



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI  
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI  
PROTECȚIEI SOCIALE  
AMFOSDRU



Fondul Social European  
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale  
2007-2013



MINISTERUL  
EDUCAȚIEI  
CERCETĂRII  
TINERETULUI  
ȘI SPORTULUI

OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ  
"GHEORGHE ASACHI"  
DIN IAȘI



# UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI

Școala Doctorală a Facultății de  
Inginerie Chimică și Protecția  
Mediului



## CERCETĂRI PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA FIBRELOR CELULOZICE DIN PLANTE ANUALE

### *REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT*

Conducător științific:  
Prof.univ.dr. ing. Dan Gavrilescu

Doctorand:  
Ing. Bogdan Marian Tofănică

UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI  
R E C T O R A T U L

Către .....

Vă facem cunoscut că în ziua de 25 Noiembrie 2011 la ora 9<sup>00</sup> în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**“CERCETĂRI PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA  
FIBRELOR CELULOZICE DIN PLANTE ANUALE”**



elaborată de inginer **TOFĂNICĂ Bogdan Marian** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

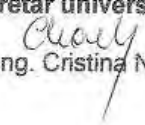
Comisia de doctorat este alcătuită din:

- |  |                                |
|--|--------------------------------|
| <b>- Prof. univ. dr. ing Teodor MĂLUȚAN</b><br>Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași                                    | <b>- președinte</b>            |
| <b>- Prof. univ. dr. ing. Dan GAVRILESCU</b><br>Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași                                   | <b>- conducător științific</b> |
| <b>- Prof. univ. dr. ing. VALENTIN I. POPA</b><br>Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași                                 | <b>- membru</b>                |
| <b>- Prof. univ. dr. TEODOR ROBU</b><br>Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară "Ion Ionescu de la Brad" din Iași | <b>- membru</b>                |
| <b>- Conf. univ. dr. Dumitru BULGARIU</b><br>Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași  | <b>- membru</b>                |

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

**RECTOR,**  
Prof.dr.ing. Ion Giurma  


**Secretar universitate,**  
  
Ing. Cristina Nagiț



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI  
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI  
PROTECȚIEI SOCIALE  
AMFOSDRU



Fondul Social European  
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale  
2007-2013



MINISTERUL  
EDUCAȚIEI,  
CERCETĂRII  
ȘI INOVĂRII



UNIVERSITATEA TEHNICĂ  
"GHEORGHE ASACHI"  
DIN IAȘI



UNIVERSITATEA TEHNICĂ  
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI

Școala Doctorală a Facultății de  
Inginerie Chimică și Protecția Mediului



# CERCETĂRI PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA FIBRELOR CELULOZICE DIN PLANTE ANUALE

*REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT*

Conducător științific:  
Prof.univ.dr. ing. Dan Gavrilesco

Doctorand:  
Ing. Bogdan Marian Tofănică



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI  
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI  
PROTECȚIEI SOCIALE  
AMFOSDRU



Fondul Social European  
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale  
2007-2013



CIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ  
"GHEORGHE ASACHI"  
DIN IASI

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului

„Burse Doctorale - O Investiție în Inteligență (BRAIN)”.

Proiectul „Burse Doctorale - O Investiție în Inteligență (BRAIN)”, POSDRU/6/1.5/S/9, ID 6681, este un proiect strategic care are ca obiectiv general „Îmbunătățirea formării viitorilor cercetători în cadrul ciclului 3 al învățământului superior - studiile universitare de doctorat - cu impact asupra creșterii atractivității și motivației pentru cariera în cercetare”.

Proiect finanțat în perioada 2008 - 2011.

Finanțare proiect: 14.424.856,15 RON

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea “Vasile Alecsandri” din Bacău

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Carmen TEODOSIU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Gabriel LAZĂR



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI  
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI  
PROTECȚIEI SOCIALE  
AMFOSDRU



Fondul Social European  
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale  
2007-2013



CIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ  
"GHEORGHE ASACHI"  
DIN IASI

*Mulțumiri,*

*Conducătorului Științific, Profesor Universitar Doctor  
Inginer DAN GAVRILESCU, cele mai alese mulțumiri și  
recunoștință pentru îndrumarea plină de grijă acordată  
în pregătirea mea științifică și în elaborarea acestei  
lucrări.*

*Personalului didactic și colegilor din cadrul  
Specializării de Ingineria Fabricației Hârtiei al  
Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului  
pentru sprijinul și suportul acordat pe parcursul  
studiilor.*

# CUPRINS

<b>I. Introducere</b>	<b>1</b>
1.1. Statistici - Producție	1
1.2. Plantele anuale în România	1
1.5. Proprietăți ale plantelor anuale	3
<b>II. Metode de obținere a celulozelor din plante anuale</b>	<b>3</b>
2.2. Fabricarea celulozei prin procedee alcaline	3
2.4. Utilizarea celulozelor din plante anuale în fabricarea hârtiilor și cartoanelor	4
<b>III. Obiectivele studiilor, materiale, metode și tehnici analitice utilizate</b>	<b>4</b>
3.1. Obiectivele studiilor	4
3.2. Planul experimental	5
3.3. Materii prime	5
3.3.1. Tulpinile de rapiță	5
3.3.2. Leșia de fierbere	6
3.5. Metode analitice folosite pentru studiul chimic	6
3.6. Delignificarea în faza de laborator	7
<b>IV. Rapița ca materie primă pentru fabricarea celulozei</b>	<b>10</b>
4.1. Generalități	11
4.2. Morfologia și anatomia rapiței	15
4.2.2. Tulpina	15
4.2.5. Fibra	17
4.3. Date biometrice ale fibrelor de rapiță	17
4.4. Compoziția chimică a tulpinilor de rapiță	23
4.4.1. Componenti chimici principali	25
4.5. Concluzii	27
<b>V. Contribuții privind dezincrustarea tulpinilor de rapiță prin procedee alcaline</b>	<b>28</b>
5.1. Fierberea sulfat	28
5.1.1. Considerații generale	28
5.1.2. Rezultate și discuții	28
5.1.3. Concluzii	31
5.2. Fierberea natron-antrachinonă	32
5.2.1. Considerații generale	32
5.2.2. Rezultate și discuții	32
5.2.3. Concluzii	35
5.3. Comparații între procedeul sulfat și natron-antrachinonă	36
5.4. Studiul fibrelor prin spectroscopie RMN și FTIR	38
5.5. Contribuții privind caracterizarea soluției reziduale de la fabricarea celulozelor din tulpini de rapiță	39
5.5.1. Produși secundari pe bază de lignină	41
5.5.3. Concluzii	45

<b>VI. Contribuții privind înălbirea celulozelor de rapiță</b>	<b>45</b>
6.2. Delignificarea cu oxigen a celulozei de rapiță	46
6.2.1. Modul de lucru	46
6.2.2. Rezultate și discuții	46
6.2.3. Concluzii	48
6.3. Secvențe de înălbire cu reactivi ECF a celulozei de rapiță	48
6.3.1. Modul de lucru	48
6.3.2. Rezultate și discuții	49
6.3.3. Concluzii	51
6.4. Secvențe de înălbire cu reactivi TCF a celulozei de rapiță	51
6.4.1. Modul de lucru	52
6.4.2. Rezultate și discuții	52
6.4.3. Concluzii	54
<b>Concluzii generale</b>	<b>56</b>
<b>Activitatea științifică</b>	<b>61</b>
<b>Bibliografie selectivă</b>	<b>63</b>





# I. Introducere

Sursa principală de materii prime pentru fabricarea celulozei și a fibrelor celulozice o constituie plantele superioare, la care complexul de hidrați de carbon, celuloza și hemicelulozele (holoceluloza), poate ajunge până la un conținut de 50-80% din totalul masei vegetale (Alen, 2000). De asemenea, importanța lemnului și plantelor anuale la fabricarea celulozei și a semifabricatelor fibroase constă în faptul că reprezintă o sursă de materii prime vegetale practic inepuizabile, care sunt compensate anual prin regenerarea masei vegetale în procesul de fotosinteză (Simionescu și Rozmarin, 1972).

## 1.1. Statistici - Producție

Analiza materiilor prime folosite la fabricarea celulozei indică creșterea ponderii fibrelor celulozice din plante anuale în prezent fiind evaluate la 11% din producția mondială, în timp ce producția de fibre lemnoase a scăzut datorită crizei financiare și recesiunii principalelor economii pe plan extern de după anul 2007 (tabelul 1.1). Conform statisticilor oficiale ale Organizației Națiunilor Unite pentru Agricultură și Alimentație (FAO) fibrele din plante anuale sunt estimate cantitativ la peste 19 milioane tone pentru anul 2009, fiind al treilea an consecutiv în care producția a depășit această valoare (tabelul 1.1 și figura 1.1).

## 1.2. Plantele anuale în România

În România, una din ramurile importante ale industriei chimice în plină dezvoltare după cel de al II-lea război mondial a fost industria de celuloză și hârtie, o importanță deosebită acordându-se creșterii producției prin valorificarea plantelor anuale.

Școala românească de celuloză și hârtie s-a înscris prin activitățile sale în avangarda preocupărilor existente pe plan internațional prin activitatea de cercetare științifică orientată către dezvoltarea celor mai importante probleme din chimia și tehnologia celulozei: domeniul materiilor prime fibroase.

Astfel, pentru valorificarea speciilor nelemnoase au fost întreprinse ample studii a plantelor anuale autohtone: cocenii de porumb (Popescu și Banciu, 1967), deșeuri de in și cânepă (Popescu și Constantinescu, 1975), iuta (Puiu și colab., 1994; Puiu și Căușeș, 1995), kenaf (Stanciu și colab., 1995a; Stanciu și colab., 1995b), paiele de graminee – grâu, secară, orez, orz și ovăz (Bakk și Popescu, 1960; Esanu și colab., 1961), stuful românesc (Simionescu și Rozmarin, 1966; Obrocea, 1970), tulpini de floarea-soarelui (Popescu, 1972).

Valorificarea materiilor prime nelemnoase a fost studiată sistematic la scară de laborator și industrială. Tematica de cercetare a cuprins studii privind anatomia și morfologia, particularitățile de compoziție chimică la nivelul principalilor componenți chimici, tehnologiile de obținere a pastelor celulozice, mecanismele dezincrustării, precum și stabilirea valorii papetare a celulozelor din aceste materii prime: comportarea celulozelor cu fibră scurtă în procesele de măcinare, de înclieiere și de deshidratare a pastelor papetare.

De asemenea s-a evidențiat efectul celulozelor din plante anuale asupra proprietăților de rezistență și a durabilității, a porozității, capacității de tipărire a hârtiei, stabilindu-se condiții de fabricare a hârtiilor cu conținut ridicat de fibră scurtă.

Cercetări fundamentale și aplicative din domeniul valorificării materiilor prime au stat la baza proiectării și derulării investițiilor în industria de celuloză și hârtie. În perioada 1956-1980 s-au înregistrat dezvoltări importante ale industriei de profil din România, majoritatea investițiilor fiind realizate cu utilaje și instalații importate de la firme occidentale renumite în domeniu. Astfel, din cele 12 fabrici de celuloză existente, 3 au funcționat o bună perioadă de timp, exclusiv pe materii prime nelemnoase: Brăila, Constanța, Călărași.

Combinatul de Celuloză și Hârtie din Brăila a fost proiectat și construit în cadrul proiectului investițional *“Valorificarea în celuloză și hârtie a stufului din Delta Dunării”* și includea fabrica de carton duplex/triplex, instalația de semiceluloză din stuf și fabrica de celuloză chimică - date în folosință în intervalul 1959-1960, fabrica de celuloză papetară și de hârtie - puse în funcțiune în 1966. Totuși, dificultățile de aprovizionare cu stuf au impus modernizări și dezvoltări ale instalației de fabricare a celulozei papetare, care au vizat în mare parte înlocuirea stufului cu alte materii prime, lemnul de foiașe, fagul și plopul. După 1982, stuful s-a utilizat numai la fabricarea semicelulozei, pentru ca după 1989, stuful să fie complet eliminat din ciclul productiv datorită costului foarte ridicat al materiei prime, care nu mai făcea procesul rentabil din punct de vedere economic.

Un alt proiect investițional din anii 1960 a fost *“Valorificarea papetară a paielor”*. Studii preliminare au permis calcularea disponibilităților de paie din cereale pentru zonele Dobrogei și a Bărăganului. Cercetările întreprinse au fundamentat valoarea papetară a celulozei din paie ca fiind apropiată de cea a celulozei din plop, dar au evidențiat și dificultățile ce apar la prelucrarea lor în celuloză datorită conținutului ridicat de siliciu. În baza acestor studii și considerând disponibilitatea resurselor de paie au fost proiectate unitățile industriale de la Constanța și Călărași, fiind dintre cele mai moderne la nivelul anilor '60.

Fabrica Palas Constanța a fost inițial proiectată să producă pastă celulozică înălbită prin procedeul SNS într-o instalație de fierbere continuă, fără recuperarea sau valorificarea leșiiilor reziduale. Fabrica de celuloză a fost pusă în funcțiune în anul 1960, iar în anul 1965 a fost integrată cu o instalație proiectată să producă hârtie de scris/tipar și cartoane veline, tratate la suprafață și având în compoziție un procent de până la 70% celuloză fibră scurtă – în principal, celuloză din paie.

A doua investiție având ca obiectiv valorificarea paielor în industria celulozei și hârtiei s-a realizat la Combinatul de celuloză și hârtie din Călărași, ce a intrat în funcțiune în anul 1964 cu o instalație continuă de obținere a celulozei prin procedeul sulfat. Fabrica de celuloză a fost integrată cu producția de hârtii de scris/tipar și ambalaj pe trei mașini de hârtie.

Din păcate, unele dificultăți întâmpinate în funcționarea instalațiilor de spălare a celulozei și a celor de regenerare la Călărași, ca și probleme create prin evacuarea leșiei SNS la Palas s-au dovedit inadecvate cerințelor de eficiență și de limitare a poluării mediului, contribuind la diminuarea și în final la stoparea producției de celuloză din paie în anul 1994. Totuși, principala cauză a eliminării paielor din resursele de materii prime pentru celuloză a constituit-o imposibilitatea asigurării unei aprovizionări constante cu paie de calitate corespunzătoare pe o rază geografică competitivă economic, respectiv de circa 200 km.

Astfel, în România s-a investit mult capital uman și financiar pentru valorificarea plantelor anuale în industria de celuloză și hârtie, dobândind o bogată experiență în domeniu, recunoscută pe plan mondial.

Este de remarcat contribuția originală a Școlii românești care devansa unele preocupări ce aveau să apară ulterior în Europa de Vest și pe care le găsim astăzi în programe de cercetare

finanțate de Comunitatea Europeană: plantele anuale reprezintă speranța de transformare a lumii vegetale în surse regenerabile de energie și materii prime prin înlocuirea resurselor fosile: cărbunele, petrolului și a gazelor naturale.

### 1.5. Proprietăți ale plantelor anuale

Din punct de vedere chimico-morfologic, fibrele celulozice din plante anuale prezintă deosebiri apreciabile față de cele din lemn. Drept urmare, folosirea acestor fibre în scopuri papetare necesită studii pentru a stabili condițiile cele mai favorabile pentru realizarea unor produse de calitate. Analizele morfologice și ale compoziției chimice a materialelor vegetale sunt utile în cercetarea materiilor prime fibroase și oferă indicații asupra potențialului papetar al diferitelor specii de plante anuale.

În general, morfologia fibrelor depinde de tipul de celule din care sunt constituite, iar proprietățile chimice depind de caracteristicile peretelui celular (Saijonkari-Pahkala, 2001).

## II. Metode de obținere a celulozelor din plante anuale

### 2.2. Fabricarea celulozei prin procedee alcaline

**Procedeul natron** deține aproape 5% din producția mondială de paste chimice și este cea mai folosită metodă de obținere a celulozelor din plante anuale (Patt și colab., 2005). Cantitatea de hidroxidul de sodiu utilizată este de 10-20% raportat la materialul absolut uscat, și depinde de materia primă fibroasă. Temperatura de fierbere se corelează cu timpul de fierbere și cu adaosul de alcalii, dar în general este peste 140°C și nu depășește 170°C.

Randamentele în celuloză sunt în intervalul 35-55% și sunt influențate în mare măsură de tipul și calitatea materiei prime, în special de conținutul de lignină și a proporției de țesut medular. Un conținut ridicat al celulelor de parenchim în materia primă, nu numai că reduce randamentul în fibre celulozice, dar crește consumul de alcalii, diminuează proprietățile de deshidratare a hârtiei pe mașina de fabricație și reduce caracteristicile de rezistență fizico-mecanice ale hârtiilor prin creșterea conținutului de material fin.

Avantajul principal al fierberii natron comparativ cu procedeul sulfat este absența sulfurii de sodiu prin care se evită formarea produselor volatile urât mirositoare și se simplifică regenerarea chimicalelor de la fierbere (Jiménez și colab., 2009).

Procedeul natron poate fi îmbunătățit prin adăugarea antrachinonei sau a oxigenului sau a ambelor în timpul fierberii. Procedeul natron-antrachinonă accelerează fierberea și protejează hidrații de carbon, astfel încât se obțin randamente mai bune și celuloze cu conținut de lignină mai scăzut decât în fierberile natron realizate în condiții asemănătoare (Akgül și Tozluoglu, 2009a). Utilizarea oxigenului în fierberea natron are ca efect îmbunătățirea vitezei de delignificare. Fierberea natron-oxigen-antrachinonă prezintă în plus avantajul precipitării silicaților dizolvați în leșia de fierbere pe fibrele celulozice (Tutus și Eroglu, 2003; Tutus și Eroglu, 2004).

**Procedeul sulfat** este mult mai puțin folosit pentru obținerea fibrelor celulozice din plante anuale decât procedeul natron. Acest fapt se datorează faptului că avantajele obținute legate de proprietățile de rezistență ale celulozelor sunt marginale față de cele din procedeul

natron. Reactivii chimici utilizați în procedeul natron sunt mai ieftini și mai simpli de utilizat decât cei din fierberea sulfat. În plus, emisiile în atmosferă de substanțe urât mirositoare datorită compușilor cu sulf sunt complet eliminate (Finell și Nilsson, 2004).

Problema principală a procedeelelor alcaline de delignificare pentru obținerea celulozei din plante anuale o constituie dizolvarea silicaților în timpul fierberii în leșia reziduală (Boman și colab., 2009). Prezența silicaților cauzează probleme grave în circuitul de regenerare a substanțelor chimice din leșia neagră, cum ar fi depunerea pe elementele de transfer termic în evaporatoare, viscozitatea mare a leșiei negre concentrate și probleme în instalațiile de caustificare. De asemenea, viscozitatea mare a soluțiilor reziduale concentrate are o influență negativă în evaporarea și post-concentrarea leșiei negre, precum și în procesele de recuperare a energiei prin ardere în cazane speciale de abur (Puișel și colab., 2010a).

## **2.4. Utilizarea celulozelor din plante anuale în fabricarea hârtiilor și cartoanelor**

Structura anatomo-morfologică, compoziția chimică și proprietățile fizico-mecanice diferite determină necesitatea unei bune cunoașteri a valorii papetare pentru fiecare plantă anuală. Fiecare sursă de materii primă trebuie evaluată individual pentru avantajele și dezavantajele sale, având în vedere stabilirea oportunității utilizării la fabricarea celulozei, sub aspectul tehnologiei de delignificare și albire, calității fibrelor, a produselor obținute și a protecției mediului.

# **III. Obiectivele studiilor, materiale, metode și tehnici analitice utilizate**

## **3.1. Obiectivele studiilor**

Teza de doctorat „*Cercetări privind obținerea și caracterizarea fibrelor celulozice din plante anuale*” își propune abordarea problemelor legate de:

- identificarea unor noi specii de plante nelemnoase apte pentru obținerea fibrelor celulozice;
- elaborarea tehnologiilor pentru obținerea fibrelor celulozice cu randament ridicat;
- caracterizarea din punct de vedere papetar a celulozelor obținute;

Obiectivul general al cercetărilor este obținerea și caracterizarea fibrelor celulozice izolate din tulpinile de rapiță ca materie primă pentru fabricarea hârtiei.

Obiectivele derivate se referă la:

- studiul structurii morfologice a tulpinilor de rapiță care se cultivă în zona nord-estică a României;
- determinarea compoziției chimice a tulpinilor de rapiță;
- stabilirea unor metode de delignificare a tulpinilor de rapiță; studiul factorilor de influență;
- elucidarea unor aspecte ale mecanismului și cineticii delignificării tulpinilor de rapiță;
- cercetări privind posibilitățile de înălbire a celulozelor obținute din tulpinile de rapiță;
- caracterizarea fibrelor celulozice izolate din rapiță din punct de vedere a utilizării lor la fabricarea hârtiei.

## 3.2. Planul experimental

Investigațiile din prezenta teză de doctorat s-au efectuat în laboratoarele din cadrul secției de Ingineria Fabricației Hârtiei, catedra de Polimeri Naturali și Sintetici, din cadrul Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași: Tehnologia celulozei, Analiza compușilor chimici din lemn, Încercări fizico-mecanice, Cercetări interdisciplinare.

Cercetările privind determinarea compoziției chimice a tulpinilor și fibrelor de rapiță, datelor biometrice ale fibrelor, caracterizarea prin spectroscopie IR și RMN a componentelor chimici ai tulpinilor, fibrelor și ligninei de rapiță s-au efectuat la Departamentul de Ingineria Materialelor și Tehnologii Industriale, Universitatea de Studii din Trento, Italia, în perioada 1.05-31.07.2010.

## 3.3. Materii prime

### 3.3.1. Tulpinile de rapiță

Materialul vegetal care a fost folosit pentru determinările în faza de laborator a fost reprezentat de tulpini de rapiță, cu umiditatea relativă de 15%, rămase pe câmp după recoltarea semințelor în luna iunie. Înălțimea tulpinilor analizate a fost cuprinsă între 1 și 1,5 m. Diametrele la bază au avut variații mici, majoritatea tulpinilor având 20-30 mm. Măsurând grosimea secțiunilor în lungul tulpinii s-au constatat valori ale diametrelor de 15-25 mm la 0,5 m înălțime, de 10-20 mm la 1 m înălțime și 5-10 mm la vârf.

Tocătura obținută prin tăiere manuală a tulpinilor de rapiță (Figura 3.1), a fost caracterizată în laborator sub aspect fizic și chimic comparativ cu tulpinile mature. Pentru caracterizarea fizică a tocăturii s-a efectuat analiza dimensională a acesteia, în conținut de miez, coajă liberă și pleavă, precum și greutatea volumetrică a acesteia.



Figura 3.1. Aspect macroscopic al segmentelor de tulpini de rapiță utilizate ca materie primă la obținerea celulozei

Din analiza dimensională rezultă că din tulpini mature se obține 97% tocătură normală în domeniul dimensiunilor de 5-10 cm lungime, restul fiind format din 3% pleavă (alcătuită în principal din fragmente de tulpină și material mărunț. Conținutul de tulpină desmedulată reprezintă 84%, iar măduva reprezintă 13%.

Dintre proprietățile fizice ale materiilor prime celulozice, densitatea materialului vegetal influențează în mod direct comportarea la delignificare. Tocătura de rapiță are greutatea

volumetrică mult mai mică decât cea a tocăturii din lemn. Valorile sunt aproximativ 42 kg/m<sup>3</sup> pentru tulpini întregi și 75 kg/m<sup>3</sup> pentru tocătura de 5-7 cm lungime. Tocătura are la aceeași umiditate greutate volumetrică aproape dublă față de tulpinile normale. Compoziția chimică medie a tulpinilor și tocăturii de rapiță sunt date în tabelul 4.6.

### 3.3.2. Leșia de fierbere

Soluția de fierbere este leșia albă folosită la nivel industrial, ce conține necesarul de alcalii active pentru dezincrustare.

La procedeul sulfat, componentul principal este hidroxidul de sodiu, alături de care există cantități importante de sulfură de sodiu și o dată cu ea și sulfatul de sodiu, rămas în instalația de ardere a leșiei negre, precum și carbonatul de sodiu rămas netransformat la caustificare.

Leșia albă utilizată în procedeul sulfat a fost furnizată de S.C. SOMEȘ S.A. Dej. Caracteristici leșiei folosite sunt prezentate în tabelul 3.1.

În dezincrustarea natron, componentul leșiei albe este hidroxidul de sodiu, alături de care există cantități variabile de carbonat de sodiu (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), produs datorită higroscopicității hidroxidului și a capacității sale de a reacționa rapid cu dioxidul de carbon (CO<sub>2</sub>) din atmosferă sau cu cel dizolvat în apă. Folosirea antrachinonei (AQ) ca aditiv în procesul de fierbere în cantitate de 0,5% față de masa absolut uscată a tulpinilor de rapiță, a avut ca scop accelerarea delignificării și stabilizarea hidraților de carbon contra degradării alcaline.

Delignificarea s-a realizat într-o instalație micropilot care dispune de un fierbător discontinuu cu volumul de 10 L (figura 3.3).

Tabelul 3.1 Caracteristicile leșiei albe utilizate la delignificarea tulpinilor de rapiță

Component	Fierberea sulfat	Fierberea natron-AQ
	Concentrația (g NaOH /L)	Concentrația (g NaOH /L)
NaOH	107,2	100
Na <sub>2</sub> S	30,4	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20	-
Alcalii totale	157,6	100
Alcalii active	137,6	100
Alcalii efective	114,7	100
Sulfiditate	22,1%	0

### 3.5. Metode analitice folosite pentru studiul chimic

Următoarele metode experimentale au fost utilizate pentru analiza compoziției chimice a tulpinilor de rapiță și a fibrelor celulozice obținute din acestea. Majoritatea metodelor de analiză sunt metode standardizate de Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI) și metode clasice utilizate pe scară largă în literatura de specialitate. Deoarece aceste metode sunt descrise în colecții de standarde sau în literatura citată ele sunt prezentate doar informal:

#### - Celuloza:

- Celuloza - metoda Kürschner-Hoffer (Kürschner și Hoffer, 1929);
- Celuloza - metoda Seifert (Seifert, 1960);
- α-Celuloza. (TAPPI T203 cm-09 - Alpha-, beta-, and gamma-cellulose in pulp);

- **Holoceluloza** - metoda Jayme și Wise (Jayme, 1942; Wise și colab., 1946);
- **Pentozanele** (TAPPI T 223 cm-01 - *Pentosans in wood and pulp*);
- **Lignina** - metoda Klason (TAPPI T222 om-06 - *Acid-insoluble lignin in wood and pulp*);

**- Substanțe extractibile:**

- Extracția cu amestec alcool-benzen (TAPPI T204 cm-07 - *Solvent extractives of wood and pulp*, TAPPI T264 cm-07 - *Preparation of wood for chemical analysis*);
- Extracția cu alcool (TAPPI T204 cm-07 - *Solvent extractives of wood and pulp*, T264 cm-07 - *Preparation of wood for chemical analysis*);
- Extracția cu apă rece. (TAPPI T207 cm-08 - *Water solubility of wood and pulp*);
- Extracția cu apă caldă. (TAPPI T207 cm-08 - *Water solubility of wood and pulp*);
- Extracția cu soluția de 1% hidroxid de sodiu (metoda TAPPI T212 om-07 - *One percent sodium hydroxide solubility of wood and pulp*);

- **Cenușa** (TAPPI T211 om-07 - *Ash in wood, pulp, paper, and paperboard: Combustion at 525°C*);

- Conținutul de dioxid de siliciu și silicați în cenușă (TAPPI T244 cm-99 - *Acid-insoluble ash in wood, pulp, paper, and paperboard*);

**Umiditatea** (TAPPI T210 cm-03 - *Weighing, sampling and testing pulp for moisture*, TAPPI T258 om-06 - *Basic density and moisture content of pulpwood*).

Schematic, etapele procedurii experimentale pentru studiul chimic al materiei prime sunt prezentate în figura 3.2.

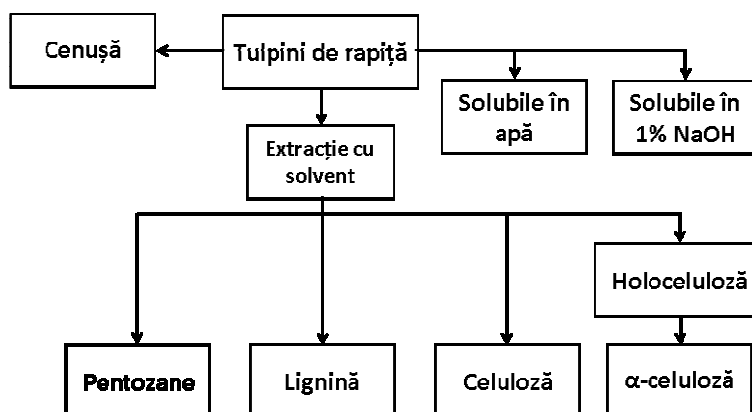


Figura 3.2. Schematizarea etapelor procedurii experimentale folosită la determinările de compoziție chimică a tulpinilor de rapițe

### 3.6. Delignificarea în faza de laborator

Dezincrustarea sulfat și natron a tulpinilor de rapiță s-a realizat în sistem discontinuu, operațiile care au alcătuit turnusul de fierbere fiind: încărcarea fierbătorului cu material vegetal și soluția pentru dezincrustare, ridicarea temperaturii de fierbere până la valoarea de regim, menținerea la această temperatură un timp determinat, degazarea finală și golirea fierbătorului.

Pentru fierberile alcaline s-a stabilit diagrama de fierbere prezentată în figura 3.2. S-a folosit o instalație de fierbere micropilot discontinuă – figura 3.3, al cărui element principal este un fierbător rotativ (1), cu volum de 10 L, prevăzut cu încălzire electrică și reglare automată a temperaturii, cuvă de spălare și îngroșare (2) ce servește pentru golirea fierbătorului, spălarea

materialului dezincrustat și colectarea pastei sortate, destrămător vertical (3), sortizor plan-vibrator (4).

În fierbător se introduce tocătura, reactivi de dezincrustare și apă pentru completarea hidromodulului până la valoarea 5. Se montează capacul fierbătorului, se închide ventilul de degazare, se cuplează sistemul de acționare și se pornește încălzirea până la temperatura de 100-105°C, când se efectuează o degazare a fierbătorului cu scopul de a elimina aerul inclus în tocătură. Se ridică temperatura după graficul din figura 3.2, astfel încât durata de încălzire până la temperatura maximă de lucru să fie de 60 de minute.

Fierbătorul se menține la temperatura maximă timp de 60 de minute. La terminarea fierberii, se oprește sistemul de rotire și se deschide ventilul de degazare pentru a colecta o probă de leșie neagră. În continuare se reduce presiunea din fierbător până la presiunea atmosferică. Produsele de degazare sunt dirijate într-un vas cu apă pentru a reduce cantitatea de produse volatile degazate în atmosferă.

Capacul fierbătorului se deschide și conținutul lui se golește într-o cuvă de spălare (2) prevăzută la partea inferioară cu o sită din oțel inoxidabil și un ventil pentru evacuarea apelor de spălare. Spălarea materialului destrămat se realizează cu apă de canal prin diluții succesive. Astfel, se introduce apă în cuvă, se amestecă, se lasă 5 minute și se deschide ventilul de golire pentru scurgerea soluției reziduale. Se repetă operația de 2-3 ori.

