

## Synthesis of Glycerin-Calcium Carbonate Complex and Its Effect on Paper Tensile Strength

Mokhtar Feizmand<sup>1</sup>, Seyed Majid Zabihzadeh<sup>2\*</sup>, Nader Noshiranzadeh<sup>3</sup>,  
Nouroeddin Nazarnezhad<sup>4</sup>

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

2- Corresponding author, Associate Professor, Department of wood and cellulosic products engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Mazandaran, Iran. Email: [m.zabihzadeh@sanru.ac.ir](mailto:m.zabihzadeh@sanru.ac.ir)

3- Associate Professor, Department of Chemistry, College of Sciences, University of Zanjan, Iran

4- Associate Professor, Department of wood and cellulosic products engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Mazandaran, Iran

Received: December 2024

Accepted: January 2025

### Abstract

**Problem definition and objectives:** A significant challenge in using calcium carbonate is its tendency to precipitate in papermaking systems due to particle size. Cationic polyacrylamide (CPAM) is commonly used to address this issue. However, excessive CPAM use can adversely impact the environment. Additionally, calcium carbonate may reduce inter-fiber bonding, leading to decreased mechanical strength in paper. To mitigate these issues and enhance paper mechanical properties, chemical modification of calcium carbonate has been proposed. In this study, calcium carbonate was treated with glycerol. Glycerol, due to its hydroxyl functional groups, reacts with calcium ions to form stable complexes. Furthermore, as a byproduct of biodiesel production, glycerol is readily available and cost-effective, offering economic and environmental advantages for papermaking. This research investigates the effects of glycerol on filler retention, fiber retention, and mechanical strength of paper. Moreover, it explores glycerol as an environmentally friendly alternative to CPAM while evaluating its positive environmental impact.

**Methodology:** To prepare the glycerol-calcium carbonate complex, ground calcium carbonate (GCC), glycerol, raw starch, polyvinyl alcohol (PVA), and carboxymethyl cellulose (CMC) were used. Glycerol and calcium carbonate were combined at different molar ratios, and the mixture was stirred for 90 minutes at 50°C to form the complex. Next, a 0.7% PVA solution was prepared separately and added to the glycerol-calcium carbonate mixture, followed by 50 minutes of stirring. Subsequently, pre-cooked raw starch and CMC were added at 1.2% and 1% (based on the dry weight of the pulp), respectively, and stirred for 20 minutes. Finally, borax was introduced at concentrations of 0.01, 0.005, and 0.001 g/mL of distilled water, with gentle stirring to ensure homogeneity. To adjust the pH of the pulp slurry to around 8, sodium hydroxide was added. Ground calcium carbonate, both unmodified and modified, was added at levels of 20%, 35%, and 47% (based on the dry weight of the pulp). Paper samples with a basis weight of 60 g/m<sup>2</sup> were prepared. The microstructural features, particle size, and chemical structure of the calcium

carbonate samples were analyzed using field-emission scanning electron microscopy (FESEM) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR).

**Results:** Broad and strong peaks observed at  $3370\text{ cm}^{-1}$  and  $3500\text{ cm}^{-1}$  indicated the stretching of O-H groups. The ash content of papers treated with the complex containing 0.05% borax and 32% calcium carbonate was comparable to those treated with 0.03% CPAM. Similarly, the ash content of papers containing the glycerol-calcium carbonate complex with 0.3% borax and 49% calcium carbonate was equivalent to those containing 0.06% CPAM. Using the glycerol-calcium carbonate complex enabled the production of paper with a high calcium carbonate content, achieving filler retention levels 5% to 40% higher than control samples. This approach facilitated the addition of 5% to 7% more filler in handmade paper without CPAM, consequently reducing chemical pulp consumption.

**Conclusion:** The glycerol-calcium complex increased hydrogen bonding within the paper structure. In contrast, conventional methods of adding calcium carbonate using CPAM reduced inter-fiber bonding. This improvement enhanced the tensile strength index of samples treated with the complex. This study demonstrates that the glycerol-calcium carbonate complex is a viable alternative to cationic polyacrylamide (CPAM) in the paper industry. It offers improved mechanical properties and filler retention in paper production, aligning with sustainability goals.

**Keywords:** Synthetic calcium carbonate, tensile strength index, cationic polyacrylamide, hydrogen bonding, filler retention.

## سنتز کمپلکس گلیسیرین- کلسیم کربنات و اثر آن بر مقاومت کششی کاغذ

مختار فیضمند<sup>۱</sup>، سید مجید ذبیح‌زاده<sup>۲\*</sup>، نادر نوشیرانزاده<sup>۳</sup>، نورالدین نظر‌نژاد<sup>۴</sup>

- ۱- دانشجوی دکتری صنایع خمیر و کاغذ، گروه مهندسی صنایع چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران.  
 ۲- نویسنده مسئول، دانشیار، گروه مهندسی صنایع چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران. پست الکترونیک: [m.zabihzadeh@sanru.ac.ir](mailto:m.zabihzadeh@sanru.ac.ir)  
 ۳- دانشیار، گروه شیمی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.  
 ۴- دانشیار، گروه مهندسی صنایع چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران.

تاریخ پذیرش: بهمن ۱۴۰۳

تاریخ دریافت: دی ۱۴۰۳

### چکیده

**بیان مساله و اهداف:** یکی از چالش‌های عمده در استفاده از کلسیم کربنات، تمایل به رسوب‌گذاری در سیستم‌های تولید کاغذ به دلیل اندازه ذرات آن است. برای کاهش این مشکل معمولاً از پلی‌آکریل‌امید کاتیونی (CPAM) استفاده می‌شود. با وجود این، مصرف بیش از حد (CPAM) می‌تواند اثرات محیط‌زیستی نامطلوبی داشته باشد. از سوی دیگر، استفاده از کلسیم کربنات ممکن است منجر به کاهش پیوندهای بین الیاف و در نتیجه افت مقاومت مکانیکی کاغذ شود. به‌منظور کاهش این چالش‌ها و بهبود خواص مکانیکی کاغذ، اصلاح شیمیایی کلسیم کربنات پیشنهاد شده است. در این مطالعه، کلسیم کربنات با استفاده از گلیسیرین تیمار شده است. گلیسیرین، به دلیل داشتن گروه‌های عاملی هیدروکسیل، می‌تواند با یون‌های کلسیم واکنش داده و کمپلکس‌های پایدار تشکیل دهد. این پژوهش با هدف بررسی اثر گلیسیرین بر ماندگاری پرکننده‌ها، ماندگاری الیاف و مقاومت مکانیکی کاغذ انجام شده است. همچنین تلاش شده است تا جایگزینی سازگار با محیط زیست برای CPAM ارائه شود.

**مواد و روشها:** برای تهیه کمپلکس گلیسیرین-کلسیم کربنات، از کربنات کلسیم آسیایی (GCC)، گلیسیرین، نشاسته خام، پلی‌وینیل‌الکل (PVA) و کربوکسی‌متیل سلولز (CMC) استفاده شد. در فرآیند سنتز، گلیسیرین و کلسیم کربنات با نسبت‌های مولی مختلف ترکیب شدند و محلول حاصل به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد تا کمپلکس تشکیل گردد. در مرحله بعد، محلول ۰/۷ درصد PVA جداگانه تهیه شد و به مخلوط گلیسیرین-کلسیم کربنات افزوده شد و به مدت ۵۰ دقیقه هم‌زده شد. سپس نشاسته خام (که از قبل پخته شده بود) و CMC به مقادیر ۱/۲ و ۱ درصد (بر اساس وزن خشک خمیر کاغذ) به محلول اضافه گردید. این ترکیب به مدت ۲۰ دقیقه هم‌زده شد و در نهایت بوراکس به مقادیر ۰/۰۱، ۰/۰۰۵ و ۰/۰۰۱ گرم در یک میلی‌لیتر آب مقطر به آرامی به محلول اضافه شد. محلول نهایی با هم زدن به یک ترکیب یکنواخت تبدیل گردید. برای تنظیم pH خمیر کاغذ در محدوده ۸، سدیم هیدروکسید به آن افزوده شد. کربنات کلسیم آسیایی در حالت اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده، به مقادیر ۲۰، ۳۵ و ۴۷ درصد (بر اساس وزن خشک خمیر کاغذ) به محلول اضافه شد. سپس نمونه‌های کاغذ با وزن پایه ۶۰ گرم بر مترمربع تهیه شدند. برای بررسی ویژگی‌های ریزساختاری و اندازه ذرات نمونه‌های کلسیم کربنات و ساختار شیمیایی آن‌ها، از آزمون‌های مختلف شامل میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوری استفاده شد.

