







## Kalsiyum karbonatın selülozik liflerle etkileşiminin artırılması

Increasing the interaction of calcium carbonate with cellulosic fibers

Doğan CANBOLAT<sup>1</sup>   
Meryem ONDARAL<sup>2</sup>   
Kemal ÇAKAR<sup>3</sup>   
Ebru HEZER<sup>4</sup>   
Şamil Ercan ÖZCAN<sup>4</sup>   
Sedat ONDARAL<sup>1</sup> 

<sup>1</sup> Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Trabzon

<sup>2</sup> Karadeniz Teknik Üniversitesi, Arsin Meslek Yüksek Okulu,

<sup>3</sup> Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Trabzon

<sup>4</sup> Eczacıbaşı Tüketim Ürünleri A.Ş., Trabzon

**Sorumlu yazar (Corresponding author)**

Sedat ONDARAL  
ondaral@ktu.edu.tr

**Geliş tarihi (Received)**

02.04.2022

**Kabul Tarihi (Accepted)**

25.04.2022

**Sorumlu editör (Corresponding editor)**

Samet DEMİREL  
sdemirel@ktu.edu.tr

**Atf (To cite this article):** Canbolat, D. , Ondaral, M. , Çakar, K. , Hezer, E. , Özcan, Ş. E. & Ondaral, S. (2022). Kalsiyum karbonatın selülozik liflerle etkileşiminin artırılması . Ormanlık Araştırma Dergisi , Karok 2021 , 224-228 . DOI: 10.17568/ogmoad.1096663

### Öz

Çalışmada, selülozik liflerin çok fazla tüketildiği kâğıt endüstrisinde dolgu maddesinin kullanım miktarını artırarak lifsel kaynakların tüketiminin azaltılması araştırılmıştır. Nişasta/stearik asit ile kalsiyum karbonat yüzeyinin modifiyesi partikül yüzeylerinin lif yüzeyindeki hidroksil gruplarıyla uyumluluğunun artırılması için kullanılmıştır. Nişasta moleküllerindeki hidroksil gruplarına ilaveten katyonik gruplara sahip olması modifiye edilmiş kalsiyum karbonat partiküllerinin selülozik liflere ve kâğıt üretiminde kullanılacak iyonik diğer kimyasallarla etkileşimini kolaylaştırmıştır. Böylece, inorganik partiküllerin lif/lif ara yüzeyinde meydana gelen bağ sayısındaki düşmelerin önüne geçilerek kalsiyum karbonat kullanımı ile ortaya çıkacak direnç kayıpları azaltılması hedeflenmiştir. Dolgu maddesi tutunumu, dolgu maddesinin iyonitesindeki değişim, boyut ve üretilen kâğıtların kopma mukavemetindeki değişimler incelenmiştir. Retansiyon değerleri incelendiğinde modifikasyondan sonra kalsiyum karbonat partiküllerinin liflere tutunumunun arttığı ve ilave edilen retansiyon kimyasalları ile bu değerlerin daha ileriye çekildiği görülmüştür. Bununla birlikte, modifikasyon işleminden sonra kalsiyum karbonat kullanımının kâğıt kopma mukavemetine pozitif etkisi belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kâğıt üretimi, kâğıt hamuru, dolgu maddesi, nişasta

### Abstract

In this study, the decreasing usage rate of virgin cellulose was investigated by using modified calcium carbonate fillers. The compatibility of the particle surfaces with the hydroxyl groups on the fibre surface was increased with the modification of the calcium carbonate surface with the starch/stearic acid mixture. The hydroxyl and quaternary amino groups of starch facilitated the interaction of modified calcium carbonate particles with cellulosic fibres and other chemicals to be used in paper production. Thus, the losses due to the filler interface bonding potential of starch. Filler retention, ionic properties, size, and its effect on paper tensile strength were investigated. It was observed that the retention value of the filler particle increased after modification, and this value increased further with the addition of the retention chemical. Moreover, the tensile strength properties of papers were enhanced after the use of modified fillers on paper.

**Keywords:** Paper making, pulp, filler particle, starch



Creative Commons Atf -  
Türetilemez 4.0 Uluslararası  
Lisansı ile lisanslanmıştır.

