



**UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI**

**Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția
Mediului**



**FIBRE CELULOZICE OBȚINUTE DIN MATERIALE VEGETALE
PRIN METODE SPECIFICE CONCEPTULUI DE BIORAFINARE**

- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -

Conducător de doctorat:

Prof.univ.dr.ing. Dan Gavrilescu

Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

Doctorand:

ing. Moisei (Marin) Narcisa Marcela

IAȘI - 2016

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI

RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de _____ la ora _____ în Sala de Consilii a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

***"Fibre celulozice obținute din materiale vegetale prin metode specifice
conceptului de biorafinare"***

elaborată de doamna ing. Narcisa Marcela Moisei (Marin) în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|------------------------|
| 1. Prof. dr. ing. Nicolae Hurduc, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | președinte |
| 2. Prof. dr. ing. Dan Gavrilescu, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | conducător de doctorat |
| 3. Prof. dr. ing. Teodor Măluțan, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | referent oficial |
| 4. Conf. dr. ing. Petronela Nechita, Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați | referent oficial |
| 5. Dr. ing. Iuliana Spiridon, Cercetător Științific Principal II, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași | referent oficial |

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


RECTOR,
Prof. univ. dr. ing. **DAN CAȘCAVAL**

Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagiț

CUPRINS

Capitolul 1 Plantele anuale ca materie primă pentru fabricarea pastelor fibroase, 3

- 1.1 Biorafinarea și industria de celuloză și hârtie, 3**
- 1.2 Statistici – producție, 8**
- 1.3 Plantele anuale – clasificare, 10**
- 1.4 Compoziția chimică a plantelor anuale cu potențial papetar, 11**
- 1.5 Proprietățile morfologice și papetare ale fibrelor celulozice din plante anuale, 14**
- 1.6 Paiele de grâu - materie primă pentru fabricarea celulozei, 18**
 - 1.6.1 Proprietățile fizice ale paielor, 18**
 - 1.6.2 Compoziția chimică a paielor, 20**
 - 1.6.3 Structură anatomică și toпочimia paielor de grâu, 23**
- 1.7 Procedee de obținere a celulozei din plante anuale, 24**
 - 1.7.1 Introducere, 24**
 - 1.7.2 Procedee alcaline, 26**
 - 1.7.3 Procedee sulfit, 32**
 - 1.7.4 Procedee cu solvenți organici, 33**
 - 1.7.5 Utilizarea plantelor anuale la fabricarea hârtiilor și cartoanelor, 34**
- 1.8 Plantele anuale și producția de celuloză din România, 36**

Capitolul 2 Obiectivele studiilor, materiale și metode analitice, 39

- 2.1 Obiectivele studiului, 39**
- 2.2 Planul experimental, 39**
- 2.3 Metode analitice folosite pentru studiul chimic, 39**
- 2.4 Delignificarea în laborator, 43**

Capitolul 3 Dezincrustarea paielor de grâu, 45

- 3.1 Considerații privind alegerea procedului de dezincrustare, 45**
- 3.2 Mecanismul dezincrustării paielor cu carbonat de sodiu, 48**
 - 3.2.1 Considerații cinetice, 48**
 - 3.2.1.1 Absorbția reactivului, 50**
 - 3.2.1.2 Dizolvarea ligninei, 53**
 - 3.2.1.3 Etapele delignificării, 64**
 - 3.2.1.4 Parametrii cinetici. Factorul H , 66**
 - 3.2.2 Factorii principali care influențează dezincrustarea paielor de grâu, 72**

3.2.2.1 Introducere, **72**

3.2.2.2 Programul experimental, **73**

Concluzii, **92**

Capitolul 4 Particularitățile celulozelor carbonat din paie de grâu, 97

4.1 Introducere, **97**

4.2 Randamentul și gradul de dezincrustare, **97**

4.3 Lungimea fibrelor și conținutul de material fin, **104**

4.4 Comportarea la măcinare, **108**

4.5 Caracteristicile de rezistență, **109**

4.5.1 Influența conținutului de lignină, **110**

4.5.2 Influența gradului de măcinare, **113**

Concluzii, **118**

Capitolul 5 Concluzii generale, 120

Lista de lucrări, 126

Bibliografie, 127

Capitolul 1 Plantele anuale ca materie primă pentru fabricarea pastelor fibroase

Teza de doctorat conține un amplu studiu al literaturii de specialitate privind stadiul actual al utilizării plantelor anuale ca materie primă pentru fabricarea celulozei. Concluziile acestui studiu sunt următoarele:

-factorul primordial care determină utilizarea plantelor anuale și a deșeurilor vegetale în industria celulozei este economisirea lemnului în vederea evitării tăierilor excesive și pentru o utilizare rațională în alte ramuri industriale. Resursele naturale de lemn nu pot asigura disponibilități care să facă față consumului actual cerut de dezvoltarea industriei de celuloză în majoritatea regiunilor lumii, mai ales din cauza ciclului îndelungat de reînnoire a materialului vegetal;

- majoritatea plantelor anuale cultivate pot fi utilizate ca surse de fibre celulozice dar pentru a putea fi considerate potrivite pentru fabricarea celulozei, ele trebuie să îndeplinească următoarele criterii legate de: compoziția chimică (în special conținutul de celuloză și de lignină); particularitățile anatomo-morfologice ale fibrelor celulozice; procedeul de delignificare să fie fezabil tehnic și economic; materiile prime să fie disponibile continuu sau în cea mai mare parte a anului; costurile recoltării, transportului și depozitării să fie reduse;

- paie de grâu se remarcă prin neomogenitatea elementelor morfologice conținând aproximativ 50% traheide, 30% celule parenchimatice, 15% celule epiteliale și 5% vase. Procentul ridicat de celule parenchimatice și epiteliale, care se caracterizează prin dimensiunile reduse, face ca celuloza din paie să conțină mult material fin, estimat la valori cuprinse între 20-30% față de materialul fibros absolut uscat. Această caracteristică influențează marcant proprietățile celulozei din paie și direcționează folosirea acestui semifabricat la obținerea anumitor sortimente de hârtie.

- procedeele de delignificare a plantelor anuale sunt asemănătoare celor folosite la fierberea materiilor lemnoase și se clasifică în următoarele categorii: procedee alcaline; procedee acide; procedee semi-chimice; procedee organosolv; procedee biotehnologice și steam explosion;

- utilizarea paielor de grâu pentru fabricarea celulozei prezintă avantaje și dezavantaje:

- plantele anuale ajung la maturitate mult mai repede decât resursele lemnoase;
- plantele anuale au un conținut de lignină mai scăzut decât foioasele și rășinoasele iar lignina este mai accesibilă la chimicalele de dezincrustare;
- datorită densității mici și a porozității mari a materialului vegetal comparativ cu lemnul, legăturile interfibrilare sunt slabe, necesarul de chimicale și de energie la dezincrustare este mai mic și timpul de staționare în fierbător mai scurt;
- conținutul ridicat de substanțe anorganice și în special silicații provoacă dificultăți la prelucrarea soluțiilor reziduale;
- asigurarea cu materie primă pe toată durata anului este dificilă

- celuloza din paie de grâu se poate folosi la fabricarea hârtiei, fie singură, fie în amestec cu alte semifabricate fibroase. Majoritatea sortimentelor de hârtie se pot obține cu contribuția celulozei din paie. În România s-a investit mult capital uman și financiar pentru valorificarea plantelor anuale (stuful și paie de grâu) în industria de celuloză și hârtie, dobândindu-se o bogată experiență în domeniu, recunoscută pe plan mondial.

- școala românească de celuloză și hârtie s-a înscris în avangarda preocupărilor existente pe plan internațional orientate către dezvoltarea unui domeniu foarte important din chimia și tehnologia celulozei, cel al materiilor prime fibroase. Pentru valorificarea speciilor nelemnoase la fabricarea celulozei au fost întreprinse ample studii ale plantelor anuale autohtone sau originare din alte regiuni geografice. Cercetările au vizat anatomia și morfologia, particularitățile de compoziție chimică, tehnologiile de obținere a pastelor celulozice, mecanismele dezincrustării, precum și stabilirea valorii papetare a celulozelor din aceste materii prime.

Capitolul 2 Obiectivele studiilor, materiale și metode analitice

2.1 Obiectivele studiului

Teza de doctorat „ *Fibre celulozice obținute din materiale vegetale prin metode specifice conceptului de biorafinare* ” are ca obiectiv general obținerea și caracterizarea fibrelor celulozice izolate din paie de grâu prin metode specifice, asociate conceptului de biorafinare.

Obiectivele derivate se referă la:

- determinarea compoziției chimice a paielor;
- elucidarea unor aspecte ale mecanismului delignificării paielor;
- stabilirea unor metode de delignificare a paielor și studiul factorilor de influență;
- caracterizarea fibrelor celulozice obținute din paie din punct de vedere a utilizării lor la fabricarea hârtiei.

2.2 Planul experimental

Planul experimental este structurat în mai multe etape și anume:

- preluarea probelor de materii prime (paie de grâu);
- determinarea compoziției chimice a paielor;
- delignificarea paielor prin procedee specifice;
- studiul complex al fibrelor celulozice obținute din plante anuale;
- caracterizarea din punct de vedere papetar a celulozelor din paie

Investigațiile din prezenta teză de doctorat s-au efectuat în laboratoarele din cadrul Specializării Ingineria Fabricației Hârtiei, departamentul Polimeri Naturali și Sintetici, din cadrul Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași. Experimentările s-au efectuat în următoarele laboratoare: *Tehnologia celulozei*, *Analiza compușilor chimici din lemn*, *Încercări fizico-mecanice*, *Cercetări interdisciplinare*. Unele determinări ale caracteristicilor de rezistență ale celulozelor din paie s-au efectuat la Institutul CEPROHART - Brăila, filiala din Suceava, la SC AMBRO SA Suceava și la SC VRANCART SA Adjud.

Capitolul 3 Dezincrustarea paielor de grâu

Obiectivul general al cercetărilor din prezenta teză de doctorat este obținerea și caracterizarea fibrelor celulozice izolate din paie cerealiere prin metode specifice conceptului de biorafinare. În materia primă vegetală (lemnul și plantele anuale), fibrele celulozice sunt unite prin lignină și pot fi separate fie prin solubilizarea ligninei ca urmare a unui tratament chimic fie prin ruperea țesutului din spațiul interfibrilar sub acțiunea unui tratament mecanic.