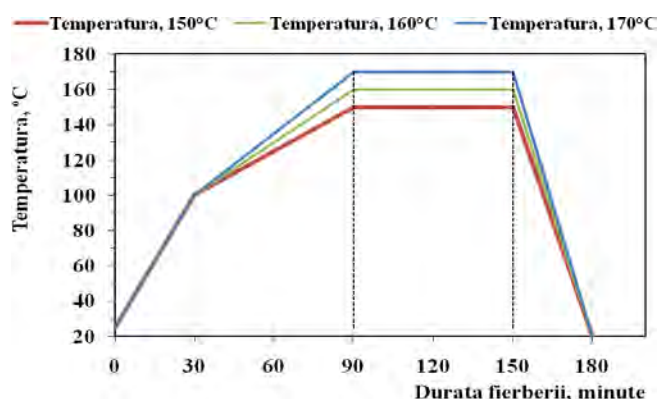


Figura 3.2. Diagrama de fierbere

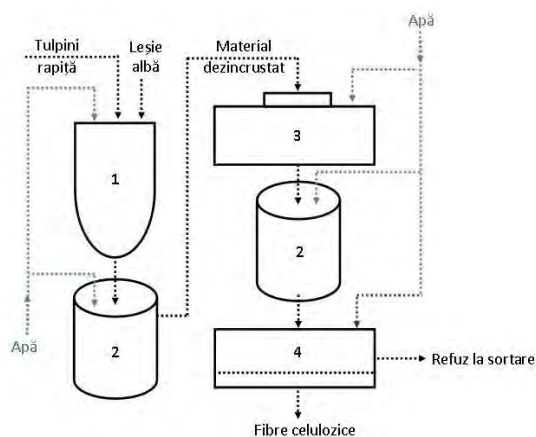


Figura 3.3. Schema instalației de laborator pentru obținerea fibrelor celulozice

După fierbere, materialul păstrează forma tocăturii și pentru o cât mai completă individualizare a fibrelor, pasta este supusă defibrării. Operația se realizează într-un destrămător cilindric (3), prevăzut cu un ax orizontal în mișcare de rotație, pe care sunt montate palete înclinare care dezvoltă forțe centrifuge și curenți laterali, rezultând efecte hidromecanice ce provoacă destrămarea materialului și individualizarea fibrelor. Celuloza spălată se introduce în destrămător, se diluează până la consistența de 2-3% și se destramă timp de 15 minute.

Suspensia din destrămător se evacuează cantitativ într-un vas de diluție (2), aducându-se la volumul de 50 litri pentru determinarea consistenței și a randamentului cu care s-au obținut fibrele celulozice la fierbere.

Separarea materialului fibros de mănunchiuri de fibre și chiar de fragmentele de tulpini rămase nedezincrustate s-a realizat prin sortarea celulozei pe un sortizor plan-vibrator (4), prevăzut cu o placă cu fante cu deschiderea de 0,3 mm, alimentat cu pastă la consistența de 0,3-0,5%. Acceptul se dirijează în cuva de spălare pentru deshidratare, iar refuzul se usucă în etuvă la 105°C până la masă constantă și se cântărește.



Celulozele obținute s-au caracterizat prin determinarea următoarelor proprietăți:

- Gradului mediu de polimerizare (DP) a fost determinat din valoarea viscozității celulozei, folosind ecuația lui Staudinger pentru polimeri:

$$[\eta] = K_m \cdot M^a, \text{ ml/g} \quad (5)$$

$$\text{DP} = \frac{M}{162} \quad (6)$$

în care:  $K_m$  și  $a$  (cunoscuți și ca coeficienții Mark-Kuhn-Houwink) sunt coeficienți de proporționalitate la temperatura de 25°C, iar pentru celuloze în soluții de cupruetilendiamidă au valorile de  $1,03 \cdot 10^{-2}$  (mL/g), respectiv 0,905 (Ganster și Fink, 2005; Mansencal, 1999);

$M$  este masa moleculară a celulozei în soluția de cupruetilendiamidă.

- Conținutul de lignină (L) în celuloza obținută după fierberea alcalină s-a apreciat cu ajutorul indicelui Kappa folosind relația:

$$L(\%) = 0,15 \cdot \text{Kappa} \quad (7)$$

în care:  $Kappa$  reprezintă indicele Kappa al celulozei.

- Conținutul de lignină (L') în celuloza obținută, raportată la materialul vegetal inițial s-a evaluat cu relația:

$$L'(\%) = L \cdot \eta_{\text{total}} \quad (8)$$

în care:  $L$  reprezintă conținutul de lignină conform relației (7);

$\eta_{\text{total}}$  - este randamentul în material dezincrustat.

- Gradul (indicele) de dezincrustare ( $\alpha$ ) reprezintă raportul dintre cantitatea de lignină dizolvată și cea inițială existentă și se calculează cu relația:

$$\alpha = \frac{L_0 - L \cdot \eta}{L_0} \cdot 100, \% \quad (9)$$

în care:  $L_0$  - este conținutul inițial de lignină (21,5%);

$L$  - este conținutul de lignină conform relației (7);

$\eta$  - este randamentul în celuloză.

- Selectivitatea fierberii (Sel) s-a definit ca fiind raportul dintre cantitatea de celuloză obținută și cantitatea teoretică și s-a calculat cu relația:

$$\text{Sel} = \frac{\eta}{100 - \frac{\alpha \cdot L_0}{100}} \cdot 100, \% \quad (10)$$

în care:  $\eta$  - este randamentul în celuloză;

$\alpha$  - reprezintă gradul de dezincrustare;

$L_0$  - este conținutul inițial de lignină (21,5%).

- Gradul de dizolvare al polizaharidelor ( $\Delta Pz$ ) s-a determinat cu ajutorul relației de calcul:

$$\Delta Pz = \eta \cdot \frac{100 - L}{100 - L_0}, \% \quad (11)$$

în care:  $\eta$  - este randamentul în celuloză;

$L_0$  - este conținutul inițial de lignină (21,5%);

$L$  - este conținutul de lignină conform relației (7).

## IV. Rapița ca materie primă pentru fabricarea celulozei

Cererea din ce în ce mai mare la nivel mondial de biocombustibili, reducerile fiscale, subvențiile acordate sectorului agricol și granturile pentru programele de cercetare pentru obținerea energiei din resurse regenerabile au încurajat creșterea producției de biocarburanți și de biolichide în întreaga lume (Mabee, 2007). Astfel, “febra biocombustibilor” a cuprins și România, însă numai la nivelul producției de materie primă pentru fabricarea lor, cultivarea culturilor vegetale devenind o afacere profitabilă (Marinescu, 2011).

Un rol important îl dețin culturile vegetale cu potențial energetic destinate producerii biocombustibilor datorită faptului că România, pentru respectarea Protocolului de la Kyoto la Convenția-cadru a Organizației Națiunilor Unite privind schimbările climatice (UN, 1997) și a angajamentelor asumate la nivel comunitar și internațional cu Uniunea Europeană (EU, 2001; EU 2003; EU, 2009), trebuie să realizeze un obiectiv național obligatoriu constând într-o pondere a energiei din surse regenerabile de 24% din întregul consum final brut de energie până în anul 2020 și un obiectiv național minim obligatoriu de 10% în ponderea biocarburanților în consumul de benzină și motorină folosite în sectorul transporturilor până în anul 2020.

În România, caracterul preponderent cerealier al structurii culturilor a început să fie redimensionat, astfel încât în intervalul 2001-2010 se constată o scădere a suprafețelor culturilor tradiționale semărate: porumbul și sorgul cu aproape 700 de mii ha, grâul cu aproape 520 mii ha, orzul și orzoaica cu peste 20 mii ha. În schimb, au crescut suprafețele culturilor destinate producerii de biodiesel: rapița (aproape 500 de mii ha), floarea soarelui și soia (aproximativ 20 de mii ha) (MADR, 2011).

Pentru a exploata întregul potențial al biomasei, rămâne de soluționat problema tulpinilor pentru a căror utilizare există soluții, dintre care unele vor fi dezvoltate în prezenta teza de doctorat. Cantitativ, tulpinile de rapiță reprezintă 50-72% din totalul biomasei, iar în prezent nu au valoare economică.

Din sinteza datelor existente în literatură referitor la principalele direcții de cercetare în utilizarea tulpinilor de rapiță, se rețin următoarele aplicații:

- obținerea etanolului (Mathew și colab., 2011; Wi și colab., 2011; Lu și colab., 2009; Zabaniotou și colab., 2008; Petersson și colab., 2007; Luo și colab., 2011);
- producția de zaharuri fermentabile (Castro și colab., 2011; Jeong și colab., 2010; Díaz și colab., 2010);
- conversia termo-chimică, în hidrocarburi și reziduuri solide ce conțin carbon (Sanchez și colab., 2009; Zabaniotou și colab., 2008; Karaosmanoglu și colab., 1999a; Onay și Kockar, 2004; Luo și colab., 2011; Karaosmanoglu și Tetik, 1999; Yaman, 2004);
- utilizarea valorii combustibile pentru obținerea agentului termic și/sau a curentului electric (Gokcol și colab., 2009; Petersson și colab., 2007; Karaosmanoglu și colab., 1999b);
- obținerea materialelor compozite (Yousefi, 2009; Borysiak și Paukszta, 2008; Zou și colab., 2009; Paukszta, 2005);
- obținerea produselor papetare (Hosseinpour și colab., 2010; Ahmadi și colab., 2010; Enayati și colab., 2009; Papatheofanous și colab., 1995; Ekhtera și colab., 2009; Kasmani și colab., 2011; Potůček și Milichovský, 2011).

Pentru a aprecia dacă aceste deșeuri agricole pot constitui o materie primă pentru fabricarea celulozei, s-au întreprins o serie de determinări legate de cunoașterea însușirilor

morfologice, anatomice și chimice ale plantei, pe de o parte, și de comportarea în procese de delignificare, pe de altă parte.

#### 4.1. Generalități

Conform clasificării regnului vegetal pe baza principiilor teoriei evoluționiste, *Brassica napus* face parte din încregătura *Magnoliophyta* (Angiospermatophyta), clasa *Magnoliatae* (Dicotyledonatae), ordinul *Capparales*, familia *Brassicaceae*, genul *Brassica* (Sârbu, 1999).

Genul *Brassica* conține cele mai multe specii agricole și horticole de importanță economică comparativ cu oricare alt gen, răspândite pe întreaga suprafață a pământului.



Figura 4.1. Rapița (*Brassica napus*)

(stânga autor: F.E. Köhler, Köhler's Medizinal-Pflanzen, in naturgetreuen Abbildungen mit kurz erläuterndem Texte - Atlas zur Pharmacopoea germanica (1887); dreapta fotografie personală)

Cunoscută sub denumirea populară de rapiță sau canola, *Brassica napus* L. este o plantă originară de pe continentul asiatic, fiind cultivată acum 3000 de ani în India, și apoi a ajuns în China și Japonia în perioada primului secol al erei noastre (Shahidi, 1990).

Pe continentul european, cultura rapiței este datată din timpul Evului Mediu în secolul al XIII-lea (anul 1255 în Regatul Marii Britanii), când țările Europei Centrale și Nordice utilizau uleiul obținut din semințe de rapiță în scopuri industriale, în industria textilă și pentru iluminat, din dorința de a reduce importurile de ulei de măsline (Thirsk, 2000).

Utilizarea sa ca ulei vegetal comestibil în țările occidentale este foarte recentă și este posibilă datorită cercetării și inovării din industria de profil din Canada, care în anii 1960 au creat un tip nou de rapiță ce conține o cantitate mică de acid erucic și glucozinolați, substanțe ce dau gustul amar și aspru al semințelor de rapiță (Phillips și Khachatourians, 2001).

Întreaga parte epigea a plantei de rapiță poate fi utilizată: semințele pentru ulei comestibil sau industrial, turtele oleaginoase pentru furajarea animalelor, frunzele ca buruiănă pentru animale, iar tulpinile uscate drept așternut pentru animale, combustibil casnic și/sau material de ranforsare în prepararea chirpicilor (Agnihotri și colab., 2007).

Cultura rapiței ocupă, în prezent, un loc deosebit de important în economia mondială, ca sursă de uleiuri vegetale. Producția de ulei vegetal din semințe este situată pe locul 3 pe plan mondial, după uleiul de palmier și soia, devansând în ultimele decenii producția de uleiuri de floarea soarelui și arahide (Faostat, 2011).

Semințele au un conținut ridicat în uleiuri, cuprins între 45 și 55% precum și conținutul în proteină, de 21-24% și 17-20% extractive neazotate, ce o încadrează în rândul plantelor oleoproteice. Semințele sunt o sursă importantă de calorii, prin aportul de acizi grași esențiali,

precum și vitamine solubile, cum ar fi carotenii (Vitamina A) și tocoferolii (Vitamina E) (Murphy, 2004).

Uleiul de rapiță are o deosebită importanță alimentară și industrială. Pentru a putea fi utilizat în alimentație, uleiul se rafinează cu scopul de a îndepărta gustul caracteristic și a i se da o culoare galben-deschisă. Promovat ca un ulei sănătos, acesta este utilizat pentru uleiuri de prăjit, uleiuri de salată, sosuri pentru salate, maioneză, margarină, creme de patiserie și chiar ciocolată (McDonald, 2004). În scopuri nealimentare, uleiul este materie primă pentru fabricarea bio-combustibililor, lubrifianților, agenților tensioactivi, vopselelor, lacurilor, cernelurilor, polimerilor și unor produse farmaceutice (Walker, 2004).

Turtele de rapiță rezultate după extragerea uleiului constituie 45-55% din greutatea inițială a semințelor. Datorită conținutului bogat în proteine (38-42%), glucide (32-37%) și în săruri minerale (8-10%) au o valoare furajeră bună și pot fi utilizate ca furaje în alimentația animalelor (Rosa, 1999).

După recoltarea semințelor, tulpinile de rapiță rămân pe teren. Valorificarea tulpinilor de rapiță se poate realiza prin încorporarea tulpinilor în sol, arderea miriștilor sau prin strângerea tulpinilor și eliberarea terenului (Tofănică și colab., 2010a).

Încorporarea în sol se utilizează în rotația culturilor pentru a crește conținutul de humus și pentru încorporarea, imobilizarea și transformarea azotului și sulfului disponibil la forme stabile organice în soluri sărace în substanțe nutritive (Bhupinderpal-Singha, 2006). În multe țări cultivate, la combină sunt montate dispozitive speciale pentru tocarea tulpinilor și împrăștierea acestora pe lățimea de lucru a combinei, concomitent cu recoltatul. Ulterior, pentru o descompunere mai rapidă a reziduurilor și mineralizarea resturilor vegetale (Blenis și colab., 1999), se încorporează tulpinile bine mărunțite în sol, prin arătură, eventual împreună cu doze moderate de îngrășăminte cu azot pentru a facilita descompunerea carbonului organic în sol și fixarea azotului. Totuși, mai mult de 2/3 din carbonul organic nu se descompune nici după 270 de zile, iar fixarea azotului mineral se face numai până la 10-12% din cantitatea disponibilă din sol (Trinsoutrot și colab., 2000). Pierderile de azot sunt minore prin recoltarea tulpinilor și nu are impact negativ asupra balanței de nutrienți din sol, dimpotrivă impactul asupra pierderilor globale este nesemnificativ (Börjesson și Tufvesson, 2011).

Arderea miriștilor se utilizează în scopul eliberării acestora de resturile vegetale rămase după recoltarea semințelor, cenușa rezultată servind ca îngrășământ pentru generația următoare de cultură de câmp. Totuși, beneficiile rezultate din cantitatea de săruri minerale solubile ( $N_2O_5$ ,  $P_2O_5$  și  $K_2O$ ) prezente în sol după incendiere sunt minore în comparație cu pericolul pentru mediu și pentru culturile care se vor dezvolta ulterior, deoarece incendiile distrug nu numai vegetația dar și lumea animală. Astfel, pe terenurile incendiate se distruge ecosistemul și apar condiții favorabile pentru înmulțirea insectelor dăunătoare și dezvoltarea diverselor boli (Bunting, 2001). Arderea nu este o soluție justificată, fiind acceptată numai în cazuri extreme, ca o măsură de carantină fitosanitară, pentru prevenirea răspândirii unor boli sau dăunători specifici (OECD, 2005).

Altă utilizare a tulpinilor de rapiță este colectarea și utilizarea lor ca resurse lignocelulozice pentru obținerea de materiale fibroase, produse chimice, biocombustibili sau bioenergie (producerea de energie) (Tofănică și Gavrilăscu, 2010a).

Strângerea paielor și eliberarea terenului sunt lucrări importante în cultura rapiței, dificile și destul de costisitoare. Pentru adunarea tulpinilor se folosesc diferite utilaje de cereale: presa de balotat, mașina pentru balotat cilindrică, mașini pentru adunat etc.

Concomitent cu recoltarea semințelor are loc balotarea tulpinilor cu presa pentru cereale, încărcarea și transport baloților spre spațiul de depozitare. Pentru cheltuieli de investiție estimate la 292 €/ha.an – media europeană recoltarea, transportul și depozitarea pot reprezenta 68% din cheltuielile din întregul ciclu de cultivare a rapiței, față de circa 29% cât reprezintă costul cu semănatul, erbicidarea, fertilizarea ș.a. operații de îngrijire a culturii (de Wit și Faaij, 2010). Pentru țările din estul Europei, valoarea cheltuielilor este mai mică, în principal datorită costului redus al forței de muncă, al terenurilor, impozitelor, etc. (van Dam și colab., 2007).

Productivitatea biologică a rapiței, înțelegând prin aceasta greutatea absolut uscată a plantei întregi tăiate la nivelul solului după maturizarea culturii, depinde de factorii de mediu (lumina, temperatura, umiditatea etc.), factorii biologi (structura genetică, perioada de vegetație etc.) și factorii agrotehnici (fertilizarea, irigarea, prelucrarea solului etc.) la care este supusă cultura (Rathke și colab., 2006) și reprezintă un potențial maxim de 33 tone la hectar în zona temperată (Begu și colab., 2009).

Indicele de recoltare al semințelor de rapiță (proporția de semințe din biomasa totală - semințe și producția secundară rezultată - silicve, pleavă, tulpini), variază între aproximativ 0,28 și 0,50. Astfel, semințele reprezintă 28-50% din biomasa totală, iar reziduurile rămase pe câmp, în special tulpinile reprezintă 50-72% din masa vegetală (Diepenbrock, 2000). În Europa, la o producție medie de 3-4 tone semințe la hectar corespund între 3-10 tone tulpini nefolosibile ce rămân pe câmp după recoltare (Tofănică și Gavrilesco, 2010b). La un preț estimativ de 0,01€/kg, respectiv 30-100€/ha (Bernesson, 2004), putem trage concluzia că aceste deșeuri agricole reprezintă o materie primă ieftină pentru valorificarea în diverse domenii ale ingineriei chimice.

În cultura rapiței se întâlnesc două forme, și anume de toamnă (plante cultivate preponderent în Europa cu o perioadă de vegetație de 270-300 de zile) și de primăvară (plante cultivate în America de Nord și Asia, cu o perioadă de vegetație de 110-130 de zile) (Salunkhe și colab., 1992). În țara noastră se cultivă în exclusivitate rapița de toamnă, care pentru zona temperată are productivitate mai mare decât formele de primăvară (Tuck și colab., 2006).

**Producții.** Evoluția suprafețelor cultivate, producția de semințe și media la hectar realizate în intervalul 2005-2009 la nivel mondial sunt prezentate în Tabelul 4.2 (Faostat, 2011; Eurostat, 2011).

Suprafețele cultivate cu rapiță și producțiile obținute în ultimii ani au înregistrat de-a lungul anilor creșteri semnificative. În perioada 2005-2009, suprafața cultivată cu rapiță a crescut de la 27,7 la aproximativ 31,1 milioane hectare, ceea ce reprezintă o creștere cu aproximativ 12% pe plan mondial, în timp ce producția mondială de semințe a crescut cu 23%, de la 50 la 61,7 milioane tone.

Producția medie mondială la rapiță a fost în ultimii ani de aproximativ 1700-2000 kg semințe/ha. Prin comparație, în același interval, producția medie în țările Uniunii Europene a fost de 2800-3300 kg/ha. Numeroase țări europene realizează peste 3300 kg semințe/ha (Belgia, Danemarca, Franța, Germania, Irlanda, Olanda, Marea Britanie) (EC, 2010).

În același timp, principalele țări cultivatoare și exportatoare de rapiță (Canada, India, China) nu depășesc producții medii de 1500-2000 kg/ha pe continentul american și 1400-1500 kg/ha pe continentul asiatic.

Cele mai mari suprafețe cultivate cu rapiță se găsesc în China, urmată îndeaproape de către Uniunea Europeană, India și Canada. Din cauza randamentului scăzut de semințe al soiurilor de primăvară, producția totală în China, India și Canada este mai mică decât în Uniunea Europeană (Faostat 2011; Eurostat 2011). De asemenea, datorită randamentelor ridicate în

conținut de ulei de semințe (42-48%) al soiurilor de toamnă, Uniunea Europeană a fost cel mai important producător de ulei de rapiță în 2009 (Faostat, 2011).

În cultura rapiței în România (Tabelul 4.3), în ultimul deceniu producțiile medii de semințe au oscilat, de regulă, între 500 kg/ha și 2000 kg/ha, fiind supuse influenței variațiilor climatice destul de mari de la un an la altul. Rețin atenția, îndeosebi, producțiile medii realizate în anii 2004 (1984 kg/ha), 2008 (1843 kg/ha) și 2010 (1755 kg/ha). De asemenea, sunt unități agricole care recoltează de pe loturi experimentale, în anii favorabili, în medie 4000 - 5000 kg boabe/ha pe suprafețe de zeci de hectare (KWS, 2011; Pioneer, 2010).

În România s-au înregistrat fluctuații mari la suprafața și producția de rapiță. În perioada 2001-2010, ritmul de creștere a suprafeței cultivate cu rapiță a fost de circa 700%, de la 82 mii la 581 mii hectare, cu o producție constantă sub 2000 kg semințe de rapiță la hectar. La această producție corespund 4-5 tone la hectar de producția secundară rezultată - silicve, pleavă, tulpini ce în prezent nu au valoare economică.

Tabelul 4.3. Date privind dinamica producției de semințe de rapiță în România (MADR, 2011)

Specificare	UM	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
<b>Suprafața</b>	mii ha	82,4	76,6	17,1	49,7	87,8	110,1	364,9	365,0	419,9	537,3
<b>Producția medie</b>	kg/ha	1235	481	473	1984	1681	1590	991	1843,8	1357	1755
<b>Producția totală</b>	mii tone	101,8	35,9	8,1	98,7	147,6	175,1	361,5	673,0	569,6	943,0

Sursa: 2001-2008 - Date INS Anuarul Statistic al României 2009, Capitolul 14 - Agricultură și silvicultură  
2009 - Date INS - Producția vegetală la principalele culturi în anul 2009  
2010 - Date MADR - Darea de seamă statistică AGR 2B

Din informațiile culese de pe teren, la nivelul țării noastre în prezent nu se întreprinde o acțiune în ceea ce privește recoltarea mecanizată a tulpinilor și scoaterea lor din teren. Tulpinile rămân în teren fragmentate după discuire sau încorporate în sol pentru pregătirea terenului noilor culturi.

Cu toate că în Danemarca doar 13% din tulpini sunt culese pentru valorificare, restul rămânând pe câmp, aceasta este țară europeană cu rata cea mai mare de valorificare a tulpinile de rapiță (Schmidt, 2010). O dată cu recoltarea semințelor de rapiță, tulpinile sunt culese de pe teren imediat și utilizate ca biocombustibil pentru generarea de energie termică și de energie electrică.

Datorită numeroaselor utilizări ale semințelor, atât în alimentație cât și în industrie, rapița se bucură de o atenție deosebită în Uniunea Europeană, care recomandă creșterea suprafețelor ocupate cu această plantă, dar nu în detrimentul culturilor alimentare (EEA, 2005; EEA 2006).

Se menționează că numele materiei prime, tulpini de rapiță, este un titlu general, deoarece specia *Brassica napus* cuprinde o grupă mare de soiuri, aproximativ 579 la data de 1 Mai 2011 (USDA - National Genetic Resource Program, 2011), între care: *Brassica napus* var. *napobrassica*, *Brassica napus* var. *napus*, *Brassica napus* var. *pabularia*, etc., și un număr foarte mare de hibridi. Analizarea unui singur reprezentant principal al speciei a apărut imposibilă de realizat și din motivul că în zonele de cultivare, acești reprezentanți nu formează culturi "pure", ci un amestec. În consecință, prin recoltarea tulpinilor rezultă loturi ce reprezintă amestecuri de soiuri și chiar a hibridilor de *Brassica napus*.

În țara noastră se cultivă numeroase soiuri și hibridi de rapiță. După al II-lea război mondial, o dată cu apariția primelor institute de cercetare cu specific agricol au fost verificate și introduse în cultură soiuri productive și bine adaptate condițiilor pedoclimatice din țara noastră (Zamfirescu și colab., 1958)

## 4.2. Morfologia și anatomia rapiței

În vederea caracterizării structurii morfologice și anatomice a tulpinilor de rapiță, s-au inițiat studii detaliate prin intermediul microscopiei optice, digitale și electronice, analizându-se elementele de structură ale țesuturilor vegetale. Aspectul general al tulpinilor, dimensiunile și proporția de țesut medular sunt caracteristici importante în procesul tehnologic de prelucrare pentru obținerea celulozei sau alte destinații ale materialului fibros studiat.

Scopul subcapitolului îl constituie cunoașterea morfologiei și structurii interne a plantei, prin caracteristicile organografice și histologice. Cercetarea a presupus o cale complexă, de mai multe etape: observația, analiza datelor, deducția logică și sinteza concluziilor teoretice.

### 4.2.2. Tulpina

În culturi dense, rapița formează o singură tulpină erectă, viguroasă și rigidă, cu multiple ramificații secundare. Tulpina este șanțuită la bază și rotundă spre vârf, șanțurile fiind cu atât mai estompate cu cât ne apropiem de vârful tulpinii.

Tulpina este principalul component al plantei, ea reprezentând până la  $\frac{3}{4}$  din întreaga plantă. De însușirile tulpinilor și a factorilor care le influențează, depinde calitatea fibrelor ce se pot obține din acestea. Cele mai importante însușiri ale tulpinilor sunt: lungimea, grosimea, greutatea, zveltețea, culoarea și ramificațiile tulpinii.

**Lungimea tulpinii** de rapiță este condiționată atât de factori genetici (apartenența la soiuri sau hibrizi robuști), cât și de cei naturali (climă, sol) și de cultură (perioada semănatului, tratamente aplicate). În condiții favorabile, înălțimea plantelor de rapiță depășește 120 cm.

Principalul factor ce influențează dezvoltarea plantei este materialul genetic, deoarece soiurile sunt mult mai înalte decât hibrizii. Alți factori ce favorizează creșterea tulpinii sunt fertilitatea și profunzimea solului, rația de îngrășăminte aplicate și de cantitatea de precipitații din sezon, putând ajunge până la 180-200 cm în înălțime.

Tulpina de rapiță prezintă 3-4 internoduri la baza tulpinii și 6-8 ramificații secundare spre vârful tulpinii. Internodurile sunt despărțite de noduri, care sunt mai puțin proeminente decât la cereale sau stuf, și care prezintă locul de inserție al frunzelor de la baza tulpinii.

În secțiune transversală prin tulpina de rapiță, pornind de la periferie spre centru, se disting următoarele zone anatomice: epiderma, scoarța și cilindrul central (Figura 4.3). În morfologia plantei se observă simetria radială prin axa longitudinală trasată prin centrul tulpinii.

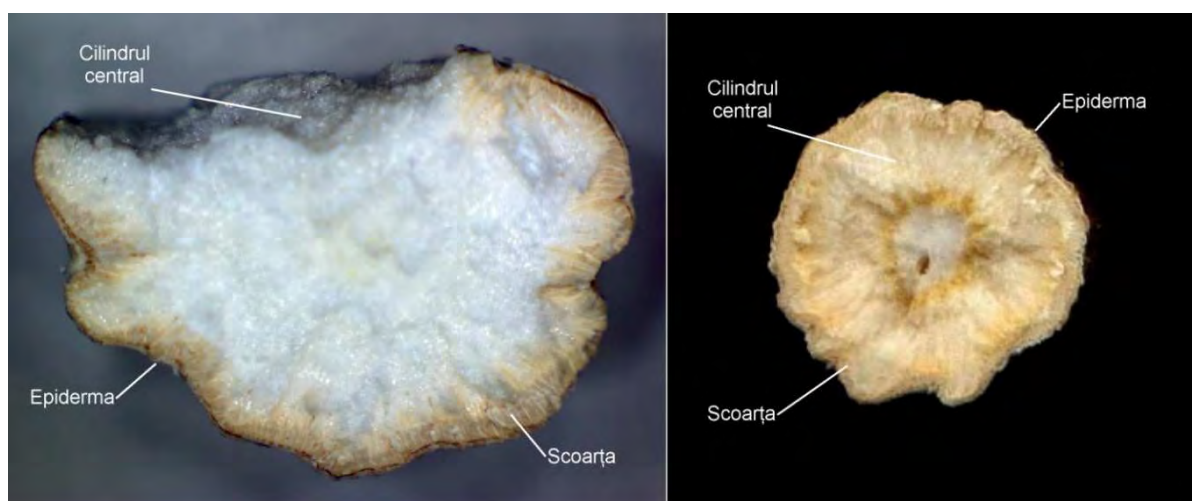


Figura 4.3. Structura tulpinii de rapiță în secțiune transversală (stânga: baza tulpinii, dreapta: vârful tulpinii)



**Scoarța** este pluristratificată, alcătuită din mai multe straturi de celule mari, de formă poliedrică sau rotunjite, ușor alungite. Din scoarța se separă fibrele prin fierberea tulpinilor, în timpul căruia se dizolvă substanțele pectice, care leagă celulele fibroase.

**Cilindrul central** (Figura 4.5) este format din celule de natură parenchimatică, în care sunt dispuse fasciculele conducătoare libero-lemnoase. Țesutul parenchimatic ce se află între fasciculele vasculare alcătuiește razele medulare primare, iar țesutul parenchimatic central, înconjurat de fasciculele vasculare, alcătuiește măduva.

**Măduva** (Figura 4.6 și 4.7) reprezintă zona interioară, centrală, spongioasă și moale a tulpinii plantelor de rapiță. Culoarea măduvei este de obicei alb-sidefiu, dar se pot observa și culori palide. După tăierea plantei, măduva se închide la culoare, iar uneori celulele se pot usca și se resorb, locul lor fiind luat de o lacună aeriferă, de forma unui canal în secțiune longitudinală la interiorul tulpinii. Măduva este un țesut parenchimatic, constituit din celule mai mult sau mai puțin izodiametrice, cu pereți celulozici subțiri. Principalele funcții ale măduvei sunt de acumulare și de depozitare a substanțelor nutritive organice și a apei, și de transport a sevei în toată structura plantei (tulpina, ramuri, frunze și rădăcini).