## 1. Giriş

Kaolin, kalsiyum karbonat, titanyum dioksit ve talk gibi dolgu maddelerinin kağıt endüstrisinde kullanımını ve geliştirilmesi halen araştırmalara konu olmaktadır. Özellikle maliyet rekabetinde avantaj sağlamasının yansira enerji ihtiyacını düşürmesi, optik ve baskı özelliklerinin geliştirilmesi kullanımlarını artırmıştır. Bu nedenle kağıt endüstrisi için kağıt hamurundan sonra ikinci en çok kullanılan hammaddedir (Chauhan ve Bhardwaj, 2014).

Doğal kalsiyum karbonatın 2 mikronun altındaki tane çapına sahip olan miktarı %40-80, parlaklığı da %80-96 arasında değişmektedir. ÖKK doğal kalsiyum karbonatın yıkanması kaba öğütme, ince öğütme, eleme işlemlerinin ardından manyetik ayırma ve yüzdürme uygulamalarıyla üretilir. %65-72 konsantrasyonda anyonik veya katyonik stabilize edilmiş şekli ile kullanıma sunulur. ÇKK %97'den daha fazla  $\text{CaCO}_3$  içermekte olup geri kalan kısım magnezyum karbonat ve diğer kirleticilerdir. 800-900 °C'de kireçtaşı kalsine edilerek kalsiyum oksit'e dönüştürülür. Bu işlemde ısı kullanırken karbondioksit açığa çıkar. Su ilavesi ile ekzotermik reaksiyon ile birlikte kalsiyum hidroksite dönüştürülür. Reaksiyon ortamına karbondioksit ilavesi ile  $\text{CaCO}_3$  çöktürülür ve böylece ÇKK üretilmiş olur. Proses şartları ile partikül morfolojisi değiştirilebilir; skalanoedral (gül şekli), romboedral (Kübik şekil) veya aragonit (çubuk şekli). Skalanohedral yapıdaki ÇKK diğer dolgu maddelerine göre kağıdın yapısında hacimli kılmaktadır. Bununla birlikte, kağıt daha gözenekli olurken sağlamlık özellikleri düşmektedir. Bu nedenle morfoloji özelliklerinin kombinasyonu kağıt özelliklerinin optimizasyonu için gerekli olmaktadır.  $\text{CaCO}_3$  dolu maddeleri asidik koşullarda çözünür oldukları için nötral ve alkali pH'larda kullanılırlar (Holik, 2006; Eroğlu ve Usta, 2002).

Yüksek oranda dolgu maddesi kullanımı ile kağıt dayanımında düşüşlerin olduğu bilinmektedir. Özellikle kopma, patlama, yırtılma ve katlanma dirençlerinde ki olumsuzluklar dikkat çekmekte ve dolgu kullanımlarını sınırlandırmaktadır. Bu kötü etki inorganik dolgu maddelerinin liflerin hidrojen bağını engellemesinden kaynaklanmaktadır (Kovunen vd., 2010). Bahsedilen olumsuz etkilerin üstesinden gelmek için farklı metotlar geliştirilmiştir: Dolgu maddelerinin kümelenmesi, farklı yapıda ve fonksiyonda dolguların sentezi, yüzey modifikasyonu, lümen doldurma ve kompozit dolgular. Lifler arasındaki hidrojen bağını artırmak için yüzey modifikasyonu daha fazla dikkatleri çekmiştir (Yoon ve Deng, 2007; Fan vd., 2014).

Kimyasal yapısının selüloza benzemesinden dolayı nişasta dolgu maddesi yüzey modifikasyonu için oldukça uygundur. Nişasta, liflerin arasındaki sağlam bağ oluşumunu arttırdığı için kuru sağlamlık maddesi olarak yaygın şekilde kullanılır. Nişasta dolgu yüzeyine tutunarak dolgu ve lifler arasında bağlanabilmeyi geliştirdiğinden dolayı kağıt sağlamlığını artırır. Doğal nişasta; kaolin ve kalsiyum karbonat dolgu maddeleri modifikasyonunda kullanılmıştır. Kaolin nişasta ile kompoziti yüksek miktarda kağıda ilavesiyle kopma mukavemetinde %100 artış tespit edilmiştir. Bununla birlikte, nişasta ile modifiye edilmiş dolgu partiküllerinin sprey kurutması, pilot ve büyük ölçekte teknolojinin uygulanması araştırılmıştır (Shang vd., 2017). Nişastanın bir yağ asidi ile kombinasyonu sulu ortamda dolgu maddelerine bağlanmasını sağlamaktadır. Bu durum nişastadan daha hidrofobik olan yağ asidi ile su çözünürlüğündeki düşüş ve toplam hidrofobiklikteki artıştan kaynaklanmaktadır (Huang vd., 2015).