Alegerea procedeeului de dezincrustare a paielor trebuie să aibă la bază cel puțin următoarele considerente:

- destinația pastei fibroase, adică ce sortimente de hârtie se vor obține;
- metoda aleasă să fie posibil de aplicat la scară industrială și să fie fezabilă economic;
- procedeul de dezincrustare să aibă impactul asupra mediului redus

Pentru alegerea procedeeului de dezincrustare a paielor de grâu s-a derulat un studiu preliminar care a vizat compararea metodelor uzuale de dezincrustare în privința caracteristicilor pastelor fibroase. S-au selectat procedeele clasice care se folosesc și la dezincrustarea lemnului, respectiv procedeul natron (cu hidroxid de sodiu) și procedeul sulfat (cu hidroxid de sodiu și sulfură de sodiu), de altfel folosite de multă vreme și la obținerea celulozei din paie.

Pe lângă acestea, s-au efectuat fierberi și cu carbonat de sodiu ca reactiv unic sau ca reactiv majoritar, cu diferite adaosuri de hidroxid de sodiu sau sulfură de sodiu. Parametrii procesului de dezincrustare s-au ales astfel încât să se obțină o game largă de paste fibroase, respectiv celuloze cu randament și conținut de lignină diferite. În tabelul 3.3 se prezintă procedeele selectate și rezultatele obținute.

Tabelul 3.3 Procedeele selectate și rezultatele preliminare obținute la dezincrustarea paielor de grâu

Numărul experimentului	Procedeul de dezincrustare și reactivii ¹	Randamentul total, %	Randamentul la sortare, %	Indicele kappa al celulozei	Viscozitatea celulozei, dm ³ /kg
1	Natron - NaOH (20%)	40	39	16.3	1020
2	Carbonat - Na ₂ CO ₃ (20%)	57.6	28.4	63	600
3	Carbonat și sulfură- Na ₂ CO ₃ (16%) +Na ₂ S (4%)	47.5	41.4	60	890
4	Carbonat și hidroxid - Na ₂ CO ₃ (10%) +NaOH (10%)	45.7	33.4	41	807
5	Sulfat - NaOH (16%) +Na ₂ S (4%)	39.8	39.3	11	980

¹ cifrele reprezintă adaosul de reactiv față de paie, exprimat în NaOH

Experimentele prezentate în tabelul 3.3 s-au desfășurat în aceleași condiții, respectiv timp de 60 minute la temperatura de 160°C. Rezultatele arată că celulozele se obțin cu caracteristici diferite funcție de procedeul aplicat, respectiv cu randamente între 40 % și 57 % și cu indici kappa între 11 unități și 63 unități.

Procedeele natron și sulfat (experimentele 1 și 5) conduc la celuloze bine dezincrustate cu conținut redus de lignină, în timp ce prin procedeele cu carbonat de sodiu (experimentele 2, 3 și 4) rezultă paste cu randamente ridicate și cu conținut mare de lignină. Caracteristicile de rezistență ale celulozelor obținute la dezincrustarea paielor de grâu prin procedeele menționate sunt prezentate în tabelul 3.4.

Datele prezentate în tabelul 3.4 arată faptul că celulozele din paie au grade inițiale de măcinare ridicate, indiferent de procedeul de dezincrustare. Se constată că gradul inițial de măcinare crește cu scăderea conținutului de lignină din celuloză și ajunge la 29-30 °SR la celulozele dezincrustate avansat (obținute prin procedeele sulfat și natron).

Prin măcinare, gradul de măcinare al celulozelor se mărește accentuat: spre exemplu, chiar numai după 5 minute de măcinare în moara Jokro, gradul de măcinare ajunge între 40-49 °SR, ceea ce arată că celulozele din paie se caracterizează prin viteză de măcinare ridicată. Faptul că celulozele din paie au grade inițiale de măcinare ridicate constituie un avantaj important, putând fi folosite în stare nemăcinată la fabricarea unor sortimente de hârtie. Din tabelul 3.4 se mai observă că, chiar în stare nemăcinată, celulozele din paie au caracteristici de rezistență satisfăcătoare, inclusiv indicele rezistenței la compresiune. Prin măcinare, așa cum era de așteptat, caracteristicile de rezistență se îmbunătățesc accentuat.

Analiza comparativă a datelor prezentate în tabelele 3.3 și 3.4 conduce la conturarea a două posibilități de folosire a celulozelor din paie. Celulozele bine dezincrustate, obținute prin procedeele natron și sulfat, sunt destinate înălbirii. Ele se folosesc pentru fabricarea hârtiilor de scris-tipar. Celulozele cu conținut ridicat de lignină și randamente mari pot fi utilizate la obținerea unor sortimente de hârtie de tipul celor de ambalaj, de exemplu cele din care se obține cartonul ondulat. În acest caz, celuloza din paie substituie celuloza sau semiceluloza din lemn, care, așa cum se știe este scumpă și deficitară. Utilizarea paielor în locul lemnului la fabricarea pastelor fibroase are consecințe deosebit de favorabile asupra conservării fondului forestier.

Tabelul 3.4 Caracteristicile de rezistență ale celulozelor obținute la dezincrustarea paielor de grâu prin diferite procedee

Numărul experimentului	Procedeul de dezincrustare și reactivii ¹	Gradul de măcinare, °SR	Indicele de tracțiune, N.m/kg	Indicele de plesnire, kPa.m ² /g	Indicele rezistenței la compresiune (N.m/kg)
Celuloză nemăcinată					
1	Natron - NaOH (20%)	28	39.36	1.65	25.3
2	Carbonat - Na ₂ CO ₃ (20%)	19	31.36	1.5	18.33
3	Carbonat și sulfură- Na ₂ CO ₃ (16%) +Na ₂ S (4%)	27	35.2	2.02	21.9
4	Carbonat și hidroxid - Na ₂ CO ₃ (10%) +NaOH (10%)	30	28.2	2.39	22.6
5	Sulfat - NaOH (16%) +Na ₂ S (4%)	29	33.2	1.8	26.8
Celuloză măcinată, 5 min.					
1	Natron - NaOH (20%)	45	55.1	2.3	25.1
2	Carbonat - Na ₂ CO ₃ (20%)	42	51.3	1.96	24.8
3	Carbonat și sulfură- Na ₂ CO ₃ (16%) +Na ₂ S (4%)	40	47.3	3.02	27.2
4	Carbonat și hidroxid - Na ₂ CO ₃ (10%) +NaOH (10%)	47	57.6	3.94	30.8
5	Sulfat - NaOH (16%) +Na ₂ S (4%)	49	54.2	3.3	28.0

3.2 Mecanismul dezincrustării paielor cu carbonat de sodiu

3.2.1 Considerații cinetice

Carbonatul de sodiu este foarte solubil în apă, solubilitatea la 20°C fiind 21% (procente de masă). Solubilitatea carbonatului este maximă la 40°C (48%) și apoi scade lent cu creșterea temperaturii, ajungând la 44% la 100°C, după cum se observă din figura 3.1. Din punctul de vedere al solubilității carbonatului de sodiu, soluțiile sale se pot obține la concentrațiile cerute de procesul de dezincrustare. Soluțiile de carbonat de sodiu sunt stabile în apă timp îndelungat.

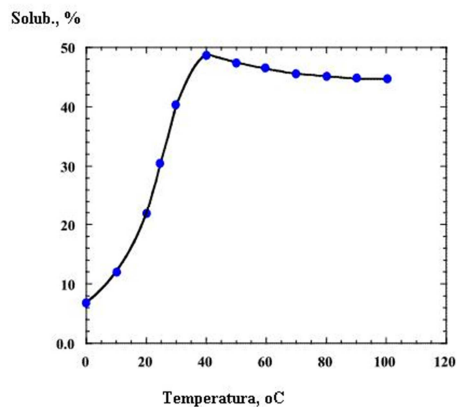


Figura 3.1 Influența temperaturii asupra solubilității carbonatului de sodiu

Soluțiile de carbonat de sodiu au caracter slab bazic. La 20°C, soluția de carbonat de sodiu 0,1 N are pH-ul doar 11,6, prin comparație cu soluția 0,1 N de hidroxid de sodiu care are pH-ul 13. În tabelul 3.5 se prezintă comparația între pH-ul soluțiilor de hidroxid de sodiu și de carbonat de sodiu la câteva valori ale concentrațiilor.

Tabelul 3.5 Comparatie între pH-ul soluțiilor de hidroxid de sodiu și de carbonat de sodiu

Concentrația Soluției	pH-ul soluțiilor:	
	NaOH	Na ₂ CO ₃
0,01 N	12	10,9
0,1 N	13	11,6
1 N	14	11,8

Din tabelul 3.5 se observă că pH-ul soluției de carbonat de sodiu crește lent cu concentrația, iar chiar la concentrații relativ ridicate (1N), valoarea pH-ului rămâne în afara mediului puternic alcalin.

3.2.1.1 Absorbția reactivului

Cantitatea de alcalii absorbită de paie s-a determinat ca diferență între cantitatea inițială de alcalii din fază lichidă și cantitatea de alcalii rămasă în soluție la un moment dat. Evoluția absorbției carbonatului de sodiu de către paie se prezintă în figura 3.4 și rezultă că paiele absorb relativ puțin carbonat de sodiu. Absorbția se produce în primele 20 minute, după care cantitatea absorbită nu mai crește semnificativ iar la 50°C cantitatea de carbonat absorbită ajunge la aproximativ 3 g/kg paie.

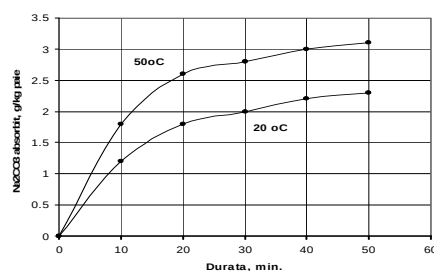


Figura 3.4 Evoluția cantității de carbonat de sodiu absorbită de paie la diferite temperaturi

Spre deosebire de carbonat, hidroxidul de sodiu se absorbe cu viteză ridicată și în cantitate mult mai mare, după cum rezultă din figura 3.5. În cazul hidroxidului de sodiu, cantitatea absorbită se mărește accentuat din primele minute de contact cu paiele, inclusiv la temperatura de 20°C. Creșterea temperaturii mărește suplimentar cantitatea absorbită care ajunge la cca. 30 g/kg paie la temperatura de 50°C.