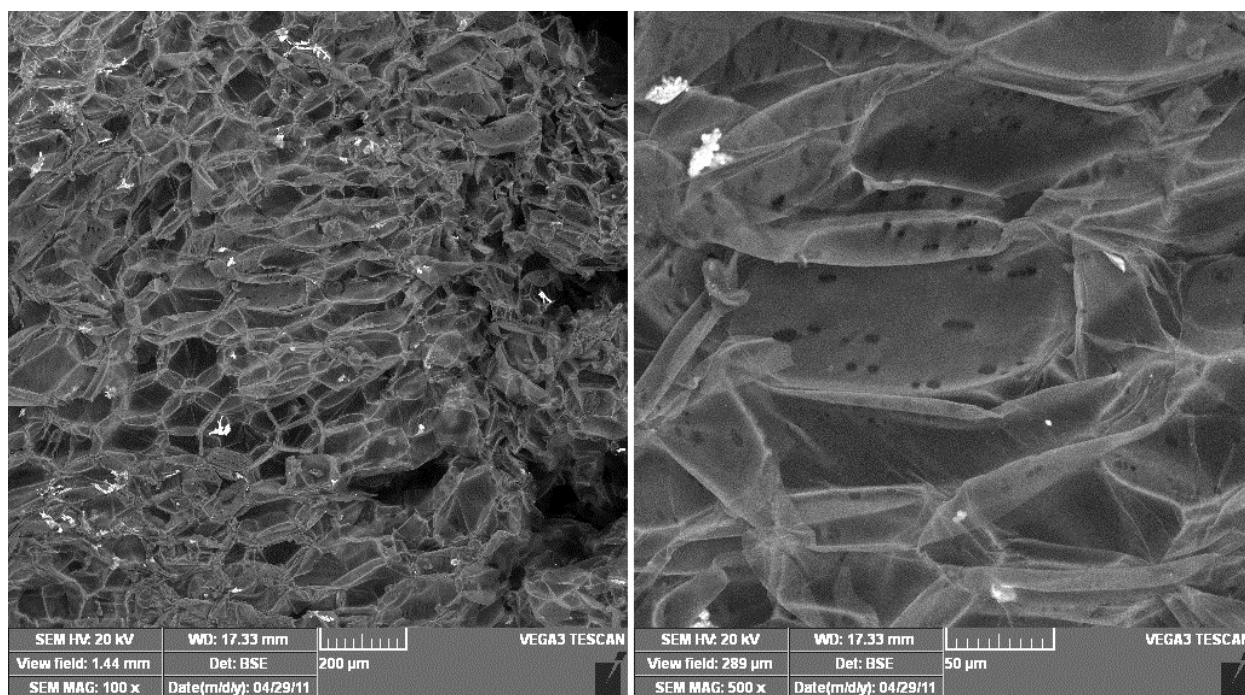


Figura 4.7. Celule parenchimatice din măduva rapiței (secțiune transversală)

Substanțele nutritive sintetizate sunt păstrate temporar în țesutul asimilator, apoi sunt transportate în țesutul conductor (parenchimul liberian și parenchimul lemnos), în țesutul mecanic, scoarța parenchimul razelor medulare și măduvă. Substanțele nutritive de rezervă se acumulează în peretele celular, care devine astfel îngroșat și vor servi la formarea noilor părți ale plantei.

Din punct de vedere practic, măduva reprezintă o importantă sursă de materie vegetală (polizaharide și hemiceluloze), ce poate fi folosită pentru obținerea de zaharuri utilizabile în diferite ramuri ale industriei chimice, și chiar în alimentația umană și a animalelor.

**Fascicule conducătoare.** Țesuturile conducătoare din tulpina rapiței, lemnoase și liberiene, sunt grupate într-un fascicul, denumit fascicul libero-lemnos (Figura 4.8). Ținând seama de elementele constitutive este de tip colateral deschis: liberul are o poziție periferică, iar



între liber și lemn se află zona cambială (intrafasciculară). În secțiune transversală, fasciculele au formă ovală.

#### 4.2.5. Fibra

Elementul principal pentru obținerea materialelor fibroase utilizabile la fabricarea produselor papetare este fibra. În tulpina rapiței, ea provine din țesuturi definitive prozenchimatice, constituite din celule lungi (lungimea este de cel puțin câteva ordine de mărime mai mare decât diametrul), de regulă înguste și cu pereții îngroșați, ce caracterizează îndeosebi țesuturile mecanice și conducătoare. Totuși, traheidele (vasele de lemn) joacă un dublu-rol, de conducere a substanțelor nutritive în același timp cu funcția de susținere a plantei.

### 4.3. Date biometrice ale fibrelor de rapiță

Față de existența fibrelor și traheidelor, în majoritatea lucrărilor de specialitate atunci când se vorbește de elemente fibroase și se indică unele valori biometrice, se folosește numai termenul de fibre, fie că traheidele și fibrele nu au fost studiate separat, fie că este vorba numai de fibre propriu zise. În caracterizarea calității materiei prime pentru industria de celuloză și hârtie, principalele elemente anatomice ale materialului vegetal ce au rolul cel mai important sunt fibrele. În cele ce urmează se prezintă caracteristicile dimensionale prin determinări asupra fibrelor individualizate din tulpini de rapiță (figura 4.13).

S-a urmărit stabilirea principalelor valori dimensionale: lungimea fibrei (L), grosimea peretelui celular (T), diametrul fibrei (D) și al lumenului (d). Pe baza măsurătorilor efectuate asupra elementelor fibroase s-au calculat anumiți indici morfologici de calitate și s-au făcut aprecieri asupra însușirilor fibrelor ce vor forma celuloza respectivă (Tofănică și colab., 2011a).

Rapița se caracterizează prin eterogenitatea elementelor fibroase și nefibroase, ca și prin conținutul ridicat de elemente nefibroase. Când plantele anuale sunt supuse proceselor de fabricare a celulozei, se utilizează întreaga plantă și de aceea celuloza obținută conține toate elementele celulare ale plantei. Împreună cu fibrele celulozice, în materialul fibros obținut la delignificare se mai găsesc și particule fine care pot fi elemente liberiene, traheide, celule parenchimatice, sclerenchimatice și epidermice datorită cărora celuloza obținută din plantele ierboase are un caracter mai eterogen decât cea obținută din lemn (Puițel și colab., 2010a).

În contrast cu fibre de lemn, fibre de rapiță conțin multe tipuri de celule cu diferite dimensiuni și forme, așa cum se vede în figura 4.14.

Elementele anatomice prezente în tulpina de rapiță sunt:

- Fibrele propriu-zise sunt lungi, înguste, cu pereți groși, ascuțiți, fără perforații;
- Vasele sunt, de obicei, subțiri și marcate de numeroase perforații de diferite forme, capetele sunt retezate; perforațiile sunt simple sau scalariform, au un raport relativ mic între lungime și diametru;
- Traheidele sunt lungi, înguste, cu pereți perforați;
- Celulele parenchimatice au dimensiuni variabile, cu pereți subțiri și formă de sac.

Analiza microscopică de ansamblu (Figurile 4.13 și 4.14) a elementelor fibroase arată că celulele de parenchim și elementele de vase sunt în proporție neglijabilă, elementul component principal fiind elementele fibroase – fibrele propriu-zise și traheidele.

Rezultatele prezentate în tabelul 4.5 arată că tulpinile de rapiță conțin fibre scurte cu proprietăți morfologice similare cu alte fibre din specii nelemnoase și lemnoase de foioase utilizate în mod uzual la fabricarea produselor papetare.

Lungimea fibrelor este strâns legată de rezistența la sfâșiere și influențează mai puțin proprietățile fizico-mecanice ale hârtiei în comparație cu alte proprietăți ale fibrelor. Totuși, în procesul de formare al foii de hârtie pe mașina de fabricație, are o contribuție însemnată asupra rezistenței în stare umedă (Simionescu și colab., 1964). Pe măsură ce crește lungimea fibrelor, proprietățile de sfâșiere cresc, iar structura hârtiei devine poroasă și neuniformă (Sixta, 2006b).

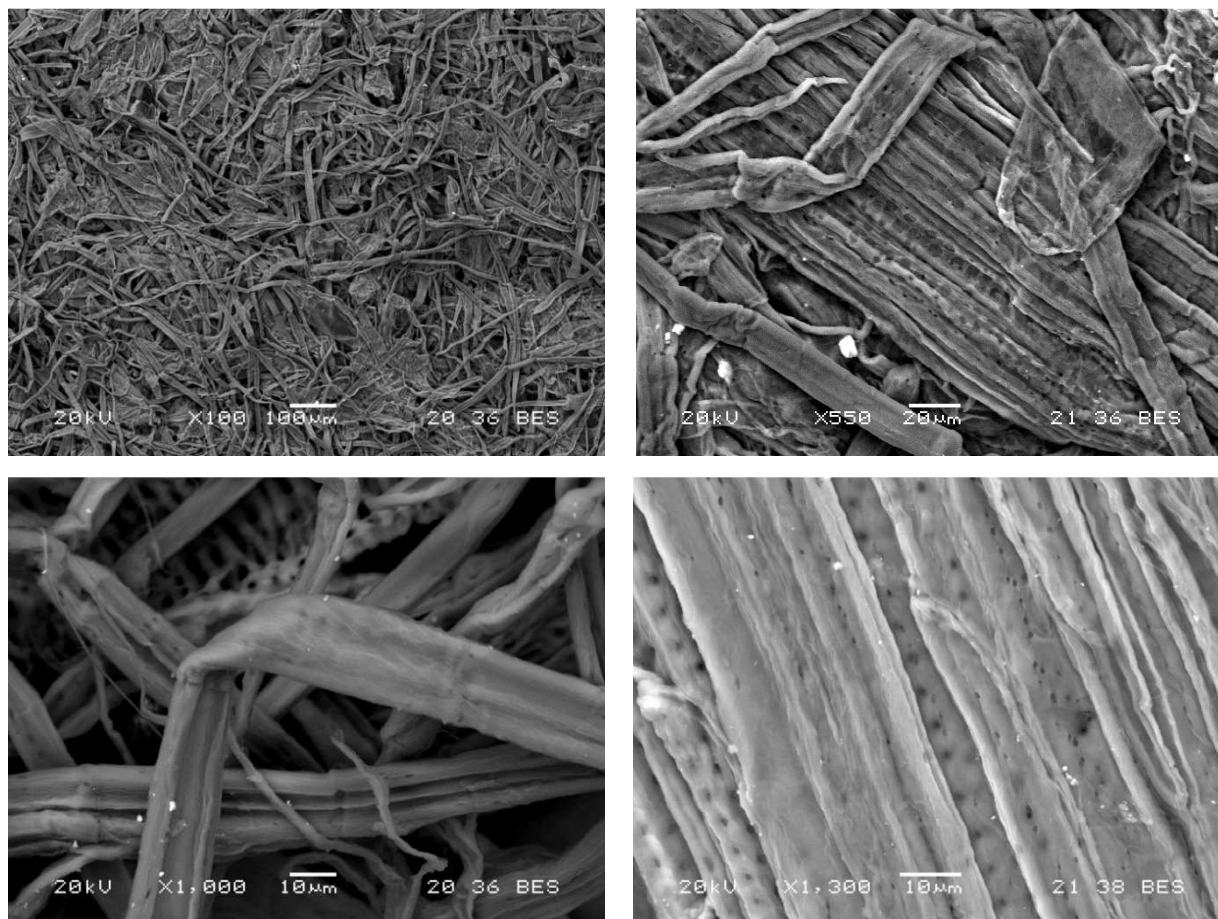


Figura 4.13. Imagini SEM ale fibrelor de rapiță

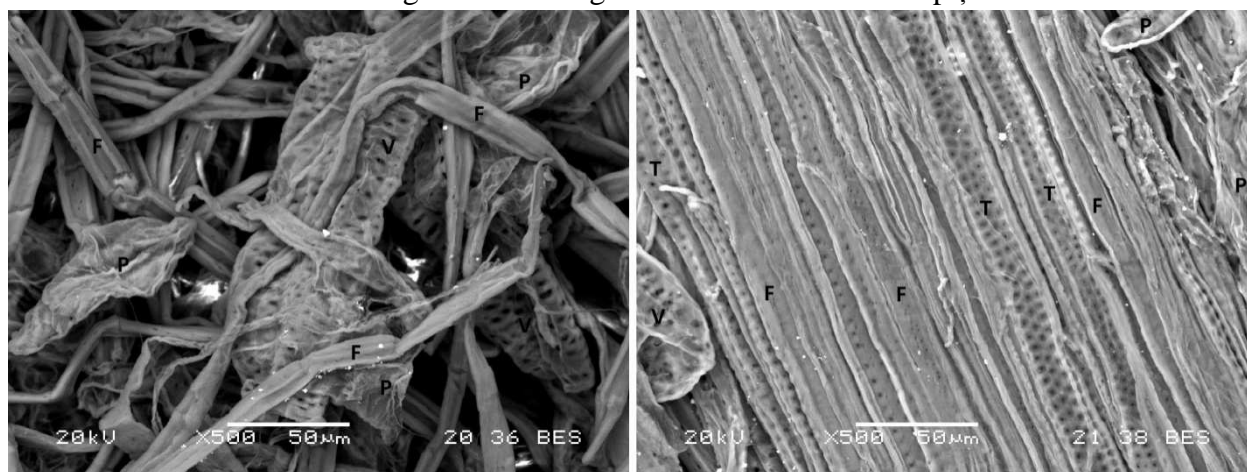


Figura 4.14. Elemente anatomice în tulpina de rapiță:  
F - fibre, V - vase, P – celule parenchimatice, T - traheide (mărire 500x).

Figura 4.15 prezintă distribuția lungimilor fibrelor de rapiță, determinată prin analiza de imagine cu microscopie optică. În urma analizelor efectuate, lungimea medie a fibrelor, de 1,2 mm, este similară cu alte fibre nelemnoase, cum ar fi fibrele din paie de grâu și stuful comun,

precum și specii lemnoase, și în special esențele tari de foioase, cum ar fi eucaliptul și fagul. Limitele valorilor dimensionale ale lungimii fibrelor de rapiță sunt cuprinse între 0,71 și 1,99 mm (Tofănică și colab., 2010a).

În termeni procentuali, din punct de vedere a lungimii, fibrele extrase din tulpini de rapiță (figura 4.15) pot fi împărțite în trei grupuri:

(a) fibre lungi (>1,5 mm), grupul reprezentat de fibrele cu dimensiuni medii de 1,71 mm reprezintă 15% din totalul fibrelor de rapiță;

(b) fibre de lungimi medii (1 – 1,5 mm): fibrele cu dimensiuni medii de 1,19 mm reprezintă 56% din totalul fibrelor de rapiță;

(c) fibre scurte (<1 mm): fibrele cu dimensiuni medii de 0,94 mm reprezintă 29% din totalul fibrelor de rapiță.

Tabelul 4.5. Dimensiuni ale fibrelor celulozice de rapiță și indici morfologici calculați

Caracteristici	Valoarea minimă	Valoarea medie	Valoarea maximă	Deviația standard
Lungimea fibrei (L), mm	0,71	1,198	1,99	0,26
Diametrul fibrei (D), μm	9,10	13,10	19,60	3,34
Peretele celular (T), μm	1,77	2,25	3,08	0,47
Diametrul lumenului (d), μm	4,34	8,60	13,44	2,82
Finetea, mg/100m	6,75	8,84	10,52	1,54
Indicele de flexibilitate, $E = d/D$	0,48	0,64	0,72	0,09
Indicele de împâslire, $S = L/D$	61	91	132	23,28
Criteriul Runkel, $Ru = 2*T/d$	0,39	0,58	1,10	0,26
Criteriul Mühlsteph, $Mu = 100*(D^2-d^2)/D^2$	48,22	57,69	77,31	10,48
Coeficient de rigiditate, $R = 100*T/D$	14	18	26	4
Factorul F, $F = 100*L/T$	390	555	780	115

Clasificarea fibrelor pe grupe de lungimi, prin fracționarea pe site folosind clasificatorul Bauer-McNett este prezentată în figura 4.16. Cum se poate observa lungimea medie gravimetrică a fibrelor calculată din greutatea uscată a fracțiunilor de fibre celulozice este de 16% fibre lungi, 57% fibre de lungime medie și 23% fibre scurte. Conținutul de material fin rezultat a fost de 4%.

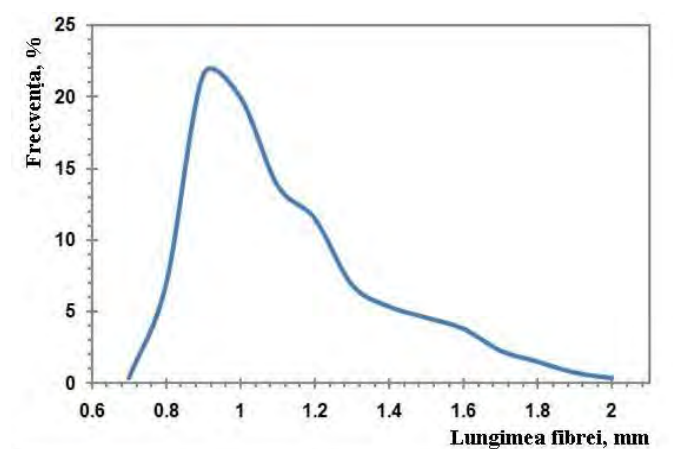


Figura 4.15. Distribuția dimensională a lungimilor fibrelor de rapiță

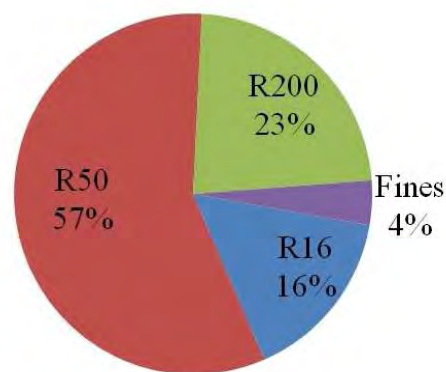


Figura 4.16. Clasificarea BauerMcNett a fibrelor de rapiță

Datele privind clasarea fibrelor, indică asemănări cu fibrele de paie și stuf, dar numai la categoria fibrelor scurte. În ordinea clasării fibrelor scurte rapița se situează între stuful - 22% și paiele - 25%. În cazul fibrelor de lungime medie, rapița conține un procent ridicat în comparație cu stuful - 35% și paiele 44%. Valorile pentru fibre lungi în cazul rapiței se situează la mai puțin de jumătate comparativ cu stuful - 43% și paiele - 31% (Stoica și colab., 2010).

Diametrul și grosimea peretelui celular sunt caracteristicile care dictează flexibilitatea fibrelor. Fibrele cu pereții groși influențează negativ numărul de duble îndoiri, plesnirea și lungimea de rupere a hârtiilor, deoarece vor fi voluminoase, cu suprafață aspră și va conține o cantitate mare de aer în structura sa tridimensională. Pe de altă parte, hârtiile din fibre cu pereți subțiri vor fi mai bine formate și vor avea structura mai densă.

În ceea ce privește diametrul fibrelor de rapiță, valorile au fost cuprinse între 9,10 și 19,60  $\mu\text{m}$ , cu o valoare medie de 13,1  $\mu\text{m}$ . Privind comparativ situația diametrelor fibrelor la alte fibre vegetale (Gavrilescu și colab., 2009a; Tofănică și colab., 2011a) și datele prezentate în tabelul 4.6, se constată că valorile medii situează probele de rapiță deasupra fibrelor de orez și de floarea soarelui, la același nivel cu esparto și grâul, inferioare stufului și fibrelor lemnoase.

Tabelul 4.6. Raporturi dimensionale comparative privind fibrele la rapiță, floarea-soarelui, paie și stuf

Caracteristici	Rapiță	Floarea-soarelui	Paie de grâu	Stuf
Lungimea fibrei (L), mm	1,2	0,9	1,5	1,6
Diametrul fibrei (D), $\mu\text{m}$	13,1	11	13	19
Peretele celular (T), $\mu\text{m}$	2,25	4	2	5
Diametrul lumenului (d), $\mu\text{m}$	8,6	4	10	10
Indicele de flexibilitate, $E = d/D$	0,48-0,72	0,36-0,63	0,77-0,9	0,37-0,54
Indicele de împâslire, $S = L/D$	91	78	123	82
Criteriul Rünkel, $Ru = 2*T/d$	0,39-1,10	0,5-1,7	0,2-0,57	1,3
Criteriul Mühlsteph, $Mu = 100*(D^2-d^2)/D^2$	48-77	46-86	18-40	52
Referințe	Studiul actual		Popescu, 1972	

Prin determinarea grosimii pereților celulari ai fibrelor s-au obținut valori ce se situează între 3,08 și 1,77  $\mu\text{m}$ , cu o medie de 2,25. Aceste valori indică disponibilitatea spre fibrilare a fibrelor, în detrimentul scurtării fibrelor în timpul operațiilor de măcinare a pastelor celulozice (Obrocea și Bobu, 1994).

Diametrul lumenului afectează măcinarea pastelor celulozice, datorită penetrării mai ușoare a lichidelor în spațiul gol din fibră. Diametrul maxim al lumenului a fost de 13,44  $\mu\text{m}$ , minimul de 4,34  $\mu\text{m}$ , iar valoarea medie a fost de 8,6  $\mu\text{m}$ .

Lungimea și diametrul fibrei, grosimea peretelui celular și diametrul lumenului sunt caracteristici foarte importante pentru a compara diferite specii de fibre lemnoase și nelemnoase. Din măsurarea acestor caracteristici și prin calcularea raportului dintre valorile măsurate se pot stabili anumiți indici care arată aptitudinile fibrelor în procesul de împâslire pentru obținerea produselor papetare (Simionescu și colab., 1964).

Dintre aceștia cel mai utilizate sunt indicele de flexibilitate, indicele de împâslire, criteriul Rünkel și criteriul Mühlsteph. În plus, coeficientul de rigiditate și factorul F sunt mai

puțin folosite în literatura de specialitate, dar stabilesc o corelație între însușirile fibrelor și caracteristicile fizice și mecanice ale hârtiei și de aceea merită tratate în cazul de față.

*Indicele de flexibilitate*, definit prin raportul dintre diametrul lumenului și diametrul fibrei, dă indicații asupra numărului de legături ce se stabilesc între fibre (Simionescu și colab., 1964). Astfel, un număr mai mare de legături între fibre formează o structură mai densă și oferă posibilitatea hemicelulozelor să îndeplinească funcția de liant și să se dezvolte legături de hidrogen și forțele Van der Waals, rezultând în rezistențele mecanice ale hârtiei crescute (Saikia și colab., 1997; Dutt și colab., 2008).

Clasificarea speciilor fibroase se face în 4 grupe, după valoarea raportului:

- fibre foarte elastice - au indicele de flexibilitate mai mare de 0,75;
- fibre elastice - au indicele de flexibilitate cuprins între 0,50-0,75;
- fibre rigide - au indicele de flexibilitate cuprins între 0,30-0,50;
- fibre foarte rigide - au indicele de flexibilitate mai mic de 0,30.

Valoarea maximă a indicelui de flexibilitate al fibrelor este de 0,96, iar valoarea minimă este de 0,05. Cele care au indice cu valori peste 0,5 pot da hârtii dense și cu rezistențe mecanice superioare, pe când cele cu indicele de flexibilitate mai mic de 0,5 dau hârtii voluminoase, poroase și cu rezistențe reduse (Simionescu și colab., 1964), fiind preferate obținerii de materiale compozite (Puițel și colab., 2010b; Puițel și colab., 2011).

Procentual, 81% din fibrele de rapiță sunt în categoria fibrelor elastice, restul de 19% reprezentând fibre rigide. Valorile medii ale indicelui de flexibilitate pentru probele de rapiță, indică clasificarea în categoria de fibre flexibile, având o medie a valorilor de 0,64. Prin aceste valori, fibrele de rapiță au un grad mare de flexibilitate fiind superioare fagului 0,23-0,5, asemănătoare stufului și florii-soarelui, dar inferioare grâului și pinului (Simionescu și colab., 1964; Popescu, 1972).

*Indicele de împâslire* reprezintă raportul dintre lungimea și diametrul fibrei. Deoarece lungimea fibrei influențează pozitiv, o valoare mare a raportului este de dorit pentru obținerea produselor papetare cu proprietăți de rezistență (Omoso și Ogunsile, 2009). Limitele indicelui sunt 61, înregistrat cu fibre de diametru mare și 132 la fibrele cu diametrul mic.

Indicele de împâslire influențează proprietățile de rezistență, sfâșierea, plesnirea, lungimea de rupere, numărul de duble îndoiri. Valoarea optimă a raportului pentru fibrele din lemn de foioase este de 55-75, în timp ce pentru fibrele din conifere este de 95-120 (Ververis și colab., 2004). Valoare medie de 91 a indicelui de împâslire pentru fibrele de rapiță analizate le situează între fibrele lemnoase de foioase și conifere, superioare primelor, dar inferioare celor din urmă. Comparativ cu alte plante anuale, indicele este superior fibrelor de floarea-soarelui și stufului, respectiv inferior ca valoare fibrelor de paie cerealiere.

Rezultatele confirmă capacitate bună de împâslire a elementelor fibroase de rapiță.

*Criteriul Rünkel* se bazează pe raportul dintre dublul grosimii peretelui celular și diametrul lumenului, obținut din măsurătorile făcute în secțiune transversală a fibrelor (Patt și colab., 2006). Criteriul Rünkel clasifică fibrele în 5 grupe, după valoarea raportului (Simionescu și colab., 1964):

- grupa I cu proporția mai mică de 0,25 și grupa a II-a cu proporția cuprinsă între 0,25 și 0,5 reprezintă fibre cu pereți subțiri și lumenul mare ce se aplatizează ușor, sunt flexibile și formează o legătură bună interfibrilară. Celulozele obținute din aceste specii fibroase sunt preferabile obținerii de produse papetare cu rezistențe mecanice foarte bune.

- grupa a III-a, cu proporția raportului cuprinsă între 0,51 și 1, este alcătuită din specii fibroase la care lumenul are dimensiuni medii, iar pereții pot fi mai subțiri sau mai groși. Fibrele au flexibilitate, se aplatizează ușor și posedă proprietăți de împâslire. Celulozele obținute formează hârtii cu rezistențe mecanice bune.

- grupa a IV-a cu valoarea raportului cuprins între 1,01-2 și grupa a V-a cu proporția mai mare de 2,01 reprezintă fibre rigide cu lumenul foarte redus și posibilități modeste de împâslire. Celulozele obținute sunt de preferat obținerii de materiale compozite.

În cazul fibrelor de rapiță studiate, valoarea indicelui Rünkel variază între 0,39 și 1,10. Ținând seama de grupele de clasificare ale criteriului Rünkel, 62% din numărul fibrelor de rapiță se găsesc în grupa a II-a, 20% se găsesc în grupa a III-a și 18% se încadrează în grupa a IV-a mai puțin indicată pentru industria hârtiei. Valoarea medie a indicelui - 0,58, clasifică fibrele de rapiță în categoria a III-a, considerată favorabilă pentru industria hârtiei.

Comparativ cu alte elemente fibroase din plante anuale, fibrele de rapiță se aseamănă, din punct de vedere al criteriului Rünkel cu paie cerealiere (Popescu, 1972). Pentru floarea-soarelui și stuf apar unele apropieri în clasificarea fibrelor, dar acestea se găsesc într-o măsură mai mare în categoriile cu valoarea raportului peste 1, adică a fibrelor cu caracter mai puțin favorabil obținerii de paste papetare cu caracteristici superioare.

Pentru speciile lemnoase, fibrele de fag (*Fagus silvatica*) sunt încadrate în grupele a III-a, a IV-a și a V-a – mai puțin indicate pentru industria hârtiei, iar fibrele de molid (*Picea excelsa*) și de brad (*Abies pectinata*) sunt clasificate în grupele indicate pastelor fibroase pentru hârtii: I, a II-a și a III-a (Simionescu, 1977).

Luând în considerație împărțirea pe grupe după valoarea criteriului Rünkel, în cazul probelor analizate se poate spune că fibrele de rapiță vor colapsa ușor în timpul proceselor de fabricație a hârtiei și vor forma legături interfibrilare puternice.

Datorită clasificării din punctul de vedere al criteriului Rünkel, a peste jumătate din numărul de fibre în grupa a II-a a fibrelor flexibile, fibrele de rapiță sunt indicate pentru obținerea hârtiilor.

*Criteriul Mühlsteph* reprezintă valoarea raportului dintre suprafața pereților și suprafața fibrei în secțiune transversală și ia în considerație forma fibrelor ce intră în compoziția pastelor celulozice provenite din fibre vegetale. Acestea pot avea profiluri diferite și determină influența grosimii peretelui celular asupra proprietăților mecanice ale hârtiei, deoarece fibrele cu pereți subțiri vor colapsa ușor în timpul proceselor de fabricație, influențând pozitiv densitatea și proprietățile de rezistență ale hârtiilor (Saikia și colab., 1997; Akgul și Tozluoglu, 2009b).

Criteriul Mühlsteph împarte fibrele vegetale în trei grupe (Simionescu și colab., 1964):

- grupa I cu valoarea raportului sub 30 sunt fibre cu formă de panglică, pereți subțiri și lumenul mare;

- grupa a II-a cu valoarea raportului cuprins între 31 și 80 sunt fibre cilindrice cu forme intermediare cu cele din prima și din ultima grupă;

- grupa a III-a conține fibre sub formă de bastonașe ce au valoarea raportului peste 81 datorită pereților celulari groși și lumenului mic.

Prima grupă reprezintă fibrele cu flexibilitate mare și grad de împâslire ridicat, fiind cele mai potrivite pentru obținerea hârtiilor cu proprietăți mecanice superioare, iar ultima grupă este a fibrelor cel mai puțin indicate datorită slabei proprietăți papetare, dar utilizabile în obținerea materialelor compozite.

Rezultatele determinărilor privind criteriul Mühlsteph scot în evidență valori cuprinse între 48 și 77, ce include clasificarea fibrelor de rapiță în grupa a II-a, a fibrelor cilindrice cu forme intermediare între panglică și bastonaș.

Analizând comparativ cu alte plante anuale, se observă că doar fibrele de paie fac parte din grupa I, în timp ce fibrele de rapiță, de floarea-soarelui și de stuf nu prezintă fibre din prima categorie, ci doar din grupa a II-a. La rapiță, valoarea medie găsită – 58, apropie rapița de stuf din punct de vedere al criteriului Mühlsteph.

La fag (*Fagus silvatica*), valorile încadrează fibrele în grupa a II-a și a III-a, iar la molid (*Picea excelsa*) și la brad (*Abies pectinata*) fibrele aparțin grupei I și a II-a (Simionescu, 1977).

Analiza valorilor obținute indică posibilitatea utilizării fibrelor de rapiță pentru produse papetare cu caracteristici fizico-mecanice bune și datorită faptului că prelucrarea materialelor fibroase pentru înlăturarea avansată a ligninei și prin măcinarea fibrelor conduce la mărirea flexibilității și a gradului de împâslire.

*Coeficientul de rigiditate* se calculează prin raportul dintre grosimea peretelui și diametrul fibrei. Pe măsură ce raportul crește, proprietățile mecanice ale hârtiilor scad, afectând negativ rezistența la tracțiune, rezistența la sfâșiere, rezistența la plesnire și număr de duble îndoiri (Akgul și Tozluoglu, 2009b; Yahya și colab., 2010).

Rezultatele măsurătorilor acestui coeficient pentru fibrele de rapiță analizate au fost cuprinse între 14 și 26. Valoarea medie obținută - 18, este mai mică decât în cazul fibrelor de fag - 26 (*Fagus orientalis*) și mai mare decât a fibrelor de pin - 14 (*Pinus nigra*) raportate în alte studii morfologice a fibrelor vegetale (Akgul și Tozluoglu, 2009b).

*Factorul F* sau *coeficientul L/T* reprezintă raportul dintre lungime fibrei și grosimea peretelui celular și determină flexibilitatea fibrelor prin influențarea proprietăților de rezistență la plesnire și întindere (Horn, 1971; Horn și Setterholm, 1990; Tutus și colab., 2010). O valoare mare a raportului dintre lungimea fibrei și grosime peretelui celular conferă hârtiilor lungimi de rupere și modul de elasticitate mare.

Valoarea medie a factorului F pentru fibrele de rapiță analizate a fost de 555, cu variații ale coeficientului în limite largi de la 390 la 780. Rapoartele L/T pentru fibre nemăcinate de pin (*Pinus monticola*) și de brad (*Abies grandis*) găsite în literatura de specialitate au fost de 1170, respectiv de 1030 (Horn, 1974), în timp ce pentru fibrele nemăcinate de fag (*Fagus grandifolia*) și de mesteacăn (*Betula papyrifera*) au fost de 207, respectiv de 403 (Horn, 1978).

Analizând comparativ valorile factorului F, se constată că valorile obținute pentru fibrele de rapiță sunt superioare fibrelor de foioase, dar inferioare fibrelor de conifere.

#### **4.4. Compoziția chimică a tulpinilor de rapiță**

În urma proceselor de fotosinteză în plantele verzi se acumulează o serie de substanțe care sunt transportate spre zonele de creștere pentru sporirea în greutate și volum a organelor vegetale. Materialele lignocelulozice constau în general dintr-o serie de substanțe organice având în compoziția lor elementală carbon, hidrogen oxigen și azot.