Nişasta ve yağ asidi modifiye edilen kaolin partiküllerinin kağıt üretiminde kullanılması Yoon ve Deng tarafından detaylı araştırılmıştır. Modifikasyon sonucunda kağıt sağlamlığının yaklaşık %15 arttığı belirlenmiştir. Ayrıca, %5 modifiye dolgu maddesi kullanımının kağıt sağlamlığını düşürmeden uygulanabildiği tespit edilmiştir (Yoon ve Deng, 2007). Diatomite partikülleri de benzer metotla Shang vd. tarafından modifiye edilmiştir. Dolgu tutunumunun ve kağıt sağlamlığının modifiye edilmemiş dolgu maddesine göre daha iyi geliştiği belirtilmiştir (Shang vd., 2017).

Huang vd. tarafından yapılan çalışmada çöktürülmüş kalsiyum karbonat (ÇKK) nişasta ve kolofan karışımı ile modifiye edilmiştir. Katyonik poliakrilamid ve bentonit tutundurma sistemiyle başarılı bir şekilde uygulandığını, kağıdın beyazlık ve opaklığında ciddi değişim olmadan lif-lif bağlanmasının arttığını tespit etmişlerdir (Huang vd., 2015).

Bu çalışmada, kalsit partiküllerinin yüzeyi nişasta/ stearik asit karışımı ile modifiye edilmiştir. Dolgu maddesi karakterizasyonu ve kağıt üretimindeki performansı incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Kalsit Partiküllerinin modifikasyon

Modifikasyon işleminde nişasta %3'lük süspansiyon olacak şekilde su ile karıştırılmış ve 95 °C'de 60 dakika süreyle pişirilmiştir. Süspansiyonun pH'ı sodyum hidroksit ilavesiyle 10'e ayarlanmıştır. Ardından nişastaya solüsyonuna stearik asit ilave edilmiştir. Bu karışım kalsiyum karbonat süs-

pansiyonuna ilave edilmiş olup ardından 80 °C'de 20000 rpm hızda 5 dakika süreyle karıştırılarak homojenize edilmiştir. Bu işlem sonrası süspansiyon oda sıcaklığına soğutulmuştur.

## 2.2. Kalsit tutunumu

Kalsiyum karbonatın lif üzerine tutunumu EDTA titrasyonu ile belirlenmiştir. Çalışmada 0,5 g lif ve 0,1 g kalsit 200 ml deiyonize su içerisinde süspansiyon haline getirilmiştir. Farklı oranlarda polimer ilave edilmiş 15 dk karıştırmadan sonra 200 mesh'lik elek üzerinden süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzüntü içerisindeki kalsit miktarı EDTA titrasyonu ile standart grafik kullanılarak belirlenmiştir.

## 2.3. Partikül yük yoğunluğu

Dolgu maddelerin ve kullanılacak diğer malzemelerin ve lif süspansiyonlarının yük yoğunluğu değeri Partikül Yük Belirleyicisi (PCD III, MÜETEK GmbH, Herrsching) kullanılarak potansiyometrik titrasyon ile belirlenmiştir. Polielektrolit ilavesiyle örneğin elektriksel potansiyelindeki (streaming potential, mV) değişim kaydedilip sıfır potansiyele kadar tüketilen standart polielektrolit miktarı belirlenecektir. BPEK' in yük miktarı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$q = \frac{N \cdot V}{m} \cdot 1000$$

Formüle,  $q$  örneğin yükünü ( $\mu\text{eq/g}$ ),  $N$  titrasyonda kullanılan polielektrolitin konsantrasyonunu ( $\text{mol/l}$ ),  $V$  harcanan polielektrolit miktarını ( $\text{ml}$ ),  $m$  ise 10 ml içerisindeki örnek miktarını ( $\text{mg}$ ) ifade etmektedir. Titrasyon anyonik sodyum polietilensülfonat standart polielektrolit olarak kullanılmıştır.

## 2.4. Boyut dağılımı

Projede kullanılan dolgu maddelerinin modifikasyon öncesi ve sonrası boyutları Master Sizer cihazında belirlenmiştir.