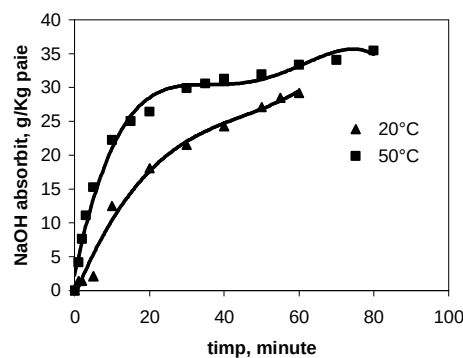


Figura 3.5 Evoluția cantității de hidroxid de sodiu absorbită de paie la diferite temperaturi

Consumul de carbonat se mărește dacă se apelează la creșterea temperaturii și din figura 3.6 se observă că la 170°C consumul este mult mai mare decât la 150°C. Variația consumului de reactivi se reflectă în valorile gradului de dezincrustare, care ajunge la 90% în cazul hidroxidului de sodiu și la numai 30-50% în cazul carbonatului de sodiu.

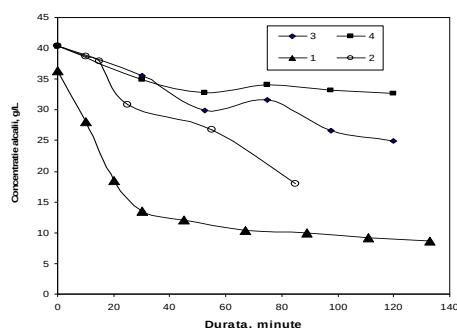


Figura 3.6 Evoluția concentrației alcaliilor în timpul dezincrustării paielor cu hidroxidul de sodiu și cu carbonatul de sodiu:
1-NaOH, 150°C; 2-Na₂CO₃, 170°C; 3- Na₂CO₃, 160°C; 4- Na₂CO₃, 150°C

În figura 3.7 se prezintă evoluția conductivității fazei lichide din fierbător în cazul fierberilor paielor de grâu cu soluții de hidroxid și de carbonat de sodiu. Se observă că în cazul hidroxidului de sodiu conductivitatea scade accentuat în prima perioadă a fierberii, în timp ce în cazul carbonatului de sodiu valoarea conductivității scade mult mai lent. Se confirmă concluzia anterioară conform căreia hidroxidul de sodiu se consumă cu viteză ridicată încă din primele minute ale fierberii, în timp ce consumul de carbonat este sensibil mai redus.

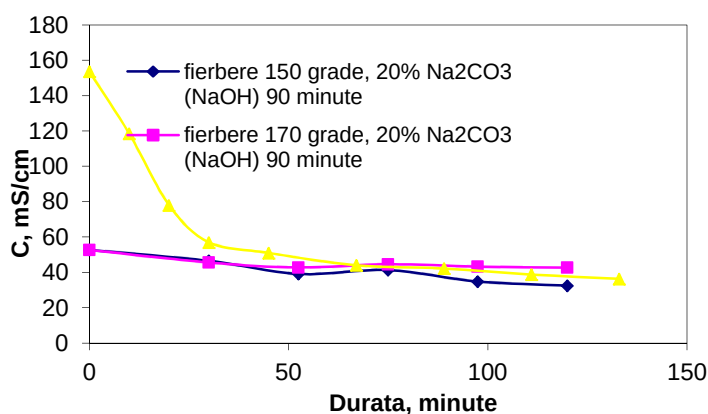


Figura 3.7 Evoluția conductivității fazei lichide (C) extrase din fierbător în cazul fierberilor paielor de grâu cu soluții de hidroxid și de carbonat de sodiu (măsurătorile au fost efectuate la 20°C)

Din figura 3.8 rezultă că fierberile cu carbonat debutează la pH 11,3-11,5, iar valoarea acestuia se reduce accentuat în prima parte a procesului, ajungând la aproximativ 9,5. În continuare, valoarea pH-ului nu se mai modifică până în finalul fierberii. Se poate concluziona faptul că fierberile cu carbonat de sodiu se desfășoară la valori scăzute ale pH-ului fazei lichide, cu consecințe importante privind capacitatea de dizolvare a ligninei și privind menținerea ligninei în stare dizolvată în soluția de fierbere.

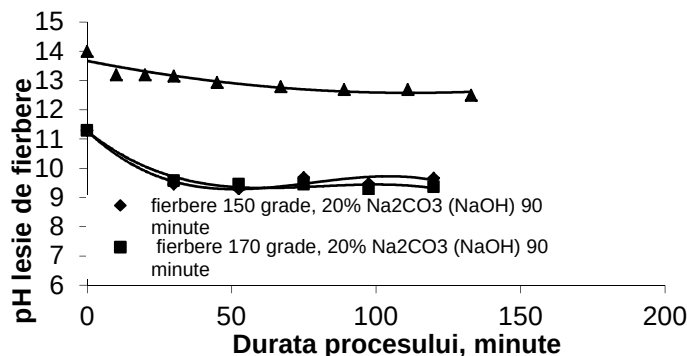


Figura 3.8 Evoluția pH-ului fazei lichide din fierbător în timpul dezincrustării paielor cu hidroxid de sodiu și cu carbonat de sodiu (măsurători efectuate la 20°C)

3.2.1.2 Dizolvarea ligninei

Anterior s-a arătat că delignificarea paielor depinde esențial de natura reactivului utilizat și că există diferențe importante între absorbția hidroxidului de sodiu și carbonatului de sodiu. Natura reactivului influențează în primul rând viteza procesului și este de așteptat ca procesul să se desfășoare mult mai intens în prezența hidroxidului de sodiu. Carbonatul de sodiu se remarcă prin capacitatea redusă de a reacționa cu lignina și de aceea fierberile cu carbonat se desfășoară diferit în comparație cu cele cu hidroxid. Studiarea cineticii procesului de delignificare a paielor cu carbonat de sodiu este utilă cel puțin din următoarele motive:

- stabilirea parametrilor cinetici ai procesului: viteza de delignificare, valoarea constantei de viteză, energia de activare și ordinul de reacție;
- identificarea unor metode de intensificare a procesului;
- stabilirea/adaptarea unui model cinetic utilizabil în practică pentru delignificarea paielor cu carbonat de sodiu

În figura 3.13 se prezintă evoluția tipică a concentrației ligninei din faza lichidă la fierberea paielor cu carbonat de sodiu. Se observă creșterea accentuată a concentrației în perioada de încălzire, când se dizolvă principala cantitate de lignină. În perioada de fierbere propriu-zisă, delignificarea continuă, dar cantitatea de lignină trecută în soluție scade semnificativ. În finalul fierberii, concentrația ligninei din faza lichidă se reduce, fapt aparent anormal. Această evoluție din ultima parte a fierberii se datorează modului de determinare a concentrației, prin absorbția ligninei dizolvate la 280 nm.

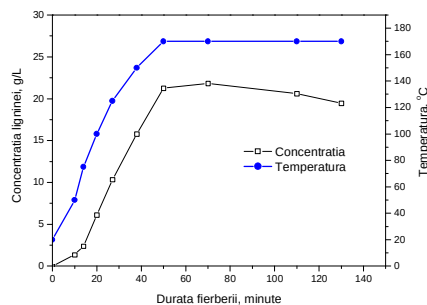


Figura 3.13 Evoluția tipică a concentrației ligninei din faza lichidă la fierberea paielor cu carbonat de sodiu (adaosul de carbonat 20%, temperatura 170°C)

După cum este cunoscut, temperatura este factorul principal care influențează viteza de reacție și, în particular și viteza de delignificare. La dezincrustarea paielor cu carbonat de sodiu, primele cantități de lignină trec în soluție încă la temperaturi scăzute, după cum se observă din figura 3.14. Până la 70-80°C, cantitatea de lignină care trece în soluție este redusă, dar după 80°C asistăm la intensificarea delignificării.

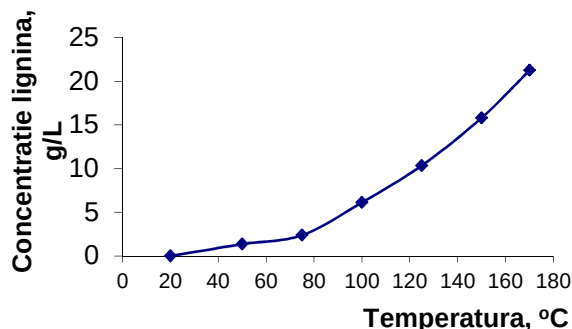


Figura 3.14 Evoluția concentrației ligninei dizolvate funcție de temperatură în perioada de încălzire la fierberea paielor cu carbonat de sodiu (adaosul de carbonat 20%, temperatura 170°C)

Tabelul 3.6 Rezultatele obținute la determinarea concentrației ligninei dizolvate în soluția reziduală pentru diferite momente ale fierberii carbonat a paielor de grâu
Absorbția specifică la 280 nm are valoarea 26,628 L.g⁻¹.cm⁻¹

Temperatura de fierbere			
130°C			
Durata și temperatura	Absorbția la 280 nm	Concentrația ligninei în cuvetă, g/L	Concentrația ligninei în soluție, g/L
100 °C	0.069	0.00260	2.605
0 min. la 130°C	0.280	0.01053	10.535
30 min. la 130°C	0.335	0.01258	12.584
60 min. la 130°C	0.387	0.01454	14.542
90 min. la 130°C	0.427	0.01606	16.066
120 min. la 130°C	0.363	0.01366	13.663
150°C			
100 °C	0.139	0.00523	5.235
0 min. la 150°C	0.354	0.01332	13.329
30 min. la 150°C	0.453	0.01702	17.024
60 min. la 150°C	0.522	0.01960	19.609
90 min. la 150°C	0.535	0.02010	20.102
120 min. la 150°C	0.445	0.01674	16.748
170°C			
100 °C	0.218	0.00822	8.221
0 min. la 170°C	0.537	0.02017	20.175
30 min. la 170°C	0.595	0.02235	22.353
60 min. la 170°C	0.610	0.02290	22.908
90 min. la 170°C	0.663	0.02492	24.929
120 min. la 170°C	0.499	0.01877	18.772

3.2.1.3 Etapele delignificării

Din punctul de vedere a vitezei eliminării ligninei, se disting trei faze: faza inițială, faza delignificării în masă și faza finală (reziduală). Cele trei faze diferă substanțial în privința vitezei și cantității de lignină care se dizolvă. În figura 3.18 se prezintă evoluția tipică a concentrației ligninei din faza lichidă din fierbător la dezincrustarea paielor de grâu cu

carbonat de sodiu. Se observă că în primele momente viteza de delignificare este redusă, după care concentrația ligninei dizolvate crește accentuat. La o anumită durată, dizolvarea ligninei încetează.