**نتایج:** حضور پیک‌های پهن و قوی در  $3370\text{ cm}^{-1}$  و  $3500\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده کشش گروه‌های O-H بود. میزان خاکستر کاغذهای تیمار شده با کمپلکس حاوی ۰/۰۵ درصد بوراکس و ۳۲ درصد کلسیم کربنات، قابل مقایسه با نمونه‌های تیمار شده با ۰/۰۳ درصد CPAM بود. مقدار خاکستر کاغذهای حاوی کمپلکس گلیسیرین-کلسیم با مصرف ۰/۳ درصد بوراکس و ۴۹ درصد کلسیم کربنات برابر با نمونه‌های حاوی ۰/۰۶ درصد CPAM بود. با استفاده از این کمپلکس، امکان تولید کاغذی با محتوای بالای کلسیم کربنات فراهم شد که در مقایسه با نمونه‌های شاهد، ماندگاری

پرکننده‌ای بین ۵ تا ۴۰ درصد بیشتر داشت. این فرآیند امکان افزودن ۵ تا ۷ درصد پرکننده بیشتر در کاغذ دست‌ساز را بدون نیاز به CPAM فراهم کرد که به‌طور مشابه مصرف خمیر کاغذ شیمیایی را کاهش داد.

**نتیجه‌گیری:** استفاده از کمپلکس گلیسیرین-کلسیم موجب افزایش پیوندهای هیدروژنی در ساختار کاغذ شد. در مقابل، روش‌های معمول افزودن کلسیم کربنات با استفاده از CPAM باعث کاهش پیوندهای بین الیاف می‌شوند. این امر منجر به بهبود شاخص مقاومت در برابر کشش در نمونه‌های تیمار شده با کمپلکس گردید. این پژوهش نشان می‌دهد که کمپلکس گلیسیرین-کلسیم کربنات می‌تواند به‌عنوان جایگزینی مؤثر برای پلی‌اکریل‌امید کاتیونی در صنعت کاغذسازی مورد استفاده قرار گیرد و بهبود خواص مکانیکی و ماندگاری کاغذ را فراهم کند.

**واژه‌های کلیدی:** کلسیم کربنات سنتزی، شاخص مقاومت در برابر کشش، پلی‌اکریل‌امید کاتیونی، پیوند هیدروژنی، ماندگاری پرکننده.

## مقدمه

کلسیم کربنات به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فردی همچون درجه روشنی بالا و هزینه تولید پایین، به طور گسترده‌ای در صنعت کاغذسازی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در سال‌های اخیر، میزان مصرف این ماده در مقایسه با سایر مواد معدنی دو برابر شده است. کلسیم کربنات در تولید انواع مختلف کاغذ و مقوا کاربرد دارد [۱]. در صنعت کاغذسازی، کلسیم کربنات در اشکال مختلفی شامل کلسیم کربنات آسیاب‌شده (GCC) و کلسیم کربنات رسوبی (PCC) به کار گرفته می‌شود. این ماده به‌عنوان پرکننده و رنگدانه پوششی به‌منظور کاهش مصرف الیاف سلولزی و کاهش هزینه‌های تولید مواد اولیه در فرآیند ساخت کاغذ استفاده می‌شود. با این حال، افزایش مصرف کلسیم کربنات به دلیل کاهش پیوندهای بین الیاف، اثرات نامطلوبی بر ویژگی‌های مقاومتی کاغذ می‌گذارد. با اصلاح ساختار کربنات کلسیم، می‌توان این مشکل را کاهش داد و بهبود خواص مکانیکی کاغذ را ممکن ساخت [۱ و ۲]. چندین روش برای اصلاح کلسیم کربنات به‌منظور کاهش اثرات منفی آن بر مقاومت مکانیکی کاغذ پیشنهاد شده است. یکی از این راهکارها، استفاده از کلسیم کربنات در حفره الیاف (lumen) است که امکان افزایش مصرف کلسیم کربنات را بدون تأثیر منفی بر مقاومت کاغذ فراهم می‌کند. تحقیقات Kumer و همکاران (۲۰۱۱) نشان داد که افزودن پرکننده در لایه حفره الیاف، ضمن حفظ مقاومت‌های مکانیکی کاغذ، ماندگاری پرکننده را در گذر اول افزایش می‌دهد. با این حال، نفوذ ذرات بزرگ کلسیم کربنات به داخل حفره الیاف

امکان‌پذیر نیست [۳ و ۴]. دیگر روش‌ها شامل ترکیب پرکننده‌ها با بارهای مثبت و منفی و همچنین روش پیش دلمه شدن (Pre-flocculation) است Sang ؛ و همکاران (۲۰۱۲) گزارش کردند که پیش دلمه شدن کلسیم کربنات رسوبی موجب تجمع ذرات بزرگ‌تر پرکننده (معمولاً با قطر ۲۰-۴۰ میکرومتر) می‌شود و در نتیجه، ماندگاری و مقاومت مکانیکی کاغذ افزایش می‌یابد. علاوه بر این، فناوری کلسیم کربنات هیبرید (HCC) نیز توسعه یافته است [۵]. Kang و همکاران (۲۰۲۰) و Lee و همکاران (۲۰۲۱) از واکنش کربن‌دی‌اکسید با کلسیم اکسید برای ایجاد تجمع‌های بزرگ‌تر پرکننده استفاده کردند. نتایج این تحقیقات نشان داد که تغییرات در ساختار پرکننده، با کاهش سطح ویژه آن، موجب بهبود اتصال بین الیاف و در نتیجه افزایش مقاومت مکانیکی کاغذ شد. همچنین، این تغییرات به افزایش ماندگاری پرکننده‌ها کمک کردند [۳ و ۴]. روشی دیگر برای اصلاح کلسیم کربنات، استفاده از پلی‌ال‌هایی مانند گلیسیرین است. پلی‌ال‌ها ترکیبات آلی حاوی گروه‌های عاملی هیدروکسیل هستند که می‌توانند با یون‌های کلسیم برای تشکیل کمپلکس‌های پایدار واکنش دهند. استفاده از پلیمرهای کربوهیدرات برای اصلاح پرکننده مزایایی همچون کاهش هزینه، دوست‌دار محیط‌زیست بودن، بهبود مقاومت مکانیکی کاغذ و افزایش ماندگاری پرکننده دارد. در این فرآیند، گروه‌های هیدروکسیل با یون‌های کربنات واکنش داده و کمپلکس کلسیم-پلی‌ال را تشکیل می‌دهند. با توجه به فراوانی و دسترس‌پذیری گلیسیرین به‌عنوان محصول جانبی تولید بایو دیزل، استفاده از آن در صنعت کاغذسازی مزیت

شرکت سیگما آلدریج تهیه و به ترکیب کمپلکس افزوده شد.

کلسیم کربنات آسیایی (GCC) با دو نوع توزیع اندازه ذرات از شرکت Omya تأمین گردید. توزیع اندازه ذرات این دو نوع کلسیم کربنات با استفاده از دستگاه تحلیل ذرات SediGraph III Plus اندازه‌گیری شد که بر اساس اصل ته‌نشینی عمل می‌کند. نمونه‌های GCC با توزیع اندازه ذرات شامل ۳۲ درصد و ۴۹ درصد ذرات کوچک‌تر از ۲ میکرومتر تهیه شدند.

نمک سدیم کربوکسی‌متیل سلولز (Na-CMC) تجاری با حداقل خلوص ۷۰ درصد از شرکت کیمیا تهیه گردید. این ماده در ترکیب فرمول کمپلکس به منظور ایجاد نقاط اتصال بیشتر و در نتیجه افزایش ماندگاری پرکننده مورد استفاده قرار گرفت. همچنین، پلی‌اکریل‌امید کاتیونی (CPAM) به‌عنوان کمک نگهدارنده در فرآیند کاغذسازی از شرکت Solenis تأمین شد و با مقادیر ۰/۰۳ و ۰/۰۶ درصد وزنی نسبت به خمیر کاغذ خشک به کار رفت.

مواد اولیه این پژوهش با دقت و بر اساس نقش هرکدام در فرمولبندی کمپلکس گلیسیرین-کلسیم کربنات انتخاب شدند. این انتخاب‌ها با هدف بهبود ماندگاری کلسیم کربنات و ارتقاء ویژگی‌های مکانیکی کاغذ تیمار شده صورت گرفت. هر ماده به‌طور خاص در دستیابی به ویژگی‌های مطلوب نمونه‌های کاغذ تأثیرگذار بود.

### آماده‌سازی کمپلکس گلیسیرین- کلسیم

#### کربنات

کمپلکس گلیسیرین- کلسیم کربنات از ترکیب و نسبت‌های مشخصی از مواد تهیه شد. جدول ۱ میزان مصرف مواد و مقایسه فرمولبندی با نرخ مصرف CPAM را نشان می‌دهد. برای سنتز کمپلکس، گلیسیرین و کلسیم کربنات در نسبت‌های مولی مختلف ۱/۱۵:۱، ۱:۱/۲ و ۱/۸:۱ ترکیب شدند. این محلول در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۹۰ دقیقه همزده شد تا کمپلکس گلیسیرین- کلسیم کربنات تشکیل شود.

اقتصادی و محیط‌زیستی دارد. گلیسیرین کربنات، یکی از مشتقات ارزشمند گلیسیرین، در این زمینه کاربردهای گسترده‌ای یافته است [۷-۱۰].