## 2.5. Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM)

Dolgu maddelerinin muamele öncesi ve sonrası yapısal değişiklik, kağıt içerisindeki yerleşimi SEM ile görüntü alınarak incelenmiştir. Görüntüleme öncesi örnekler 40 mA akım, 50 mbar basınçta altın-paladyum ile kaplanmıştır.

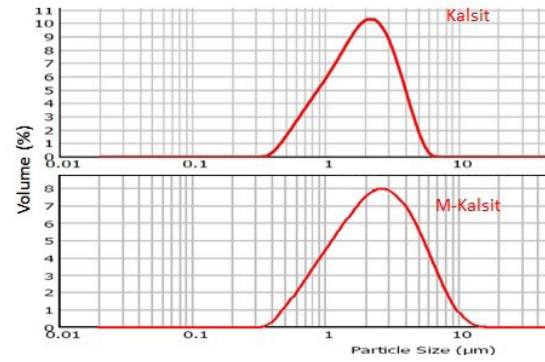
Fourier kızılötesi dönüşüm spektroskopisi (FTIR)

Dolgu modifikasyonunda, nişasta reaksiyonlarında ve kağıt üretiminde kullanılan malzemelerin yapısındaki değişimler Perkin Elmer UATR ile do-

natılmış FT-IR ile incelenmiştir. Taramalar, 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  spektrum aralığında 2  $\text{cm}^{-1}$  çözünürlükte olup sonuçlar Spectrum One yazılımı (Spectrum One, sürüm 5.3) ile değerlendirilmiştir.

## 3. Bulgular

Çalışmada kullanılan kalsit partiküllerinin modifikasyon sonrası boyut dağılımları aşağıdaki şekilde verilmiştir.

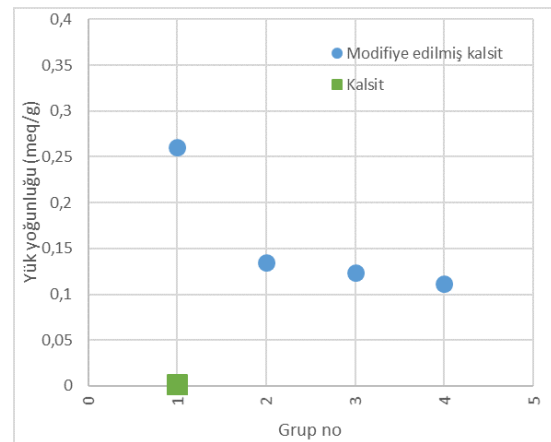


Şekil 1. Dolgu maddelerine ait boyut dağılımları

Figure 1. Size distribution of filler particles

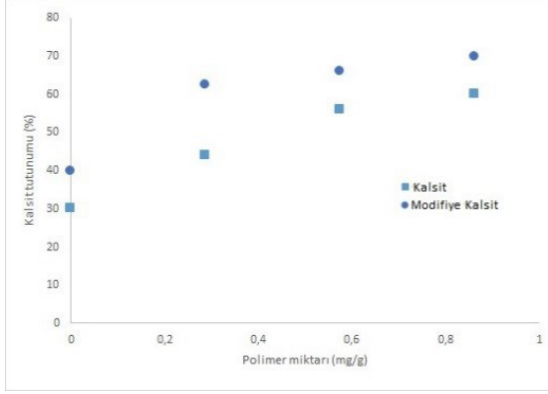
Modifikasyon öncesi 1,5  $\mu\text{m}$  olan ortalama boyut işlem sonrası 1,9  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, modifikasyon sonrası da tek tepeli bir boyut dağılımının oluştuğu görülmektedir.

Dolgu maddelerin yük yoğunluğundaki değişim Şekil 2'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere kalsit partikülleri modifikasyonla birlikte katyonik yüke sahip olmuşlardır. Katyonik nişastanın neden olduğu bu yük nişasta miktarının düşmesi ile azalmıştır. Katyonik yükün miktarı 0,12-0,25  $\text{meq/g}$  aralığında değiştiği görülmektedir.