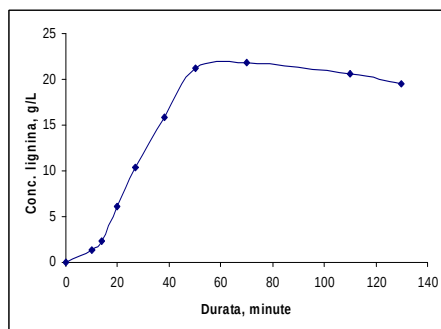


Figura 3.18 Evoluția concentrației ligninei dizolvate în fază lichidă la fierberile paielor de grâu cu carbonat de sodiu

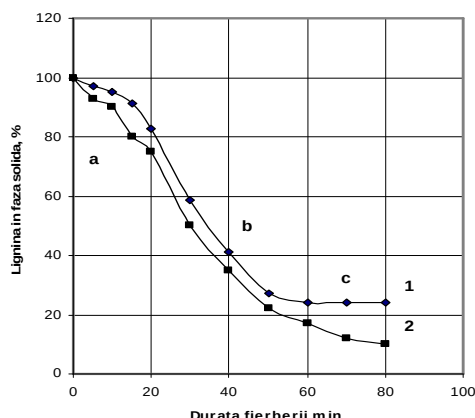


Figura 3.19 Etapele delignificării paielor de grâu cu carbonat de sodiu (1) și cu hidroxid de sodiu (2): a-delignificarea inițială; b-delignificarea în masă; c-delignificarea finală

Se observă că în prezența carbonatului de sodiu delignificarea debutează cu viteză scăzută și în faza delignificării inițiale, care este scurtă, se dizolvă cca. 10% din lignină. Urmează delignificarea în masă care se desfășoară cu viteză ridicată și în care trece în soluție cca. 90 % din lignina dizolvată total, (curba b, figura 3.19). În faza delignificării finale, viteza tinde către zero iar cantitatea de lignină dizolvată este neglijabilă. O constatare importantă este aceea că la fierberile cu carbonat de sodiu în materialul dezincrustat rămâne o cantitate semnificativă de lignină, care nu se dizolvă chiar la fierberi prelungite (peste 20% din lignina inițială). Spre deosebire de carbonat, hidroxidul de sodiu intensifică procesul, în sensul că faza inițială este foarte scurtă (aproape lipsește), iar delignificarea în masă are loc cu viteză ridicată și se dizolvă aproximativ 70% din lignina care trece în soluție, (curba 2, figura 3.19). În faza delignificării finale viteza se reduce și se dizolvă încă 10% din lignină. În tabelul 3.9 se prezintă caracteristicile etapelor delignificării paielor cu carbonat și cu hidroxid de sodiu.

Tabelul 3.9 Caracteristicile etapelor delignificării paielor cu carbonat și cu hidroxid de sodiu

Fazele delignificării	Caracteristici ale fazelor delignificării paielor cu:	
	Carbonat de sodiu	Hidroxid de sodiu
Delignificarea inițială	Viteză scăzută; se dizolvă cca. 10% din lignină	Foarte scurtă; se dizolvă cca. 10% din lignină
Delignificarea în masă	Viteză ridicată; trece în soluție cca. 90 % din lignina dizolvată total	Viteză ridicată; se dizolvă aproximativ 70% din lignina
Delignificarea finală	Viteza foarte scăzută (tinde către zero); cantitatea de lignină dizolvată este neglijabilă; în materialul dezincrustat rămâne o cantitate semnificativă de lignină	Viteză scăzută, se dizolvă încă 10% din lignină; se obțin grade de dezincrustare avansate

3.2.1.4 Parametrii cinetici. Factorul H

Tabelul 3.10 Evoluția concentrației ligninei dizolvate la delignificarea paielor cu carbonat de sodiu și cu hidroxid de sodiu

Temperatura de fierbere, °C	Durata fierberii (min.) la temperatura:	Concentrația ligninei dizolvate, g/L	Indicele Kappa a celulozei	Randamentul celulozei, %
Fierberi cu carbonat de sodiu				
130	0	13,32	62,0	58,1
	30	12,47		
	60	15,25		
	90	12,90		
	120	13,51		
150	0	15,00	58,0	54,0
	30	15,75		
	60	18,40		
	90	15,22		
	120	14,46		
170	0	18,00	68,0	38,5
	30	21,56		
	60	21,21		
	90	19,56		
	120	19,13		
Fierberi cu hidroxid de sodiu				
130	0	16,83	17,4	46,4
	20	18,87		
	40	21,97		
	60	27,18		
150	0	22,67	11,5	45,5
	20	23,01		
	40	21,00		
	60	19,66		
170	0	23,71	10,7	39,1
	20	24,30		
	40	22,46		
	60	20,99		

Folosind datele din tabelul 3.10 s-a stabilit durata de fierbere la care se obține aceeași concentrație a ligninei în soluție, la cele trei temperaturi de fierbere și s-au calculat parametrii cinetici ai dizolvării ligninei, factorul preexponential și energia de activare, valorile obținute fiind prezentate în tabelul 3.11.

Tabelul 3.11 Parametrii cinetici ai dizolvării ligninei la fierberile paielor cu carbonat de sodiu și cu hidroxid de sodiu.

Temperatura, (T), K	1/T	Durata delignificării până la aceeași cantitate de lignină dizolvată, min	Factorul preexponențial, k	Energia de activare, kJ/mol
Delignificarea cu carbonat de sodiu				
403,15	0,00248	230,8	0,00433	33,90
423,15	0,00236	142,0	0,00704	
443,15	0,00226	90,0	0,01111	
Delignificarea cu hidroxid de sodiu				
383.15	0.00261	140	0,00714	59,96
403,15	0,00248	55	0,0182	

Valorile energiei de activare a delignificării din literatura de specialitate sunt prezentate în tabelul 3.12 și se observă că există diferențe importante între valorile energiei de activare la delignificarea lemnului și plantelor anuale. Energia de activare a dizolvării ligninei este sensibil mai mare în cazul lemnului, fiind determinate valori între 120-150 kJ/mol. Pentru delignificarea plantelor anuale (stuf, paie de grâu), energia de activare se situează între 32-45 kJ/mol. O explicație a acestei diferențe importante constă în conținutul mai mare de lignină și în structura chimică a ligninei din lemn.

Lignina din lemn este mai puțin reactivă și mai strâns asociată cu polizaharidele decât lignina din plante anuale, iar valorile mai mari ale energiei de activare, arată că temperatura de fierbere are o influență mai mare asupra delignificării decât în cazul plantelor anuale.

Tabelul 3.12 Valori ale energiei de activare a delignificării

Procedeul și materia primă	Energia de activare a delignificării kJ/mol	Sursa bibliografică
Sulfat, lemn de plop	152,57	Mortha, 1992
Sulfat, lemn de molid	134	Vroom, 1957
Sulfat, lemn de molid:		
- delignificarea inițială	60	Teder, 2009
- delignificarea în masă	127	
- delignificarea finală	146	
Sulfat, stuf	43,4	Obrocea, 1970
Natron, paie grâu	32,0	Paul, 1987
Organosolv, paie grâu	45,5	Barbash, 2014
Carbonat de sodiu, paie grâu	33,90	Acest studiu
Natron, paie grâu	59,96	Acest studiu

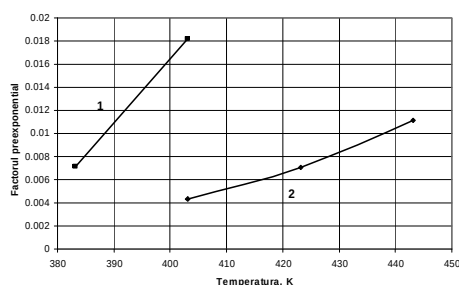


Fig 3.20 Influența temperaturii asupra factorului preexponențial la delignificarea paielor cu hidroxid (1) și cu carbonat de sodiu (2).

Din figura 3.20 se observă că există diferențe importante între vitezele de delignificare ale celor doi reactivi cât și în măsura în care creșterea temperaturii intensifică procesul. În cazul hidroxidului, creșterea temperaturii cu 10°C intensifică delignificarea de 2,54 ori, în timp ce în cazul carbonatului, viteza de delignificare se mărește doar de 1,63 ori. Se confirmă ipoteza că temperatura influențează în mai mică măsură delignificarea paielor cu carbonat decât cu hidroxid de sodiu.

Factorul H Datorită complexității structurii ligninei și a complexului polizaharidic din materiile prime vegetale, cinetica fierberilor s-a studiat pentru a se obține modele care să aproximeze cât mai precis procesele de delignificare. Pe baza constatării că se poate aplica ecuația Arrhenius pentru determinarea influenței temperaturii asupra vitezei de reacție, s-au elaborat modele cinetice empirice pentru procesul de delignificare și de degradare a polizaharidelor. Modelul *factorului H* este folosit pe scară largă pentru controlul procesului de fierbere, fiind simplu și ușor de aplicat în practică.

