. نتایج نشان داد که با استفاده از این پلیمرها در زمینه واکنش می‌توان خصوصیات ذرات PCC از قبیل مورفولوژی، اندازه ذرات و پلی‌مورف را کنترل نمود. تصاویر FESEM نشان داد که استفاده از پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی و

به‌عنوان یک استراتژی عملی برای کنترل ویژگی‌های PCC و غلبه بر اثرات مضر آن‌ها در صنعت کاغذسازی مطرح نمود.

شد؛ بنابراین، وارد نمودن گروه‌های کاتیونی به درون ساختار PCC و تولید پرکننده‌ی کاتیونی دارای قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی با الیاف سلولزی را می‌توان

منابع

- [1] Kuusisto, J., Tiittanen, T., and Maloney, T., 2016. Property optimization of calcium carbonate precipitated in a high shear, circulation reactor, *Powder Technology* 303, 241-250.
- [2] Asadi khansari, R., Dehghani Firouzabadi, m., and Resalati, H., 2017. The effect of coatings and coating weight by two types of PCC on barrier and optical properties and roughness of paper. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 8(2): 283-295(In Persian).
- [3] Manghuli, M.T. Asadpur Atoei, Gh., Nazarnezhad, N., and Zabih Zadeh, 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): 69-77. (In Persian).
- [4] Knez, S., Klinar, D., and Golob, J., 2006. Stabilization of PCC dispersions prepared directly in the mother-liquid after synthesis through the carbonation of (hydrated) lime. *Chemical Engineering Science* 61, 5867–5880.
- [5] Zhao, Y.L., Hu, Z.S., Ragauskas, A.J., and Deng, Y., 2005. Improvement of paper properties using starch-modified precipitated calcium carbonate filler. *Tappi Journal* 4(2), 3–7.
- [6] Mo Jung, W., Hoon Kang, S., Kim, W.-S., and Kyun Choi, C., 2000. Particle morphology of calcium carbonate precipitated by gas-liquid reaction in a Couette-Taylor reactor. *Chemical Engineering Science* 55, 733-747.
- [7] Declat, A., Reyes, E., and Suárez, O.M., 2016. Calcium carbonate precipitation: A review of the carbonate crystallization process and applications in bioinspired composites. *Reviews on Advanced Materials Science* 44, 87-107.
- [8] Montes-Hernandez, G., Renard, F., Geoffroy, N., Charlet, L., and Pironon, J., 2007. Calcite Precipitation from CO₂-H₂O-Ca (OH)₂ Slurry under High Pressure of CO₂. *Journal of Crystal Growth* 308, 228-236.
- [9] Saraya, M.E.I., and Rokbaa, H.H.A.L., 2016. Preparation of vaterite calcium carbonate in the form of spherical nano-size particles with the aid of polycarboxylate superplasticizer as a capping agent. *Am J Nano* 4(2), 44–51.
- [10] Kuusisto, J.E., and Maloney, T.C., 2015. The effect of carbonation on the properties of carbohydrate-calcium carbonate hybrid pigments. *BioResources*, 10(2), 3277-3292.
- [11] Yang, H., Qiu, L., Qian, X., and Shen, J., 2013. Filler modification for papermaking with cationic starch and carboxymethyl cellulose: A comparative study. *BioResources* 8(4), 5449-5460.
- [12] Antunes, E., Garcia, F.A.P., and Ferreira, P., 2008. Use of new branched cationic polyacrylamides to improve retention and drainage in papermaking. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 9370-9375.
- [13] Chauhan, V.S., and Bhardwaj, N.K., 2014. Cationic starch preflocculated filler for improvement in filler bondability and composite tensile index of paper. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53(29), 11622-11628.
- [14] Sang, Y., McQuaid, M., and Englezos, P., 2011. Pre-flocculation of precipitated calcium carbonate filler by cationic starch for highly filled mechanical grade paper. *BioResources* 7(1), 0354-0373.