Printre componenții chimici, deosebit de importanți sunt componenții principali (polimeri structurali: celuloză, hemiceluloze și lignină) și dintr-o serie de componenți secundari (compuși cu masă moleculară redusă), solubili în apă (fracția solubilă în apă caldă sau rece) și în solvenți organici (fracția extractibilă).

Proprietățile fibrelor celulozice sunt rezultatul interacțiunii componenților principali: celuloza, hemicelulozele și lignina (Reeve, 1996).

Celuloza este un carbohidrat, polimer natural alcătuit din unități monomerice de D- $\beta$ -glucoză și constituie 40-50% din masă pentru majoritatea speciilor vegetale. Prin diverse tratamente chimice legăturile polimerului pot fi rupte până la obținerea unor fracțiuni cu lungime mai scurtă sau chiar până la monomerul D-glucoză (Petrovici și Popa, 1997).

Celuloza este componentul principal al peretelui celular și al fibrei ce interesează în mod deosebit industria celulozei din punctul de vedere al obținerii materialelor fibroase. Celelalte componente ale peretelui celular sunt reprezentate de hemiceluloze, pectine, lignină și proteine, iar în celulele epidermice chiar și anumite minerale.

Hemicelulozele sunt carbohidrați constituiți din unități monomerice zaharidice cu cinci sau șase atomi de carbon legate neuniform. În industria de celuloză termenul de hemiceluloze definește polizaharidele solubile în soluții alcaline (de obicei hidroxid de sodiu 18%) și care sunt alcătuite din unități monomerice (xilan, manan etc). Conținutul de hemiceluloze variază de la o specie de lemn la alta, la foioase fiind până la de 1,5 ori mai mare decât la rășinoase.

Noțiunea de lignină nu reflectă încă o substanță cu structură bine definită ci se referă la un grup de combinații polimerice, cu structură amorfă, constituite din unități fenil propanice metoxilate, cu raport mare carbon-hidrogen. Lignina formează în materialul lemnos împreună cu celuloza și hemicelulozele un complex numit complex lignocelulozic.

Folosind metodele analitice discutate în capitolul al III-lea, caracterizarea chimică a tulpinilor de rapiță luate în studiu a privit compoziția chimică procentuală, respectiv conținutul în celuloză, lignină, pentozane, substanțe extractibile și solubile, cenușa și silicați. Pentru o caracterizare chimică cât mai completă a tulpinilor, s-a efectuat analiza materialului reprezentat prin tulpini integrale, cât și pe elemente morfologice: a materialului reprezentat numai prin coajă precum și a materialului reprezentat numai de țesutul medular al tulpinilor de rapiță.

În tabelul 4.6 sunt cuprinse datele care privesc rezultatele determinărilor chimice asupra diferitelor elemente morfologice ale tulpinilor (Tofănică și colab., 2011a). Pentru comparație se citează compoziția chimică a altor plante anuale și specii lemnoase de foioase (Tofănică și colab., 2008; Gavrilesco și colab., 2009a; Gavrilesco și colab., 2009b; Tofănică și Gavrilesco, 2009).

Tabelul 4.6. Compoziția chimică a tulpinii de rapiță, % față de materialul absolut uscat

Component	Metoda de analizat	Tulpini integrale, %	Tulpini fără miez, %	Miez, %	
Celuloză	$\alpha$ -celuloză	T203 cm-09	39,9	42,2	22,2
	Celuloză	Kürschner-Hoffer	41,0	44,5	25,0
	Celuloză	Seifert	34,5	36,4	18,4
Pentozani		T223 cm-01	23,4	21,8	33,7
Holoceluloză		Jayme și Wise	<b>72,1</b>	<b>74,5</b>	<b>56,6</b>
Lignina	Insolubilă în acid	T222 om-06	20,6	19,5	27,7
	Solubilă în acid	NREL laboratory	0,9	0,7	2,2
	Cenușă în lignină	T211 om-07	1,3	0,9	-
	Total		<b>21,5</b>	<b>20,2</b>	<b>29,9</b>
Extractibile	Etanol-benzen	T204 cm-07	2,8	1,4	1,9
	Etanol	T264 cm-07	1,6	1,0	5,5
	Apă	T264 cm-07	2,3	4,6	4,5
	Total		<b>6,8</b>	<b>6,9</b>	<b>11,9</b>
Solubile	Apă rece	T207 cm-08	7,5	6,4	14,6
	Apă caldă	T207 cm-08	8,6	8,0	12,5
	1% NaOH	T212 om-07	29,1	29,0	29,8
Cenușa		T211 om-07	<b>5,8</b>	<b>2,5</b>	<b>7,1</b>
Silicați		T244 cm-99	0,7	0,6	1,4



Conținutul în celuloză Kürschner–Hoffer cum rezultă din analiza datelor, variază în jurul cifrei de 41% pentru tulpinile întregi, adică constituie aproximativ jumătate din greutatea componentelor chimici principali ai materiei prime. Lignina reprezintă 21,5% din greutatea materialului luat în lucru, pentozanele 23,4%, extractibilele 6,8%, iar cenușa 5,8%.

Această proporție între componentele chimice justifică întrutotul direcția principală de valorificare a tulpinilor de rapiță, și anume obținerea materialelor fibroase pentru produse papetare sau materiale compozite.

Complexul de hidrați de carbon din tulpini – holoceluloza, ajunge la valori deosebite, atingând un total de 72,1%, ceea ce reprezintă aproximativ  $\frac{3}{4}$  din greutatea materiei prime. La un conținut în  $\alpha$ -celuloză de aproximativ 40%, hemicelulozele constituie o parte însemnată – aproximativ 32%, din totalul holocelulozei. Această observație este confirmată de cantitățile mari de substanțe solubile (apă rece, apă caldă, soluție de 1% NaOH).

Prin compoziția sa chimică, tulpinile de rapiță se apropie de paiele cerealiere. În raport cu celelalte specii, compoziția chimică a tulpinilor de rapiță se caracterizează printr-un conținut mare de cenușă și pentozane, ceea ce constituie o particularitate specifică plantelor anuale. Trebuie de asemenea subliniat conținutul ridicat în substanțe extractibile cu solvenți organici: etanol-benzenul și etanol, ce reprezintă ceruri, grăsimi, rășini, etc.

Compoziția chimică prezintă în cadrul diferitelor elemente morfologice ale tulpinii de rapiță deosebiri esențiale. Din rezultatele obținute se constată că diferențieri între materialul reprezentat prin tulpini întregi, tulpini fără miez și miezul separat.

Compoziția chimică a măduvei nu este identică cu aceea a scoarței. Pentru conținutul de lignină și pentozane se constată valori maxime în țesutul medular al tulpinii în defavoarea conținutului în celuloză.

Prezența miezului influențează negativ compoziția chimică a materialului în holoceluloză și celuloză, al căror procent interesează pentru industria celulozei și hârtiei. Conținutul minim de celuloză (Kürschner–Hoffer, Seifert,  $\alpha$ -celuloză) a fost găsit la analiza măduvei, situându-se aproximativ la jumătate comparativ cu tulpina lemnoasă. Aceste variații se datoresc diferențierii în ce privește componența morfologică și compoziția chimică a elementelor morfologice, măduva fiind un organ de înmagazinare a substanțelor nutritive, în timp ce tulpina are rol de susținere a plantei.

Aceste deosebiri importante ale proporțiilor dintre ele indică aplicații diferențiate pentru diferitele elemente morfologice, deoarece pentru obținerea fibrelor celulozice ce pot fi utilizate ca materie primă papetară interesează doar tulpina desmedulată în care conținutul de celuloză este maxim. Conținutul mare de pentozane și lignină din măduva tulpinii asigură prin metode corespunzătoare de separare posibilitatea valorificării în direcția obținerii furfuroolului și a drojdiei furajere pe de o parte, respectiv a unei game variate de compuși chimici aromatici și acizi organici pe de altă parte.

Pentru o mai justă interpretare a acestor rezultate, s-a tratat studiul compoziției chimice diferențiat pe componenți principali și secundari, în funcție de utilizările tulpinilor de rapiță și în comparație cu alte date corespunzătoare din literatura de specialitate pentru alte materii vegetale.

#### **4.4.1. Componenți chimici principali**

Substanțele extractibile se îndepărtează prin tratarea materialului vegetal cu solvenți organici (alcool-benzen, alcool etilic) și apă caldă (conform metodei TAPPI T264 cm-07 - *Preparation of wood for chemical analysis*). Extracția materialului vegetal constituie operația

preliminară în analiza materialelor vegetale pentru a elimina erorile în determinarea celorlalte componente chimice.

Înșușirile fizico-chimice ale materialul astfel extras s-au determinat prin metode fizice de investigare structurală: spectrometria de rezonanță magnetică nucleară ( $^{13}\text{C}$  CP/MAS RMN) și spectroscopia optică în infraroșu (FTIR).

Deplasările chimice pentru diferite tipuri de atomi de carbon se situează într-un ecart larg, de circa 200 ppm, semnalele fiind astfel clar separate, fără suprapuneri accidentale. În figura 4.17 este prezentat spectrul  $^{13}\text{C}$ -RMN pentru materialul extras, atribuțiile semnalelor pentru fiecare atom de carbon fiind ușor de înțeles în spiritul datelor prezentate în tabelul 4.7.

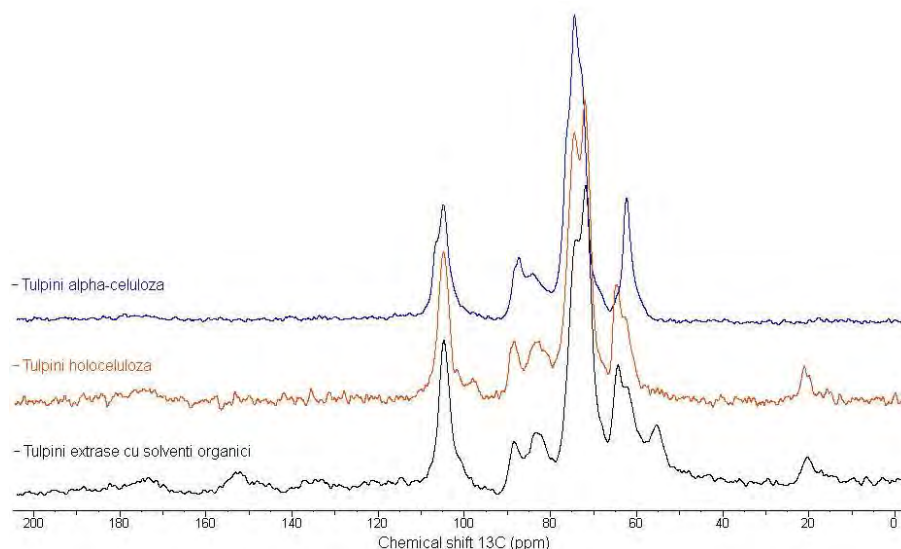


Figura 4.17. Spectrul  $^{13}\text{C}$  CP/MAS RMN al tulpinilor de rapiță

Tabelul 4.7. Atribuirea deplasărilor chimice în Spectrul  $^{13}\text{C}$  CP/MAS RMN al tulpinilor de rapiță

Grupare funcțională	Material extras	Holoceluloza	$\alpha$ -celuloza
<b>Alchil 0–50 ppm</b>	20.34 (metil în H)	20.92 (metil în H)	n.d.
<b>Metoxil 50–60 ppm</b>	55.41 (metoxil în L)	n.d.	n.d.
<b>O-alchil 60–110 ppm</b>	62.05 (C6 în C) 64.33 (C6 în C) 71.86 (C2, C3, C5 în C) 73.85 (C2, C3, C5 în C) 83.61 (C4 amorf C) 88.50 (C4 cristalin C) 104.66 (C1 în C)	62.95 (C6 în C) 64.40 (C6 în C) 72.01 (C2, C3, C5 în C) 74.62 (C2, C3, C5 în C) 82.54 (C4 amorf C) 88.39 (C4 cristalin C) 104.64 (C1 în C)	62.18 (C6 în C) 74.47 (C2, C3, C5 în C) 84.25 (C4 amorf C) 87.29 (C4 cristalin C) 104.81 (C1 în C)
<b>Aromatic 110–145 ppm</b>	134.66 (aromatic în L)	n.d.	n.d.
<b>Fenolic 145–160 ppm</b>	151.98 (fenolic în L)	n.d.	n.d.
<b>Carbonil 160–200 ppm</b>	(173.5) (carbonil în H)	(174.48) (carbonil în H)	n.d.

H – hemiceluloze, C – celuloză, L – lignină.

Principala concluzie ce rezultă din interpretarea datelor obținute prin spectroscopia RMN este conformația moleculară a celulozei din tulpinile de rapiță, ce este alcătuită, ca și cea din

plantele superioare, din resturi de D-glucopiranoză unite 1,4- $\beta$ -glicozidic (figura 1.7) și prezintă organizarea caracteristică celulozei I $\beta$  (Atalla și VanderHart, 1999; Zugenmaier, 2008).

Extracția holocelulozelor cu clorit de sodiu determină, în cazul spectrometriei de rezonanță magnetică nucleară, în raport cu materialul extras dispariția deplasărilor chimice corespunzătoare structurii aromatice (135 ppm) și fenolice (152 ppm), precum și a grupărilor metoxil din lignina nativă prezentă în tulpinile de rapiță. De asemenea, în spectrul IR al holocelulozei se observă dispariția absorbțiilor specifice structurilor aromatice de la 1506 cm<sup>-1</sup>.

Pentru fracțiunea  $\alpha$ -celuloză, spectrul <sup>13</sup>C CP/MAS RMN prezintă caracteristicile tipice celulozei II, ce indică tranziția de la celuloza I la celuloza II (Tofănică și colab., 2010b):

- semnalul C1 apare ca un dublet la 104,8 ppm;
- creșterea intensității semnalului C6 în regiunea asociată zonei amorphe și scăderea semnalului C6 corespunzătoare zonei cristaline;
- schimbarea în conformație de la un rotamer *tg* (specific unității glicozidice în celuloza I) la conformația *gt* a grupei hidroximetil în celuloza II (figura 4.18).

## 4.5. Concluzii

Tulpina de rapiță este dreaptă, ramificată, înaltă de 1,2-1,6 m și rămâne pe miriște după recoltarea semințelor. Tulpinile de rapiță pot fi utilizate în industria materialelor de construcții, la fabricarea plăcilor aglomerate, a compozitelor, iar silicvele ca furaj, în amestec cu alte nutrețuri.

Din comparația producției rapiței cu cea a altor plante anuale, folosite în industria celulozei și hârtiei, reiese că tulpinile de rapiță pot fi o importantă materie primă pentru obținerea materialelor fibroase, deoarece producția la hectar este comparabilă cu cea a paielor cerealiere și mai mare față de producția unor specii lemnoase.

Lungimea fibrei, randamentul și calitatea papetară a materialului fibros obținut sunt de asemenea comparabile cu alte surse de materii prime nelemnoase și foioase cu aplicații recunoscute în industria de celuloză și hârtie: paiete cerealiere și stuful românesc.

Din punct de vedere morfologic, tulpinile de rapiță după recoltare au o serie de caracteristici similare cu ale altor plante anuale folosite în sectorul de celuloză și hârtie.

Celuloza din rapiță este alcătuită, ca și cea din plantele superioare, din resturi de D-glucopiranoză unite 1,4- $\beta$ -glicozidic și prezintă organizarea caracteristică celulozei I $\beta$ . Această concluzie se bazează pe rezultatele experimentale, obținute prin intermediul metodelor fizice de analiză (spectroscopia IR și RMN) și chimice (metoda Kürschner–Hoffer, Seifert, TAPPI). Majoritatea celulozei intră în compoziția peretelui celular și constituie componenta fibrilară din peretele celular, îndeplinind rolul de schelet.

Comparativ cu alte specii lemnoase, tulpinile de rapiță se integrează în calitatea materiei prime pentru obținerea de semifabricate fibroase, din punct de vedere al conținutului de lignină și holoceluloză, dar se deosebesc de acestea prin conținutul mai ridicat de substanțe extractibile și de cenușă, și conținut mai scăzut de celuloză și pentozani.

Comparativ cu alte specii nelemnoase, tulpinile de rapiță se evidențiază pozitiv față de stuf și de tulpinile cerealiere. Sunt de reținut proporțiile mai crescute de celuloză, conținuturile mult mai scăzute de substanțe solubile în soluție 1% NaOH și a conținutului de anorganice.

## V. Contribuții privind dezincrustarea tulpinilor de rapiță prin procedee alcaline

Reziduurile agricole rămase după recoltarea semințelor de rapiță, comparativ cu alte plante anuale și specii lemnoase, au o serie de particularități și anume:

- din examinarea compoziției chimice a tulpinilor de rapiță reiese că la acestea conținutul de celuloză este comparabil cu alte materii prime vegetale, ceea ce conduce la randamente similare în material fibros;

- conținutul de lignină este inferior speciilor lemnoase și similar cu a altor plante anuale și în consecință delignificarea se poate desfășura în condiții mai puțin severe;

- conținutul de cenușă este ridicat comparativ cu speciile lemnoase, dar sub cel al altor plante anuale; compușii pe bază de siliciu reprezintă sub 10% din partea minerală;

- tulpina este singurul component cu calități corespunzătoare obținerii celulozei; frunzele și silicivele trebuie îndepărtate, deoarece în constituția acestora predomină substanțe minerale și hemicelulozele, ambele contribuind la scăderea randamentului la delignificare.

Pentru determinarea valorii papetare a tulpinilor de rapiță s-au efectuat fierberi alcaline (procedeul sulfat și procedeul natron cu adaos de antrachinonă) pentru obținerea de celuloză cu randament și caracteristici de rezistență ridicate. Condițiile de fierbere au fost variate în scopul constatării influenței adaosului de alcalii și a temperaturii la fierberea rapidă a tulpinilor (Tofănică și colab., 2010c; Tofănică și colab., 2011b; Tofănică și Gavrilescu, 2011). De asemenea, s-a urmărit să se stabilească condițiile delignificării în care se atinge punctul de eliberare a fibrelor celulozice.

### 5.1. Fierberea sulfat

#### 5.1.1. Considerații generale

Fierberile s-au desfășurat folosind tulpini de rapiță a căror caracteristici sunt prezentate în subcapitolul 3.3 *Materii prime*. Principalii parametri luați în considerare la desfășurarea fierberilor au fost adaosul de alcalii active și temperatura de fierbere. Domeniul de valori s-a ales astfel încât să se obțină paste fibroase ușor transformabile în fibre prin dezintegrare în dezintegratorul standard de laborator. Valorile parametrilor considerați au fost:

- adaosuri de alcalii active de 16, 18, 20 și 22% calculate în unități echivalente de NaOH, raportat la masa materialului vegetal absolut uscat;

- temperaturi de fierbere de 150, 160 și 170°C.

Pe durata procesului s-au menținut constante durata ridicării temperaturii de la 100°C la temperatura de fierbere (60 minute), durata de fierbere (60 minute) și hidromodulul (5:1). Pastele fibroase s-au caracterizat prin determinarea randamentului total ( $\eta_{total}$ ), randamentului în celuloză sortată ( $\eta$ ), cantitatea de refuz la sortare ( $R$ ). De asemenea, s-a determinat conținutul de lignină din celuloza sortată exprimat prin indicele Kappa și viscozitatea celulozelor sortate.

#### 5.1.2. Rezultate și discuții

Rezultatele fierberii sulfat din tulpini de rapiță sunt redată în tabelele 5.1, 5.2 și 5.3, și sunt reprezentate grafic în figurile 5.1-5.8.

Din tabelul 5.1 se observă că randamentul total are valori cuprinse între 38,2 și 44,3%, care depind de valorile parametrilor fierberii. O dată cu creșterea adaosului de alcalii active scade randamentul total, dar se mărește randamentul în celuloză sortată. Acest lucru arată o mai bună dezincrustare a materiei prime la adaosuri crescute de alcalii active.

Tabelul 5.1. Condițiile de lucru și randamentele celulozei sulfat din tulpini de rapiță.

Fierberea	Adaos alcalii, % NaOH	Temperatura maximă, °C	Factorul H	$\eta$ , %	R, %	$\eta_{total}$ , %
A-1	16	150	190	33,1	11,2	44,3
A-2	16	160	452	34,6	8,1	42,7
A-3	16	170	1038	36,4	5,9	42,3
A-4	18	150	190	34,6	6,1	40,7
A-5	18	160	452	37,9	2,1	40,0
A-6	18	170	1038	39,0	0,7	39,7
A-7	20	150	190	35,1	4,2	39,3
A-8	20	160	452	37,9	1,1	39,1
A-9	20	170	1038	38,9	0,0	38,9
A-10	22	150	190	37,4	1,8	39,2
A-11	22	160	452	38,0	0,9	38,9
A-12	22	170	1038	38,2	0,0	38,2

Tabelul 5.2. Condițiile de lucru și rezultatele fierberii sulfat

Fierberea	Factorul H	Indicele Kappa	Viscozitate intrinsecă, mL/g	Gradul de polimerizare
A-1	190	121	873	1668
A-2	452	115	859	1639
A-3	1038	111	846	1611
A-4	190	110	854	1628
A-5	452	102	843	1605
A-6	1038	72	830	1577
A-7	190	105	841	1601
A-8	452	82	820	1557
A-9	1038	46	802	1519
A-10	190	98	829	1575
A-11	452	74	804	1523
A-12	1038	39	786	1485

Pentru adaosuri de 20-22% alcalii active, randamentul în celuloză sortată se apropie sensibil de randamentul total. Dacă o dată cu adaosul de alcalii active se mărește și temperatura de fierbere, atunci valorile refuzului la sortare scad accentuat, chiar aproape de zero. Cantitatea scăzută de refuz arată că impregnarea și dezincrustarea au decurs în bune condiții, realizându-se obiectivul propus de obținere de paste fibroase complet transformabile în fibre.

Evoluția randamentului în fibre celulozice sortate este strâns legată de adaosul de alcalii active. Astfel, crescând adaosul de alcalii active, se obțin rezultate mai bune în material sortat, până la valoarea de 38-39%.

Obținerea unor valori ridicate în material dezincrustat este limitată de pierderea de material vegetal, care se reflectă în scăderea randamentului la adaosuri de alcalii de 20-22%,

când are loc o dizolvare a materialului vegetal, datorită afectării complexului polizaharidic de către soluția de fierbere, după cum se observă din figura 5.2.

Influența adaosului de alcalii active și temperaturii asupra conținutului de lignină din celuloză este prezentată în tabelul 5.2. Se observă că la adaosuri scăzute de alcalii (16%), se obțin paste fibroase cu conținuturi ridicate de lignină, indiferent de valorile temperaturii de fierbere. În aceste condiții a rezultat un material parțial dezincrustat, fapt probat și prin faptul că s-a obținut o cantitate ridicată de refuz la sortare. Pentru scăderea conținutului de lignină este necesară mărirea adaosului de alcalii active la 20-22%.

În aceste condiții, mărirea temperaturii de fierbere la 170°C reduce accentuat conținutul de lignină și o dată cu acesta și cantitatea de refuz la sortare, vezi și figura 5.3.

Se observă cu claritate faptul că adaosul de alcalii active este factorul principal care determină nivelul conținutului de lignină din celuloză. Din tabelul 5.2 se mai observă și faptul că prin mărirea temperaturii de fierbere se reduce viscozitatea celulozei, la același adaos de alcalii active, ceea ce indică intensificarea degradării polizaharidelor. În mod similar evoluează și gradul de polimerizare a celulozei.

Factorul H este un model cinetic utilizat pe scară largă pentru conducerea proceselor de fierbere. Pentru aceeași valoare a factorului H, randamentul și proprietățile celulozei sulfat sunt aceleași, indiferent de valorile temperaturii și duratei de fierbere. Valorile factorului H se măresc o dată cu creșterea temperaturii, la durată constantă de fierbere și la adaos de alcalii active constant. Ca rezultat, se obțin celuloze, mai bine dezincrustate, respectiv cu indici Kappa, mai mici, după cum rezultă din figura 5.4.

În cazul modificării adaosului de alcalii active, la același factor H, se obțin celuloze cu indici Kappa diferiți, cu atât mai mici cu cât adaosul de alcalii a fost mai ridicat. Din figura 5.4 rezultă că la același factor H conținutul de lignină din celuloză se modifică în limite largi o dată cu adaosul de alcalii active.

Pentru valori ale factorului H sub 600 se obțin paste fibroase parțial dezincrustate, care dau refuzuri la sortare ridicate, indiferent de valoarea adaosului de alcalii active folosit la fierbere. Celuloze bine dezincrustate se obțin pentru valori ale factorului H cuprinse între 800-1000, cu condiția ca adaosul de alcalii active să fie mai mare de 20% NaOH.

Analiza comparativă a datelor prezentate în figurile 5.3 și 5.4 arată faptul că adaosul de alcalii active stabilește gradul de dezincrustare a celulozei, iar temperatura viteza procesului.

Tabelul 5.3. Efectul condițiilor de lucru asupra rezultatelor fierberii sulfat

Fierberea	Factor H	L, %	L', %	$\alpha$ , %	Sel, %	$\Delta Pz$ , %
A-1	190	18,15	8,04	61,70	38,05	34,31
A-2	452	17,25	7,36	64,96	40,01	36,19
A-3	1038	16,65	7,04	66,46	42,33	38,43
A-4	190	16,5	6,71	68,06	40,31	36,52
A-5	452	15,3	6,13	70,83	44,52	40,64
A-6	1038	10,8	4,29	79,59	46,82	44,03
A-7	190	15,75	6,19	70,55	41,22	37,45
A-8	452	12,3	4,81	77,11	45,28	42,13
A-9	1038	6,9	2,68	87,23	47,57	45,79
A-10	190	14,7	5,76	72,56	44,12	40,38
A-11	452	11,1	4,32	79,44	45,61	42,76
A-12	1038	5,85	2,23	89,36	47,02	45,53

Pentru a aprecia destrucția polizaharidelor s-a urmărit variația viscozității celulozei în soluția de cupruetilendiamină și valoarea calculată a gradului de polimerizare a celulozei. În figura 5.5 se reprezintă dependența între viscozitatea celulozei și adaosul de alcalii active la diferite temperaturi, din care se constată că avansarea delignificării determină scăderea viscozității celulozei, adică se intensifică destrucția polizaharidelor. În mod firesc, gradul de polimerizare a celulozei se reduce în mod similar, după cum se prezintă în figura 5.6.

Pentru a evalua mai exact influența condițiilor de lucru asupra procesului de delignificare, s-au calculat valorile conținutului de lignină din materialul dezincrustat (L) și ale conținutului de lignină din materialul dezincrustat raportat la materialul vegetal inițial (L'), precum și gradul de delignificare ( $\alpha$ , %), selectivitatea fierberii (Sel, %) și gradul de dizolvare a polizaharidelor ( $\Delta Pz$ , %), date care sunt prezentate în tabelul 5.3 și în figura 5.7.

Din rezultatele obținute se constată că adaosul de alcalii active și temperatura maximă de fierbere mărește gradul de delignificare, pe măsura reducerii cantității de lignină din materialul dezincrustat. Implicit selectivitatea fierberii crește datorită îndepărtării accentuate a ligninei din materia primă luată în lucru. Continuarea delignificării peste o anumită limită mărește gradul de dizolvare a polizaharidelor, care devine astfel procesul dominant.

Polizaharidele (în special pentozanele, hexozanele și celulozele cu mase moleculare mici) sunt îndepărtate la fierbere în proporție de 34,31-45,79%, în funcție de creșterea temperaturii de fierbere și a adaosului de alcalii active. Ridicarea temperaturii de fierbere de la 150 la 170°C are ca efect îndepărtarea limitată a polizaharidelor, în schimb mărirea adaosului de alcalii de la 16% la 22%, are ca efect accelerarea destrucției polizaharidelor.

Datele din tabelul 5.3 arată că selectivitatea procesului depinde hotărâtor de adaosul de alcalii active și de valorile temperaturii. În mod surprinzător, o dată cu creșterea valorilor ambilor parametri menționați anterior, selectivitatea procesului se îmbunătățește sau rămâne aproximativ constantă. Această constatare este corectă în situația în care aprecierea influenței celor doi factori asupra selectivității s-a realizat pentru diferite conținuturi de lignină din celuloză.

Este firesc ca, în timpul delignificării în masă, selectivitatea procesului să nu se modifice, sau chiar să se îmbunătățească, deoarece se dizolvă principala cantitate de lignină și doar cantități limitate de polizaharide.

În cadrul prezentelor experimentări nu s-a ajuns cu fierberile în faza delignificării finale, unde, așa cum se cunoaște, selectivitatea procesului se reduce.

În figura 5.7 se observă mai clar faptul că valorile selectivității nu se modifică sensibil pentru un domeniu larg de grade de delignificare.

Compoziția chimică a semifabricatelor obținute prin procedeul sulfat din tulpini de rapiță prezintă deosebiri esențiale, funcție de adaosul de alcalii utilizat și temperatura maximă de fierbere. S-a obținut un conținut de lignină în materialul dezincrustat între 5,85 și 18,15%. Raportând aceste valori la materia primă supusă dezincrustării, rezultă un conținut procentual de lignină cuprins între 2,23 și 8,04% față de 21,5% lignină în materialul inițial (figura 5.8).

### 5.1.3. Concluzii

Din studiul delignificării tulpinilor de rapiță prin fierberea sulfat rezultă următoarele concluzii:

- în condițiile experimentele folosite se obțin paste fibroase cu randamentul total cuprins între 38,2 și 44,3%. O dată cu creșterea adaosului de alcalii active scade randamentul total, dar se mărește randamentul în celuloză sortată. Pentru adaosuri de 20-22% alcalii active, randamentul

în celuloză sortată se apropie sensibil de randamentul total. Dacă o dată cu adaosul de alcalii active se mărește și temperatura de fierbere, atunci valorile refuzului la sortare scad accentuat, chiar aproape de zero;

- la adaosuri scăzute de alcalii active, 16%, se obțin paste fibroase cu conținut ridicat de lignină, indiferent de valorile temperaturii de fierbere. În aceste condiții rezultă material parțial dezincrustat, fapt probat prin faptul că se obține o cantitate ridicată de refuz la sortare. Pentru scăderea conținutului de lignină este necesară mărirea adaosului de alcalii active la 20-22%. În aceste condiții, mărirea temperaturii de fierbere la 170°C reduce accentuat conținutul de lignină și o dată cu acesta și cantitatea de refuz la sortare. Pastele fibroase au avut conținuturi de lignină cuprinse între 5,85 și 18,15%. Adaosul de alcalii active este factorul principal care determină nivelul conținutului de lignină din celuloză;

- selectivitatea procesului depinde hotărâtor de adaosul de alcalii active și de valorile temperaturii. O dată cu creșterea valorilor ambilor parametri menționați anterior, selectivitatea procesului se îmbunătățește sau rămâne aproximativ constantă. Această constatare este corectă doar în situația în care aprecierea influenței celor doi factori asupra selectivității s-a realizat pentru diferite conținuturi de lignină din celuloză. Este firesc ca, în timpul delignificării în masă, selectivitatea procesului să nu se modifice, sau chiar să se îmbunătățească, deoarece se dizolvă principala cantitate de lignină și doar cantități limitate de polizaharide. În cadrul prezentelor experimentări nu s-a ajuns cu fierberile în faza delignificării finale, unde, așa cum se cunoaște, selectivitatea procesului se reduce.

## **5.2. Fierberea natron-antrachinonă**

### **5.2.1. Considerații generale**

În prezenta lucrare s-a testat procedeul natron-antrachinonă la delignificarea tulpinilor de rapiță. Scopul urmărit a fost să se probeze dacă tulpinile de rapiță se pot dezincrusta prin acest procedeul, iar în caz afirmativ, să se stabilească condițiile procesului pentru obținerea de celuloze normal dezincrustate. Celulozele natron-antrachinonă s-au comparat cu cele sulfat.