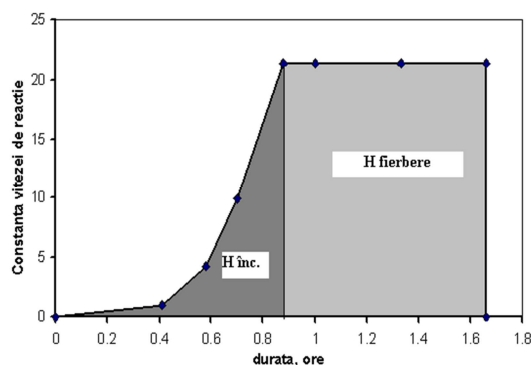


Figura 3.23 Reprezentarea grafică a factorului H la delignificarea paielor de grâu cu hidroxid de sodiu

Datele din tabelul 3.12 arată faptul că se obțin valori scăzute pentru factorul H cauza principală fiind energia de activare a delignificării, care are valoare mică, atât la fierberea natron cât și la fierberea carbonat. Chiar la temperaturi ridicate (170°C) și durate de fierbere la temperatura maximă mari (0,78 ore), la care indicele Kappa s-a redus la aproximativ 10 unități, pentru factorul H s-a obținut valoarea 23,24, în cazul fierberii natron. Pentru fierberea carbonat, efectuată în aceleași condiții, factorul H are valoarea 17,28. Valoarea redusă a factorului H în cazul dezincrustării paielor confirmă concluzia anterioară conform căreia delignificarea se produce în domeniul intermediar, în care influența temperaturii de fierbere este redusă. În figura 3.23 se prezintă factorul H în reprezentare grafică pentru fierberea paielor cu hidroxid de sodiu la temperatura de 170°C , din care se observă contribuția celor două componente, H_{inc} și H_f .

Tabelul 3.13 Valorile factorului H la dezincrustarea paielor cu hidroxid și cu carbonat de sodiu

Durata de fierbere, ore	Temperatura, °C	Viteza relativă de reacție	Factorul H	Parametrii procesului
Hidroxid de sodiu, E _a = 59,96 kJ/mol				
0.41	100	1,00	H _{inc} = 6,63	Adaosul de hidroxid: 20% NaOH; Hidromodulul 5 Încălzire la 170°C - 0,88 ore; Fierberea la 170°C - 0,78 ore
0.58	130	4,25	H _f :	
0.70	150	9,89	6,63	
0.88	170	21,36	9,18	
1.00	170	21,36	16,21	
1.33	170	21,36	23,24	
1.66	170	21,36		
Carbonat de sodiu, E _a = 33,90 kJ/mol				
0.41	100	1,00	H _{inc} = 4,89 H _f : 4.89	Adaosul de carbonat: 20% exprimat în NaOH; Hidromodulul 5 Încălzire la 170°C - 0,88 ore; Fierberea la 170°C - 0,78 ore
0.58	130	2,65		
0.70	150	7,04		
0.88	170	18,70		
.....				
1.00	170	18,70	7,62	
1.33	170	18,70	12.45	
1.66	170	18,70	17.28	

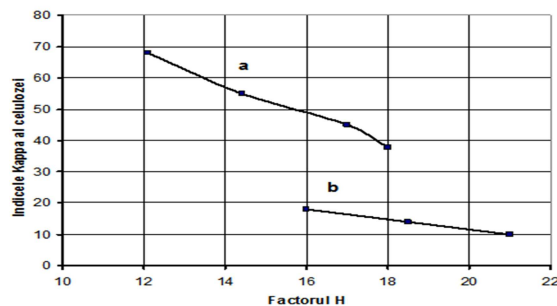


Figura 3.24 Influența factorului H asupra gradului de dezincrustare al celulozei din paie dezincrustată cu carbonat de sodiu (a) și cu hidroxid de sodiu (b). Parametrii procesului: adaosul de alcalii 20% exprimat în NaOH; hidromodulul 5.

În practică, se impune valoarea factorului H care conduce la obținerea gradului de dezincrustare urmărit și se determină temperatura și durata fierberii. În acest fel se obțin fierberi uniforme în privința gradului de dezincrustare.

3.2.2 Factorii principali care influențează dezincrustarea paielor de grâu

3.2.2.2 Programul experimental

Pentru studiul factorilor s-a ales un program factorial de tipul centrat-compus-rotabil de ordinul II, cu trei variabile independente: temperatura de fierbere (150-170°C); adaosul de alcalii (16-20%, exprimat în NaOH); raportul dintre adaosul de carbonat și hidroxid (între 1-9 părți masice).

S-au considerat șase variabile dependente alese astfel încât să se poată extrage maximum de informații prin exploatarea programului factorial. Primele două variabile dependente sunt randamentul și gradul de dezincrustare ale celulozelor (pastelor fibroase), iar următoarele două sunt caracteristicile obișnuite de rezistență: indicele rezistenței la tracțiune și la plesnire. Ca ultime două variabile dependente s-au ales cei mai importanți indicatori de rezistență prin care se caracterizează materialele fibroase utilizate la fabricarea hârtiilor pentru cartonul ondulat: indicele rezistenței la compresiune în planul foi și indicele rezistenței la aplatizare a ondulelor.

Avantajul acestui program experimental este, că pe baza unui număr minim de experimentări, se pot stabili ecuațiile de regresie dintre variabilele dependente (randamentul celulozei, gradul de dezincrustare, caracteristicile de rezistență ale celulozei) și variabilele independente luate în considerare. Relația 3.11 reprezintă forma generală a ecuației model.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (3.11)$$

Simbolurilor utilizate pentru exprimarea variabilelor modelului sunt prezentate în tabelul 3.14. Valorile determinate experimental pentru variabilele dependente ale programului sunt prezentate în tabelul 3.16. Softul Modde 11.0 permite obținerea coeficienților ecuației de răspuns a sistemului și stabilește nivelul contribuției fiecărei variabile independente considerate individual, cât și contribuția perechilor de variabile independente asupra variabilelor dependente. Această contribuție este evidențiată prin intermediul tabelelor și graficelor ierarhice VIP (Variable of Importance Projection). Eliminarea variabilelor nesemnificative conduce la simplificarea ecuațiilor de corelație dintre variabila dependentă și cele independente conducând la cazurile particulare ale relației 3.11.

Tabelul 3.14 Semnificația simbolurilor variabilelor utilizate în programul experimental

Simbolul	Semnificația simbolului
Variabile independente	
X_1	Temperatura , ($^{\circ}\text{C}$)
X_2	Adaosul de alcalii, (% NaOH)
X_3	Raportul masic, ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$)
Variabile dependente	
Y_{KN}	Indicele Kappa al celulozei (<i>Kappa Number</i>)
Y_{PY}	Randamentul celulozei (<i>Pulp Yield</i>)
Y_{TSI}	Indicele rezistenței la tracțiune (<i>Tensile Strength Index</i>)
Y_{BSI}	Indicele rezistenței la plesnire (<i>Burst Strength Index</i>)
Y_{SCTI}	Indicele rezistenței la compresiune în planul foi (<i>Short-span Compression Index</i>)
Y_{CMT01}	Indicele rezistenței la aplatizare a ondulelor (<i>Corrugated Medium Test Index</i>)

În tabelul 3.14 se prezintă valorile reale și codificate ale variabilelor independente. Pentru realizarea matricii de programare a experimentelor s-a utilizat soft-ul Modde 11.0 (MKS Umetrics Suedia).

Tabelul 3.16 Valorile determinate experimental pentru variabilele dependente ale programului factorial

Experimentul nr:	Indicele Kappa	Rand. (%)	Indicele rezistenței la tracțiune Nm/g	Indicele rezistenței la plesnire $\text{kPa.m}^2/\text{g}$	Indicele rezistenței la compresiune N.m/g	Indicele rezistenței la aplatizare $\text{N.m}^2/\text{g}$
1	61.2	46.4	44.5	2,12	28.0	2.17
2	64.5	60.0	24.119	1,90	19.1	0.91
3	55.5	47.6	49.169	2,41	23.3	1.07
4	59.02	51.6	40.6	2,00	25.9	1.64
5	35.5	44.5	36.947	2,50	25.7	1.57
6	35.9	51.1	39.962	2,51	25.0	1.27
7	41.8	41.9	50.258	2,32	32.2	1.71
8	49.3	50.8	36.501	2,19	25.9	1.56
9	59.1	45.0	51.242	2,54	27.2	1.62
10	66.6	54.1	39.515	2,24	26.5	1.73
11	63.9	52.1	37.289	2,28	25.1	1.66
12	69.4	50.3	50.64	2,62	25.0	1.27
13	71.4	50.9	33.987	2,36	33.1	1.89
14	63.9	41.8	33.604	2,56	21.2	1.15
15	59.4	51.5	47.985	2,47	21.4	1.06
16	70.4	53.3	46.2	2,40	24.5	1.37

ANOVA este prescurtarea de la *Analysis of Variance*, care înseamnă analiză dispersională sau analiză de varianță. În cazul de față, analiza ANOVA arată cât de adecvat este modelul (Montgomery, 2001). Notațiile din tabelul 3.16 sunt folosite pentru determinarea adecvănței ecuațiilor rezultate prin calcul. Cel mai sintetic indicator este dispersia rezultatelor R respectiv abaterea medie pătratică R^2 . Valorile lui R^2 din tabelul 3.17 sunt cuprinse între $R^2 = 0,720$ pentru ecuația indicelui rezistenței la plesnire Y_{BSI} și $R^2 = 0,887$ pentru ecuația rezistenței la aplatizare Y_{CMTOI} valori care denotă adecvanțe suficient de ridicate ale ecuațiilor model obținute.