در این پژوهش، از پلیمرهای پلی‌ال برای اصلاح کلسیم کربنات استفاده شد که قابلیت ایجاد کمپلکس پلی‌ال- کلسیم کربنات را دارند و بهبود اتصال هیدروژنی میان الیاف و پرکننده را ممکن می‌سازند. علاوه بر این، امکان جایگزینی پلی‌اکریل‌امید کاتیونی (CPAM) با این کمپلکس جدید بررسی شد. CPAM به‌طور گسترده به‌عنوان کمک نگهدارنده در صنعت کاغذسازی استفاده می‌شود، اما بقایای آن در سیستم‌های آبی اثرات نامطلوب محیط زیستی و سلامتی دارد که تخریب و جایگزینی آن نیازمند تحقیق و بررسی بیشتر است [۱۱]. هدف اصلی این تحقیق، سنتز کمپلکس گلیسیرین- کلسیم کربنات با هدف افزایش مقاومت مکانیکی کاغذ و ماندگاری کلسیم کربنات بود. این کمپلکس از طریق مخلوط کردن گلیسیرین و کلسیم کربنات در آب در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و سپس افزودن پلی‌وینیل‌الکل (PVA)، نشاسته خام و کربوکسی‌متیل سلولز (CMC) سنتز شد. در ادامه، بوراکس به‌عنوان عامل اتصال‌دهنده به محلول نهایی افزوده شد تا شبکه‌ای پایدار تشکیل دهد. کلسیم کربنات اصلاح‌شده به خمیر کاغذ افزوده شد تا نمونه‌های کاغذ دست‌ساز تهیه گردد. اثرات این ماده بر ماندگاری پرکننده، ماندگاری الیاف و مقاومت مکانیکی کاغذ مورد بررسی قرار گرفت. این پژوهش با هدف ارائه جایگزینی سازگار با محیط زیست برای CPAM انجام شد و درعین حال بهبود ماندگاری الیاف، نرمه‌ها و ذرات کلونیدی در فرآیند کاغذسازی را مد نظر قرار داد.

#### مواد و روش‌ها

در این مطالعه، از خمیر کاغذ اکاسیا رنگ‌بری شده تجاری با درجه روانی SR:۲۵ استفاده شد. گلیسیرین با خلوص ۹۹ درصد از شرکت یوتاب طب پارس (فدک) تهیه شد و به‌عنوان یکی از اجزای اصلی سنتز کمپلکس گلیسیرین- کلسیم کربنات مورد استفاده قرار گرفت. پلی‌وینیل‌الکل (PVA) با درجه هیدرولیز بیش از ۸۹ درصد و وزن مولکولی ۱۳۰۰۰ تا ۲۳۰۰۰ گرم بر مول از

جدول ۱- فرمولبندی سنتز کمپلکس گلیسرین-کلسیم کربنات

نمونه آزمایش	نسبت گلیسرین / کلسیم کربنات	PVA (وزن خشک کاغذ %)	CMC (وزن خشک کاغذ %)	نشاسته خام (وزن خشک کاغذ %)	بوراکس (وزن خشک کاغذ %)	CPAM (وزن خشک کاغذ %)
۱			نمونه شاهد			
۲	-	-	-	-	-	۰/۰۳
۳	-	-	-	-	-	۰/۰۶
۴		۱	۱	۱/۲	۰/۷	-
۵	۱/۱۵ : ۱	۱	۱	۱/۲	۰/۳	-
۶		۱	۱	۱/۲	۰/۰۵	-
۷		۱	۱	۱/۲	۰/۷	-
۸	۱/۲ : ۱	۱	۱	۱/۲	۰/۳	-
۹		۱	۱	۱/۲	۰/۰۵	-
۱۰		۱	۱	۱/۲	۰/۷	-
۱۱	۱/۸ : ۱	۱	۱	۱/۲	۰/۳	-
۱۲		۱	۱	۱/۲	۰/۰۵	-

### تهیه کاغذ دست‌ساز

خمیر کاغذ کرافت رنگبری شده پهن‌برگ تا درجه روانی SR ۲۵ بر اساس استاندارد ISO 5267-1 و SCAN C19/M3 پالایش شد. سپس خمیر کاغذ پالایش شده آکاسیا رقیق شده و به غلظت ۲/۵ درصد رسانده شد. برای تنظیم pH خمیر کاغذ در محدوده ۸، سدیم هیدروکسید به آن اضافه شد. پیش از افزودن پرکننده (GCC)، CPAM-GCC و اصلاح‌شده) محلول خمیر کاغذ مجدداً تا غلظت ۱/۵ درصد رقیق شد. کربنات کلسیم آسیاب‌شده (GCC)، چه در حالت اصلاح‌شده و چه اصلاح‌نشده، به میزان ۲۰، ۳۵ و ۴۷ درصد بر اساس وزن خشک خمیر کاغذ به محلول اضافه شد. برای تهیه نمونه‌های کاغذ حاوی کمپلکس گلیسرین-کلسیم و CPAM-GCC، دوغاب خمیر کاغذ و پرکننده با استفاده از همزن با دور ۳۰۰ rpm به‌طور کامل یکنواخت شد. سپس، نمونه‌های کاغذ با وزن پایه ۶۰ g/m<sup>2</sup> بر اساس استاندارد TAPPI T205 sp-95 تهیه شدند.

### ارزیابی خواص

توزیع اندازه ذرات کلسیم کربنات با استفاده از دستگاه SediGraph III Plus اندازه‌گیری شد. برای بررسی ریخت-شناسی و اندازه ذرات نمونه‌های کلسیم کربنات آسیابی (GCC)، از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل با

محلول ۰/۷ درصد PVA به‌طور جداگانه تهیه گردید، بدین‌صورت که پودر جامد PVA در آب مقطر در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت همزده شد. همچنین، محلول بوراکس با حل کردن مقادیر ۰/۰۱، ۰/۰۰۵ و ۰/۰۰۱ گرم در یک میلی‌لیتر آب مقطر و هم زدن به مدت ۳۰ دقیقه تهیه شد و به‌عنوان عامل اتصال‌دهنده در ساختار کمپلکس استفاده گردید.

پس از آماده‌سازی اولیه، محلول PVA به مخلوط گلیسرین-کلسیم کربنات اضافه شد و به مدت ۵۰ دقیقه همزده شد. سپس نشاسته خام (که از قبل پخته شده بود) و کربوکسی‌متیل سلولز به میزان ۱/۲ و ۱ درصد بر اساس وزن خشک خمیر کاغذ به محلول افزوده شد. برای یکنواخت شدن محلول، به مدت ۲۰ دقیقه همزده شد و سپس بوراکس به‌آرامی اضافه گردید و محلول نهایی به مدت ۱۰ دقیقه همزده شد تا کاملاً یکنواخت شود.

تأثیر متغیرهای کلیدی شامل مقدار بوراکس، نسبت مولی گلیسرین به کلسیم کربنات و توزیع اندازه ذرات کلسیم کربنات آسیابی (۳۲ و ۴۹ درصد ذرات کوچک‌تر از ۲ میکرومتر) بر ویژگی‌های مکانیکی و ساختار کاغذ مورد بررسی قرار گرفت.

اساس استاندارد TAPPI محاسبه گردید. ماندگاری پرکننده با استفاده از رابطه ۱ تعیین شد:

### نتایج و بحث

#### فراوانی توزیع اندازه ذرات کربنات کلسیم

توزیع اندازه ذرات این دو نوع کلسیم کربنات با استفاده از دستگاه تحلیل ذرات SediGraph III Plus اندازه‌گیری شد که بر اساس اصل ته‌نشینی عمل می‌کند. نمونه‌های GCC با توزیع اندازه ذرات شامل ۳۲ درصد و ۴۹ درصد ذرات کوچک‌تر از ۲ میکرومتر تهیه شدند. جدول ۲ توزیع اندازه ذرات را نشان می‌دهد.

جدول ۲- توزیع اندازه ذرات کلسیم کربنات

قطر ذرات کلسیم کربنات ( $\mu\text{m}$ )	فراوانی توزیع اندازه ذرات	
	۳۲	۴۹
۲۵	۸۹/۷	۹۹
۱۰	۶۱/۷	۹۴/۵
۵	۴۵/۵	۷۵/۵
۲	۳۲	۴۹/۲
۱,۵	۲۹	۴۲
۱	۲۵/۹	۳۶
۰/۵	۲۵/۸	۲۷/۶

بین گروه‌های هیدروکسیل و سایر گروه‌ها، این پیک‌ها معمولاً پهن‌تر شده و به فرکانس‌های پایین‌تر منتقل می‌شوند. پیک‌های مربوط به کشش C-H در بازه  $2800-3300\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شوند. همچنین، باندهای کششی گروه‌های کربونیل (C=O) در بازه  $1870\text{ cm}^{-1}$  و  $1550\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌گردد که شدت متوسط تا قوی دارند. مطالعه Tanpichai و همکارانش (۲۰۲۲) که به بررسی هیدروژل حاصل از ترکیبات سلولز و بوراکس پرداخته است، نشان داد که گروه‌های عاملی هیدروکسیل در بازه  $3290-3330\text{ cm}^{-1}$  حضور دارند. این یافته‌ها نیز تأییدکننده وجود پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی در ساختار هستند [۱۲].