La dezincrustarea natron-antrachinonă a tulpinilor de rapiță s-au utilizat următoarele condiții de lucru:

- adaosuri de alcalii active de 16, 18, 20 și 22% NaOH, raportat la masa materialului vegetal absolut uscat;

- temperaturi de fierbere de 150, 160 și 170°C.

S-au menținut constante durata ridicării temperaturii de la 100°C la temperatura de fierbere (60 minute), durata de fierbere (60 minute), hidromodulul (5:1) și adaosul de antrachinonă (0,1%) raportat la materialul vegetal absolut uscat introdus în fierbător. Pastele fibroase obținute s-au caracterizat în privința randamentului, gradului de dezincrustare și caracteristicilor de rezistență.

### **5.2.2. Rezultate și discuții**

Rezultatele fierberii natron- antrachinonă din tulpini de rapiță sunt prezentate în tabelele 5.4, 5.5 și 5.6 și reprezentate grafic în figurile 5.9-5.16. Experimentările au urmărit obținerea unui material dezincrustat, respectiv atingerea punctului de eliberare a fibrelor din tulpinile de rapiță utilizate ca materie primă.



Datele prezentate arată că prin mărirea adaosului de alcalii active și a temperaturii se reduce randamentul total, în timp ce randamentul în material dezincrustat sortat crește. Evoluția valorilor acestor randamente este similară cu situația întâlnită la fierberea sulfat.

Randamentele obținute în fierberea natron-antrachinonă (Figura 5.9 și 5.10) prezintă o evoluție similară cu procesul de delignificare sulfat, datele obținute confirmând faptul că introducerea antrachinonei în procesul de dezincrustare permite obținerea unor celuloze la un nivel comparabil cu procedeul sulfat.

Tabelul 5.4. Condițiile de lucru și randamentele fierberilor natron-antrachinonă

Fierberea	Adaos alcalii, % NaOH	Temperatura maximă, °C	Factorul H	$\eta$ , %	$\eta_{\text{refuz}}$ , %	$\eta_{\text{total}}$ , %
B-1	16	150	190	25,1	23,2	48,2
B-2	16	160	452	28,4	16,1	44,5
B-3	16	170	1038	31,3	8,1	39,4
B-4	18	150	190	33,2	11,3	44,5
B-5	18	160	452	38,2	3,1	41,3
B-6	18	170	1038	38,4	0,5	38,9
B-7	20	150	190	34,3	7,3	41,6
B-8	20	160	452	39,9	0,6	40,5
B-9	20	170	1038	38,3	0,0	38,6
B-10	22	150	190	38,3	1,9	40,2
B-11	22	160	452	38,9	0,8	39,7
B-12	22	170	1038	39,5	0,0	39,5

Randamentul scade accentuat pentru temperatura constantă și adaos crescând de alcalii active în intervalul 16-22% alcalii active și se reduce mai puțin prin creșterea temperaturii în intervalul 150-170°C, la adaos constant de alcalii active. Adaosuri mari de alcalii active (20 și 22%) nu aduc modificări semnificative valorii randamentului în celuloză.

Modificarea adaosului de alcalii active influențează puternic toate rezultatele fierberii, îndeosebi conținutul de lignină din pastă. Prin mărirea adaosului de alcalii active scade conținutul de lignină în timp ce randamentul în celuloză sortată se îmbunătățește, respectiv cantitatea de refuz la sortare se reduce.

Tabelul 5.5. Condițiile de lucru și rezultatele fierberii natron-antrachinonă

Fierberea	Factorul H	Indicele Kappa	Viscozitatea intrinsecă, mL/g	Gradul de polimerizare
B-1	190	111	862	1645
B-2	452	99	850	1620
B-3	1038	87	836	1590
B-4	190	81	835	1588
B-5	452	75	825	1567
B-6	1038	58	812	1540
B-7	190	68	806	1527
B-8	452	51	785	1483
B-9	1038	35	768	1448
B-10	190	54	802	1519
B-11	452	41	772	1456
B-12	1038	28	753	1417

La adaosuri ridicate de alcalii active (22% NaOH), randamentul în celuloză sortată nu mai depinde de valoarea temperaturii, după cum se observă din tabelul 5.4 și din figura 5.10.

Tabelul 5.6. Efectul condițiilor de lucru asupra rezultatele fierberii natron-AQ

Fierberea	Factor H	L, %	L', %	$\alpha$ , %	Sel, %	$\Delta Pz$ , %
B-1	190	16,65	8,03	61,75	30,13	26,44
B-2	452	14,85	6,61	68,54	34,10	30,58
B-3	1038	13,05	5,14	75,51	37,65	34,43
B-4	190	12,15	5,41	74,26	39,98	36,91
B-5	452	11,25	4,65	77,86	45,91	42,96
B-6	1038	8,70	3,39	83,88	46,65	44,40
B-7	190	10,20	4,24	79,82	41,57	38,98
B-8	452	7,65	3,09	85,28	46,75	44,77
B-9	1038	5,25	2,09	90,03	49,20	47,85
B-10	190	8,10	3,26	84,49	46,65	44,55
B-11	452	6,15	2,44	88,37	47,79	46,21
B-12	1038	4,20	1,66	92,10	48,97	47,90

Această observație este importantă, fiind știut faptul că folosirea temperaturilor scăzute reduce gradul de degradare a polizaharidelor, fapt prezentat în tabelul 5.5. La același conținut de lignină, celulozele obținute la temperaturi de fierbere mai mici, au viscozități mai mari comparativ cu cele delignificate la temperaturi mai ridicate.

În condițiile fierberii natron-antrachinonă, pentru a se obține celuloze cu conținut relativ scăzut de lignină, pe lângă mărirea adaosului de alcalii active este necesară și creșterea temperaturii.

Din figura 5.11 rezultă că folosind un adaos de alcalii active de 22% NaOH, celuloze cu indicele Kappa aproximativ 30 se obțin numai la temperaturi de 170°C. Aceasta înseamnă că valorile factorului H vor fi mai mari în condițiile fierberii natron-antrachinonă, comparativ cu procedeul sulfat. Din figura 5.12 rezultă că celuloză normal dezincrustate se obțin pentru valori ale factorului H de 800-1000.

Din figura 5.12 se mai observă că relația dintre factorul H și indicele Kappa depinde de adaosul de alcalii active. Creșterea adaosului de alcalii active reduce considerabil valoarea factorului H până la obținerea aceluiași conținut de lignină din celuloză, dependență care este similară cu cea întâlnită la fierberea sulfat (vezi și tabelul 5.3). Această constatare are consecințe practice importante prin faptul că oferă o soluție pentru reducerea temperaturii de fierbere, respectiv a duratei procesului, pe seama mării consumului de alcalii la fierbere.

Evaluarea degradării celulozei în condițiile fierberii natron-antrachinonă s-a realizat prin determinarea viscozității celulozei și calcularea gradului de polimerizare, iar valorile obținute se prezintă în figurile 5.13 și 5.14. Cum era de așteptat, o dată cu creșterea adaosului de alcalii active și a temperaturii, procesul de degradare a polizaharidelor se intensifică.

Celuloze normal dezincrustate se obțin cu viscozități cuprinse între 750-780 mL/g, valori care sunt inferioare celulozelor sulfat. Aceasta arată faptul că la fierberile natron-antrachinonă, nivelul de degradare a celulozei este mai ridicat decât la procedeul sulfat, care prezintă valori mai mari ale viscozității celulozei, vezi figura 5.5.

Pentru evaluarea cât mai corectă a fierberii natron-antrachinonă s-au calculat valorile conținutului de lignină din materialul dezincrustat (L), conținutului de lignină din materialul

dezincrustat raportat la materialul vegetal inițial (L'), gradului de delignificare ( $\alpha$ , %), a selectivității fierberii (Sel, %) și a gradului de dizolvare a polizaharidelor ( $\Delta Pz$ , %), date care sunt prezentate în tabelul 5.6 și figura 5.15.

La aceleași temperaturi de fierbere și adaosuri de alcalii active similare cu fierberea sulfat se obțin grade de delignificare mai mari în fierberea natron-antrachinonă, iar selectivitatea fierberii nu se modifică semnificativ. Introducerea antrachinonei ca aditiv de fierbere pentru protecția polizaharidelor conduce la unele ușoare scăderi ale gradului de dizolvare a polizaharidelor (tabelul 5.6).

Rezultatele obținute arată că adaosul de alcalii active și temperatura de fierbere sunt factorii principali care influențează conținutul de lignină din celuloză, constatare care este valabilă pentru toate procedeele de fierbere alcaline. Prin procedeul natron-antrachinonă din tulpini de rapiță s-au obținut un conținut de lignină în materialul dezincrustat între 4,2 și 16,65%. Raportând aceste valori la materia primă supusă dezincrustării, rezultă un conținut procentual cuprins între 1,66 și 8,03% lignină, față de 21,5% lignină inițială în materia primă (figura 5.15).

În figura 5.15 se prezintă grafic valorile gradului de delignificare ( $\alpha$ , %), a selectivității fierberii (Sel, %) și gradului de dizolvare a polizaharidelor ( $\Delta Pz$ , %), valori conținute în tabelul 5.6. În esență aceste date arată faptul că prin procedeul natron-antrachinonă este posibilă obținerea de celuloze din tulpini de rapiță cu caracteristici care depind de parametrii procesului de dezincrustare.

Din rezultatele obținute, se constată că prin creșterea simultană a adaosului de alcalii active și a temperaturii de fierbere se mărește gradul de delignificare. Implicit, selectivitatea fierberii crește datorită îndepărtării mai avansate a ligninei din materia primă luată în lucru. Destrucția polizaharidelor nu se modifică sensibil.

Evoluția conținutului de lignină din materialul fibros obținut prin fierberea natron-antrachinonă a tulpinilor de rapiță este similară cu fierberea sulfat. Astfel, compoziția chimică a semifabricatelor obținute este funcție de adaosul de alcalii utilizat și temperatura maximă de fierbere. S-a obținut un conținut de lignină în materialul dezincrustat cuprins între 4,2 și 16,65%.

Raportând aceste valori la materia primă supusă dezincrustării, rezultă un conținut procentual de lignină cuprins între 1,66 și 8,03% față de 21,5% lignină în materialul inițial (figura 5.8).

### 5.2.3. Concluzii

Din studiul delignificării tulpinilor de rapiță prin fierberea natron cu adaos de antrachinonă rezultă următoarele concluzii:

- în condițiile experimentele folosite se obțin paste fibroase cu randamentul cuprins între 38,6-48,2%. O dată cu creșterea adaosului de alcalii active scade randamentul total, dar se mărește randamentul în celuloză sortată. Pentru adaosuri de 20-22% alcalii active, randamentul în celuloză sortată se apropie sensibil de randamentul total. Dacă o dată cu adaosul de alcalii active se mărește și temperatura de fierbere, atunci valorile refuzului la sortare scad accentuat, chiar aproape de zero;

- la adaosuri scăzute de alcalii active, 16% NaOH, materialul vegetal se delignifică doar în mică măsură, rezultând o cantitate mare de refuz la sortare. Pentru scăderea conținutului de lignină este necesară mărirea adaosului de alcalii active la 20-22%. În aceste condiții, mărirea temperaturii de fierbere la 170°C reduce accentuat conținutul de lignină și o dată cu acesta și cantitatea de refuz la sortare. Pastele fibroase au avut conținuturi de lignină exprimate prin

indicele Kappa cuprinse între 28 și 111. Adaosul de alcalii active este factorul principal care determină nivelul conținutului de lignină din celuloză;

- selectivitatea procesului depinde hotărâtor de adaosul de alcalii active și de valorile temperaturii și o dată cu creșterea valorilor lor, selectivitatea procesului se îmbunătățește sau rămâne aproximativ constantă. Această constatare este corectă doar în situația în care aprecierea influenței celor doi factori asupra selectivității s-a realizat pentru diferite conținuturi de lignină din celuloză, iar procesul se desfășoară în faza delignificării în masă. Comparativ cu fierberile natron, prezența antrachinonei reduce durata de fierbere până la același conținut de lignină din celuloză; selectivitatea procedurii natron-antrachinonă este superioară celei natron.

### 5.3. Comparații între procedeul sulfat și natron-antrachinonă

Fierberile efectuate în paralel prin procedeele sulfat și natron-AQ arată o evoluție similară a procesului de dezincrustare, apreciată prin viteza procesului și prin evoluția conținutului de lignină din celuloză. În ambele cazuri au rezultat paste fibroase a căror randamente au depins de adaosul de alcalii active și de valorile temperaturii. Caracteristic tulpinilor de rapiță a fost obținerea unei cantități relativ ridicate de refuz la sortare, chiar la grade de dezincrustare relativ ridicate.

În privința randamentului în celuloză sortată, datele prezentate în figura 5.18 arată diferențe importante pentru grade mici de dezincrustare. La valori ale indicelui Kappa peste 50 celuloza sulfat se obține cu randamente la sortare mai mari comparativ cu celuloza natron-antrachinonă. Această constatare se explică prin faptul că procedeul sulfat determină delignificarea mai uniformă a materialului vegetal, separarea fibrelor producându-se la conținuturi de lignină mai mari.

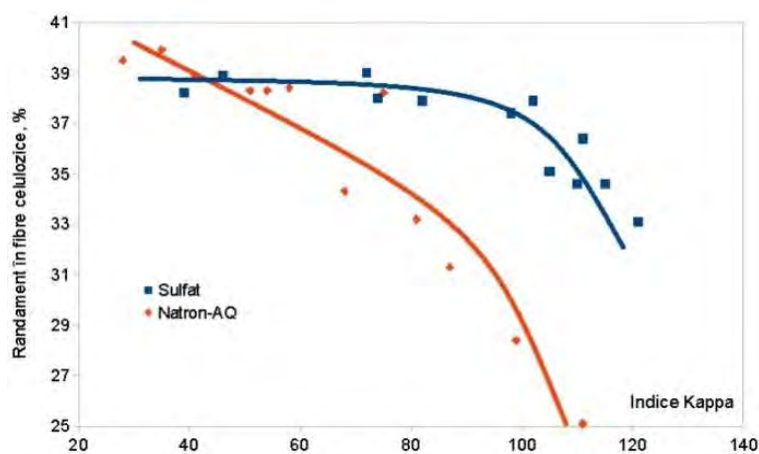


Figura 5.18. Corelația între randament și indicele Kappa, pentru fierberea sulfat și natron-AQ

Avansarea dezincrustării reduce diferențele de randament între cele două procedee, care nu mai diferă sensibil pentru valori ale indicelui Kappa sub valoarea 40.

Este interesant de semnalat faptul că prin procedeul natron-antrachinonă s-au obținut celuloze cu conținut de lignină inferior celulozelor sulfat în aceleași condiții de fierbere, așa cum se observă comparând datele din tabelele 5.2 și 5.5. Această constatare este legată de diferența între compoziția leșiei albe la cele două procedee.

La același adaos de alcalii active, fierberea natron-antrachinonă se desfășoară cu o cantitate mai mare de hidroxid de sodiu decât fierberea sulfat la care o parte însemnată din alcaliile active provine din sulfura de sodiu. În aceste condiții, alcalinitatea mediului este mai

mare la procedeul natron-antrachinonă, ceea ce accentuează intensitatea reacțiilor ligninei și viteza ei de dizolvare în faza lichidă.

Gradul de destrucție a polizaharidelor în timpul fierberilor studiate s-a apreciat prin viscozitatea intrinsecă a celulozei în soluție de cupruetilendiamină. La ambele procedee, valorile acestei important indicator se reduc pe măsură ce delignificarea avansează spre indici Kappa cu valori mici (figura 5.19). Aceasta este o regulă generală, care se verifică și pentru fierberile sulfat și natron-antrachinonă ale tulpinilor de rapiță.

Dacă se compară valorile viscozităților celor două sortimente de celuloze pentru același grad de dezincrustare, se observă că diferențele sunt reduse. În zona gradelor de dezincrustare avansate, celulozele natron-antrachinonă prezintă viscozități mai mici decât cele sulfat, ceea ce indică destrucția mai avansată a complexului polizaharidic din celuloză.

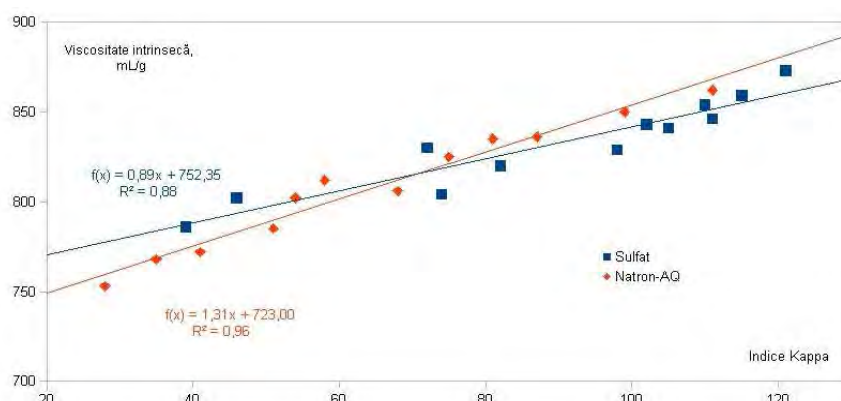


Figura 5.19. Dependența dintre indicii Kappa și viscozitatea celulozelor sulfat și natron-antrachinonă obținute din tulpini de rapiță

Caracteristicile de rezistență ale celulozelor sulfat și natron-antrachinonă sunt prezentate în tabelul 5.7. Aceste caracteristici s-au determinat pentru celuloza în stare nemăcinată, pentru a le putea compara cu cele ale celulozelor obținute din alte tipuri de plante anuale (paie, stuf etc.).

Celulozele sulfat și natron-antrachinonă din tulpini de rapiță au avut gradul inițial de măcinare cuprins între 16-17°SR., valori apropiate cu cele ale celulozei din stuf (Talis și Popescu, 1963; Simionescu și Rozmarin, 1966), dar mult inferioare celulozelor din paie de grâu sau orez (Rodríguez și colab., 2008), după cum se observă comparativ cu tabelul 1.6.

Tabelul 5.7. Indicatori fizico-mecanici ai celulozelor sulfat (seria A) și natron-antrachinonă (seria B), determinați pe celuloza în stare nemăcinată

Fierberea	Indicele Kappa	Lungime rupere, m	Indicele rezistenței la tracțiune, Nm/g	Grad de alb, %
A-6	72	2140	20,99	27
A-9	46	2545	24,96	31
A-12	39	2764	27,11	32
B-6	58	2094	20,54	29
B-9	35	2437	23,90	32
B-12	28	2653	26,02	34

Datele prezentate în tabelul 5.7 arată că valorile principalelor caracteristici de rezistență ale celulozelor sunt scăzute, lucru de așteptat în condițiile în care determinările s-au efectuat pe

celuloze în stare nemăcinată. Comparate cu alte celuloze din plante anuale, celulozele din tulpini de rapiță prezintă caracteristici de rezistență asemănătoare, vezi tabelul 1.6.

Cele două sortimente de celuloză au caracteristici de rezistență care depind de conținutul de lignină; o dată cu avansarea delignificării, caracteristicile de rezistență ale celulozelor se îmbunătățesc. Totuși, între cele două sortimente există diferențe privind valorile caracteristicilor de rezistență, celuloza sulfat prezentând valori superioare celei natron-antrachinonă, la același grad de dezincrustare, după cum se prezintă în figura 5.20.

Din figura 5.20 se observă că celuloza sulfat prezintă caracteristici de rezistență superioare celei natron-antrachinonă, diferența menținându-se pe întreaga plajă de variație a gradului de dezincrustare a celulozelor.

#### 5.4. Studiul fibrelor prin spectroscopie RMN și FTIR

Comportarea pastelor fibroase în procesele de înălbire, măcinare, formare și deshidratare a benzii de hârtie și calitatea produselor papetare obținute sunt determinate de proprietățile fibrelor. Acestea depind de un complex de însușiri, printre care compoziția chimică și caracteristicile anatomo-morfologice ale fibrelor sunt cele mai importante. În cazul fibrelor celulozice obținute din aceeași materie primă, proprietățile papetare sunt corelate cu conținutul de celuloză și gradul de destrucție al acesteia, de hemiceluloze și de lignină.

Studiul modificărilor structurale s-a realizat pentru celulozele obținute în condițiile fierberilor A-9 și B-9, corespunzător temperaturii de 170°C și adaosului de alcalii active de 20%, precum și pe componenta  $\alpha$ -celuloză, obținute conform schemei de lucru din figura 3.2, în care materialul inițial a fost înlocuit cu fibrele celulozice delignificate.

Spectroscopia  $^{13}\text{C}$  RMN reprezintă o modalitate de elucidare a structurii compușilor organici, deoarece deplasarea chimică este o consecință a proprietăților magnetice locale ale moleculelor. Variațiile structurale modifică mărimea ecranării și în consecință deplasarea chimică înregistrată de diminuarea câmpului magnetic exterior (Mălușan și Popa, 2008).

Din spectroscopia  $^{13}\text{C}$  CP/MAS RMN pentru probele studiate s-au adus contribuții în caracterizarea structurală a celulozei I (prezentă în fibrele de rapiță delignificate și extrase cu solvenți organici) și celulozei II (identificată în  $\alpha$ -celuloză izolată din fibrele celulozice de rapiță) (figura 5.21), atribuțiile semnalelor pentru fiecare atom de carbon fiind prezentate în tabelul 5.8.

Deplasările chimice pentru diferite tipuri de atomi de carbon situate în intervalul 0-200 ppm conține semnalele clar separate specifice macromoleculelor de celuloză. Deși lignina reprezintă 6,9% din fibrele obținute prin fierberea sulfat a tulpinilor de rapiță la un adaos de 20% alcalii active și 170°C, respectiv 5,25% din fibrele obținute prin fierberea natron-antrachinonă la un adaos de 20% NaOH și 170°C, spectrul  $^{13}\text{C}$  RMN nu a înregistrat caracteristicile atomilor de carbon ce intră în structura grupelor ligninice.

Din interpretarea datelor obținute prin spectroscopia RMN, rezultă conformația moleculară a celulozei din fibrele de rapiță, ce este alcătuită, ca și cea din plantele superioare, din resturi de D-glucopiranoză unite 1,4- $\beta$ -glicozidic (figura 1.7) și prezintă organizarea caracteristică celulozei  $I_{\beta}$  (Atalla și VanderHart, 1999; Zugenmaier, 2008).

Similar cu cazul întâlnit la tulpinile de rapiță (figura 4.17, tabelul 4.17 și 4.18), pentru fracțiunea  $\alpha$ -celuloză, spectrul  $^{13}\text{C}$  CP/MAS RMN prezintă caracteristicile tipice celulozei II, ce indică tranziția de la celuloza I la celuloza II (Tofănică și colab., 2010b):

- semnalul C1 apare ca un dublet la 104,8 ppm;

- creșterea intensității semnalului C6 în regiunea asociată zonei amorphe și scăderea semnalului C6 corespunzătoare zonei cristaline;
- schimbarea în conformație de la un rotamer *tg* (specific unității glucozidice în celuloza I) la conformația *gt* a grupei hidroximetil în celuloza II.

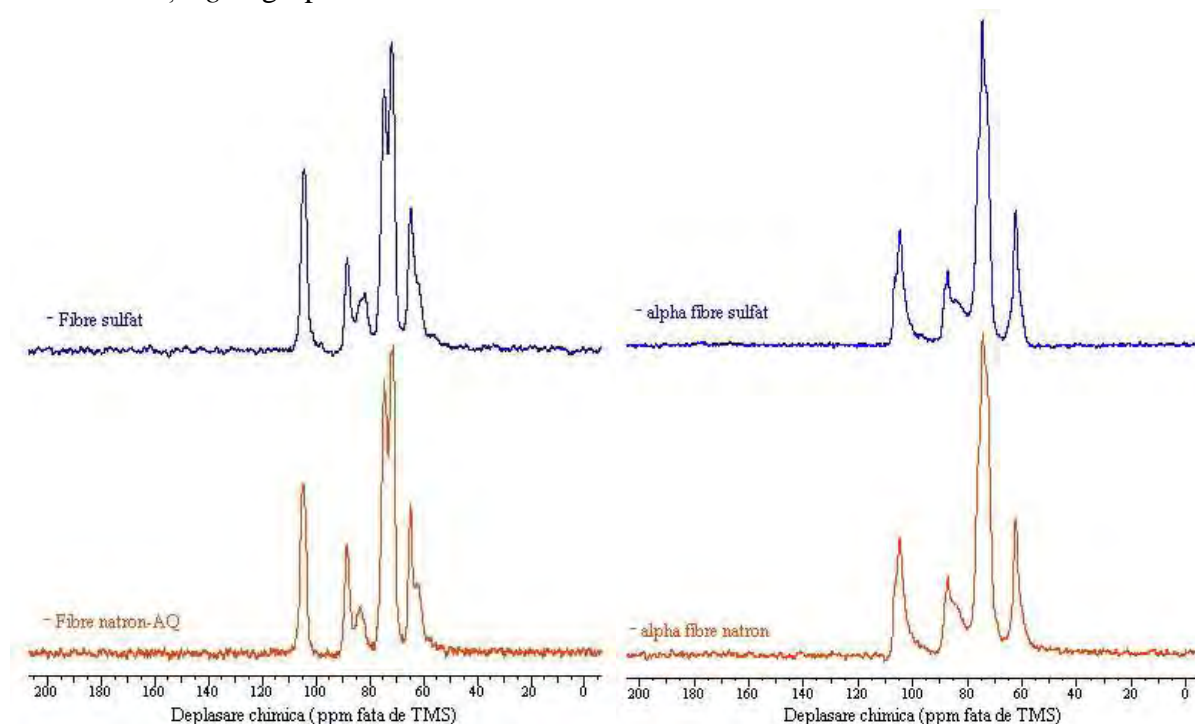


Figura 5.21. Spectre RMN ale celulozelor obținute

Tabel 5.8. Tabelul de date spectrale  $^{13}\text{C}$ -RMN pentru celulozele alcaline

Proba	Deplasare chimică (ppm)						
	C1	C4 cristalin amorf		C2,3,5		C6 cristalin amorf	
<b>Fibre sulfat (Fierberea A9)</b>	104,4	88,57	81,66	74,75	71,88	64,60	61,91
<b>Fibre natron-AQ (Fierberea B9)</b>	104,9	88,54	83,77	74,64	71,24	64,78	62,01
<b><math>\alpha</math>-celuloză sulfat (Fierberea A9)</b>	104,6	87,21	-	74,51		-	62,23
<b><math>\alpha</math>-celuloză natron-AQ (Fierberea B9)</b>	104,7	87,14	-	74,40		-	62,28

## 5.5. Contribuții privind caracterizarea soluției reziduale de la fabricarea celulozelor din tulpini de rapiță

Importanța tulpinilor de rapiță ca material fibros pentru industria de celuloză, precum și pentru alte sectoare industriale, este evidentă în condițiile în care rapița reprezintă o sursă de materii prime practic inepuizabilă, găsindu-se în cantități disponibile foarte mari, și este compensată anual prin regenerarea masei vegetale pe seama procesului de fotosinteză.

Tulpinile rămase în câmp după recoltarea semințelor constituie un bogat deșeu agricol, care nu este valorificat în prezent. Cantitativ, tulpinile de rapiță reprezintă 50-72% din totalul biomasei, iar în prezentul capitol există preocuparea unei valorificări superioare a acestora pentru a le spori valoarea tehnologică.

Compoziția chimică a țesuturilor vegetale sugerează modalități posibile de chimizare a acestora, tinzându-se spre obținerea unor randamente maxime în raport cu cei trei componenți de bază: celuloza, hemicelulozele și lignina.

Procedeele chimice de fabricare a celulozelor din tulpini de rapiță sunt caracterizate de un randament scăzut de 35-45% datorită delignificării avansate, ca rezultat al dizolvării ligninei, dar și a degradării și solubilizării polizaharidelor din țesutul vegetal.

Recuperarea și valorificarea produselor secundare de la fabricarea industrială a celulozelor a fost, este și va fi în continuare o problemă de actualitate justificându-se atât din punct de vedere economic, cât și din punct de vedere al protecției mediului (Simionescu și colab., 1981; Stanciu și Herczegh 1993; Stanciu, 2004; Popa, 2008).

Soluția reziduală de la fierberea materialului vegetal, leșia neagră, oferă un potențial de produși secundari deosebit de importanți alcătuiți în principal din componenți organici, respectiv din lignine, zaharuri și substanțe extractibile (Gellerstedt și Henriksson, 2010).

Schema propusă în figura 5.24, de valorificare integrală a tulpinilor de rapiță, prezintă produse ce pot fi realizate prin aplicarea unor procese de extracție, hidroliză, precipitare, evaporare, etc. Soluțiile reziduale studiate au fost studiate din perspectiva valorificării ligninei și a zaharurilor dizolvate pe care le conține.

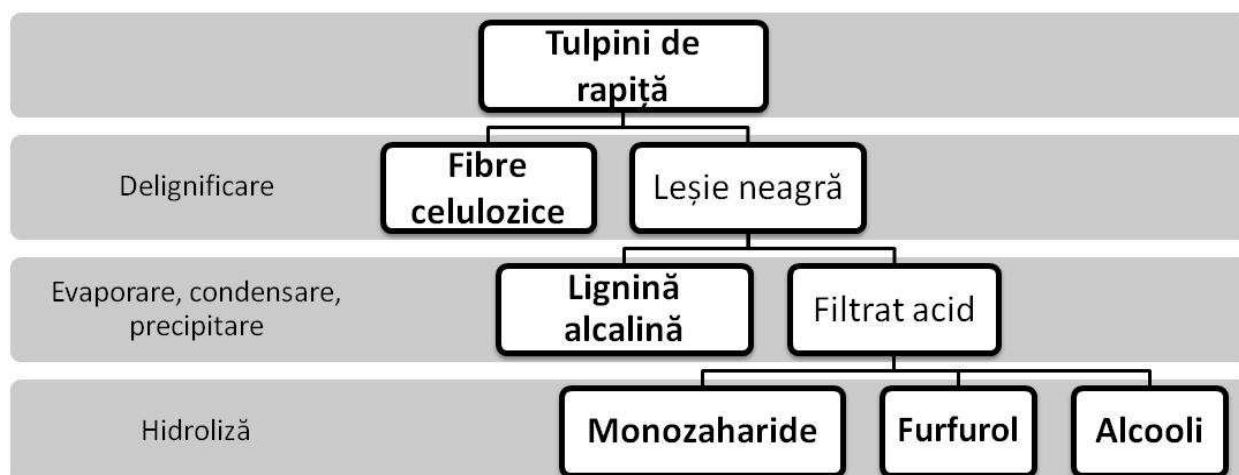


Figura 5.24. Schemă de valorificare a tulpinilor de rapiță

Prin operațiuni succesive de evaporare, concentrare și acidulare a leșiilor negre la un pH=2-3, se obține alcali-lignina precipitată, care apoi se filtrează și se spală (Lin, 1992). Lignina este recuperată, fie ca sare de sodiu, fie sub formă liberă cu un conținut scăzut de cenușă prin spălări succesive. În ambele forme, produsele se prezintă în stare uscată ca pulberi de culoare brună, neaglomerabile (Popa, 1983). Lignina de la fierberea natron este denumită lignină natron sau sodică, în timp ce lignina separată de la fierberea sulfat este cunoscută ca lignină sulfat sau tiolignină.

Filtratul acid obținut conține fibre și alte elemente anatomice ale tulpinilor (alcătuite din celuloză, hemiceluloze și lignină) rămase de la etapa de delignificare, acizi derivați din hidrații de carbon, substanțe extractibile, compuși ligninici cu mase moleculare mici, compuși ligninici solubili în acizi. Un domeniu de prelucrare și valorificare a acestor filtrate este cel al industriei hidrolitice și fermentative. În acest sens, în funcție de procedeele adoptate de hidroliză și de



produsele finale urmărite, se au în vederea obținerea soluțiilor de zaharuri, a furfuroolului, a drojdiei furajere și/sau a etanolului.