Indicele Kappa

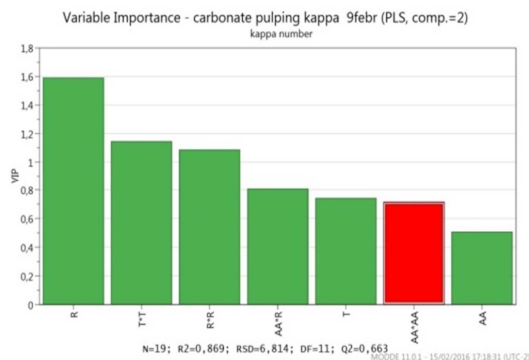


Figura 3.25 Scorul VIP în cazul modelului indicelui Kappa

Randamentul celulozei

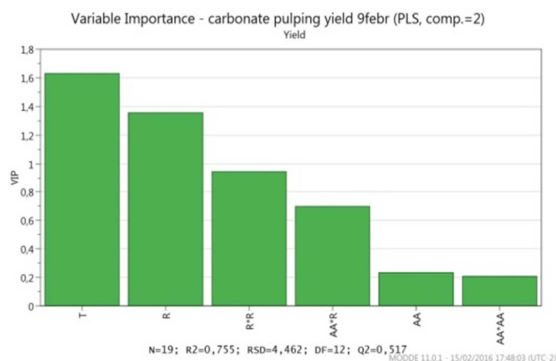


Figura 3.26 Scorul VIP al variabilelor modelului randamentul celulozei

Indicele rezistenței la tracțiune

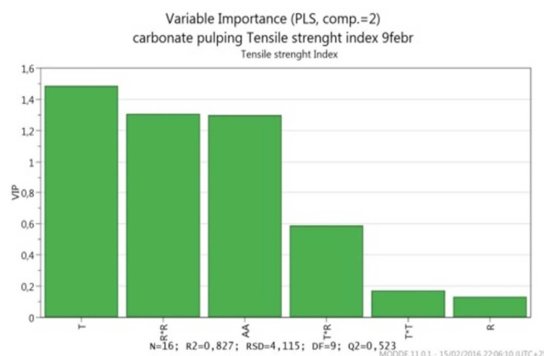


Figura 3.27 Ierarhizarea variabilelor modelului indicelui rezistenței la tracțiune

Indicele rezistenței la plesnire

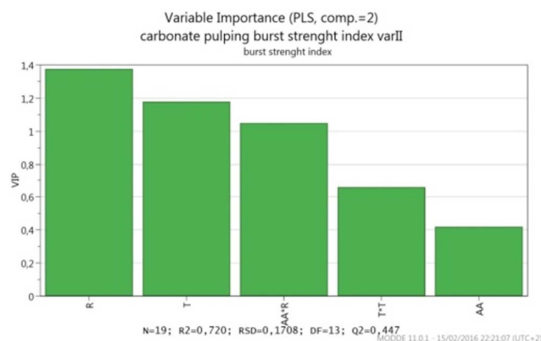


Figura 3.28 Ierarhizarea variabilelor modelului indicelui rezistenței la plesnire

Indicele rezistenței la compresiune în planul foii

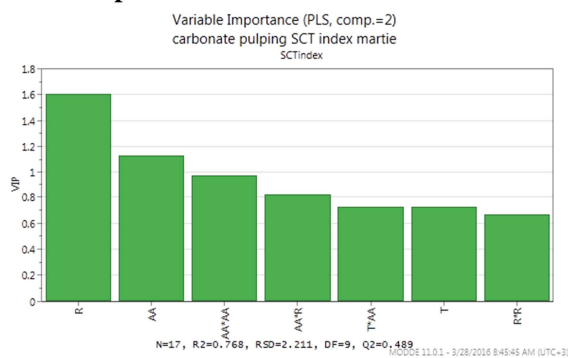


Figura 3.29 Ierarhizarea variabilelor modelului indicelui rezistenței la compresiune în planul foii

Indicele rezistenței la aplatizare a ondulelor

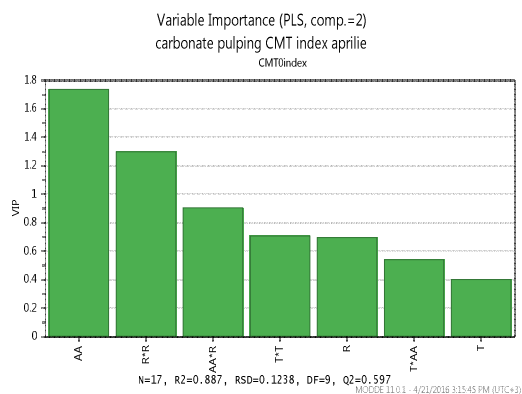


Figura 3.30 Ierarhizarea variabilelor modelului indicelui rezistenței la aplatizare a ondulelor

Analiza suprafețelor de răspuns

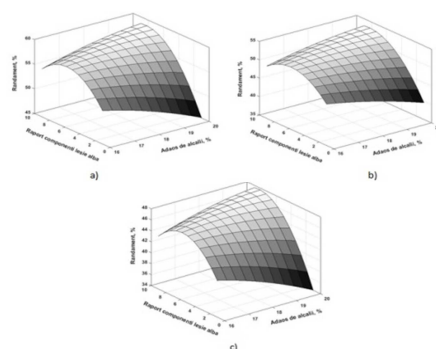


Figura 3.31 Suprafețele de raspuns ale variației randamentului celulozei funcție de adaosul de alcalii și raportul componentilor soluției ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$) la diferite valori ale temperaturii de fierbere a) 150°; b) 160°C; c) 170°C

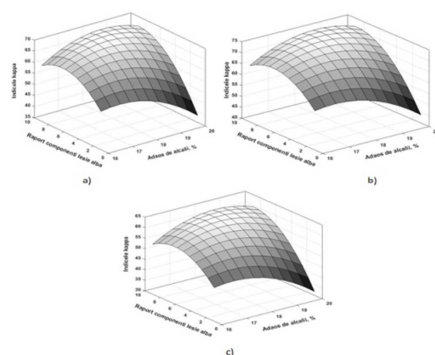


Figura 3.32 Suprafața de răspuns a variației indicelui Kappa al celulozei funcție de adaosul de alcalii și raportul componentilor soluției ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$) la diferite valori ale temperaturii de fierbere a) 150°, b) 160°C, c) 170°C

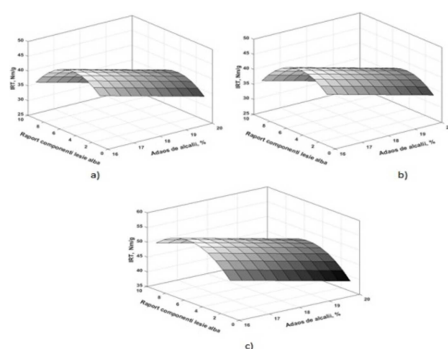


Figura 3.33 Suprafața de răspuns a variației indicelui de rezistență la tracțiune (*IRT*) funcție de adaosul de alcalii și raportul componentilor din soluția de fierbere ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$) la diferite valori ale temperaturii de fierbere a) 150°; b) 160°C; c) 170°C

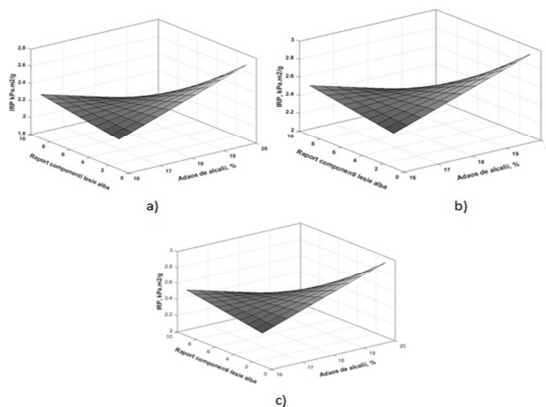


Figura 3.34 Suprafața de răspuns a variației indicelui de rezistență la plesnire (*IRP*), funcție de adaosul de alcalii și raportul componentelor din soluție ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$) la diferite valori ale temperaturii de fierbere a) 150°; b) 160°C; c) 170°C

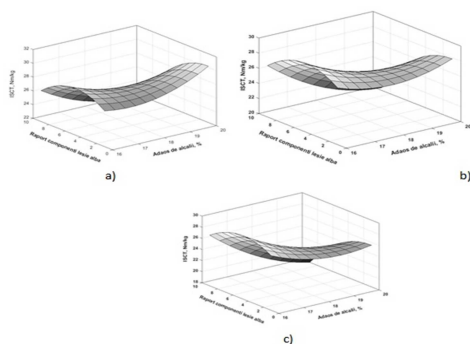


Figura 3.35 Suprafața de răspuns a variației indicelui de rezistență la compresiune în planul foi (*ISCT*), funcție de adaosul de alcalii și raportul componentelor soluției ($[\text{Na}_2\text{CO}_3]/[\text{NaOH}]$) la diferite valori ale temperaturii de fierbere a) 150° b) 160°C c) 170°C

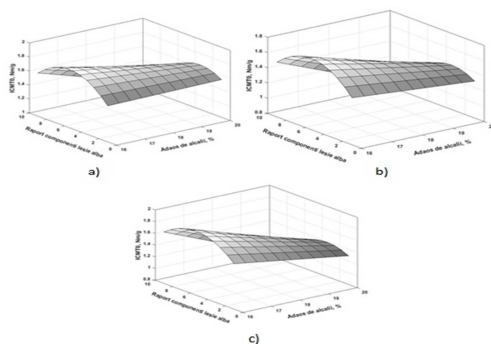


Figura 3.36 Suprafața de răspuns a variației indicelui de rezistență la aplatizare după ondulare în laborator (*ICMT₀*), funcție de adaosul de alcalii și raportul componentelor din soluție ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$) la diferite valori ale temperaturii de fierbere a) 150° b) 160°C c) 170°C

O concluzie generală care se desprinde în urma analizei suprafețelor de răspuns este aceea că fiecare caracteristică a celulozei depinde în mod specific de factorii de influență analizați. În tabelul 3.30 se prezintă gradul de influență a variabilelor modelului asupra caracteristicilor celulozei.

Tabelul 3.30 Gradul de influență a factorilor modelului asupra caracteristicilor celulozei carbonat din paie (+++ influență ridicată; ++ influență medie + influență scăzută)

Parametrul de influență	Gradul de influență					
	Indicele Kappa	Randamentul celulozei	Indicele rezistenței la tracțiune	Indicele rezistenței la plesnire	Indicele de rezistență la compresiune în planul foii	Indicele de rezistență la aplatizare
Temperatura de fierbere	+++	+++	+++	+++	+	+
Adaosul de alcalii	+++	++	++	++	+++	+++
Raportul carbonat/hidroxid	++	++	++	++	++	++

Capitolul 4 Particularitățile celulozelor carbonat din paie de grâu

4.1. Introducere

Spre deosebire de celuloza din lemn care este relativ omogenă în privința naturii elementelor fibroase, celuloza din paie, așa cum s-a arătat, conține cantități însemnate de elemente morfologice eterogene (celule epidermice, parenchim, sclerenchim, vase). Neuniformitatea extinsă a elementelor morfologice și dimensiunile reduse ale fibrelor, conferă celulozei proprietăți esențial diferite comparativ cu celuloza din lemn și în special din lemnul de rășinoase. Accentul s-a pus pe analiza celulozelor obținute prin fierberi cu carbonat de sodiu, care prezintă interes ca materii prime pentru fabricarea sortimentelor de hârtie care se obțin în România. Caracteristicile celulozelor din paie s-au apreciat prin valorile randamentului și gradului de dezincrustare, prin lungimea fibrelor și conținutul de material fin, prin determinarea comportării la măcinare și prin testarea caracteristicilor de rezistență.