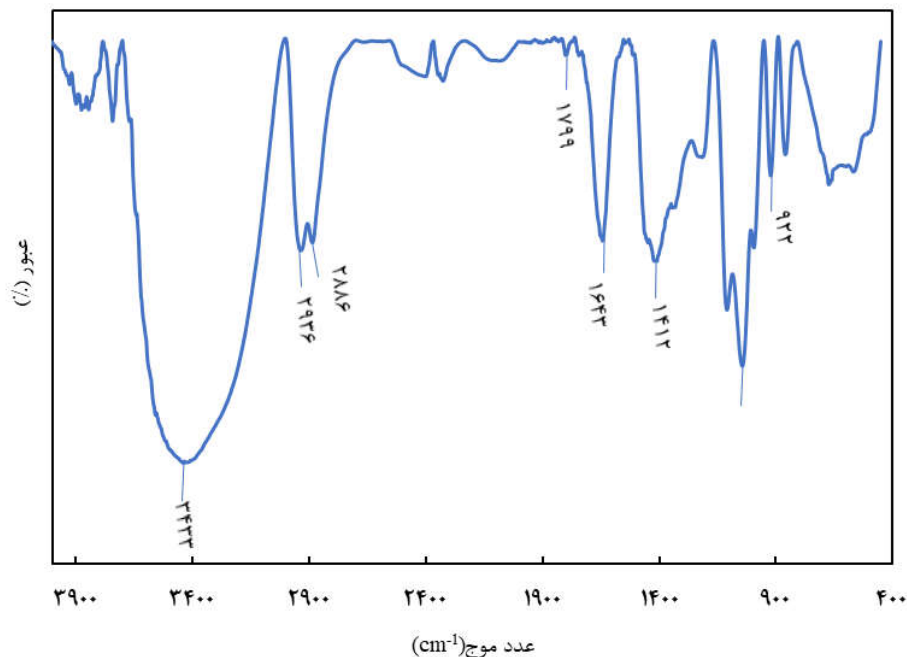
استفاده از میکروسکوپ مدل Tescan Mira3 ساخت جمهوری چک، مجهز به دتکتور EDS، استفاده شد. پیش از انجام این آنالیز، نمونه‌ها با پوشش طلا آماده‌سازی شدند تا برای بررسی دقیق‌تر مناسب باشند.

برای تعیین ساختار شیمیایی و ویژگی‌های ترکیبی ذرات GCC سنتز شده، از طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) با دستگاه Bruker Alpha-P در بازه طیفی  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  استفاده شد.

مقدار خاکستر و شاخص مقاومت در برابر کشش کاغذ بر اساس استانداردهای TAPPI 413 om-93 و ISO 1924 اندازه‌گیری شد. ماندگاری کلسیم کربنات با اندازه‌گیری مقدار خاکستر پس از سوزاندن نمونه‌ها و بر

#### طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)

ویژگی‌های کمپلکس گلیسیرین-کلسیم و نمونه‌های کاغذ تیمار شده با استفاده از آنالیز طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه در بازه طیفی  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  بررسی شد (شکل‌های ۱ و ۲). حضور پیک‌های پهن و قوی در  $3370\text{ cm}^{-1}$  و  $3500\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده کشش گروه‌های O-H است که بیانگر حضور گروه‌های هیدروکسیل و پیوندهای هیدروژنی در ساختار کمپلکس و نمونه‌های کاغذ می‌باشد. در بازه  $4000-2000\text{ cm}^{-1}$ ، باندهای جذب معمولاً ناشی از کشش هیدروژن و دیگر اتم‌ها مشاهده می‌شود. فرکانس‌های کششی O-H بین پیک‌های  $3000\text{ cm}^{-1}$  و  $3700\text{ cm}^{-1}$  قرار دارند. با تشکیل پیوندهای هیدروژنی



شکل ۱- طیف زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR) نمونه کمپلکس

کشش **O-H**،  $2948\text{cm}^{-1}$  و  $2897\text{cm}^{-1}$  برای کشش **C-H**،  $1043\text{cm}^{-1}$  برای کشش **C-O** گروه‌های الکل نوع اول و  $923\text{cm}^{-1}$  برای خمشی **O-H** مشاهده می‌شوند [۱۴] و [۱۶].

همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، باندهای جذب در حدود  $3300\text{cm}^{-1}$ – $3600\text{cm}^{-1}$ ،  $2900\text{cm}^{-1}$ ،  $1150\text{cm}^{-1}$  و  $1000\text{cm}^{-1}$ – $1100\text{cm}^{-1}$  حضور گروه‌های **O-H**، **C-H**، **C-O-C** و **C-O** را تأیید می‌کنند. ارتعاش حلقه **C-O-C** در نداشتن منجر به ایجاد پیک جذب در بازه  $700\text{cm}^{-1}$ – $900\text{cm}^{-1}$  شده است. همچنین، کشش خمشی **C-O** مرتبط با گروه‌های عاملی هیدروکسیل، پیک مشخصه‌ای در  $1648\text{cm}^{-1}$  ایجاد کرده است. مطالعه Jahani و همکاران (۲۰۲۰) درباره تولید نانوکامپوزیت‌های کلسیم کربنات-پلی‌وینیل‌الکل نیز حضور گروه‌های عاملی هیدروکسیل در بازه پیک‌های  $3600\text{cm}^{-1}$ – $3100\text{cm}^{-1}$  را تأیید کرده است که نتایج این تحقیق را تأیید می‌کند [۹] و [۱۷].

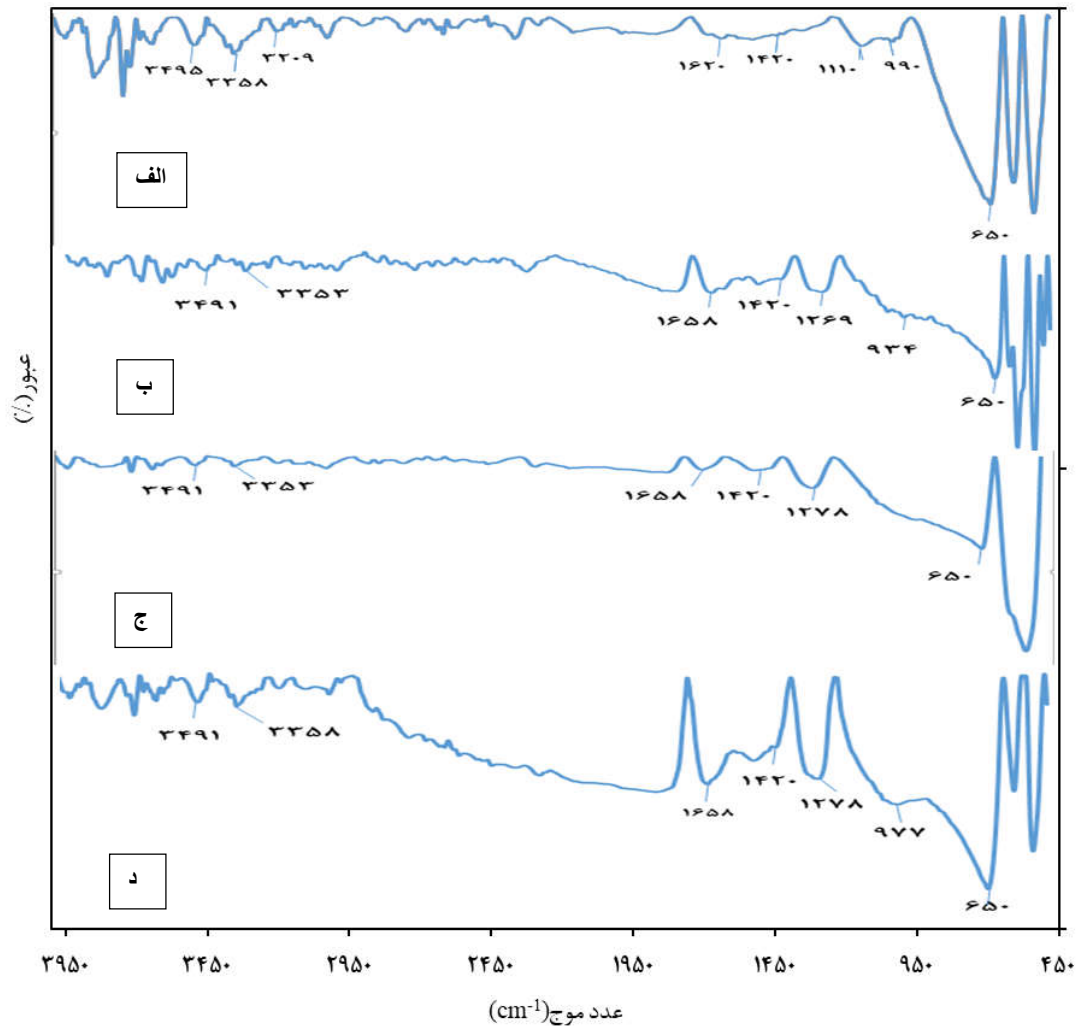
با مقایسه شکل ۱ و ۲ مربوط به طیف نمونه‌های کاغذ تیمارشده و شاهد، مشاهده می‌شود که تمامی پیک‌های مرتبط با کمپلکس گلیسیرین-کلسیم در نمونه کاغذ تیمارشده نیز حضور دارند، اما با شدت متفاوت. مهم‌ترین