### 5.5.1. Produși secundari pe bază de lignină

Lignina prezentă în plantele anuale și perene este, alături de celuloză, rezultatul direct al proceselor de biosinteză. Deoarece lignina nu se găsește în plante liberă ci formează legături specifice cu polizaharidele, izolarea și studierea acesteia este problematică, mai ales datorită metodelor chimice utilizate (Fengel și Wegener, 1984).

Probele de leșie reziduală folosite au fost prelevate la sfârșitul perioadei de delignificare în timpul degazării reactorului. Deoarece s-a dorit păstrarea caracteristicilor ligninei dizolvate în soluția reziduală nu s-au aplicat alte tehnici de modificare chimică a acesteia. Leșiilor negre obținute din fierberile anterioare la hidromodul 5, li s-au determinat caracteristicile fizico-chimice, obținându-se rezultatele din tabelul 5.11.

Rezultatele privind studiu soluțiilor reziduale a dus la concluzia că, indiferent de procedeul de delignificare adoptat, caracteristicile acestora nu prezintă diferențe sensibile pentru fierberea sulfat și natron-AQ. În timp ce valorile obținute pentru densitate sunt asemănătoare în toate procesele din aceeași serie, ceilalți parametri sunt în funcție de gradul de delignificare, care modifică raportul componentelor organici la cei anorganici în substanța uscată. Dezincrustarea avansată este însoțită de solubilizarea unei cantități mai mari de substanțe organice, în timp ce cantitatea celor anorganice și silicaților rămâne aproximativ constantă.

Tabelul 5.11. Caracteristicile leșiilor negre obținute din fierberi alcaline

Caracteristici	Fierberea sulfat			Fierberea natron-AQ		
	A6	A9	A12	B6	B9	B12
Densitate, g/cm <sup>3</sup>	1,096	1,117	1,119	1,084	1,113	1,116
pH	11,95	11,74	11,97	11,85	11,74	11,98
Reziduu sec la 105°C, g/L	179,82	182,30	184,41	177,89	180,20	181,73
Substanțe organice, g/L	104,00	105,01	106,99	107,23	108,88	109,32
Substanțe anorganice, g/L	75,82	77,29	77,41	70,66	71,32	72,41
Silicați, g/L	5,70	5,81	5,82	5,31	5,36	5,38

Pentru caracterizarea ligninei dizolvate în soluția reziduală de la delignificarea tulpinilor de rapiță, s-a apelat la un protocol experimental în care s-au utilizat ca tehnici analitice cromatografia de filtrare pe gel permeabil (GPC- Gel Permeation Chromatography) și o serie de metode fizice de investigare structurală: spectroscopia optică în infraroșu (metoda FT-IR) și ultraviolet-vizibil (UV-Viz), spectrometria de rezonanță magnetică nucleară (metoda <sup>13</sup>C RMN). Modul de abordare experimentală este descris în figura 5.25.

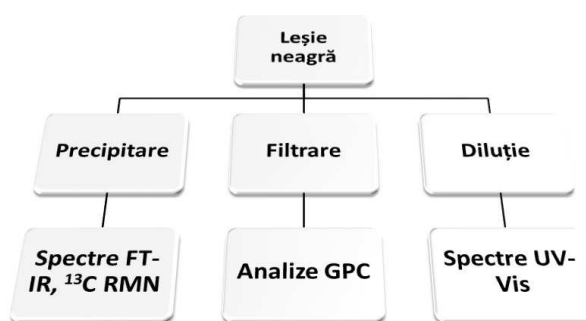


Figura 5.25. Reprezentarea schematizată a procedurii experimentale

Investigațiile cu ajutorul spectroscopiei FT-IR asupra probelor de lignină precipitată provenite din delignificările sulfat și natron-AQ cu adaos de 20% alcalii active și efectuate la temperatura de lucru de 170°C, au condus la spectrele prezentate în figurile 5.27 și 5.28.

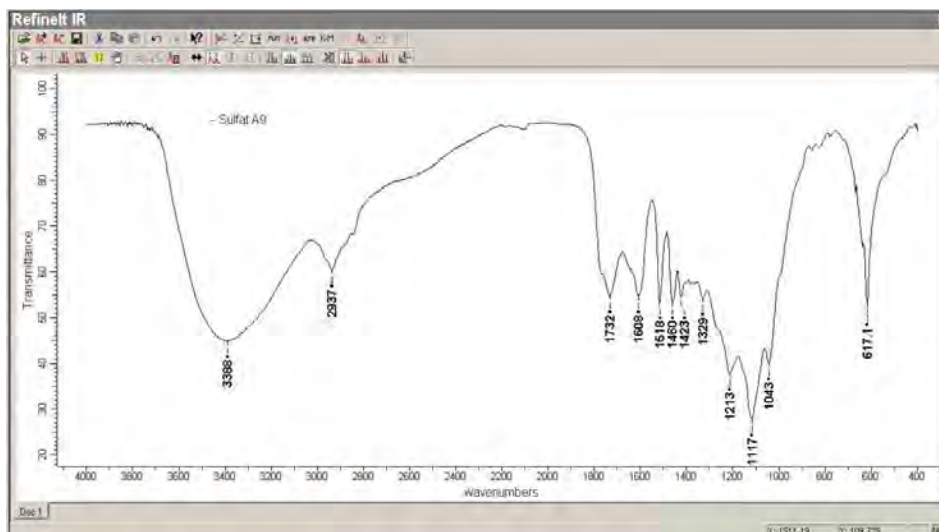


Figura 5.27. Spectrul FT-IR înregistrat pentru lignina sulfat A-9

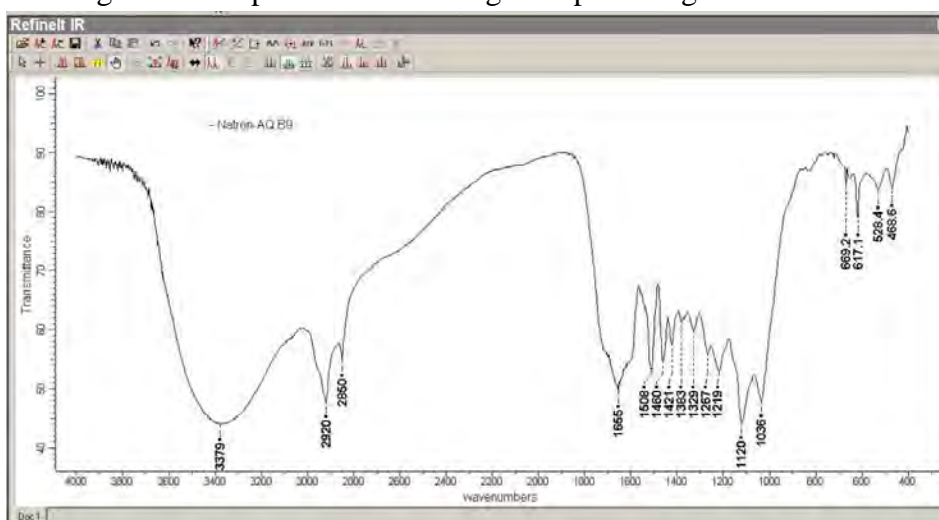


Figura 5.28. Spectrul FT-IR al ligninei natron-AQ B-9

În cazul studiat, apar benzi de absorbție caracteristice grupelor funcționale specifice ligninelor de tip guaiacil-siringilice (Rozmarin, 1985; Fengel și Wegener; 2003):

- vibrație de valență a grupelor OH la 3388 și 3379  $\text{cm}^{-1}$ ;
- vibrație de valență C-H în grupe metilice și metilenice la 2937, respectiv la 2920 și 2850  $\text{cm}^{-1}$ ;
- vibrație de valență C=O în grupe carbonilice la 1732 și 1655  $\text{cm}^{-1}$ ;
- vibrație de valență C-C în veriga aromatică la 1608 și 1518  $\text{cm}^{-1}$ , respectiv la 1508  $\text{cm}^{-1}$ ;
- vibrație de deformare a legăturilor C-H la 1460  $\text{cm}^{-1}$ ;
- vibrație de deformare a legăturii C-H în grupe metilice și metilenice, dar și vibrații schelet în veriga aromatică la 1423 și 1421  $\text{cm}^{-1}$ ;
- vibrațiile inelului siringilic la 1329  $\text{cm}^{-1}$ ;
- vibrațiile inelului guaiacilic la 1267  $\text{cm}^{-1}$ ;
- vibrație de deformare a legăturilor C-O din structura alcoolilor aromatici, alifatici primari și secundari, la 1213 și 1219  $\text{cm}^{-1}$ ;

- vibrație de deformare a legăturilor de tip eterice C-O-C la 1117 și 1120  $\text{cm}^{-1}$ .
- vibrație de deformare a legăturii C-O din structura alcoolilor primari la 1043 și 1036  $\text{cm}^{-1}$ .

Structura chimică a ligninei sulfat și natron a fost investigată prin spectroscopie de rezonanță magnetică nucleară pe solide, prin experimente realizate în condiții de polarizare încrucișată și rotire la unghi magic (Cross Polarisation - Magic Angle Spinning - Nuclear Magnetic Resonance – CP MAS RMN) pe nucleele de  $^{13}\text{C}$  utilizând spectrometrul Bruker Avance 400 MHz ce generează un câmp magnetic de 9,4 Tesla. Spectrele au fost obținute prin rotirea mecanică a probei în rotor de ZrO cu diametrul de 4 mm la o frecvență de rotație minimă de 5 kHz. Deplasările chimice (chemical shifts) ale spectrelor  $^{13}\text{C}$  CP MAS RMN sunt exprimate în ppm relativ la semnalul unic al nucleelelor de tetrametilsilan -  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  (TMS). Spectrele experimentale au fost prelucrate în vederea identificării grupărilor funcționale utilizând programele software KnowItAll<sup>®</sup> Academic Edition și ACD/NMR Processor Academic Edition.

Spectrul  $^{13}\text{C}$  CP MAS RMN al probelor de lignină sulfat și natron precipitate din leșiile negre de la fierberea sulfat A-9 și natron-antrachinonă B-9, sunt prezentate în figurile 5.31 și 5.32. În tabelul 5.13 este prezentată interpretarea spectrelor pe baza deplasării chimice a  $^{13}\text{C}$ .

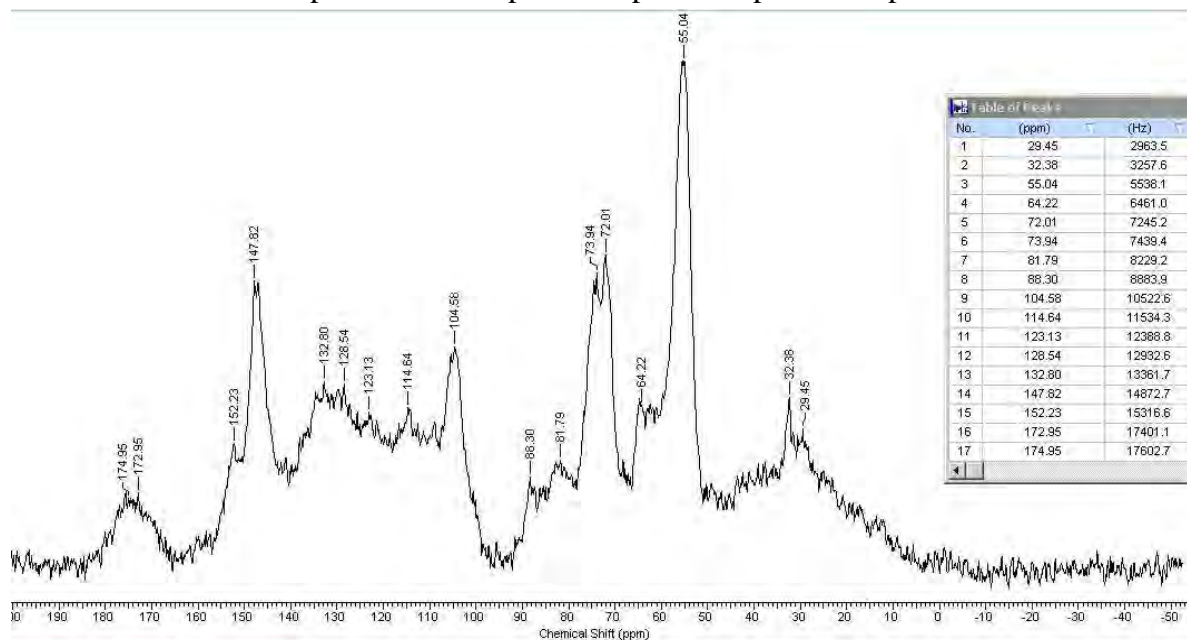


Figura 5.31. Spectrul  $^{13}\text{C}$  RMN înregistrat pentru lignina sulfat A-9

Interpretarea spectrului  $^{13}\text{C}$  RMN al ligninelor precipitate din leșia neagră permite determinarea calitativă a grupărilor existente în structura ligninei. Acesta poate fi împărțit în regiuni, în scopul de a obține informații despre unitățile structurale ale ligninei, și în special despre legăturile dintre unitățile componente.

Benzile spectrale din regiunea 165-185 ppm sunt atribuite grupelor carboxil și esterice, specifice carbohidraților reziduali, proveniți în principal din hemiceluloze, dar și din lignina reziduală.

Benzile spectrale din regiunea 110-160 ppm pot fi atribuite semnalelor carbonil-aromatic al ligninei. Unitățile siringil sunt identificate prin semnale de la 152-153 ppm (C3/C5), 133 ppm (C1, ne-eterificate), 108 ppm (C2/C6, cu C-O-) și 104 ppm (C2/C6). Unitățile guaiacil sunt identificate prin semnale de la 147 ppm (C4), 132-133 ppm (C1, eterificate și non-eterificate) și 114 ppm (C5). Banda spectrală între 127 și 130 ppm este atribuită unităților p-hidroxifenil

(Dence și Lin 1992). Semnalele descrise confirmă faptul că lignina din tulpini de rapiță aparține tipului de lignine H-G-S, fapt de altfel constatat și prin spectroscopia în infraroșu.

Regiunea cuprinsă între 50-90 ppm poate fi atribuită grupărilor alifatică din structura ligninei. Un semnal foarte puternic la 54-55 ppm este atribuit grupării metoxil în unități siringil și guaiacil. Atomi de carbon  $\alpha$ -,  $\beta$ - și  $\gamma$ - în structurile  $\beta$ -O-4 dau benzi spectrale 82 ppm (umăr), 72 ppm (bandă) și 63 ppm (bandă), respectiv.

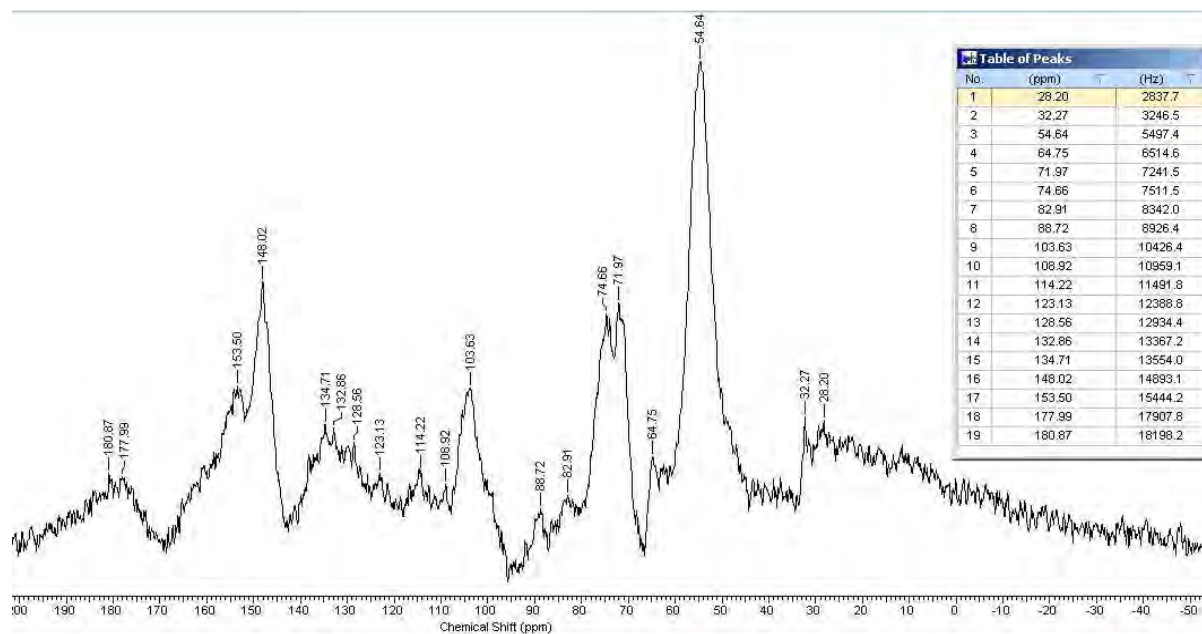
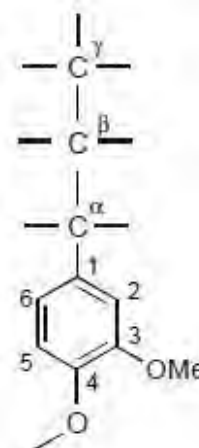


Figura 5.32. Spectrul  $^{13}\text{C}$  RMN al ligninei natron-antrachinonă B-9

Tabelul 5.13. Interpretarea spectrelor de rezonanță magnetică nucleară la  $^{13}\text{C}$

Sulfat (A-9)	Natron-AQ (B-9)	Atribuirea deplasării chimice
29,45	28,20	Carbon alifatic din catena laterală
32,38	32,27	$\text{CH}_2$
55,04	54,64	Gruparea $\text{OCH}_3$ în unități S și G
64,22	64,75	$\text{C}_\gamma$ în unități $\beta$ -5
73,94	74,66	$\text{C}_\beta$ în unități $\beta$ -O-4
104,58	103,63	$\text{C}_2/\text{C}_6$ în unități S
132,80	132,86	$\text{C}_1$ în unități ne-eterificate G
147,82	148,02	$\text{C}_3$ în unități ne-eterificate G
152,23	153,50	$\text{C}_4$ în unități eterificate G $\alpha$ -C=O
172,95	177,99	Esteri alifatici C=O
174,95	180,87	C=O în unități Ar—CHO



Prezența semnalelor la 52 ppm ( $\text{C}_\beta$  în eter  $\beta$ -5) și 55 ppm ( $\text{C}_\beta$  în unități  $\beta$ - $\beta$ ) în spectrele ligninei de rapiță ar putea indica faptul că această lignină are unități condensate, dar este în principal compusă din structuri  $\beta$ -O-4. Prezența carbohidraților reziduali este responsabilă în mare parte de intensitatea benzii spectrale în jurul 72-74 ppm.

Benzile spectrale reprezentând  $\gamma$ -metil,  $\alpha$ - și  $\beta$ -metilen din catenele laterale n-propil apar între 10 și 40 ppm în spectrele ligninei.

Rezultatele obținute arată similitudini atât în structura ligninelor studiate, cât și în compoziția chimică a acestora. Apariția în ambele spectre a deplasărilor chimice în intervalul 70-90 ppm specifice polizaharidelor arată prezența acestora în lignina precipitată.

Caracterul omogen al ligninelor alcaline obținute la delignificarea materialelor vegetale, activitatea chimică, prezența grupelor funcționale active - hidroxili fenolici și enolici, grupe carboxil și carbonil, permit să se aprecieze că ligninele sulfat și natron reprezintă o materie primă cu proprietăți deosebite ce o recomandă pentru folosirea în diverse ramuri industriale: polimeri, adezivi, aditivi, dispersanți, emulsificatori, etc. (Popa, 1983; Gosselink și colab., 2004).

Ligninele alcaline sunt foarte reactive și pot fi esterificate, eterificate, nitate, mercurate și halogenate, dar sunt posibile și reacții de modificare cu fenoli, amine, aldehide și sulfuri (Popa, 1983). Prin reacții de sulfonare cu sulfitul de sodiu se pot obține lignosulfonați de sodiu cu randamente de 65-90% și diferite conținuturi de grupe sulfonice acide, cu scopul de a înlocui lignosulfonații proveniți din leșiile sulfit, a căror producție este în scădere continuă (Mateescu, 1993). Ligninele astfel sulfonate sunt mai scumpe decât lignosulfonii, dar au avantajul de a fi lipsite de hidrați de carbon.

Totuși, deși procedeul sulfat este dominant pe plan mondial la obținerea fibrelor celulozice, în cazul leșiilor reziduale s-au înregistrat progrese modeste în ceea ce privește recuperarea și valorificarea superioară a componentilor soluțiilor reziduale, direcția principală fiind în continuare spre obținerea energiei în circuitul de regenerare a chimicalelor (Lora, 2008).

Lignina alcalină se produce la scară industrială prin separarea sa cu acid sulfuric sau cu bioxid de carbon, obținându-se probe de lignină cu deosebiri minime între cele două metode folosite (Popa, 1983).

### **5.5.3. Concluzii**

Leșiile rezultate de la delignificarea tulpinilor de rapiță pot constitui baza producerii a multor produse auxiliare valoroase: lignină, zaharuri, acizi, alcooli, drojdii furajere, furfurool, etc.

Spectrele în domeniul UV sunt caracteristice unei lignine dizolvate în mediu alcalin: prezintă un maxim de absorbție pronunțat la 205 nm și un palier în domeniul 320-350 nm. Concordanțele existente între creșterile valorilor adaosurilor de alcalii sau ale temperaturii de delignificare și valoarea maximă a absorbției indică posibilitatea corelațiilor de ordin cantitativ.

Studiile GPC efectuate asupra ligninei dizolvată în faza lichidă (filtrate alcaline rezultate la delignificare) au condus la concluzia că pe măsura avansării procesului de delignificare lignina suferă oxidări care conduc la fragmentare suplimentară.

Așa cum reiese și din spectrele  $^{13}\text{C}$  RMN și IR, nu există diferențe semnificativă în structura ligninei precipitate din leșia de fierbere sulfat și natron-antrachinonă, probabil din cauza componentilor de bază prezente în lignina nativă și reactivității acestora cu componentii soluțiile de fierbere. De asemenea, masele moleculare prezintă similitudini importante.

## **VI. Contribuții privind înălbirea celulozelor de rapiță**

Pentru înălbirea celulozei de rapiță s-au folosit atât secvențe tip ECF cât și tip TCF. În primul caz, reactivii au fost dioxidul de clor și peroxidul, utilizându-se două secvențe de înălbire: D-P-D și P-D-P. Înălbirea TCF s-a efectuat după delignificarea celulozei cu oxigen, cu scopul

reducerii conținutului de lignină din celuloză. Ca reactivi s-au folosit peroxidul și acidul peracetic, iar secvențele de înălbire au fost: O-Paa-P și O-P-Paa.

Celulozele obținute s-au caracterizat prin determinarea randamentului, indicelui Kappa, gradului de alb, viscozității și a unor caracteristici de rezistență.

## 6.2. Delignificarea cu oxigen a celulozei de rapiță

### 6.2.1. Modul de lucru

Experimentele de delignificare cu oxigen s-au realizat utilizând celuloza sulfat și natron-AQ de rapiță, provenită din experimentele anterioare. În fiecare set de experimente celuloza a fost introdusă în reactorul experimental cu volumul  $V = 10L$  și adusă la o consistență de 3% împreună cu un adaos de alcalii de 3% NaOH (față de celuloza absolut uscată). Pentru preîntâmpinarea degradării celulozei, s-a introdus 1%  $MgSO_4$  (față de celuloza absolut uscată).

Reactorul astfel pregătit a fost închis ermetic, după care s-a introdus oxigen tehnic până la o presiune de  $5 \cdot 10^5$  Pa, după care s-a realizat încălzirea până la o temperatură de  $100^\circ C$ , care a fost menținută constantă timp de o oră.

La sfârșitul delignificării, reactorul a fost degazat după care celuloza delignificată a fost transferată într-un vas de spălare unde s-a realizat spălarea. După spălare s-au determinat indicele Kappa și viscozitatea celulozei obținute, iar pentru caracteristicile fizico-mecanice – lungimea de rupere și gradul de alb, s-au obținut foi de laborator de  $60g/m^2$ , realizate conform standardului TAPPI T205 sp-05 - *Forming Handsheets for Physical Tests of Pulp*. În fiecare experiment s-a utilizat o cantitate de 100 g celuloză absolut uscată.

### 6.2.2. Rezultate și discuții

Rezultatele experimentelor sunt prezentate în tabelele 6.4 și 6.5 și grafic în figurile 6.2 și 6.3. Din tabelul 6.4 se observă că randamentul în celuloză după delignificarea cu oxigen se situează între 94-98%, scăderea randamentului fiind proporțională cu indicele Kappa al celulozei inițiale. Cu cât conținutul de lignină din celuloza inițială a fost mai ridicat, cu atât randamentul după delignificarea cu oxigen a fost mai mic. Aceasta înseamnă că în timpul delignificării cu oxigen se îndepărtează mai multă lignină în cazul celulozelor mai puțin dezincrustate.

Tabelul 6.4. Rezultatele obținute la delignificarea cu oxigen a celulozelor de rapiță (abrevierile sunt aceleași ca în tabelul 5.1 și 5.4)

Fierberea	Randamentul		Indicele Kappa			Viscozitatea, mL/g		
	Înălbire, %	Total, %	Înainte	După	Scădere, %	Înainte	După	Scădere, %
<b>A-6-O</b>	94.8	37.6	72	48	33	830	822	1
<b>A-9-O</b>	96.0	37.3	46	26	43	802	770	4
<b>A-12-O</b>	98.6	37.7	39	22	44	786	764	3
<b>B-6-O</b>	93.9	36.5	58	35	40	812	804	1
<b>B-9-O</b>	97.0	37.4	35	20	43	768	737	4
<b>B-12-O</b>	98.1	37.8	28	14	50	753	732	3

Dacă se calculează valorile gradului de delignificare (vezi tabelul 6.4), rezultă că acesta se mărește prin trecerea de la celuloză cu indici Kappa inițial mai mari la celuloze mai bine dezincrustate. De exemplu, în cazul celulozei sulfat gradul de delignificare a crescut de la 33% la 44% dacă celuloză inițială a avut indicele Kappa 72, respectiv 39 unități. Celuloza natro-antrachinonă se comportă similar la delignificarea cu oxigen ca și celuloza sulfat.

Dacă se calculează randamentul total al celulozei delignificate cu oxigen (ținând seama și de randamentul celulozei după dezincrustare), se observă că se obțin valori apropiate (36,5-37,8%) indiferent de natura celulozei și de gradul inițial de delignificare, vezi tabelul 6.4. Aceasta se datorează faptului că la delignificarea cu oxigen, cu cât celuloza conține mai multă lignină (adică are randamentul mai mare), se îndepărtează o cantitate mai ridicată de lignină, ceea ce determină scăderea randamentului.

Spre deosebire de indicele Kappa, viscozitatea celulozelor înregistrează cea mai mare reducere la celulozele cu valori ale viscozității inițiale mici și reduceri mici la celulozele cu valori ale viscozității mari.

Pentru a evidenția mai clar influența gradului de delignificare, în figura 6.2 se prezintă variația viscozității celulozei în funcție de indicele Kappa, din care reiese că indiferent de tipul procesului sau secvenței de delignificare, între scăderea indicelui Kappa și scăderea viscozității celulozelor este o dependență aproape liniară. Rezultă că avansarea delignificării, indiferent de modul cum se produce este însoțită totdeauna de degradarea celulozei. De asemenea, din figura 6.2 se remarcă și faptul că viscozitatea la același grad de dezincrustare este mai bună în cazul celulozelor sulfat.

Datele experimentale prezentate în tabelul 6.5 arată că prin delignificarea cu oxigen, proprietățile papetare ale celulozei, respectiv lungimea de rupere și gradul de alb, se modifică pozitiv, cu atât mai mult cu cât delignificarea este mai avansată.

Comparativ cu date obținute pentru indicii fizico-mecanici ai celulozelor inițiale (Tabelul 5.7), doar gradul de alb prezintă o îmbunătățire minoră, (creștere 3-4%), pe când lungimea de rupere înregistrează o scădere a valorilor cu 100-200 m. Rezultă că delignificarea cu oxigen nu afectează major caracteristicile de rezistență ale celulozelor.

Tabelul 6.5. Indicatori fizico-mecanici ai celulozelor delignificate cu oxigen (celuloze nemăcinate; abrevierile sunt aceleași ca în tabelul 5.1 și 5.4)

<b>Fierberea</b>	<b>Indicele Kappa</b>	<b>Lungimea rupere, m</b>	<b>Indicele rezistenței la tracțiune, Nm/g</b>	<b>Gradul de alb, %</b>
<b>A-6-O</b>	48	2062	20,22	30
<b>A-9-O</b>	26	2423	23,76	34
<b>A-12-O</b>	22	2682	26,30	35
<b>B-6-O</b>	35	1937	19,00	32
<b>B-9-O</b>	20	2339	22,94	35
<b>B-12-O</b>	14	2579	25,29	38

Deoarece pe măsura avansării delignificării se reduc și indicele Kappa și viscozitatea celulozei, pentru o corectă apreciere a condițiilor de înălbire cu oxigen asupra proprietăților pastei fibroase, comparațiile s-au efectuat la grad de delignificare constant, folosind datele din figura 6.3.

Din figura 6.3 reiese că la aceeași valoare a indicelui Kappa (a) și la aceeași viscozitate intrinsecă (b), prin fierbere sulfat și delignificare cu oxigen se obțin celuloze cu lungimi de rupere superioare fierberii natron-AQ. În cazul gradului de alb, diferențele dintre fierberea sulfat și natron-AQ a celulozelor înălbite cu oxigen, la același indice Kappa, respectiv la aceeași valoare a viscozității sunt ne semnificative.

### 6.2.3. Concluzii

Randamentul în celuloză după delignificarea cu oxigen se situează între 94-98%, scăderea randamentului fiind proporțională cu indicele Kappa al celulozei inițiale. Cu cât conținutul de lignină din celuloza inițială a fost mai ridicat, cu atât randamentul după delignificarea cu oxigen a fost mai mic. Aceasta înseamnă că în timpul delignificării cu oxigen se îndepărtează mai multă lignină în cazul celulozelor mai puțin dezincrustate.

Randamentul total al celulozei delignificate cu oxigen, (ținând seama și de randamentul celulozei după dezincrustare), are valori apropiate (36,5-37,8%) indiferent de natura celulozei și de gradul inițial de delignificare

Indiferent de tipul procesului sau secvenței de delignificare, între scăderea indicelui Kappa și scăderea viscozității celulozelor este o dependență aproape liniară. Rezultă că avansarea delignificării, indiferent de modul cum se produce este însoțită totdeauna de degradarea celulozei. Viscozitatea la același grad de dezincrustare este mai bună în cazul celulozelor sulfat decât a celulozelor natron-antrachinonă.

Prin delignificare cu oxigen proprietățile papetare ale celulozei, respectiv lungimea de rupere și gradul de alb, se modifică pozitiv, cu atât mai mult cu cât delignificarea este mai avansată.

## 6.3. Secvențe de înălbire cu reactivi ECF a celulozei de rapiță

Programul experimental a avut un caracter aplicativ urmărind creșterea gradului de alb final și îmbunătățirea caracteristicilor fizico-mecanice ale celulozelor alcaline din tulpini de rapiță prin eliminarea adaosului de clor elemental, cu efect direct asupra impactului albirii asupra mediului. Pentru studiul posibilităților de integrare a procesului de înălbire a celulozelor în secvențe de înălbire ECF s-au propus următoarele scheme:

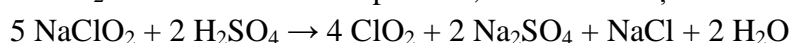
- P<sub>1</sub>-P<sub>2</sub>-D cu etape de spălare intermediare.
- D<sub>1</sub>-P-D<sub>2</sub> cu etape de spălare intermediare.