4.2. Randamentul și gradul de dezincrustare

Randamentul se definește ca raportul dintre masa de celuloză absolut uscată obținută ca urmare a dezincrustării și cantitatea de material vegetal absolut uscat utilizată la fierbere, raport exprimat procentual. Se deosebesc randamentul total (în celuloză nesortată) și randamentul în celuloză sortată.

În figurile 4.1 și 4.2 se prezintă evoluția randamentului total și în celuloză sortată la fierberile cu carbonat și cu hidroxid de sodiu funcție de conținutul de lignină.

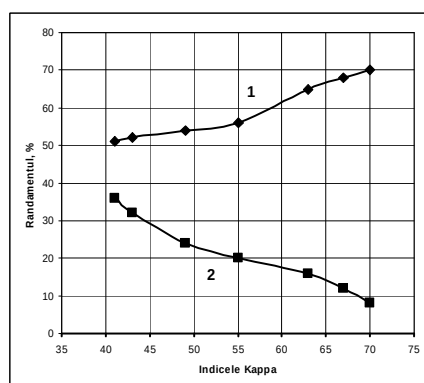


Figura 4.1 Evoluția randamentului total și în celuloză sortată la fierberile cu carbonat de sodiu: 1- randamentul total; 2-randamentul în celuloză sortată (adaosul de carbonat 20% exprimat în NaOH; durata la temperatura de fierbere 150°C - 1 oră)

Din figura 4.1 rezultă că pastele din paie obținute prin fierberi cu carbonat de sodiu se caracterizează prin randamente ridicate, peste 50%, iar randamentul crește accentuat cu conținutul de lignină. Randamentul în celuloză sortată are complet altă evoluție și anume scade accentuat cu creșterea conținutului de lignină. Chiar la pastele relativ bine dezincrustate (indicele Kappa 41), randamentul la sortare este scăzut (aproximativ 37%), dar pe măsura creșterii conținutului de lignină, randamentul la sortare scade accentuat ajungând la numai 8% la pastele cu indicele Kappa 70 de unități. Această evoluție arată că prin fierberi cu carbonat de sodiu se obțin materiale fibroase cu conținut ridicat de lignină, caracteristic celulozelor de mare randament și pastelor semichimice. Materialul fibros obținut după fierbere, prelucrat prin destrămarea, se separă în fibre doar în mică măsură și de aceea el trebuie rafinat pentru a fi transformat în pastă cu fibre individualizate.

Din figura 4.2 se observă că celuloza natron din paie se obține cu indici Kappa între 8-18 unități, adică face parte din categorie celulozelor bine dezincrustate. În comparație cu pastele din paie obținute cu carbonat, cele obținute cu hidroxid de sodiu se remarcă prin randamente mult mai scăzute, în domeniul 37-44%. Materialul dezincrustat este aproape complet transformat în fibre individuale și de aceea nu mai este necesară destrămarea înainte de sortare. Totuși, materialul brut (obținut după fierbere) trebuie prelucrat prin destrămarea pentru a se îmbunătăți condițiile în care se desfășoară sortarea. Din figura 4.2 se observă că randamentul în celuloză sortată urmărește îndeaproape randamentul total, cantitatea de refuz la sortare fiind redusă. Cantitatea de refuz la sortare se reduce odată cu avansarea gradului de dezincrustare a celulozei natron.

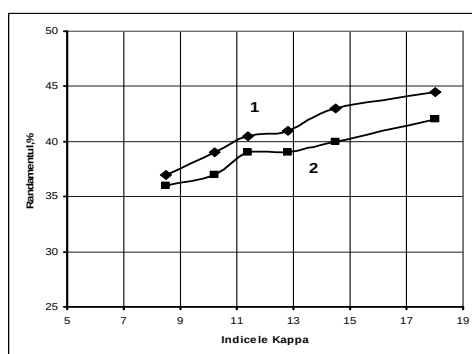


Figura 4.2 Evoluția randamentului total și în celuloză sortată la fierberile cu hidroxid de sodiu: 1- randamentul total; 2- randamentul în celuloză sortată (adaosul de carbonat 20%; durata 1 oră la temperatura de fierbere 150°C)

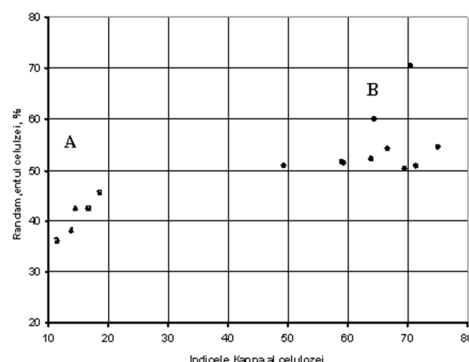


Figura 4.5 Corelația randament-indice Kappa la obținerea pastelor fibroase prin fierberi cu hidroxid (A) și cu carbonat de sodiu (B)

În figura 4.5 se prezintă dependența dintre randamentul și indicele Kappa la obținerea pastelor fibroase prin fierberi cu carbonat de sodiu și cu hidroxid de sodiu. Se observă că în cazul carbonatului de sodiu s-au obținut paste fibroase cu randament ridicat, peste 50% și cu conținut mare de lignină (indicele Kappa peste 50 de unități). La fierberile cu hidroxid de sodiu conținutul de lignină a fost redus (indicele Kappa sub 20) dar și celuloza a avut randament mai scăzut. Datele din figura 4.5 confirmă faptul că prin fierberi cu carbonat se obțin paste fibroase cu randament ridicat și cu conținut mare de lignină, paste care intră în categoria celulozelor de mare randament sau chiar a pastelor semichimice.

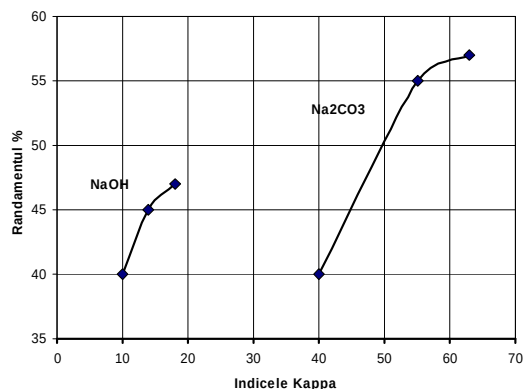


Figura 4.8 Comparație între selectivitatea fierberilor cu hidroxid și cu carbonat de sodiu

Din figura 4.8 se constată că fierberile cu carbonat sunt mult mai puțin selective decât cele cu hidroxid dar comparația în privința selectivității este dificilă deoarece conținutul de lignină din pastele fibroase este foarte diferit. Totuși, se observă că pasteile obținute cu carbonat pot conține, la același randament, de până la 3 ori mai multă lignină decât cele obținute cu hidroxid. Obținerea de celuloze cu conținut redus de lignină, la nivelul celulozelor normal dezincrustate nu este posibilă prin fierbere cu carbonat de sodiu. Pastele care rezultă au randamentul și conținutul de lignină ridicate.

O constatare importantă este faptul că pasteile carbonat din paie conțin atât fibre individualizate cât și aglomerări de fibre, după cum se observă din figura 4.9 (pastă cu indicele Kappa 47 unități). Aglomerările de fibre conțin fibre unite prin lignină la nivelul lamelei mediane. Destrămarea în apă a acestor paste nu duce la individualizarea completă a fibrelor, fiind necesar tratamentul mecanic. În figura 4.10 se prezintă comparația între pasta carbonat din paie în stare inițială și după rafinare în moara Jokro, timp de 2 minute și se observă că pasta rafinată este mult mai omogenă. O situație similară se observă la celuloza natron din paie (indicele Kappa 14,9), la care, deși conținutul de lignină este redus, pasta mai conține aglomerări de fibre și alte particule care provin din internoduri. Acestea se pot elimina prin sortare, după cum se observă din figura 4.11.



Figura 4.9 Foaie de pastă carbonat din paie înainte de rafinare

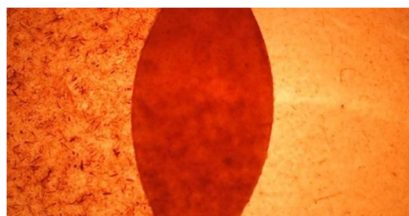


Figura 4.10 Comparație între foile de pastă carbonat din paie înainte și după rafinare

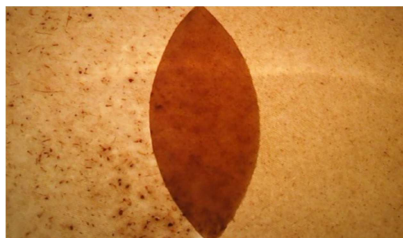


Figura 4.11 Comparatie între foile de pastă natron din paie înainte și după sortare

Din figurile 4.9, 4.10 și 4.11 se desprinde concluzia că pastele carbonat din paie trebuie tratate mecanic prin rafinare (urmată sau nu de sortare) înainte de a folosite la fabricarea hârtiei. În schimb, pastele natron nu necesită tratament mecanic, dar trebuie destrămate și sortate.