در شکل ۲، طیف FT-IR نمونه کاغذ حاصل از واکنش کمپلکس گلیسیرین-کلسیم و الیاف سلولزی ارائه شده است. پیک‌های مشاهده‌شده در  $3323\text{cm}^{-1}$  و  $1401\text{cm}^{-1}$  نشان‌دهنده ارتعاشات کششی **O-H** در زنجیره ۲- هیدروکسی متیل می‌باشند [۷]. پیک قوی در  $1043\text{cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی **C-O** در اتصال‌های **C-O-C** نسبت داده می‌شود. همچنین، باندهای کوچک در  $2921\text{cm}^{-1}$  و  $2872\text{cm}^{-1}$  بیانگر ارتعاشات کششی **C-H** هستند [۱۳] و [۱۴].

باند در  $1410\text{cm}^{-1}$  به ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل (**O-H**) در ساختار سلولزی نسبت داده شده است [۱۵]. در طیف IR کمپلکس گلیسیرین-کلسیم، باندهای  $1107\text{cm}^{-1}$  و  $1043\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند که ناشی از ارتعاشات کششی **C-O** در ساختار کمپلکس هستند. همچنین، پیک‌های جذب در  $1274\text{cm}^{-1}$  و  $1033\text{cm}^{-1}$  دلالت بر ارتعاشات **C-O** دارند. پیک‌های مربوط به گروه‌های **-CH<sub>2</sub>** و **-CH<sub>3</sub>** در  $2926\text{cm}^{-1}$  و  $1458\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند. گروه کششی **C-O** در بازه  $1320\text{cm}^{-1}$ – $1210\text{cm}^{-1}$  و گروه خمشی **O-H** در بازه‌های  $1440\text{cm}^{-1}$ – $1395\text{cm}^{-1}$  و  $950\text{cm}^{-1}$ – $910\text{cm}^{-1}$  شناسایی شده‌اند. در طیف گلیسرول نیز، باندهای مشخصه در  $3341\text{cm}^{-1}$  برای

در ساختار کاغذ منجر به ظهور باندهای جذب در بازه  $1330\text{ cm}^{-1}$  و  $1278\text{ cm}^{-1}$  شده است که به ارتعاشات کششی **B-O-C** نسبت داده می‌شوند. علاوه بر این، باند جذب در محدوده ۲ و یک باند قوی در  $650\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به گروه‌های هیدروکسیل در حالت کششی و خمشی اختصاص داده شده‌اند [۱۲ و ۱۴].

طیف در بازه  $3000\text{ cm}^{-1}$  -  $3500\text{ cm}^{-1}$  قرار دارد که نشان‌دهنده حضور گروه‌های هیدروکسیل در سطح کربنات کلسیم است. شکل ۴ که طیف‌سنجی نمونه‌های تیمار شده و شاهد را نمایش می‌دهد، باند جذب در  $1680\text{ cm}^{-1}$  را نشان می‌دهد که حضور گروه‌های کربوکسیل اسید کششی (**C=O**) را تأیید می‌کند. همچنین، وجود بوراکس



شکل ۲- طیف FTIR نمونه کاغذ شاهد (الف)، کاغذ حاوی ۰/۶ درصد CPAM (ب)، کاغذهای تیمار شده با شماره آزمون ۵ در هر دو نوع کلسیم کربنات ۲۲٪ و ۴۹٪ (ج، د).

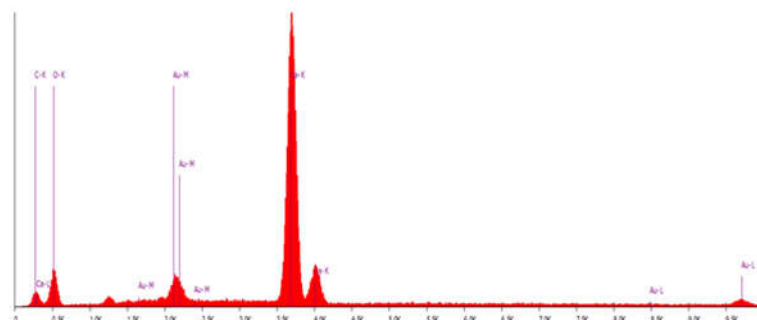
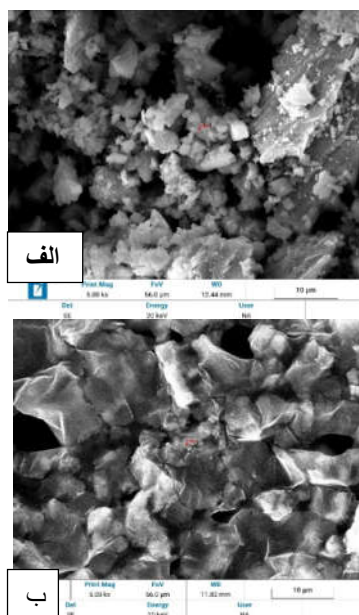
پیرامون تغییرات ریخت‌شناختی کلسیم کربنات در حضور پلیمرها انجام شده است. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، متوسط قطر ذرات کلسیم کربنات در نمونه‌های آسیاب شده حدود ۵۰ نانومتر و در نانوکامپوزیت گلیسیرین-کلسیم حدود ۳۰ نانومتر است.

#### ریخت‌شناسی

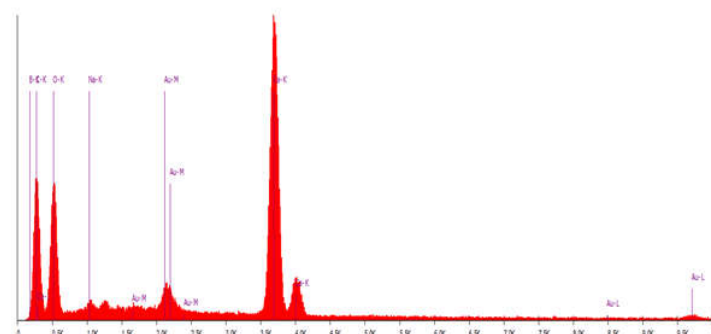
شکل‌های ۳ و ۴ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) از کلسیم کربنات آسیاب شده، نانوکامپوزیت گلیسیرین-کلسیم و نمونه‌های کاغذ تیمار شده با کمپلکس را نشان می‌دهند. مطالعات متعددی

به بهبود ریخت‌شناسی و کاهش اندازه ذرات کلسیم کربنات شده و می‌تواند تأثیر مثبتی بر ویژگی‌های مکانیکی کاغذ و ماندگاری در کاغذ داشته باشد.

این کاهش اندازه ذرات نشان‌دهنده اصلاح ساختار ذرات کلسیم کربنات به واسطه برهمکنش با پلیمرهای موجود در کمپلکس می‌باشد [۱۰، ۱۸ و ۱۹]. این نتایج تأیید می‌کنند که استفاده از کمپلکس گلیسیرین-کلسیم منجر



Element	Atomic %	Weight %
Carbon	49.06%	48.36%
Boron	43.08%	38.22%
Oxygen	6.29%	8.26%
Calcium	1.57%	5.15%
Sodium	0%	0.01%



شکل ۳- تصاویر FESEM: کلسیم کربنات (الف) و کمپلکس گلیسیرین-کلسیم (ب)