### 6.3.1. Modul de lucru

Celuloza utilizată a fost cea de proveniența precizată anterior în capitolul 5. Reactivii utilizați au fost de puritate analitică. Reacțiile s-au realizat în recipiente de sticlă prevăzute cu capac pentru închidere etanșă. În fiecare experiment sa utilizat o cantitate de 100 g celuloză absolut uscată.

Condițiile de realizare a treptei cu peroxid (P) au fost următoarele: consistența a fost ajustată la 10% cu apă distilată; temperatura de lucru a fost de 80°C; adaosul de peroxid a fost de 3% față de cantitatea de celuloză absolut uscată; adaosul de alcalii a fost de 0,5%; durata procesului 120 minute. Un adaos de 1% MgSO<sub>4</sub> a fost folosit pentru a evita sau întârzia descompunerea peroxidului și implicit, degradarea celulozei. Determinarea concentrației H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> s-a realizat pe baza reacției de oxidare cu KMnO<sub>4</sub> în mediu acid (Obrocea și colab., 1987).

Condițiile de realizare a treptei cu dioxid de clor (D) au fost următoarele: consistență 10%; temperatură de lucru a fost de 80°C; adaosul de dioxid de clor a fost de 2% față de cantitatea de celuloză absolut uscată; durata procesului 120 minute; ClO<sub>2</sub> s-a obținut direct în pastă prin reacția NaClO<sub>2</sub> cu acidul sulfuric la pH=3-4, conform reacției:



Analiza soluției de dioxid de clor se realizează prin titrarea indirectă a I<sub>2</sub> rezultat din reacția KI cu o soluție de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1 N în prezență amidonului (Obrocea și colab., 1987).



La sfârșitul reacției de înălbire celuloza a fost spălată pentru eliminarea produselor de reacție. În scopul îndepărtării urmelor de clor și pentru obținerea unui grad de alb stabil, celulozele au fost tratate după înălbirea cu dioxid de clor cu o soluție de 5% dioxid de sulf timp de 10 minute. Apoi, celulozele s-au spălat intens până la absența SO<sub>2</sub> (Obrocea și colab., 1987).

După spălare s-au determinat indicele Kappa și vâscozitatea celulozelor, iar caracteristicile fizico-mecanice – lungimea de rupere și gradul de alb, s-au efectuat pe foi de laborator de 60g/m<sup>2</sup> realizate din celuloze nemăcinate.

### 6.3.2. Rezultate și discuții

Rezultatele experimentelor în care s-a urmărit evoluția procesului de înălbire cu secvențe de tip ECF sunt prezentate în tabelele 6.6 și 6.7 și grafic în figurile 6.4, 6.5 și 6.6.

Din tabelul 6.6 se observă că în funcție de tipul celulozei inițiale și secvența de înălbire, valoarea randamentului la înălbire variază între 83-88% raportat la cantitatea de celuloză intrată la înălbire. Raportat la materia primă inițială (tulpinile de rapiță), randamentul în celuloză înălbită a fost cuprins 32-34%.

Tabelul 6.6. Rezultate obținute prin secvențe de înălbire ECF  
(abrevierile sunt aceleași ca în tabelul 5.1 și 5.4)

Fierberea/ secvența de înălbire	Randamentul		Indicele Kappa			Viscozitatea, mL/g		
	La înălbire, %	Total, %	Inițial	După înălbire	Reducere, %	Inițial	După înălbire	Reducere, %
<b>A-6 / PPD</b>	82,9	32,9	72	23	68	830	779	6
<b>A-9 / PPD</b>	84,6	32,9	46	9	80	802	729	9
<b>A-12 / PPD</b>	87,1	33,3	39	7	82	786	700	11
<b>A-6 / DPD</b>	83,5	33,1	72	17	76	830	767	8
<b>A-9 / DPD</b>	85,7	33,3	46	5	89	802	705	12
<b>A-12 / DPD</b>	87	33,2	39	2	94	786	680	14
<b>B-6 / PPD</b>	84,3	32,8	58	28	52	812	747	8
<b>B-9 / PPD</b>	86,8	33,5	35	3	91	768	717	7
<b>B-12 / PPD</b>	91,1	35,1	28	3	89	753	703	7
<b>B-6 / DPD</b>	85,2	33,1	58	12	79	812	725	11
<b>B-9 / DPD</b>	86,3	33,3	35	1	97	768	700	9
<b>B-12 / DPD</b>	88,8	34,2	28	1	96	753	660	12

Conținutul de lignină se reduce în funcție de indicele Kappa cu care a intrat celuloza la înălbire. În cazul celulozelor cu conținut inițial ridicat de lignină, după înălbire celuloza continuă să conțină o cantitate ridicată de lignină, consecința directă fiind gradul de alb redus.

Doar dacă indicele Kappa a fost sub 35, prin înălbire s-a reușit eliminarea aproape completă a ligninei. Din punctul de vedere al eliminării ligninei la înălbire nu s-au observat diferențe între celulozele sulfat și cele natron-antrachinonă.

Dacă se analizează influența secvenței de înălbire se observă că secvența DPD este mai eficientă decât secvența PPD în privința cantității de lignină eliminată. Spre exemplu, celulozele obținute prin procedeul sulfat prezintă o reducere de 68-82% a indicelui Kappa în secvențele de înălbire PPD și 76-94% în secvențele DPD. În același timp, celulozele obținute prin procedeul natron-AQ prezintă o reducere a indicelui Kappa cu 52-89% și 79-96% în aceleași secvențe de înălbire. Această constatare este logică, fiind cunoscut faptul că dioxidul de clor este mult mai eficient la înălbire decât peroxidul.

Celulozele înălbite nu au prezentat diferențe semnificative de viscozitate dacă ne raportăm la tipul fierberii, reducerile fiind cuprinse între 6-14% pentru ambele categorii de materii fibroase, cu valori mai mari pentru celulozele sulfat.

Gradul de destrucție al polizaharidelor la înălbire s-a apreciat prin reducerea viscozității celulozei, aspect prezentat în figura 6.4. La celuloza sulfat viscozitatea celulozelor înălbite prin secvențe PPD și DPD scade constant pe măsură ce gradul de dezincrustare avansează, în timp ce pentru celulozele natron, viscozitatea se reduce de asemenea, dar valorile sunt inferioare.

Selectivitatea înălbirii nu se modifică în timpul înălbirii atâta timp cât conținutul de lignină este ridicat. Doar în faza finală a procesului, viscozitatea celulozei scade accentuat pe fondul absenței rolului protector al ligninei după cum se observă din figura 6.4.

Proprietățile de rezistență ale celulozelor supuse înălbirii sunt prezentate în tabelul 6.7. Gradul de alb al celulozelor este, fără excepție, redus, motivul principal fiind conținutul ridicat de lignină din celulozele care s-au luat în lucru. Doar într-un singur caz s-a obținut un grad de alb mai ridicat (78%), dar și acesta se încadrează în zona valorilor pentru celulozele semi-înălbite.

În schimb, proprietățile de rezistență se îmbunătățesc sensibil, valorile lungimii de rupere fiind duble comparativ cu celuloza naturală. La prima vedere această constatare contrazice faptul bine cunoscut, acela că întotdeauna proprietățile de rezistență ale celulozelor înălbite sunt inferioare celor naturale. În acest caz însă este vorba de celuloze care încă conțin o cantitate apreciabilă de lignină, iar degradarea polizaharidelor a fost minimă.

Tabelul 6.7. Proprietățile celulozelor înălbite prin secvențe ECF (celuloze nemăcinate; abrevierile sunt aceleași ca în tabelul 5.1 și 5.4)

Fierberea/ secvența de înălbire	Lungimea de rupere, m	Indicele rezistenței la tracțiune, Nm/g	Grad de alb, %
A-6 / PPD	4467	43,81	35
A-9 / PPD	4934	48,39	41
A-12 / PPD	5075	49,77	43
A-6 / DPD	4631	45,42	37
A-9 / DPD	5209	51,08	45
A-12 / DPD	5578	54,70	51
B-6 / PPD	4068	39,89	30
B-9 / PPD	6079	59,62	51
B-12 / PPD	6361	62,38	57
B-6 / DPD	4203	41,22	43
B-9 / DPD	5908	57,94	52
B-12 / DPD	6419	62,95	78

Cel mai important este faptul că datorită scăderii conținutului de lignină și intensificării destrucției polizaharidelor, gradul de măcinare a materialului fibros înregistrează creșteri importante de la 16-17°SR la celulozele neînălbite până la 39-40°SR la celulozele înălbite cu indice Kappa cuprins între 2-5.

În aceste condiții, se îmbunătățește rezistența mecanică, valoarea lungimii de rupere dublându-se pentru majoritatea celulozelor înălbite. De asemenea, cu toate că viscozitatea celulozelor se reduce, proprietățile de rezistență mecanică nu numai că nu se înrăutățesc, dar înregistrează creșteri importante.

Deoarece proprietățile celulozei depind în mare măsură de gradul de delignificare, în figura 6.5 se reprezintă dependența între lungimea de rupere și indicele Kappa. Se constată că

lungimea de rupere variază invers proporțional cu valoarea indicelui Kappa. Sub valoarea 10 a indicelui Kappa, lungimea de rupere prezintă creșteri importante.

Dependența dintre gradul de alb și viscozitate este prezentată în figura 6.6 și, așa cum s-a menționat, o dată cu creșterea gradului de alb, viscozitatea celulozei înălbite se reduce ca urmare a intensificării degradării polizaharidelor. Reducerea viscozității are loc și la celulozele care conțin cantități mari de lignină (indicele Kappa 10-20 unități). Celulozele natron-antrachinonă înregistrează scăderi mai mari ale viscozității comparativ cu celulozelor sulfat.

### 6.3.3. Concluzii

În funcție de tipul celulozei inițiale și secvența de înălbire, valoarea randamentului la înălbire variază între 83-88% raportat la cantitatea de celuloză intrată la înălbire. Raportat la materia primă inițială (tulpinile de rapiță), randamentul în celuloză înălbite a fost cuprins între 32-34%.

În cazul celulozelor cu conținut ridicat de lignină, după înălbire, celuloza continuă să conțină o cantitate ridicată de lignină, consecința directă fiind gradul de alb redus. Doar dacă indicele Kappa a fost sub 35, prin înălbire s-a reușit eliminarea aproape completă a ligninei. Din punctul de vedere al eliminării ligninei la înălbire nu s-au observat diferențe între celulozele sulfat și cele natron-antrachinonă.

Secvența DPD este mai eficientă decât secvența PPD în privința cantității de lignină eliminată. Celulozele obținute prin procedeul sulfat prezintă o reducere de 68-82% a indicelui Kappa în secvențele de înălbire PPD și 76-94% în secvențele DPD. În același timp, celulozele natron-AQ prezintă o reducere a indicelui Kappa cu 52-89% și 79-96% în aceleași secvențe de înălbire. Această constatare este logică, fiind cunoscut faptul că dioxidul de clor este mult mai eficient la înălbire decât peroxidul.

Gradul de alb al celulozelor este, fără excepție redus, motivul principal fiind conținutul ridicat de lignină din celulozele care s-au luat în lucru. Doar într-un singur caz s-a obținut un grad de alb mai ridicat - 78%, dar și acesta se încadrează în zona valorilor pentru celulozele semi-înălbite.

Datorită scăderii conținutului de lignină și intensificării destrucției polizaharidelor, gradul de măcinare a materialului fibros înregistrează creșteri importante de la 16-17°SR la celulozele neînălbite până la 39-40°SR la celulozele înălbite cu indice Kappa cuprins între 2-5.

În aceste condiții se îmbunătățește rezistența mecanică, valoarea lungimii de rupere dublându-se pentru majoritatea celulozelor înălbite. De asemenea, cu toate că viscozitatea celulozelor se reduce, proprietățile de rezistență mecanică nu numai că nu se înrăutățesc, dar înregistrează creșteri importante.

### 6.4. Secvențe de înălbire cu reactivi TCF a celulozei de rapiță

Secvențele de înălbire TCF sunt cunoscute pentru impactul redus asupra mediului, dar și pentru capacitatea de înălbire inferioară celor ECF. Utilizarea lor este rațională doar combinate cu delignificarea cu oxigen, adică la acele celuloze la care conținutul de lignină s-a redus în măsură cât mai mare posibilă. Dintre reactivii uzuali se folosesc ozonul, peroxidul și peracizii.

În cazul prezentului studiu, s-au utilizat ca reactivi peroxidul și acidul peracetic, care sunt în fază lichidă, deci mai ușor de introdus în pastă comparativ cu ozonul. Secvențele folosite au fost O-P-Paa și O-Paa-P, în care cu Paa s-a notat treapta de acid peracetic.

### 6.4.1. Modul de lucru

S-a folosit celuloză sulfat și natron-antrachinonă obținută din tulpini de rapiță de proveniența precizată în capitolul 5.

Delignificarea cu oxigen s-a realizat în reactorul experimental cu volumul  $V = 10L$ , la o consistență de 3% a materiei fibroase, cu un adaos de alcalii de 3% NaOH (față de celuloza absolut uscată). Pentru preîntâmpinarea degradării celulozei, s-a introdus 1%  $MgSO_4$  (față de celuloza absolut uscată) (Jones, 1999). Reactorul a fost închis ermetic, după care s-a introdus oxigen tehnic până la o presiune de  $5 \cdot 10^5$  Pa, după care s-a realizat încălzirea până la o temperatură de  $100^\circ C$ , care a fost menținută constantă timp de 60 minute.

Condițiile de realizare a treptei cu peroxid (P) au fost următoarele: consistența a fost ajustată la 10% cu apă distilată; temperatura de lucru a fost de  $80^\circ C$ ; adaosul de peroxid a fost de 3% față de cantitatea de celuloză absolut uscată; adaosul de alcalii a fost de 0,5%; durata procesului 120 minute. Un adaos de 1%  $MgSO_4$  a fost folosit pentru a evita sau întârzia descompunerea peroxidului și implicit, degradarea celulozei. Concentrația  $H_2O_2$  s-a determinat pe baza reacției de oxidare cu  $KMnO_4$  în mediu acid (Obrocea și colab., 1987). Reactivii utilizați au fost de puritate analitică.

Condițiile de realizare a treptei de înălbire cu acid peracetic (Paa) au fost următoarele: consistența a fost ajustată la 10%; temperatura de lucru a fost de  $80^\circ C$ ; adaosul de acid peracetic a fost de 2% față de cantitatea de celuloză absolut uscată; pH-ul mediului de reacție a fost de 6-7; durata procesului 120 minute.

Condițiile de lucru pentru treptele de peroxid și peracid s-a ales din literatura de specialitate (Bajpai, 2005; Suess, 2010). Reactivii utilizați au fost de puritate analitică. Determinarea concentrației acidului peracetic s-a realizat pe baza reacției de reducere cu KI, urmată de titrarea iodului eliberat cu tiosulfatul de sodiu (Sully și Williams, 1962).

După spălarea celulozei înălbite s-au determinat indicele Kappa și vâscozitatea. Caracteristicile fizico-mecanice – lungimea de rupere și gradul de alb, s-au determinat pe celuloză nemăcinată, pe foi de laborator de  $60g/m^2$ , realizate conform standardului TAPPI T205 sp-05 - *Forming Handsheets for Physical Tests of Pulp*.

### 6.4.2. Rezultate și discuții

Rezultatele experimentelor în care s-a urmărit evoluția procesului de înălbire a celulozei din tulpini de rapiță cu secvențe TCF sunt prezentate în tabelule 6.8 și 6.9 și în figurile 6.7 și 6.8.

Din tabelul 6.8 se observă că valorile randamentului la înălbire depind de sortimentul celulozei și secvența de înălbire. În cazul celulozei sulfat se obțin valori cuprinse între 82 și 90%, mai mari în cazul secvenței O-Paa-P. Nivelul reducerii conținutului de lignină din celuloză depinde de conținutul inițial de lignină și ajunge până la 60-68%. Celuloza natron-antrachinonă prezintă randamente la înălbire mai mari decât celuloza sulfat, iar ordinea treptelor din secvența de înălbire nu mai are importanță, obținându-se practic rezultate identice.

Este de remarcat faptul că în toate cazurile, după înălbire, în celuloză continuă să rămână cantități ridicate de lignină, deși celulozele au trecut prin etapa de delignificare cu oxigen. Cauza o constituie faptul că celulozele luate în lucru au avut grade de delignificare relativ reduse. Randamentele în celuloză înălbită au variat între 32 și 35%, fiind similare celulozelor înălbite cu secvențele ECF.

Viscozitatea celulozelor depinde de tipul celulozei și de secvența de înălbire utilizată. Se observă că valorile obținute pentru viscozitatea celulozelor se corelează cu gradul în care s-a

eliminat lignina la înălbire: cu cât cantitatea de lignină dizolvată a fost mai mare, cu atât viscozitatea s-a redus mai mult.

Tabelul 6.8. Rezultate obținute prin secvențe de înălbire TCF  
(abrevierile sunt aceleași ca în tabelul 5.1 și 5.4)

Fierberea/ secvența de înălbire	Randamentul		Indicele Kappa			Viscozitatea, mL/g		
	Înălbire, %	Total, %	Inițial	Final	Reducere, %	Inițială	Finală	Reducere, %
<b>A-6/OPPaa</b>	82,2	32,6	72	35	51	830	740	11
<b>A-9/OPPaa</b>	85,7	33,3	46	18	60	802	700	13
<b>A-12/OPPaa</b>	88,9	34,0	39	12	68	786	680	14
<b>A-6/OPaaP</b>	85,1	33,8	72	48	33	830	730	12
<b>A-9/OPaaP</b>	86,7	33,7	46	27	42	802	693	14
<b>A-12/OPaaP</b>	90,4	34,5	39	16	60	786	674	14
<b>B-6/OPPaa</b>	87,3	34,0	58	29	50	812	713	12
<b>B-9/OPPaa</b>	88,6	34,2	35	9	74	768	676	12
<b>B-12/OPPaa</b>	91,5	35,2	28	6	79	753	641	15
<b>B-6/OPaaP</b>	87,7	34,1	58	32	45	812	676	17
<b>B-9/OPaaP</b>	89,7	34,6	35	10	71	768	659	14
<b>B-12/OPaaP</b>	91,9	35,4	28	7	75	753	612	19

Pierderile de viscozitate sunt relativ ridicate, de cca. 100 mL/g, fapt ce arată că sistemul de reactivi utilizați are capacitate mare de degradare a celulozei. Celulozele natron-antrachinonă s-au degradat mai mult decât cele sulfat.

Din figura 6.7 se constată că viscozitatea celulozelor se modifică aproape liniar cu scăderea indicelui Kappa. La valori ale indicelui Kappa mai mari de 10, viscozitate celulozelor scade liniar, în timp ce la valori sub 10 unități ale indicelui Kappa are loc degradarea avansată a polizaharidelor, având consecință directă scăderea selectivității înălbirii. La același conținut de lignină, cea mai bună selectivitate se obține la înălbirea celulozei sulfat cu secvența O-Paa-P.

Se mai constată că ordinea treptelor de înălbire influențează selectivitatea procesului:

- utilizarea acidului peracetic imediat după delignificarea cu oxigen conduce la obținere celulozelor cu viscozitatea cea mai redusă ca o consecință a degradării intense a carbohidraților sub acțiunea radicalilor liberi formați în condițiile utilizării succesive a celor doi reactivi;
- utilizarea peroxidului după delignificarea cu oxigen și apoi a acidului peracetic în treapta finală determină obținerea unor rezultate mai bune în sensul că pierderile de viscozitate sunt mai mici.

Valorile gradului de alb a celulozelor sunt prezentate în tabelul 6.9. Fără excepție, gradele de alb sunt scăzute, ceea ce arată capacitate mică de înălbire a secvențelor folosite, în condițiile în care celulozele neînălbite au avut conținuturi de lignină ridicate.

Gradul de alb final al celulozelor a fost uneori comparabil cu gradul de alb după delignificarea cu oxigen. Rezultă că, înălbirea a determinat doar continuarea delignificării, fără creșterea semnificativă a gradului de alb.

În schimb, lungimea de rupere a celulozelor a înregistrat valori mari, dacă se ține seama de faptul că s-a determinat pe celuloze nemăcinate, adică cu gradul inițial de măcinare cu care au rezultat după înălbire. Se observă că lungimea de rupere se mărește o dată cu gradul de alb, aspect care nu se întâlnește la celulozele înălbite cu grad de alb ridicat.

În cazul de față avem de-a face cu celuloze cu conținut de lignină ridicat (vezi tabelul 6.8), a căror caracteristici de rezistență se îmbunătățesc pe măsură ce conținutul de lignină se

reduce. O altă explicație a valorilor ridicate ale lungimii de rupere constă probabil în gradul inițial de măcinare a celulozelor înălbite. În unele cazuri acesta s-a apropiat de valoarea 45°SR, ceea ce se atribuie unei cantități mari de material fin format la înălbire.

Tabelul 6.9. Indicatori fizico-mecanici ai celulozelor înălbite prin secvențe TCF (celuloze nemăcinate; abrevierile sunt aceleași ca în tabelul 5.1 și 5.4)

<b>Fierberea/ secvența de înălbire</b>	<b>Lungimea rupere, m</b>	<b>Indicele rezistenței la tracțiune, Nm/g</b>	<b>Gradul de alb, %</b>
<b>A-6/OPPaa</b>	2472	24,24	32
<b>A-9/OPPaa</b>	4483	43,96	37
<b>A-12/OPPaa</b>	5519	54,12	39
<b>A-6/OPaaP</b>	3081	30,22	30
<b>A-9/OPaaP</b>	4770	46,78	34
<b>A-12/OPaaP</b>	5790	56,78	37
<b>B-6/OPPaa</b>	3265	32,02	38
<b>B-9/OPPaa</b>	5023	49,26	48
<b>B-12/OPPaa</b>	6930	67,96	48
<b>B-6/OPaaP</b>	3890	38,15	27
<b>B-9/OPaaP</b>	5204	51,04	50
<b>B-12/OPaaP</b>	7007	68,72	50

Datele din figura 6.8 arată că valorile viscozității celulozelor se corelează cu cele ale gradului de alb. Ca regulă generală, creșterea gradului de alb duce la scăderea viscozității celulozei.

Valorile viscozității depind nu numai de gradul de alb ci și de tipul celulozei și secvența folosită la înălbire. Din figura 6.8 se observă că la același grad de alb celulozele sulfat prezintă viscozități superioare materialelor fibroase obținute prin procedeul natron-AQ.

### 6.4.3. Concluzii

Valorile randamentului la înălbirea cu reactivi TCF depind de sortimentul celulozei și secvența de înălbire. În cazul celulozei sulfat se obțin valori cuprinse între 82 și 90%, mai mari în cazul secvenței O-Paa-P.

Nivelul reducerii conținutului de lignină din celuloză depinde de conținutul inițial de lignină și ajunge până la 60-68%. Celuloza natron-antrachinonă prezintă randamente la înălbire mai mari decât celuloza sulfat, iar ordinea treptelor din secvența de înălbire nu mai are importanță, obținându-se practic rezultate identice.

Hidrații de carbon nu sunt afectați la înălbirea cu peroxizi, fapt demonstrat de proprietățile de rezistență ale celulozei, care nu se înrăutățesc după această treaptă de înălbire, și stabilitatea ridicată a gradului de alb.

Viscozitatea celulozelor depinde de tipul celulozei și de secvența de înălbire utilizată. Se observă că valorile viscozității se corelează cu gradul în care s-a eliminat lignina la înălbire: cu cât cantitatea de lignină dizolvată a fost mai mare, cu atât viscozitatea celulozei s-a redus mai mult. Pierderile de viscozitate sunt relativ ridicate, de cca. 100 mL/g, fapt ce arată că sistemul de reactivi utilizați are capacitate mare de degradare a celulozei. Celulozele natron-antrachinonă s-au degradat mai mult decât cele sulfat.

Gradul de alb final al celulozelor a fost uneori comparabil cu gradul de alb după delignificarea cu oxigen. Rezultă că, înălbirea a determinat doar continuarea delignificării, fără creșterea semnificativă a gradului de alb.

Lungimea de rupere a celulozelor a înregistrat valori mari, dacă se ține seama de faptul că s-a determinat pe celuloze nemăcinate, adică cu gradul inițial de măcinare cu care au rezultat după înălbire. Se observă că lungimea de rupere se mărește o dată cu gradul de alb, aspect care nu se întâlnește la celulozele înălbite cu grad de alb ridicat.

În cazul de față avem de-a face cu celuloze cu conținut de lignină ridicat (vezi tabelul 6.8), a căror caracteristici de rezistență se îmbunătățesc pe măsură ce conținutul de lignină se reduce. O altă explicație a valorilor ridicate ale lungimii de rupere constă probabil în gradul inițial de măcinare a celulozelor înălbite. În unele cazuri acesta s-a apropiat de valoarea  $45^{\circ}\text{SR}$ , ceea ce se atribuie unei cantități mari de material fin format la înălbire.

## Concluzii generale

### *Cu privire la utilizarea plantelor anuale la fabricarea celulozei*

La alegerea materiilor prime pentru obținerea fibrelor celulozice importanța deosebită au:

- particularitățile structurale anatomo-morfologice ale fibrelor;
- compoziția chimică (în special conținutul de celuloză);
- posibilitatea de aplicare a procedeelor de delignificare;
- calitatea produselor obținute;
- răspândirea materiilor prime;
- costul recoltării, transportului și depozitării.

Factorul principal care determină utilizarea plantelor anuale și a deșeurilor vegetale agricole în industria celulozei este economisirea lemnului, pentru o utilizare rațională și economică a acestuia în alte ramuri industriale.

Studiul literaturii de specialitate oferă posibilitatea identificării unor noi domenii de cercetare cu privire la obținerea celulozelor din plante anuale. Procedeele de delignificare a plantelor anuale sunt adaptate de la fierberea materiilor prime lemnoase, cele mai utilizate fiind cele alcaline, în special procedeul natron și sulfat.

### *Cu privire la obiectivele studiilor*

Obiectivul general al tezei de doctorat este investigarea procesului de delignificare a tulpinilor de rapiță prin procedee alcaline, cu scopul obținerii fibrelor celulozice, precum și caracterizarea acestora din punct de vedere morfologic, chimic și a proprietăților papetare.

Obiectivele specifice ale tezei de doctorat, derivate din obiectivul general sunt:

- studiul culturii rapiței din punctul de vedere al determinării cantităților de tulpini disponibile după recoltarea semințelor, în unele areale din partea de nord-est a României (județele Iași și Vaslui);
- investigarea tulpinilor de rapiță privind particularitățile anatomo-morfologice; în acest sens s-au determinat cantitativ și s-au studiat calitativ părțile plantei utilizabile la obținerea fibrelor celulozice;
- studiul datelor biometrice al fibrelor celulozice de rapiță, prin determinarea dimensiunilor fibrelor și indicilor morfologici prin care se apreciază calitatea fibrelor ca sursă de materie primă pentru obținerea celulozelor;
- caracterizarea din punctul de vedere a compoziției chimice a tulpinilor și a fibrelor celulozice din rapiță; compararea cu alte materii prime folosite la fabricarea celulozei;
- studiul delignificării tulpinilor de rapiță prin procedee alcaline (sulfat și natron-antrachinonă), în vederea obținerii de celuloze cu conținuturi de lignină diferite;
- cercetări privind înălbirea unor celuloze din tulpini de rapiță prin procedee fără clor elemental și procedee total lipsite de clor; aprecierea influenței delignificării cu oxigen, ca etapă preliminară înălbirii;
- caracterizarea celulozelor obținute din punct de vedere a proprietăților papetare.



### *Cu privire la caracterizarea tulpinilor de rapiță*

Din comparația producției rapiței cu cea a altor plante anuale, folosite în industria celulozei și hârtiei, reiese că tulpinile de rapiță pot fi o importantă materie primă pentru obținerea materialelor fibroase, deoarece producția la hectar este comparabilă cu cea a paielor cerealiere și mai mare față de producția unor specii lemnoase. La o producție medie de 3-4 tone semințe la hectar corespund între 3-10 tone tulpini nefolosite ce rămân pe câmp după recoltare.

Datele biometrice și indicii morfologici de calitate pentru fibrele celulozice extrase din tulpinile de rapiță sunt comparabile cu alte surse de materii prime nelemnoase cu aplicații recunoscute în industria de celuloză și hârtie: paie cerealiere și stuf.

Din punctul de vedere a lungimii, fibrele din tulpinile de rapiță se clasifică în trei categorii:

- fibrele lungi (cu lungime peste 1,5 mm) reprezintă 15% din totalul fibrelor de rapiță; media lungimii categoriei fibre lungi este 1,71 mm;
- fibrele cu lungime medie (1 – 1,5 mm) reprezintă 56% din totalul fibrelor; media lungimii categoriei fibre medii este 1,19 mm;
- fibrele scurte (cu lungime mai mică de 1 mm) reprezintă 29% din totalul fibrelor; media lungimii categoriei fibre scurte este 0,94 mm.

În scopul valorificării integrale a tulpinilor de rapiță, studiul compoziției chimice a tulpinilor de rapiță a precizat natura și proporțiile componentelor chimici principali (celuloză, lignină, hemiceluloze) și componentelor secundari (cenușă, substanțe extractibile).

Complexul de hidrați de carbon din tulpinile de rapiță – holoceluloza - ajunge la valori de 72,1%, ceea ce reprezintă aproximativ  $\frac{3}{4}$  din greutatea materiei prime.

Celuloza reprezintă 34-41% din masa tulpinilor de rapiță și este alcătuită, ca și cea din plantele superioare, din resturi de D-glucopiranoză unite 1,4- $\beta$ -glicozidic și prezintă organizarea caracteristică celulozei I $\beta$ . Majoritatea celulozei intră în compoziția peretelui celular și constituie componenta fibrilară din peretele celular, îndeplinind rolul de schelet.

Dintre hemiceluloze, hexozanele reprezintă între 8,8-10,5% din tulpinile întregi de rapiță. Randamentul în pentozane din tulpinile integrale este 23,4%, iar țesutul medular conține 33,7%.

Tulpinile de rapiță conțin în medie 21% lignină, care aparține tipului de lignine H-G-S, fiind similară cu lignina din speciile de foioase și plante anuale.

Substanțele extractibile din tulpinile de rapiță sunt în proporție de 6% și sunt reprezentate de ceruri, grăsimi, fitosteroli, carbohidrați cu masă moleculară mică, amidon, pectine, coloranți, săruri anorganice etc.

Comparațiile minerale ale tulpinilor de rapiță se însumează la aproximativ 6%. Ele cuprind săruri, atât sub formă de substanțe minerale solubile în apă (carbonați, sulfati, cloruri, oxalați), cât și insolubile (silicați, fosfați, oxid de calciu, magneziu și mangan, oxid feric). Din analiza elementală a cenușii din tulpini de rapiță rezultă că dintre metale predomină Ca, alături de care sunt prezente și cantități variabile de Na, Mg, Al, Si, K, Mn, Fe, Cu.