Şekil 2. Modifikasyonun yük yoğunluğuna etkisi  
Figure 2. The effect of modification on charge density of filler

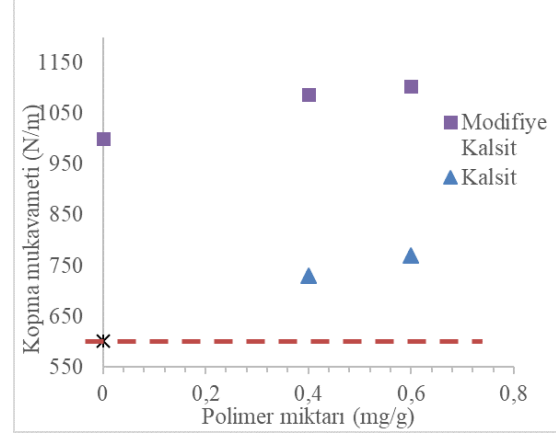
Dolgu maddesinin lif üzerine tutunumu Şekil 3'te verilmiştir. Kalsit tutunumunu artırmak için katyonik poliakrilamid lif dolgu süspansiyonuna ilave edilmiştir. Grafikten görüldüğü üzere kalsit partiküllerinin modifikasyonu ile lifler üzerine tutunumu artmıştır. Retansiyon maddesi ilavesi ile tutunumun %70 seviyelerine çıkmıştır.



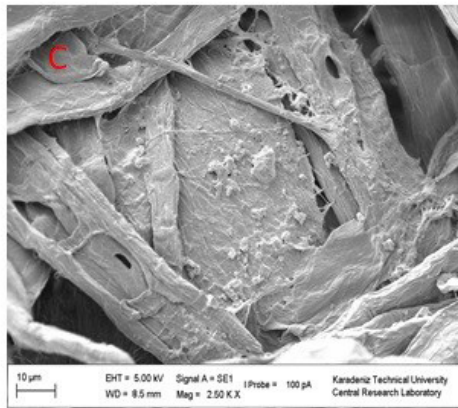
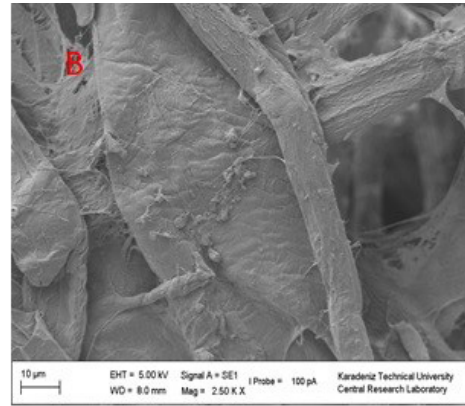
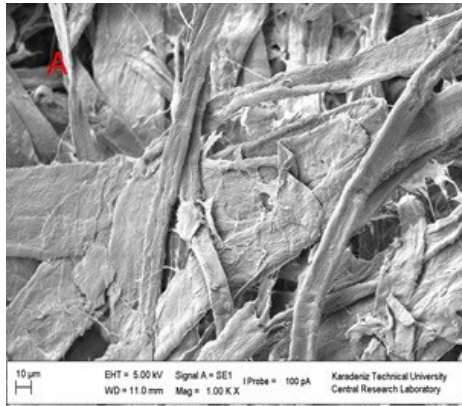
Şekil 3. Lif üzerine dolgu maddesi tutunumu  
Figure 3. Filler retention on fibres

Kalsit kullanımının kağıt özelliklerine etkisi aşağıda

Şekil 4'te verilmiştir. Modifikasyon sonrası artan kalsit tutunumuna rağmen test kağıtlarının kopma dayanımının arttığı görülmektedir. Modifikasyon ile kağıdın kopma mukavemetinin 750 N/m skalasından 1050 N/m seviyelerine çıktığı tespit edilmiştir.



Şekil 4. Dolgu maddesi kullanımı ile kağıdın kopma dayanımındaki değişim.  
Figure 4. Tensile strength of paper with filler addition



Şekil 5. SEM görüntüsü (A: Ağartılmış Kraft lifi, B: Kalsitin lifin üzerindeki SEM görüntüsü, C: Modifiye kalsitin lifin üzerindeki SEM görüntüsü)

Figure 5. SEM images (A: Bleached Kraft Fibres, B: Filler on Fibres, C: Modified filler on Fibres)



Şekil 5'teki SEM görüntüleri kalsit partiküllerinin lifler üzerine tutunumunun kanıtı olarak verilmiştir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Öğütülmüş kalsiyum karbonat (kalsit) modifikasyonu ile ortalama partikül boyutunun 1,5 µm'den 1,9 µm'ye arttığı tespit edilmiştir. Partiküllerin etrafında oluşan dispersiyonu sağlayan yağ asidi ve katyonik nişastadan oluşan tabaka boyut artımını sağlamıştır. Bununla birlikte oluşabilecek kümelenmelerde boyut artımına neden olabileceği düşünülebilir. Bununla birlikte, boyut dağılımındaki düzenli değişimin katyonik nişastanın sağladığı sterik bir stabilizasyonun varlığına işaret etmektedir.