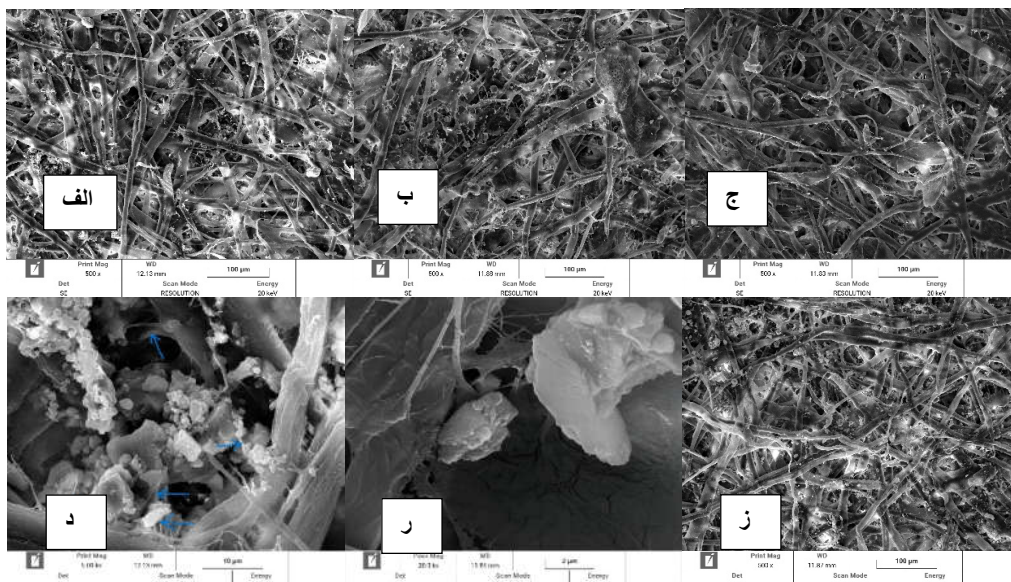
شبکه ایفا کرده‌اند. این یافته‌ها با نتایج مطالعه Jahani و همکارانش (۲۰۲۰) که به بررسی تولید نانوکامپوزیت‌های کلسیم کربنات-پلی‌وینیل‌الکل پرداخته‌اند، تطابق دارد [۹]. در نمونه GCC شکل ۳ ب، ذرات درشت با اشکال زاویه‌دار مشاهده می‌شوند، درحالی‌که در ساختار کمپلکس گلیسیرین-کلسیم، ذرات کلسیم کربنات به صورت دلمه‌های بزرگ با برآمدگی‌های قابل توجه ظاهر شده‌اند. این یافته‌ها با نتایج تحقیقات Ebadi Pour و همکاران (۲۰۲۰) و Esipovich و همکاران (۲۰۱۸) مطابقت دارد که تأثیر کاتالیزوری بر فرایند پلیمری شدن گلیسیرین-

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان‌دهنده نانوذرات کلسیم کربنات فشرده در ساختار نانوکامپوزیت می‌باشند. این نانوذرات به طور کامل در ماتریس و شبکه‌ای از پلی‌وینیل‌الکل، گلیسیرین و نشاسته توزیع و پراکنده شده‌اند. شکل ۳ به وضوح نشان‌دهنده این توزیع یکنواخت نانوذرات در ماتریس و شبکه است که باعث ایجاد ساختاری منسجم و یکپارچه شده است. تشکیل این شبکه، به خصوص در طی فرایند خشک شدن، موجب ته‌نشینی نانوذرات متراکم شده و ساختاری مقاوم ایجاد می‌کند. بوراکس و پلی‌وینیل‌الکل نقش اساسی به‌عنوان نگهدارنده و اتصال‌دهنده ذرات در این

درصد وزنی عناصر کلسیم، اکسیژن و کربن به ترتیب برابر با ۶۰/۰۶، ۲۸/۲۳ و ۱۱/۷۱ تعیین شد. در نمونه کلسیم کربنات اصلاح شده شکل ۳ ب، ترکیبات عناصر شامل کربن (۴۸٪/۳۶)، برم (۳۸٪/۲۲)، اکسیژن (۸/۲۶٪)، کلسیم (۵٪/۱۵) و سدیم (۰٪/۰۱) بود. این نتایج نشان دهنده افزایش قابل توجه درصد وزنی کربن در کربنات کلسیم اصلاح شده نسبت به نوع اصلاح نشده است. چنین افزایشی احتمالاً ناشی از واکنش‌های شیمیایی در طول فرآیند اصلاح و ایجاد کمپلکس‌های کربنی جدید در ساختار کربنات کلسیم می‌باشد.

کلسیم را بررسی کرده‌اند [۲۰، ۲۱]. این ساختار منحصر به فرد که در نتیجه برهمکنش بین اجزای ماتریس و نانوذرات به وجود آمده است، بهبود قابل توجهی در خواص مکانیکی کاغذ و ماندگاری در ساختار ایجاد کرده است و کاربردهای گسترده‌ای در صنایع کاغذ نشان می‌دهد.

ترکیبات عناصر هر دو نوع کلسیم کربنات، شامل نمونه‌های اصلاح شده و اصلاح نشده، با استفاده از آنالیز دتکتور انرژی پراکندگی اشعه ایکس (EDX) مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج درصد وزنی عناصر در شکل ۳ ارائه شده است. در نمونه کلسیم کربنات آسیابی شکل ۳ الف،



شکل ۴- آنالیز FESEM: کاغذ شاهد (الف)، کاغذ دارای GCC-CPAM (ب)، نانوکامپوزیت کربنات کلسیم ۳۲ درصد (ج)، نانوکامپوزیت کلسیم کربنات ۴۹ درصد (د)، کاغذ ترکیب شده با GCC (ر) و کاغذ ترکیب شده با کربنات کلسیم اصلاح شده (ز)

و همکاری‌اش (۲۰۰۷) بر روی اثر سه شکل مختلف از کلسیم کربنات رسوبی (لوزی‌شکل، کلونیدی و چندوجهی) در ترکیب با نرمه‌های سلولزی نشان داد که ساختارهای کلسیم کربنات خوشه‌ای و گردنبندی می‌توانند منجر به افزایش مقاومت کششی در مقایسه با نمونه شاهد شوند [۲۴].

در شکل‌های ۴، ۵ و ۶، ارزیابی عملکرد کلسیم کربنات اصلاح شده در مقایسه با کلسیم کربنات آسیابی (GCC) و GCC-CPAM انجام شد. محلول کمپلکس تهیه شده برای مطالعه اثر اندازه ذرات کلسیم کربنات و پرکننده‌های اصلاح شده بر شاخص مقاومت در برابر کشش، مقدار

در ساختار کاغذ، ذرات GCC (کلسیم کربنات آسیابی) به صورت دلمه‌های بزرگ مشاهده شدند. این دلمه‌ها در کلسیم کربنات اصلاح شده از طریق مکانیسم پل زنی میان پلیمرهای کربوهیدرات و گلیسرین-کلسیم یا پلی‌وینیل الکل و نشاسته ایجاد شده‌اند. ساختار گلیسرین-کلسیم به شکل خوشه‌ای و گردنبند در ترکیب با پلیمرها و فیبریل‌ها تشکیل شده است که در شکل ۴f به وضوح قابل مشاهده است. علاوه بر این، سطح کمپلکس گلیسرین-کلسیم توسط برخی میکروفیبریل‌ها و ماتریس نشاسته/کربوکسی متیل سلولز/پلی‌وینیل الکل پوشیده شده است [۲۲ و ۲۳]. تحقیقات Subramanian

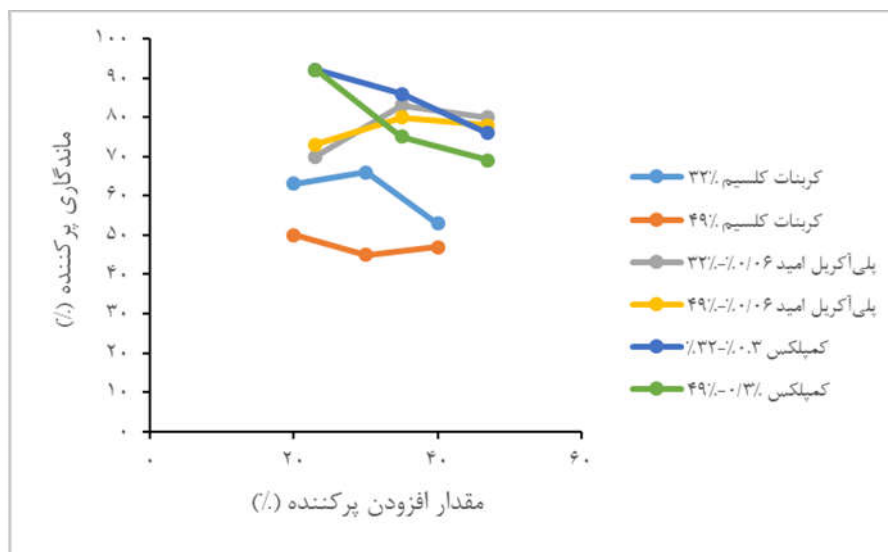
نشاسته در سطح بیرونی پرکننده منجر به افزایش قابل توجهی در ایجاد پیوندهای هیدروژنی شده است [۸،۲۶].

### ماندگاری پرکننده

ماندگاری پرکننده نقش مهمی در حفظ پایداری سیستم و تمیزی فرآیند کاغذسازی ایفا می‌کند. غلظت بالای پرکننده در حلقه چرخش کوتاه سیستم کاغذسازی می‌تواند منجر به بروز مشکلاتی مانند رسوب ذرات نرمه و پرکننده، افزایش موانع در ارسال (پمپاژ) و هدر رفت ذرات ریز و پرکننده‌ها شود. این معضلات می‌توانند کارایی کلی فرآیند کاغذسازی را تحت تأثیر منفی قرار دهند. در شکل ۵، تأثیر استفاده از کمپلکس گلیسیرین-کلسیم بر ماندگاری پرکننده در مقایسه با روش‌های معمول، از جمله افزودن پرکننده به تنهایی (GCC) و همراه با CPAM ارائه شده است. نتایج نشان‌دهنده بهبود قابل توجهی در ماندگاری پرکننده با استفاده از کمپلکس گلیسیرین-کلسیم است که می‌تواند مشکلات عملیاتی را کاهش داده و کارایی فرآیند را افزایش دهد.