### *Cu privire la delignificarea tulpinilor de rapiță*

Tulpinile din rapiță s-au delignificat prin două procedee alcaline: sulfat și natron-antrachinonă. Din studiul delignificării tulpinilor de rapiță prin fierberea sulfat rezultă următoarele concluzii:

- în condițiile experimentale folosite se obțin paste fibroase cu randamentul total cuprins între 38,2 și 44,3%. O dată cu creșterea adaosului de alcalii active scade randamentul total, dar se

mărește randamentul în celuloză sortată. Pentru adaosuri de 20-22% alcalii active, randamentul în celuloză sortată se apropie sensibil de randamentul total. Dacă o dată cu adaosul de alcalii active se mărește și temperatura de fierbere, atunci valorile refuzului la sortare scad accentuat, chiar aproape de zero;

- la adaosuri scăzute de alcalii active, 16%, se obțin paste fibroase cu conținut ridicat de lignină, indiferent de valorile temperaturii de fierbere. În aceste condiții rezultă material parțial dezincrustat, fapt probat prin faptul că se obține o cantitate ridicată de refuz la sortare. Pentru scăderea conținutului de lignină este necesară mărirea adaosului de alcalii active la 20-22%. În aceste condiții, mărirea temperaturii de fierbere la 170°C reduce accentuat conținutul de lignină și o dată cu acesta și cantitatea de refuz la sortare. Pastele fibroase au avut conținuturi de lignină cuprinse între 5,85 și 18,15%. Adaosul de alcalii active este factorul principal care determină nivelul conținutului de lignină din celuloză;

- selectivitatea procesului depinde hotărâtor de adaosul de alcalii active și de valorile temperaturii. O dată cu creșterea valorilor ambilor parametri menționați anterior, selectivitatea procesului se îmbunătățește sau rămâne aproximativ constantă. Această constatare este corectă doar în situația în care aprecierea influenței celor doi factori asupra selectivității s-a realizat pentru diferite conținuturi de lignină din celuloză. Este firesc ca, în timpul delignificării în masă, selectivitatea procesului să nu se modifice, sau chiar să se îmbunătățească, deoarece se dizolvă principala cantitate de lignină și doar cantități limitate de polizaharide. În cadrul prezentelor experimentări nu s-a ajuns cu fierberile în faza delignificării finale, unde, așa cum se cunoaște, selectivitatea procesului se reduce.

Din studiul delignificării tulpinilor de rapiță prin fierberea natron cu adaos de antrachinonă rezultă următoarele concluzii:

- în condițiile experimentele folosite se obțin paste fibroase cu randamentul cuprins între 38-39%. O dată cu creșterea adaosului de alcalii active scade randamentul total, dar se mărește randamentul în celuloză sortată. Pentru adaosuri de 20-22% alcalii active, randamentul în celuloză sortată se apropie sensibil de randamentul total. Dacă o dată cu adaosul de alcalii active se mărește și temperatura de fierbere, atunci valorile refuzului la sortare scad accentuat, chiar aproape de zero;

- la adaosuri scăzute de alcalii active, 16% NaOH, materialul vegetal se delignifică doar în mică măsură, rezultând o cantitate mare de refuz la sortare. Pentru scăderea conținutului de lignină este necesară mărirea adaosului de alcalii active la 20-22%. În aceste condiții, mărirea temperaturii de fierbere la 170°C reduce accentuat conținutul de lignină și o dată cu acesta și cantitatea de refuz la sortare. Pastele fibroase au avut conținuturi de lignină exprimate prin indicele Kappa cuprinse între 28 și 111. Adaosul de alcalii active este factorul principal care determină nivelul conținutului de lignină din celuloză;

- selectivitatea procesului depinde hotărâtor de adaosul de alcalii active și de valorile temperaturii și o dată cu creșterea valorilor, selectivitatea procesului se îmbunătățește sau rămâne aproximativ constantă. Această constatare este corectă doar în situația în care aprecierea influenței celor doi factori asupra selectivității s-a realizat pentru diferite conținuturi de lignină din celuloză, iar procesul se desfășoară în faza delignificării în masă. Comparativ cu fierberile natron, prezența antrachinonei reduce durata de fierbere până la același conținut de lignină din celuloză; selectivitatea procedurii natron-antrachinonă este superioară celui natron.

### *Cu privire la înălbirea celulozei obținută din tulpini de rapiță*

Din studiul delignificării fibrelor de rapiță cu oxigen rezultă următoarele concluzii:

- Randamentul în celuloză după delignificarea cu oxigen se situează între 94-98%, scăderea randamentului fiind proporțională cu indicele Kappa al celulozei inițiale. Cu cât conținutul de lignină din celuloza inițială a fost mai ridicat, cu atât randamentul după delignificarea cu oxigen a fost mai mic. Aceasta înseamnă că în timpul delignificării cu oxigen se îndepărtează mai multă lignină în cazul celulozelor mai puțin dezincrustate.

- Randamentul total al celulozei delignificate cu oxigen, (ținând seama și de randamentul celulozei după dezincrustare), are valori apropiate (36,5-37,8%) indiferent de natura celulozei și de gradul inițial de delignificare

- Indiferent de tipul procesului sau secvenței de delignificare, între scăderea indicelui Kappa și scăderea viscozității celulozelor este o dependență aproape liniară. Rezultă că avansarea delignificării, indiferent de modul cum se produce este însoțită totdeauna de degradarea celulozei. Viscositatea la același grad de dezincrustare este mai bună în cazul celulozelor sulfat decât a celulozelor natron-antrachinonă.

- Prin delignificare cu oxigen proprietățile papetare ale celulozei, respectiv lungimea de rupere și gradul de alb, se modifică pozitiv, cu atât mai mult cu cât delignificarea este mai avansată.

Din studiul înălbirii fibrelor de rapiță cu secvențe pe bază de reactivi ECF rezultă următoarele concluzii:

- În funcție de tipul celulozei inițiale și secvența de înălbire, valoarea randamentului la înălbire variază între 83-88% raportat la cantitatea de celuloză intrată la înălbire. Raportat la materia primă inițială (tulpinile de rapiță), randamentul în celuloză înălbită a fost cuprins între 32-34%.

- În cazul celulozelor cu conținut ridicat de lignină, după înălbire celuloza continuă să conțină o cantitate ridicată de lignină, consecința directă fiind gradul de alb redus. Doar dacă indicele Kappa a fost sub 35, prin înălbire s-a reușit eliminarea aproape completă a ligninei. Din punctul de vedere al eliminării ligninei la înălbire nu s-au observat diferențe între celulozele sulfat și cele natron-antrachinonă.

- Secvența DPD este mai eficientă decât secvența PPD în privința cantității de lignină eliminată. Celulozele obținute prin procedeul sulfat prezintă o reducere de 68-82% a indicelui Kappa în secvențele de înălbire PPD și 76-94% în secvențele DPD. În același timp, celulozele natron-AQ prezintă o reducere a indicelui Kappa cu 52-89% și 79-96% în aceleași secvențe de înălbire. Această constatare este logică, fiind cunoscut faptul că dioxidul de clor este mult mai eficient la înălbire decât peroxidul.

- Gradul de alb al celulozelor este, fără excepție redus, motivul principal fiind conținutul ridicat de lignină din celulozele care s-au luat în lucru. Doar într-un singur caz s-a obținut un grad de alb mai ridicat - 78%, dar și acesta se încadrează în zona valorilor pentru celulozele semi-înălbite.

- Datorită scăderii conținutului de lignină și intensificării destrucției polizaharidelor, gradul de măcinare a materialului fibros înregistrează creșteri importante de la 16-17°SR la celulozele neînălbite până la 39-40°SR la celulozele înălbite cu indice Kappa cuprins între 2-5. În aceste condiții se îmbunătățește rezistența mecanice, valoarea lungimii de rupere dublându-se pentru majoritatea celulozelor înălbite. De asemenea, cu toate că viscositatea celulozelor se

reduce, proprietățile de rezistență mecanică nu numai că nu se înrăutățesc, dar înregistrează creșteri importante.

Din studiul înălbirii fibrelor de rapiță cu secvențe pe bază de reactivi tip TCF rezultă următoarele concluzii:

- Valorile randamentului la înălbire depind de sortimentul celulozei și secvența de înălbire. În cazul celulozei sulfat se obțin valori cuprinse între 82 și 90%, mai mari în cazul secvenței O-Paa-P. Nivelul reducerii conținutului de lignină din celuloză depinde de conținutul inițial de lignină și ajunge până la 60-68%. Celuloza natron-antrachinonă prezintă randamente la înălbire mai mari decât celuloza sulfat, iar ordinea treptelor din secvența de înălbire nu mai are importanță, obținându-se practic rezultate identice. Hidrații de carbon nu sunt afectați la înălbirea cu peroxizi, fapt demonstrat de proprietățile de rezistență ale celulozei care nu se înrăutățesc după această treaptă de înălbire, și stabilitatea ridicată a gradului de alb.

- Viscositatea celulozelor depinde de tipul celulozei și de secvența de înălbire utilizată. Se observă că valorile viscozității se corelează cu gradul în care s-a eliminat lignina la înălbire; cu cât cantitatea de lignină dizolvată a fost mai mare, cu atât viscositatea celulozei s-a redus mai mult. Pierderile de viscositate sunt relativ ridicate, de cca. 100 mL/g, fapt ce arată că sistemul de reactivi utilizați are capacitate mare de degradare a celulozei. Celulozele natron-antrachinonă s-au degradat mai mult decât cele sulfat.

- Gradul de alb final al celulozelor a fost uneori comparabil cu gradul de alb după de lignificarea cu oxigen. Rezultă că, înălbirea a determinat doar continuarea delignificării, fără creșterea semnificativă a gradului de alb.

- Lungimea de rupere a celulozelor a înregistrat valori mari, dacă se ține seama de faptul că s-a determinat pe celuloze nemăcinate, adică cu gradul inițial de măcinare cu care au rezultat după înălbire. Se observă că lungimea de rupere se mărește o dată cu gradul de alb, aspect care nu se întâlnește la celulozele înălbite cu grad de alb ridicat. În cazul de față avem de-a face cu celuloze cu conținut de lignină ridicat, a căror caracteristici de rezistență se îmbunătățesc pe măsură ce conținutul de lignină se reduce. O altă explicație a valorilor ridicate ale lungimii de rupere constă probabil în gradul inițial de măcinare a celulozelor înălbite. În unele cazuri acesta s-a apropiat de valoarea 45°SR, ceea ce se atribuie unei cantități mari de material fin format la înălbire.

În urma cercetărilor realizate, culturile de rapiță, pe lângă sursa principală de semințe pentru obținerea produselor oleaginoase, poate fi în viitor sursă de materii prime regenerabile necesară pentru fabricarea fibrelor celulozice, a ligninei alcaline și a diferiților compuși chimici, prin utilizare tulpinilor plantei, ce nu au valoare economică în prezent.

# ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ

Lista lucrărilor publicate în perioada 2008-2009

## Cărți

Adrian Cătălin Puițel, Dan Gavrilesu, **Bogdan Marian Tofănică**, Fabricarea celulozei sulfat. Impactul de mediu și posibilitatea reducerii acestuia, Editura Politehniun, Iași, 2010, 236 p., ISBN 978-973-621-197-3.

### Lucrări publicate sau acceptate în vederea publicării în reviste de categoria A – conform acreditării CNCSIS, indexate și în baza de date ISI –

**Tofănică B.M.**, Cappelletto E., Gavrilesu D., Müller K.(2011), Properties of Rapeseed (*Brassica napus*) Stalks Fibers, Journal of Natural Fibers, 8 (4), ISSN 1544-0478.

**Tofănică B.M.**, Callone E., Müller K., Gavrilesu D., Cellulose in Rapeseed (*Brassica napus*) Stalks, in press Biomass and Bioenergy, ISSN 0961-9534.

**Tofănică B.M.**, Gavrilesu D., Rapeseed – A Valuable Renewable Bioresource, in press Cellulose Chemistry and Technology, ISSN 0576-9787.

Puițel A.C., **Tofănică B.M.**, Gavrilesu D., Petrea P.V. (2011), Environmentally sound vegetal fiber-polymer matrix composites, Cellulose Chemistry and Technology, 45 (3-4), 265-274, ISSN 0576-9787.

Gavrilesu D., **Tofănică B.M.**, Puițel A.C., Petrea P.V. (2009), Sustainable Use of Vegetal Fibers in Composite Materials. Sources of Vegetal Fibers, Environmental Engineering and Management Journal, 8 (3), p.429-438, ISSN 1582-9596.

### Lucrări publicate sau acceptate în vederea publicării în reviste de categoria B – conform acreditării CNCSIS –

**Tofănică B.M.**, Gavrilesu D., Alkaline Pulping of Rapeseed (*Brassica napus*) Stalks in Sulfate and Soda-AQ Processes (2011), Tome 57 (2), p. 51-58, Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi, Section Chemistry and Chemical Engineering, ISSN 0254-7104.

Gavrilesu D., **Tofănică B.M.**, Puițel A.C., Petrea P.V. (2009), Vegetal Fibers in Composite Materials - Advantages and Limitations, Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi, Section Chemistry and Chemical Engineering, Tome 55 (2), p. 85-104, ISSN 0254-7104.

### Prezența în cadrul unor manifestări științifice internaționale, – comunicări și prezentări tip poster –

**Tofănică B.M.**, Puițel A.C., Gavrilesu D. (2011), Alkaline pulping and oxygen delignification of rapeseed fibers to a low kappa number, The 6th International Symposium on Advanced Technologies for the Pulp and Paper Industry, 6-9 September 2011, Braila, Romania.

**Tofănică B.M.**, Puițel A.C., Gavrilesu D. (2011), Environmental Friendly Pulping and Bleaching of Rapeseed Stalk Fibers, The 6th International Conference Environmental Engineering and Management - GREEN FUTURE, 1-4 September 2011, Lake Balaton, Hungary.

**Tofănică B.M.**, Puițel A.C., Gavrilesu D. (2011), Environmentally friendly pulping and bleaching of agricultural residues, Catalogue of the European Exhibition of Creativity and Innovation - EUROINVENT 2011, 12-13 May 2011, Tehnopress, Iasi, Romania, p. 149, ISBN 978-973-702-851-8.

- Tofănică B.M.**, Cappelletto E., Müller K., Gavrilesu D. (2010), Properties of *Brassica napus* fibers, Proceedings of the 14th International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology - In memoriam Acad. Cristofor I. Simionescu, Iasi, Romania, September 8-10, 2010, p. 86, ISBN 978-973-621-306-9.
- Tofănică B.M.**, Puițel A.C., Gavrilesu D. (2010), Method of Producing Cellulosic Fibers from Agricultural Residues, Catalogue of the European Exhibition of Creativity and Innovation - EUROINVENT 2010, 7-9 May 2010, Tehnopress, Iasi, Romania, p.122, ISBN 978-973-702-769-6.

**Prezența în cadrul unor manifestări științifice naționale,  
– comunicări și prezentări tip poster –**

- Tofănică B.M.**, Gavrilesu D. (2010), Alkaline pulping of rapeseed stalks, oral presentation at the Days of the Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, 7th Edition - "90 years from the birth of Acad. Christopher I. Simionescu", Iasi, Romania 17-19 November 2010.
- Stoica D.E., **Tofănică B.M.**, Gavrilesu D. (2009), Refining of Nonwood Pulps, poster at the Days of the Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, 6th Edition - "New frontiers in chemistry and chemical engineering", Iasi, Romania 18-20 November 2009.
- Tofănică B.M.**, Stoica D.E., Puițel A.C., Gavrilesu D. (2009), Characteristics of Nonwoods Lignins, poster at the Days of the Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, 6th Edition - "New frontiers in chemistry and chemical engineering", Iasi, Romania 18-20 November 2009.
- Puițel A.C., **Tofănică B.M.**, Gavrilesu D., Petrea P.V. (2009), Cellulosic Fibers – Raw Materials For Eco-Composites, poster at the Days of the Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, 6th Edition - "New frontiers in chemistry and chemical engineering", Iasi, Romania 18-20 November 2009.
- Puițel A.C., Gavrilesu D., **Tofănică B.M.**, Botar A., Craciun G. (2009), New Reagents for Environmental Friendly Delignification – Polyoxometalates, poster at the Premier Colloque Franco - Roumain en Chimie Moleculaire, 19 -20 February 2009, Toulouse, France.
- Tofănică B.M.**, Puițel A.C., Gavrilesu D. (2008), Valorisation of nonwoods for obtaining cellulosic fibers (in romanian), Proceedings of the Days of the Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, 5th Edition - "Materials and innovative processes", Iasi, Romania, 19-21 November 2008, Politehniun, Iasi, p. 116-121, ISBN 978-973-621-255-0.
- Puițel A.C., **Tofănică B.M.**, Gavrilesu D. (2008), Polyoxometalates - delignification agents compatible with the environment (in romanian), Proceedings of the Days of the Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, 5th Edition - "Materials and innovative processes", Iasi, Romania, 19 – 21 November 2008, Politehniun, Iasi, p. 281-286, ISBN 978-973-621-255-0.

**Lucrări publicate în reviste de categoria C  
– conform acreditării CNCSIS –**

- Puițel A.C., **Tofănică B.M.**, Gavrilesu D., Petrea P. (2010), On the potential uses of vegetal fibers in environmentally friendly building materials, *Celuloză și Hârtie*, 59 (4), p. 21-30, ISSN 1220-9848.
- Stoica D.E. **Tofănică B.M.**, Gavrilesu D. (2010), Considerations on refining of nonwood pulps, *Celuloză și Hârtie*, 59 (1), p. 10-17, ISSN 1220-9848.
- Gavrilesu D., Puițel A.C., **Tofănică B.M.** (2009), Carbon Footprint of Paper, *Celuloză și Hârtie*, 58 (2), p. 3-7, ISSN 1220-9848.
- Tofănică B.M.**, Gavrilesu D. (2009), Plantele anuale ca materie primă pentru industria hârtiei, *Celuloză și Hârtie*, 58 (1), p. 13-18, ISSN 1220-9848.
- Puițel A.C., **Tofănică B.M.**, Gavrilesu D., Botar A. (2008), Delignificarea celulozei sulfat de rășinoase în prezența polioxometalaților, *Celuloză și Hârtie*, 57 (3), p. 39-45, ISSN 1220-9848.
- Puițel A.C., **Tofănică B.M.**, Botar A., Gavrilesu D. (2008), Delignificarea celulozei sulfat de rășinoase cu aer în sistem presurizat în prezența catalizatorilor, *Celuloză și Hârtie*, 57 (1), p. 3-7, ISSN 1220-9848.
- Puițel A.C., **Tofănică B.M.**, Gavrilesu D. (2007), Influența unor tratamente asupra selectivității treptei de înălbire cu peroxid, *Celuloză și Hârtie*, 56 (4), p. 3-11, ISSN 1220-9848.

## Bibliografie selectivă

- Ahmed A.-E.-F., Obrocea P., Petrovan S., Simionescu Cr., Asupra posibilităților de utilizare a celulozelor din paie de orez și bagasă în fabricarea unor sorturi de hârtii, *Celuloză și Hârtie*, 22 (1), 15-19, 1973.
- Axinte M., Roman G.V., Borcean I., Muntean L.S., *Fitotehnie* - Ediția a IV-a, Editura Ion Ionescu de la Brad, Iași, 2006.
- Bakk A., Popescu G., Contribuții la studiul anatomic și chimic al paielor, *Celuloză și Hârtie*, 9 (2), 33-36, 1960.
- Begu A., Brega V., Duca G., Drucioc S., Donea V., *Culturi vegetale cu potențial energetic*, Academia de Științe a Moldovei, Chișinău, 2009.
- Bîlteanu G., Bîrnaure V., *Fitotehnie – Volumul II*, Editura CERES, București, 1989.
- Bîlteanu G., Fazecaș I., Salontai A., Vasiliță C., Bîrnaure V., Ciobanu F., *Fitotehnie*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983.
- Borcean I., Goian M., Borcean A., *Cultura plantelor de câmp - Manual pentru agricultori*, Editura de Vest, Timișoara, 1994.
- Diaconescu, V., Obrocea P. - *Tehnologia celulozei și hârtiei - I. Tehnologia celulozei*, Editura Tehnică, București, 1974.
- Dîmboiu, A., *De la piatră la hârtie*, Editura Științifică, București, 1964.
- Esanu F., Popescu G., Petrea G., Herșcu O., Unele contribuții la utilizarea paielor ca materie primă în industria hârtiei, *Celuloză și Hârtie*, 10 (7), 249-258, 1961.
- Gavrilescu D., Puișel A.C., **Tofănică B.M.**, Carbon Footprint of Paper, *Celuloză și Hârtie*, 58 (2), 3-7, 2009.
- Gavrilescu D., **Tofănică B.M.**, Puișel A.C., Petrea P.V., *Vegetal Fibers in Composite Materials - Advantages and Limitations*, *Buletinul Institutului Politehnic Iași, secțiunea Chimie și Inginerie Chimică*, Tome 55 (2), 85-104, 2009a.
- Gavrilescu D., **Tofănică B.M.**, Puișel A.C., Petrea P., *Sustainable use of vegetal fibers in composite materials. Sources of vegetal fibers*, *Environmental Engineering and Management Journal*, 8 (3), 429-438, 2009b.
- Marinescu M., *Culturile de rapiță - recolta de energie*, *Magazin agricol*, 3 (35), 12-14, 2011.
- Mateescu R., *Derivați de lignină sulfat utilizabili în producerea hîrțiilor nealbite*, *Celuloză și Hârtie*, 42 (2), 23-26, 1993.
- Măluțan T., *Metode de analiză și caracterizare a celulozelor*, *Tipografia Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași*, 2002.
- Măluțan T., Popa V.I., *Chimia celulozei*, Editura Politehnic Iași, 2008.
- Măluțan T., Popa V.I., *Protecția lemnului prin metode specifice*, Editura Cermi, Iași, 2007.
- Măluțan T., Popa V.I., *Tehnologii de obținere a aditivilor din industria de celuloză și hârtie*, Editura Dosoftei, Iași, 2002.
- Măluțan T., *Valorificarea complexă a biomasei*, Editura Performantica, Iași, 2008.
- Obrocea P., Bobu E., *Bazele fabricării hârtiei*, *Rotaprint Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași*, 1994.
- Obrocea P., *Cercetări în domeniul dezincrustării sulfat a stufului – Teză de doctorat*, Institutul Politehnic Iași, 1970.
- Obrocea P., Diaconescu V., *Dezincrustarea prin procedee alcaline*, *Celuloză și Hârtie*, 18 (3), 121-132, 1969.
- Obrocea P., Gavrilescu D., Bobu E., *Tehnologia celulozei și hârtiei – aplicații practice*, Editura Rotaprint Institutul Politehnic Iași, 1987.
- Obrocea P., Gavrilescu D., *Bazele fabricării celulozei*, Editura Rotaprint Institutul Politehnic Iași, 1992.
- Obrocea P., Popa V.I., Bobu E., Gavrilescu D., *Școala românească de celuloză și hârtie 1949-1999*, Editura Plumb, Bacău, 1999.
- Petrovici V.Gh., Popa, V.I., *Chimia și prelucrarea chimică a lemnului, II – Chimia lemnului*, Editura Lux Libris, Brașov, 1997.
- Popa V.I., *Tehnologii de valorificare a ligninei*, Ed. Rotaprint I.P. Iasi, 1983.
- Popa V.I., *Biomasa ca sursă de energie și produse chimice*, *Celuloză și Hârtie*, 57 (4), 3-11, 2008.
- Popescu G., Banciu I., *Încercări de valorificare papetară a cocenilor de porumb. I. Materia primă și aspectele depozitării*, *Celuloză și Hârtie*, 16 (6), 193-200, 1967.
- Popescu G., *Caracterizarea morfologică și anatomică a tulpinilor de floarea-soarelui (*Helianthus-annuus L.*)*, *Celuloză și Hârtie*, 21 (7), 377-387, 1972.
- Popescu G., Constantinescu O., *Deșeuri de in și cânepă din agricultură și de la prelucrarea primară în scopuri textile, ca bază de materie primă pentru industria papetară*, *Celuloză și Hârtie*, 24 (4), 134-147, 1975.
- Puișel A.C., Gavrilescu D., **Tofănică B.M.**, *Fabricarea celulozei sulfat – impactul de mediu și posibilitatea reducerii acestuia*, Editura Performantica, Iași, 2010.
- Puișel A.C., **Tofănică B.M.**, Gavrilescu D., Petrea P., *On the potential uses of vegetal fibers in environmentally friendly building materials*, *Celuloză și Hârtie*, 59 (4), 21-30, 2010.
- Puișel A.C., **Tofănică B.M.**, Gavrilescu D., Petrea P.V., *Cellulosic Fibers – Raw Materials For Eco-Composites*, poster la Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, ediția a VIII-a - "New frontiers in chemistry and chemical engineering", 18-20 November 2009, Iași, 2009.
- Puișel A.C., **Tofănică B.M.**, Gavrilescu D., Petrea P.V., *Environmentally sound vegetal fiber-polymer matrix composites*, *Cellulose Chemistry and Technology*, 45 (3-4), 265-274, 2011.
- Puiu M., Brăteanu N., Căușeș L., *Unele aspecte privind utilizarea fibrelor din deșeuri de iută în industria hârtiei*, *Celuloză și Hârtie*, 43 (2), 13-18, 1994.
- Puiu M., Căușeș L., *Unele aspecte privind utilizarea fibrelor din deșeuri de iută în industria hârtiei – Partea a II-a*, *Celuloză și Hârtie*, 44 (3), 23-27, 1995.
- Rozmarin Gh., *Fundamentări macromoleculare ale chimiei lemnului*, Editura Tehnică, București, 1984.
- Rozmarin Gh., Popa V.I., Grovu-Ivănoiu M., Doniga E., *Chimia compușilor macromoleculari și Chimia lemnului - Metode de analiză*, Editura Rotaprint Institutul Politehnic Iași, 1984.
- Rozmarin Gh., Popa V.I., *Tehnologia proceselor hidrolitice și fermentative*, Editura Universității Tehnice „Gheorghe Asachi” din Iași, 1994.
- Rozmarin Gh., Simionescu Cr., Bulacovschi V., Butnaru R., *Chimia lemnului și a celulozei. Vol. II*, Institutul Politehnic Iași, 1973.

- Sârbu A., Biologie vegetală. Note de curs, Editura Universității din București, 1999.
- Simionescu Cr., Calistru E., Studiul comparativ al celulozelor chimice obținute din *Arundo donax* și *Phragmites communis*, *Celuloză și Hârtie*, 10 (7-8), 268-276, 1961.
- Simionescu Cr.I., Grigoraș M., Cernătescu-Asandei A., *Chimia lemnului din R.P.R.*, Editura Academiei Republicii populare Române, București, 1964.
- Simionescu Cr.I., Rozmarin Gh., *Chimia lemnului și a celulozei*, Editura Rotaprint Institutul Politehnic Iași, 1972.
- Simionescu Cr.I., Rozmarin Gh., *Chimia Stufului*, Editura Tehnică, București, 1966.
- Simionescu Cr.I., Rusan V., Dragomir B., Popa V., Roșu D., Valorificarea complexă a biomasei. I. Tendințe actuale și perspective în condițiile crizei de materii prime și energie, *Celuloză și Hârtie*, 30 (4), 156-160, 1981.
- Simionescu Cr.I., The relationships between fibrous materials and paper products. Concepts. Prospects, în ACS Symposium Series - Cellulose and Fiber Science Developments: A World View, editor Arthur J.C., American Chemical Society, Washington D.C., 1977.
- Stanciu C., Gorceac A., Talașman C., Kenaful - Materie primă de perspectivă pentru fabricarea pastelor fibroase – Partea a II-a, *Celuloză și Hârtie*, 44 (4), 45-47, 1995a.
- Stanciu C., Gorceac A., Talașman C., Teodorescu G., Kenaful – Materie primă de perspectivă pentru fabricarea celulozelor, *Celuloză și Hârtie*, 44 (2), 10-15, 1995b.
- Stanciu C., Herczegh M., Valorificarea substanțelor utile din soluțiile reziduale de la fabricarea celulozelor și implicațiile asupra poluării mediului, *Celuloză și Hârtie*, 42 (2), 18-22, 1993.
- Stanciu C., Tehnologii și instalații pentru valorificarea produselor secundare de la fabricarea celulozelor sulfat, Editura Academica, Galați, 2004.
- Stoica D.E., **Tofănică B.M.**, Gavrilescu D., Considerations on refining of nonwood pulps, *Celuloză și Hârtie*, 59 (1), 10-17, 2010.
- Șerbănescu-Jitariu G., Toma C., Morfologia și anatomia plantelor, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1980.
- Tofănică B.M.**, Callone E., Müller K., Gavrilescu D., Cellulose in Rapeseed (*Brassica napus*) Stalks, in press Biomass and Bioenergy, 2010.
- Tofănică B.M.**, Cappelletto E., Gavrilescu D., Mueller K., Properties of Rapeseed (*Brassica napus*) Stalks Fibers, *Journal of Natural Fibers*, 8 (4), 2011.
- Tofănică B.M.**, Cappelletto E., Müller K., Gavrilescu D., Properties of *Brassica napus* fibers, Proceedings of the 14th International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology - In memoriam Acad. Cristofor I. Simionescu, 8-10 September 2010, Iași, Romania, Editura Politehnicum, Iași, 2010.
- Tofănică B.M.**, Gavrilescu D. (2010), Alkaline pulping of rapeseed stalks, oral presentation at the Days of the Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, 7th Edition - "90 years from the birth of Acad. Christopher I. Simionescu", Iași, Romania 17-19 November 2010.
- Tofănică B.M.**, Gavrilescu D., Alkaline Pulping of Rapeseed (*Brassica napus*) Stalks in Sulfate and Soda-AQ Processes, *Buletinul Institutului Politehnic Iași, secțiunea Chimie și Inginerie Chimică*, 57 (2), 51-58, 2011.
- Tofănică B.M.**, Gavrilescu D., Plantele anuale ca materie primă pentru industria hârtiei, *Celuloză și Hârtie*, 58 (1), 13-18, 2009.
- Tofănică B.M.**, Gavrilescu D., Rapeseed – A Valuable Renewable Bioresource, in press *Cellulose Chemistry and Technology*, 2010.
- Tofănică B.M.**, Puițel A.C., Gavrilescu D., Alkaline pulping and oxygen delignification of rapeseed fibers to a low kappa number, Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Technologies for the Pulp and Paper Industry, 6-9 September 2011, Braila, Pulp and Paper Research and Development Institute - SC CEPROHART SA, Braila, 2011.
- Tofănică B.M.**, Puițel A.C., Gavrilescu D., Environmental Friendly Pulping and Bleaching of Rapeseed Stalk Fibers, Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference Environmental Engineering and Management : Green Future - Conference Abstracts Book : 1-4 September 2011, Balaton, Hungary, Ecozone, Iași, 2011.
- Tofănică B.M.**, Puițel A.C., Gavrilescu D., Environmentally friendly pulping and bleaching of agricultural residues, Catalogue of the European Exhibition of Creativity and Innovation - EuroInvent 2011, 12-13 May 2011, Tehnopress, Iași, Romania, 2011.
- Tofănică B.M.**, Puițel A.C., Gavrilescu D., Method of Producing Cellulosic Fibers from Agricultural Residues, Catalogue of the European Exhibition of Creativity and Innovation - EuroInvent 2010, 7-9 May 2010, Tehnopress, Iași, Romania, 2010.
- Tofănică B.M.**, Puițel A.C., Gavrilescu D., Valorificarea plantelor anuale pentru obținerea fibrelor celulozice, Volumul de lucrări ale Zilelor Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, ediția a V-a - „Materiale și procese inovative”, Iași, 19-21 noiembrie 2008, Editura Politehnicum, Iași, 2008.
- Tofănică B.M.**, Stoica D.E., Puițel A.C., Gavrilescu D., Characteristics of Nonwoods Lignins, Poster la Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, ediția a VI-a - „Noi frontiere în chimie și inginerie chimică”, Iași, 18-20 noiembrie 2009.
- Toma C., Anatomia plantelor. I – Histologia, Universitatea ”Al.I. Cuza” Iași, Iași, 1975.
- Toma C., Anatomia plantelor. II – Structura organelor vegetative și de reproducere, Universitatea ”Al.I. Cuza” Iași, Iași, 1977.
- Toma, C., Butnaru, R., Rozmarin, Gh. - Studiul chimiei lemnului și ameliorarea proprietăților lui, Editura Institutului Politehnic Iași, 1975.
- Zamfirescu N., Velican V., Săulescu N., Safta I., Canțâr F., *Fitotehnie - volumul II*. Ediția a II-a, Editura Agro-silvică, București, 1965.
- Zamfirescu N., Velican V., Săulescu N., Valuță G., Canțâr F., *Fitotehnia - volumul II*. Leguminoase, uleioase și uleo-eterice, textile, plante producătoare de tuberculi și rădăcini, Editura Agro-silvică de stat, București, 1958.