- [15] Jimoh, O.A., Okoye, P.U., Ariffin, K.S., Hussin, H.B., and Baharun, N., 2017a. Continuous synthesis of precipitated calcium carbonate using a tubular reactor with the aid of aloe vera (*Aloe barbadensis* Miller) extract as a green morphological modifier. *Journal of cleaner production* 150, 104-111.
- [16] Kontrec, J., Kralj, D., Brečević, L., and Falini, G., 2008. Influence of some polysaccharides on the production of calcium carbonate filler particles. *Journal of Crystal Growth* 310(21), 4554-4560.
- [17] El-Sheikh, S.M., El-Sherbiny, S., Barhoum, A., and Deng, Y., 2013. Effects of cationic surfactant during the precipitation of calcium carbonate nano-particles on their size, morphology, and other characteristics. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 5, 44-49.
- [18] Wang, C., Zhao, J., Zhao, X., Bala, H., and Wang, Z., 2006. Synthesis of nanosized calcium carbonate (aragonite) via a polyacrylamide inducing process, *Powder Technology* 163(3), 134-138.
- [19] Brecevic, L., and Kralj, D., 2007. On Calcium Carbonates from fundamental research to application. *CROATICA CHIMICA ACTA* 80 (3-4), 467-484.
- [20] El-Sherbiny, S., El-Sheikh, S.M., and Barhoum, A., 2015. Preparation and modification of nano calcium carbonate filler from waste marble dust and commercial limestone for papermaking wet end application. *Powder Technology* 279, 290-300.
- [21] Ahn, J.W., Lee, J.S., Joo, S.M., Kim, H.S., Kim, J.K., Han, C., and Kim, H., 2002. Synthesis of Precipitated Calcium Carbonate in Ca(OH)₂-CO₂-H₂O System by the Continuous Drop Method of Ca(OH)₂ Slurry. *Journal of the Korean Ceramic Society* 39(4), 327-335.
- [22] Azizur Rahman, M., Halfar, J., and Shinjo, R., 2013. X-Ray Diffraction is a Promising Tool to Characterize Coral Skeletons. *Advances in Materials Physics and Chemistry* 3, 120-125.
- [23] Barhoum, A., Rahier, H., Abou-Zaied, R.E., Rehan, M., Dufour, T., Hill, G., and Dufresne, A., 2014. Effect of Cationic and Anionic Surfactants on the Application of Calcium Carbonate Nanoparticles in Paper Coating. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6(4), 2734-2744.
- [24] Facchinetto, S.E., Bortolotto, T., Neumann, G.E., Vieira, J.C.B., de Menezes, B.B., Giacomelli, C., and Schmidt, V., 2017. Synthesis of Submicrometer Calcium Carbonate Particles from Inorganic Salts Using Linear Polymers as Crystallization Modifiers. *J. Braz. Chem. Soc.* 28(4), 547-556.
- [25] Kontrec, J., Ukrainczyk, M., Babić-Ivančić, V., and Kralj, D., 2011. Synthesis of calcium carbonate by semicontinuous carbonation method in the presence of dextrans, *Croat. Chem. Acta* 84(1), 25-32.

Cationic precipitated calcium carbonate (PCC) synthesis using simultaneous modification

Abstract

Precipitated calcium carbonate (PCC) as a mineral filler has many different industrial applications. The aim of the current study was to modify the PCC particles with cationic cornstarch and polyacrylamide to prepare modified PCC filler with improved hydrogen-bonding capability for papermaking industry. The modified samples were produced by simultaneous synthesis and modification procedures. The results showed that the cubic-like and nano-sized particles of precipitated calcium carbonate were successfully prepared from the commercial lime using carbonation of the slaked lime. The morphology and particle size of particles could be tailored using this method as illustrated by the FESEM results. XRD and FTIR data indicated that all the synthesized particles were prominently calcite polymorph with a slight amount of aragonite. Besides, the presence of organic substances in the structure of the modified samples was confirmed by FT-IR technique.

Keywords: Precipitated calcium carbonate, Modification, Morphology, Particle size, calcite.

M Nikkhah Dafchahi^{1*}

H. Resalati²

M. Zabihzadeh³

N. Nazarnezhad³

Gh. Asadpour Atouei³

F. Shirini⁴

¹ Ph.D. in Pulp and Paper Industries, Department of wood and cellulosic products engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Mazandaran, Iran

² Professor in Pulp and Paper Industries, Department of wood and cellulosic products engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Mazandaran, Iran

³ Associate Prof. in Pulp and Paper Industries, Department of wood and cellulosic products engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Mazandaran, Iran

⁴ Professor in organic chemistry, Department of Chemistry, College of Sciences, University of Guilan, Iran

Corresponding author:

Nikkhah.Mostafa@yahoo.com

Received: 2019/07/01

Accepted: 2019/07/28