Yük yoğunluğu ölçümlerinde ortaya çıkan değerler katyonik nişasta oranı ile değiştiği görülmektedir. Kalsit oranının artması ile kalsit partikülü başına düşen nişasta miktarı ve kuanternar amonyum grubu sayısı düşmüştür. Bu çıkış noktası ile farklı yük yoğunluğunda kalsit partikülleri üretimi gerçekleştirilebileceği ortaya konmuştur.

Tutunum değerleri modifikasyonla artmış olup ilave edilen retansiyon kimyasalı ile bu değer yükselmiştir. Katyonik özellik kazanan kalsit partiküllerinin katyonik retansiyon kimyasalı ile liflere tutunumunun artması kalsit modifikasyonuna rağmen kalsit yüzeyinde anyonik grupların kaldığına işaret etmektedir. Bu anyonik noktalar partiküllerin katyonik retansiyon maddesi ile liflere tutunumunu sağlamaktadır. Bununla birlikte, elek altına geçebilecek küçük materyalin de tutunumunu sağlayan katyonik polimer tutunumunun yükselmesine neden olmuştur. Tutunum değerinin %70 seviyelerine çıktığı tespit edilmiş olup farklı retansiyon sistemlerinin kullanımı ile bu değerlerin %85-90 seviyelerine çıkabileceği öngörülmektedir.

İnorganik yapısı gereği lif/lif temas noktasında bağlanmayı azaltan kalsit partiküllerinin yüzeyinin nişasta ile kaplanması bu negatif etkiyi ortadan kaldırdığı tespit edilmiştir (Eroğlu ve Usta, 2002; Holik, 2006). Nişastanın içerdiği amiloz ve amilopektin monomerlerinin sahip olduğu hidroksil gruplarına ilaveten kuaterner amin grupları da lif/dolgu etkileşiminde katkı yapmıştır (Roberts, J. C. 2007).

Teşekkür: Bu çalışma TÜBİTAK ve Eczacıbaşı Tüketim Ürünleri A.Ş. tarafından desteklenmiştir.

#### Açıklama

Bu çalışma, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi'nin 50. yılına özel etkinlikleri kapsamın-

da, 6 - 9 Aralık 2021 tarihleri arasında düzenlenen IV. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi'nde sözlü bildiri olarak sunulmuştur. Ancak, tam metin halinde hiçbir yerde yayımlanmamıştır.

#### Kaynaklar

Chauhan, V. S., Bhardwaj, N. K., 2014. Role of particle size and pre-flocculation of talc in improvement of paper properties. *Tappi Journal*, 13(4), 17-26.

Eroğlu, H., Usta, M., 2004. Kâğıt ve Karton Üretim Teknolojisi Ders Kitabı. *Cilt, Esen Ofset Matbaacılık, İstanbul*.

Fan, H., Wang, S., Liu, J., 2014. The influence of particle size of starch-sodium stearate complex modified GCC filler on paper physical strength. *BioResources*, 9(4), 5883-5892.

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 polymers*, 117, 78-82.

Holik, H. (Ed.), 2006. *Handbook of paper and board*. John Wiley Sons.

Koivunen, K., Alatalo, H., Silenius, P., Paulapuro, H., 2010. Starch granules spot-coated with aluminum silicate particles and their use as fillers for papermaking. *Journal of materials science*, 45(12), 3184-3189.

Roberts, J. C., 2007. *The chemistry of paper*. Royal Society of Chemistry.

Sang, Y., McQuaid, M., Englezos, P., 2012. Pre-flocculation of precipitated calcium carbonate filler by cationic starch for highly filled mechanical grade paper. *BioResources*, 7(1), 0354-0373.

Shang, W., Qian, X., Liang, H., 2017. Preparation of modified diatomite filler via a starch-fatty acid complex coating method for improvement of paper strength properties. *Bulgarian Chemical Communications*, 49(4), 936-942.

Yoon, S. Y., Deng, Y., 2007. Experimental and modeling study of the strength properties of clay-starch composite filled papers. *Industrial engineering chemistry research*, 46(14), 4883-4890.