خاکستر و ماندگاری پرکننده (بر اساس مقدار خاکستر باقی‌مانده در کاغذ) مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده شد که در مقادیر بالای خاکستر، کلسیم کربنات به دلیل ممانعت از ایجاد اتصال بین الیاف، منجر به کاهش مقاومت کششی می‌شود. با این حال، هنگامی که کمپلکس گلیسیرین-کلسیم با خمیر کاغذ ترکیب شد، گروه‌های هیدروکسیل موجود روی سطح کلسیم کربنات و شبکه الیاف سلولزی توانستند از طریق تشکیل پیوندهای هیدروژنی با الیاف، مقاومت کششی را بهبود ببخشند. این نتایج با مطالعات قبلی در زمینه بهبود مقاومت کاغذ در مقادیر بالای خاکستر مطابقت داشت، هرچند در این پژوهش از پلی‌آکریل‌امید استفاده نشد [۱۰، ۱۲، ۱۵، ۱۸ و ۲۵].

بر اساس نتایج حاصل، استفاده از کمپلکس گلیسیرین-کلسیم موجب بهبود مقاومت کششی کاغذ به ترتیب به میزان ۲۰ درصد و ۱۸ درصد در مقایسه با روش‌های معمول افزودن کلسیم کربنات به تنهایی و همراه با CPAM، در مقدار خاکستر برابر، شد. این روند بهبود ناشی از ظرفیت بالای اتصال‌پذیری ترکیبات نانوکامپوزیت با الیاف سلولزی است. حضور کربوکسی متیل سلولز و



شکل ۵- ماندگاری کلسیم کربنات در کاغذ

خشک خمیر کاغذ، منجر به ماندگاری پرکننده بیشتری نسبت به ۰/۰۳ درصد CPAM می‌شود. نتایج مربوط به کمپلکس گلیسیرین-کلسیم نشان داد که این با کمپلکس

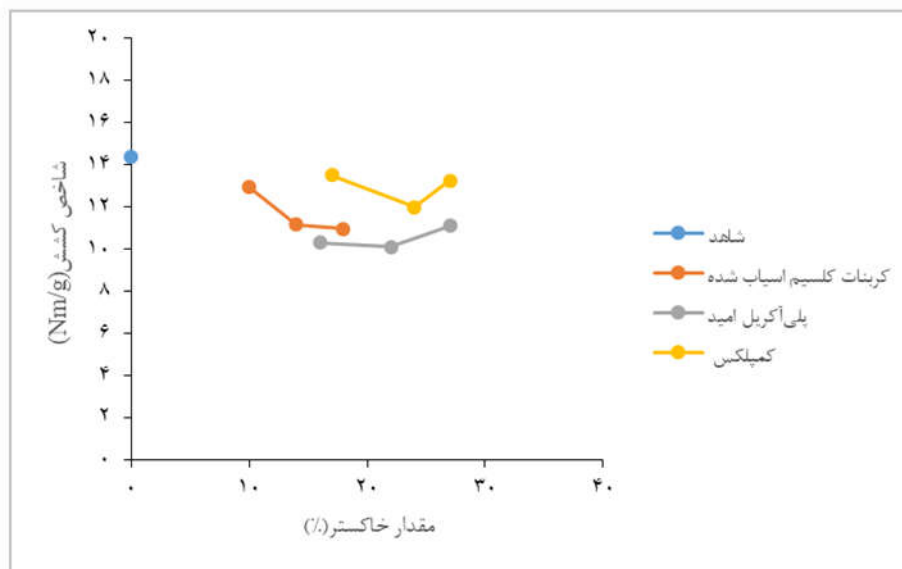
ماندگاری پرکننده به‌طور قابل توجهی با افزایش مصرف بوراکس و CPAM بهبود می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که استفاده از ۰/۰۶ درصد CPAM بر اساس وزن

خواص نوری و مکانیکی کاغذ و کاهش نیاز به افزودنی‌های کاغذسازی شده است. Kang و همکارانش (۲۰۲۰) با استفاده از کلسیم‌کربنات هیبریدی که از مخلوط کلسیم اکسید با کلسیم‌کربنات آسیایی و تزریق کربن دی‌اکسید در حضور پلیمرهای آنیونی به دست آمد، نشان دادند که مصرف کلسیم‌کربنات افزایش می‌یابد اما ویژگی‌های مقاومتی تغییری نمی‌کند. نتایج این تحقیق نیز تطابق قابل توجهی با این یافته‌ها دارد [۳ و ۲۷].

### مقاومت کششی کاغذ

در این مطالعه، تأثیر سنتز کلسیم‌کربنات بر مقاومت کششی کاغذ، در مقایسه با استفاده از CPAM به‌عنوان کمک نگهدارنده، مورد بررسی قرار گرفت. به‌طور خاص، نقش کمپلکس گلیسرین-کلسیم به‌عنوان یک افزودنی، در مقایسه با CPAM و روش معمول افزودن کلسیم‌کربنات آسیایی، بر مقاومت کششی کاغذ ارزیابی شد (شکل ۶).

می‌توان کاغذی با محتوای بالای کلسیم‌کربنات تولید کرد که نسبت به نمونه‌های شاهد، ماندگاری پرکننده‌ای بین ۵ تا ۴۰ درصد بالاتر دارد. نمونه‌های کاغذ تیمار شده با این کمپلکس، دارای مقدار خاکستر ۵ تا ۷ درصد بیشتر نسبت به نمونه‌های شاهد بودند. از این رو، افزودن ۵ تا ۷ درصد پرکننده بیشتر در کاغذ دست‌ساز، بدون استفاده از CPAM، مصرف خمیر کاغذ شیمیایی را به میزان مشابه کاهش داد. مقدار خاکستر کاغذهای تیمار شده با کمپلکس حاوی ۰/۰۵ درصد بوراکس و کلسیم‌کربنات ۳۲ درصد، با نمونه‌های تیمار شده با ۰/۰۳ درصد CPAM قابل مقایسه بود. مقدار خاکستر کاغذ حاوی کمپلکس گلیسرین-کلسیم با مصرف ۰/۳ درصد بوراکس و کلسیم‌کربنات ۴۹ درصد، با نمونه‌های حاوی ۰/۰۶ درصد CPAM برابر بود. مطالعه Lourenço و همکارانش (۲۰۱۹) نشان داد که واکنش بین خمیر کاغذ، نانو الیاف سلولزی، پرکننده معدنی و مواد افزودنی مانند نشاسته کاتیونی و پلی‌اکریل‌امید، اتصال بین الیاف و پرکننده را افزایش می‌دهد. این اتصال منجر به مصرف بیشتر پرکننده، بهبود



شکل ۶- شاخص مقاومت در برابر کشش کاغذ در مقابل مقدار خاکستر

متغیر تأثیرگذار، از جمله نسبت گلیسیرین به کلسیم کربنات، اندازه ذرات GCC و نسبت بوراکس به وزن خشک خمیرکاغذ که بر در دسترس بودن گروه‌های هیدروکسیل اثرگذار هستند، مورد بررسی قرار گرفتند. شرایط بهینه واکنش برای تشکیل کمپلکس شامل نسبت مولی ۱/۲:۱ گلیسیرین به کلسیم کربنات، اندازه ذرات GCC برابر ۳۲ درصد و مصرف بوراکس در بازه ۰/۰۵ تا ۰/۳ درصد بر اساس وزن خشک خمیرکاغذ تعیین شد. افزایش مصرف بوراکس در ترکیب کمپلکس باعث افزایش ماندگاری پرکننده و مقدار خاکستر در کاغذ شد. در درجه روانی ۲۵SR، کاغذ تیمار شده با پرکننده سنتزی در مقایسه با نمونه‌های شاهد و کاغذ ترکیب شده با GCC-CPAM، ماندگاری پرکننده و مقاومت کششی بالاتری نشان داد. بهترین نتایج مربوط به کلسیم کربنات با اندازه ذرات بزرگ‌تر بود. ذرات کوچک‌تر کلسیم کربنات در شرایط یکسان مصرف بوراکس و نسبت گلیسیرین به کلسیم کربنات، منجر به کاهش اتصال بین الیاف و مقدار خاکستر در مقایسه با ذرات بزرگ‌تر شدند.

### منابع

- [1] Schabel, S., Putz, H-J., Hamm, U., Kersten, A., Bobek, B., Hirsch, G., Voss, D., 2014. Calcium carbonate in the paper industry-blessing for coated papermaking and sure for recycling processes. Tappi journal, 13(11), pp.47-54.
- [2] Hubbe, M-A., Gill, R-A., 2016. Filler for papermaking: A review of their properties, usage practices, and their mechanistic role. Bioresources journal, 11(2), pp.2886-2963.
- [3] Kang, D-S., Han J-S., Cho, J-S., Seo, Y-B., 2020. Development of Deformable Calcium Carbonate for High Filler Paper. American Chemical Society Publication, 5(25), pp.15202-15209.
- [4] Kumar, P., Negi, Y-S., Pal Singh, S., 2011. Filler loading in the lumen or/and cell wall of fibers – A literature review. Bioresource journal. 6(3), pp. 3526-3546.
- [5] Lee, M-W., Kang, D-S., Seo, Y-B., 2021. Development of post hybrid calcium carbonate for high loaded paper. Bioresource journal. 16(4), pp. 7716-7728.
- [6] Sang, Y., McQuaid, M., Englezos, P., 2012. Pre-flocculation of precipitation calcium carbonate filler by cationic starch for highly filled mechanical grade paper. Bioresource journal, 7(1), pp.354-373.

با افزایش مقدار خاکستر در کاغذ، شاخص مقاومت در برابر کشش کاهش می‌یابد. این کاهش عمدتاً به دلیل وجود پرکننده‌هایی است که با رسوب در میان الیاف، اتصال فیبر-فیبر را کاهش می‌دهند. در مقابل، در مورد کمپلکس گلیسیرین-کلسیم، شاخص مقاومت در برابر کشش کاغذ به‌طور قابل‌توجهی بالاتر از روش‌های معمول افزودن کربنات کلسیم آسیایی و کلسیم کربنات همراه با پلی‌آکریل‌امید (GCC-CPAM) بوده است.

شاخص مقاومت در برابر کشش کاغذهای حاوی کلسیم کربنات سنتزی، در مقایسه با نمونه‌های بدون پرکننده، اندکی کاهش نشان داده است. این تفاوت احتمالاً به افزایش قابلیت اتصال کمپلکس با الیاف سلولزی بازمی‌گردد. حضور نشاسته و کربوکسی‌متیل سلولز که دارای گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل هستند، موجب توسعه اتصال هیدروژنی بین الیاف سلولزی و کمپلکس می‌شود. در این مطالعه، مشخص شد که پلیمرهای کربوکسی‌متیل سلولز و نشاسته روی سطح بیرونی ذرات پرکننده کمپلکس گلیسیرین-کلسیم قرار گرفته‌اند و از طریق ایجاد اتصال هیدروژنی، ارتباط میان الیاف سلولزی و پرکننده را تقویت می‌کنند. نتایج این پژوهش با مطالعات پیشین Kang و همکاران (۲۰۲۰)، Lourenço و همکاران (۲۰۱۹) و Lee و همکاران (۲۰۲۱) مطابقت دارد [۳، ۵، ۲۷].

تصاویر FESEM (شکل‌های ۳ و ۴) نشان می‌دهند که ذرات کلسیم کربنات آسیایی توسط گلیسیرین، پلیمرهای نشاسته و کربوکسی‌متیل سلولز احاطه شده‌اند. این ساختار باعث بهبود ویژگی‌های مقاومتی کاغذ با ایجاد شبکه‌ای محکم و افزایش سطح اتصال شده است. با اینکه مقدار خاکستر کاغذ حاوی کمپلکس کلسیم کربنات ۴۹ درصد کمی پایین‌تر از کلسیم کربنات ۳۲ درصد است، شاخص مقاومت در برابر کشش ثابت باقی مانده است.

### نتیجه‌گیری

کلسیم کربنات -گلیسیرین با استفاده از واکنش بین گلیسیرین و GCC در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و با افزودن پلیمرهایی مانند نشاسته، کربوکسی‌متیل سلولز (CMC) و پلی‌وینیل الکل (PVA) سنتز شد. چندین

- [18] Huang, X., Qian, X., Li, J., Lou, S., Shen, J., 2015. Starch/rosin complexes for improving the interaction of mineral filler particles with cellulosic fibers. *Carbohydrate Polymer*, 117(1), pp.78–82.
- [19] Yu, Y., Xue, G., Gu, C., Lou, J., Li, S., 2013. Preparation of chitosan modified talc and its application in high filler content paper. *J Appl Polymer Science*, 129(5), pp.2692–2698.
- [20] Esipovich, A., Rogozhin, A., Danov, S., Belousov, A., Kanakov, E., 2018. The structure, properties and transesterification catalytic activities of the calcium glyceroxide. *Chemical Engineering Journal*, 339(1), pp. 303-316.
- [21] Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Yamanaka, S., Hidaka, J., 2008. Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. *Applied Catalysis General*, 334(1), pp. 357-365.
- [22] Seo, D., 2012. The effects of process variables for GCC pre-flocculation on floc and handsheet properties. *Nordic Pulp and Paper Res J*, 27(2), pp.382–387.
- [23] Gamelas, J-A-F., Lourenco, A-F., Ferreira, P-J., 2011. New modified filler obtained by silica formed by sol-gel method on calcium carbonate. *J Sol Gel Sci Technol*, 59(1), pp.25–31.
- [24] Subramanian, R., Fordsmand, H., Paulapuro, H., 2007. Precipitated calcium carbonate (pcc)—cellulose composite fillers; effect of pcc particle structure on the production and properties of uncoated fine paper. *Bioresources J*, 2(1), pp.91–105.
- [25] Chauhan, V-S., Bhardwaj, N-K., 2013. Enhancing paper properties by pre-flocculation of talc using amphoteric starch. *Nordic Pulp and Paper Res J*, 28(2), pp.248–256.
- [26] Ghosh, I., Sharma, C-H., Tandon, R., 2020. Structural evaluation of chitosan-modified precipitated calcium carbonate composite fillers for papermaking applications. *Springer Natural Journal*, 2(9), <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03313-w10>.
- [27] Lourenço, A.F., Godinho, D., Gamelas, J-A-F., Sarmiento, P., Ferreira, P-J-T., 2019. Carboxymethylated cellulose nanofibrils in papermaking: influence on filler retention and paper properties. *Cellulose journal*. 26(20), pp.1-14.
- [7] Cepeda, A-B-M., Macclesh del Pino, L-A., Ramos Galva, C-E., González Pedraza, E-J., Aguilera Vazque, L., 2022. Synthesis of glycerol carbonate from glycerin with CaCO<sub>3</sub> in a batch reactor. *Designed monomers and polymers*, 25(1), pp.25-31.
- [8] Niu, Y-Q., Liu, J-H., Aymonier, C., Fermani, S., Kralj, D., Falini, G., Zhou, Ch-H., 2022. Calcium carbonate: controlled synthesis, surface functionalization, and nanostructured materials. *The Royal Society of Chemistry*, 51(18), pp.7883-7943.
- [9] Jahani, D., Nazari, A., Ghourbanpour, J., Ameli, A., 2020. Polyvinyl Alcohol/Calcium Carbonate Nanocomposites as Efficient and Cost-Effective Cationic Dye Adsorbents. *Polymers Journal*, 12(10), pp. 1-17.
- [10] Ebadi, P-N., Dumeignil, F., Katryniok, B., Delevoeye, L., Revel, B., Paul, S., 2021. Investigating the active phase of Ca-based glycerol polymerization catalysts: On the importance of calcium-glycerolate. *Molecular Catalysis*, <https://hal.science/hal-03455863>.
- [11] Joshi, S., Abed, R-M-M., 2017. Biodegradation of polyacrylamide and Its derivatives. *Environmental Processes*, 4, pp.463-479.
- [12] Tanpichai, S., Phoothong, F., Boonmahitthisud, A., 2022. Superabsorbent cellulose-based hydrogels cross-liked with borax. *Scientific Reports*, 12(1), <https://doi.org/10.1038/s41598-022-12688-2>.
- [13] Kong, F., Guo, Y., Liu, Zh., Wang, Sh., Lucia, L-A., 2018. Synthesis of Cationic Xylan Derivatives and Application as Strengthening Agents in Papermaking. *Bioresource journal*, 13(2), pp. 2960-2976.
- [14] Rozali, M-L-H., Ahmad, N-H., Isa, M-I-N., 2015. Effect of Adipic Acid Composition on Structural and Conductivity Solid Biopolymer Electrolytes Based on Carboxy Methylcellulose Studies. *American-Eurasian Journal of Sustainable Agriculture*, 9(2), pp.39-45.
- [15] Seo, D., Oh, K., Im, W., Lee, H-L., 2018. Hydrolysis of cationic polyacrylamide and its effect on flocculation of ground calcium carbonate. *Bioresource journal*, 13(3), pp. 5303-5318.
- [16] Zhuang, J., Li, M., Pu, Y., Ragauskas, A-J., Yoo, Ch-G., 2020. Observation of Potential Contaminants in Processed Biomass Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Applied Sciences Journal*, 10(12), pp.1-13.
- [17] Abdullah, A-H-D., Chalimah, S., Primadona, I., Hanantyo, M-H-G., 2018. Physical and chemical properties of corn, cassava, and potato starches. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, <http://doi:10.1088/1755-1315/160/1/012003>.