4.3 Lungimea fibrelor și conținutul de material fin

Paiele sunt neomogene din punct de vedere a structurii anatomice fiind formate din internoduri, noduri, frunze și spice, care diferă în privința compoziției chimice și a compoziției fibroase. Internodurile reprezintă între 47-52% din masa paielor, nodurile 4-9%, iar frunzele 23-25%, funcție de specia grâului (Zhang, 1990). Părțile morfologice ale plantei diferă în privința raportului dintre fibre și elementele nefibroase (celule parenchimatice și epiteliale), iar fibrele diferă în privința dimensiunilor, (Rousu, 2013) Raportat la masa totală a elementelor morfologice din paie, fibrele reprezintă între 52-62%, celulele parenchimatice 28-29%, cele epiteliale 2-13%, iar vasele 4-5% (Cheng, 1994). Se observă că fibrele și celulele parenchimatice predomină, ponderea lor fiind cuprinsă între 80-90%. Fibrele au lungimi cuprinse între 0,5-3,5 mm, cu lungimea medie 1,3 mm, iar celulele parenchimatice între 0,05-0,4 mm (Ilvessalo-Pfäffli, 1995).

Determinările dimensionale au vizat fibrele de celuloză din paie, care s-au comparat cu fibrele din celuloza de rășinoase și foioase. S-au analizat celuloze obținute în laborator și menținute în stare umedă, preluându-se un număr mare de imagini pentru a surprinde atât fibre individuale cât și aglomerări de fibre. S-au selectat pentru fiecare tip de fibre imagini reprezentative, care conțineau fibre întregi, pentru a li se putea determina dimensiunile. În cadrul fiecărei categorii de fibre s-a încercat să se surprindă și fibre modificate prin buclare, îndoire, strivire, colapsare (vezi figura 4.13). În total sau obținut câteva sute de imagini pentru ca rezultatele să fie concludente. Imaginile s-au preluat atât color, cât și în tonuri de gri cu ajutorul programului ImageJ special destinat pentru analiza de imagine a fibrelor celulozice, în vederea determinării dimensiunilor precum și altor caracteristici: buclarea îndoirea, colapsarea. Analizele sau efectuat în ipoteza că fibrele se situează în același plan pe toată lungimea lor. Rezultatele obținute se prezintă în tabelul 4.1

Tabelul 4.1 Caracteristicile morfologice ale fibrelor celulozice

Tip Celuloză	Lungimea medie a fibrelor, L , mm	Diametrul fibrei, D , (mm)	Raportul L/D	Indicele de buclare, mm
Sulfat de rășinoase (molid)	2,82	0,32	88	0,47
Sulfat de foioase (plop)	1,36	0,28	49	0,17
Carbonat din paie de grâu	1,21	0,22	55	0,25

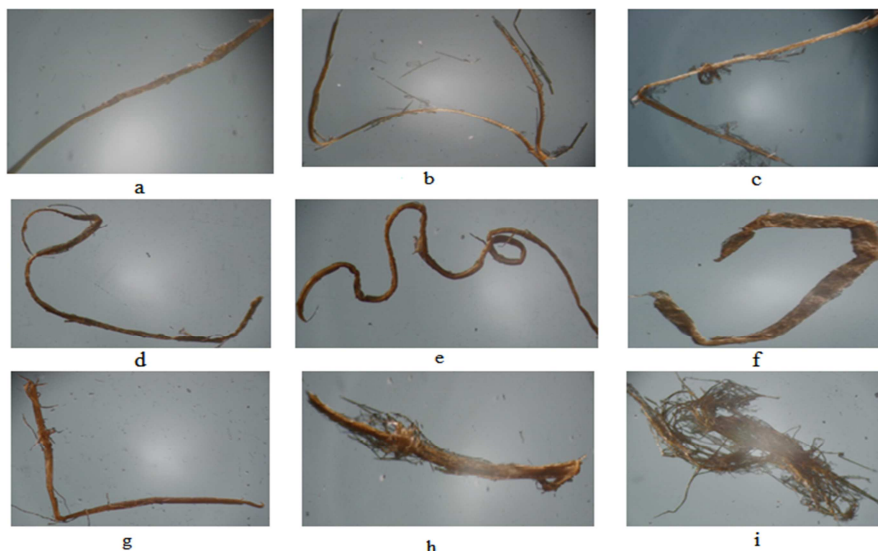


Figura 4.13 Fibre din celuloza carbonat paie de grâu (40x): a-fibră rectilinie; b-asociere de fibre buclate; c, g-fibre îndoită; d-fibră buclată și îndoită; e, f-fibre cu bucle multiple; h, i-mănunchiuri de fibre

Din punctul de vedere a caracteristicilor morfologice, fibrele din paie se aseamănă cu fibrele din celuloza de foioase. Celulozele conțin cantități variabile de materialul fin, care este format din elemente fibroase și nefibroase mai mici decât 200 μm . Se deosebește materialul fin primar, prezent în celuloza nemăcinată și care constă din celule radiale, celule parenchimatic, fragmente de fibre rupte, fragmente din peretele celular al fibrelor. Prin măcinarea fibrelor se formează materialul fin secundar care conține dominant fibre rupte și fragmente desprinse din pereții fibrelor (Rousu 2007, 2013a, 2013b). Experimentările derulate în prezentul studiu arată că celuloza carbonat din paie conține o cantitate apreciabilă de material fin primar ale cărui elemente constitutive, decelate prin microscopie optică sunt prezentate în figura 4.14. Se observă că materialul fin primar este format din celule parenchimatic, fibre scurte și capete de fibre, vase și material fibrilar.

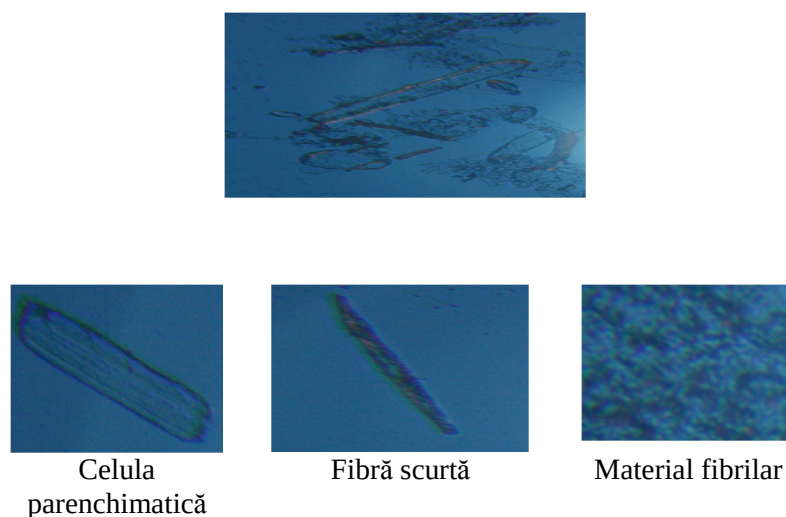


Figura 4.14 Elemente componente ale materialului fin primar din celuloza din paie: celule parenchimatic, material fibrilar, fibre scurte și capete de fibre, vase

Caracteristic este faptul că elementele constitutive ale materialului fin se asociază, prezentându-se sub formă de aglomerări care includ și fibre, după cum se observă din figura 4.15a. Aglomerările de material fin se asociază la rândul lor prin intermediul materialului fibrilar, formând structuri mai complexe, așa cum se prezintă în figura 4.15b.

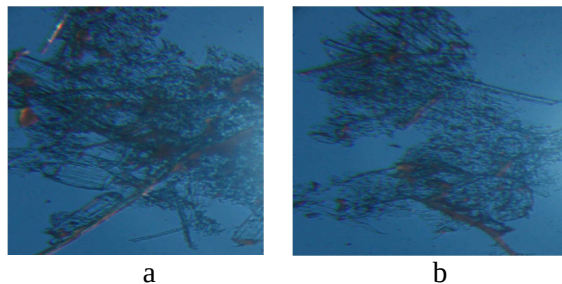


Figura 4.15 Material fin aglomerat (a) și asocieri de aglomerări de material fin (b), (40x)

Celuloza măcinată conține mai mult material fin, deoarece se adaugă materialul fin secundar, acesta fiind format din fibre rupte și din fragmente de perete celular, după cum se prezintă în figura 4.16.

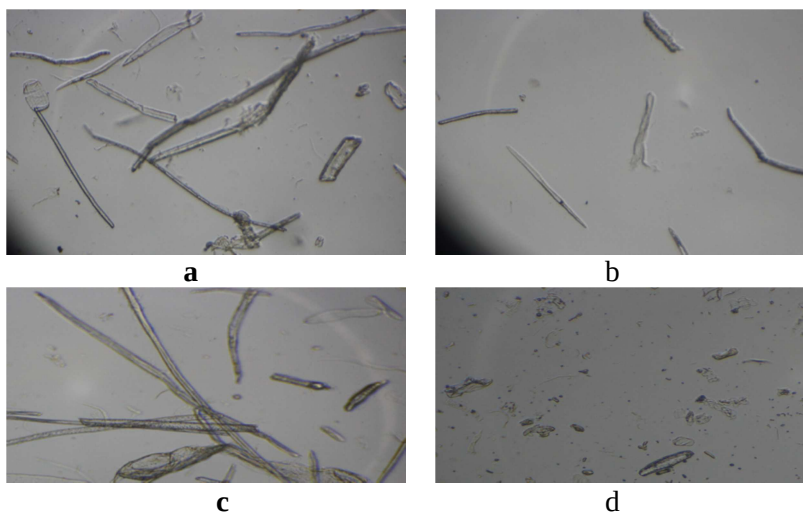


Figura 4.16 Materialul fin secundar din celuloza măcinată din paie de grâu (40x): a,b,c - fibre scurte, capete de fibre și fibre rupte; d - fragmente de perete celular (material ultrafin)

Din punct de vedere cantitativ, materialul fin conținut de celulozele natron și carbonat din paie s-a determinat cu ajutorul clasorului Unger folosind site cu mărimea ochiurilor 04, respectiv 0125 (standardul STAS 6426-80). S-au prelucrat celuloze nemăcinate și măcinate, cu diferite grade de dezincustare, iar rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4.2.

Tabelul 4.2 Fraționarea celulozei naturale din paie de grâu

Tip celuloză	Fracțiunea (%):	
	Fibre lungi	Material fin
Celuloză nemăcinată		
Celuloză carbonat, indicele Kappa 41, 22°SR	55,8	21,2
Celuloză natron, indicele Kappa 14, 28°SR	47,1	28,2
Celuloză măcinată în moara Jokro (5 min.)		
Celuloză carbonat, indicele Kappa 41, 45°SR	45,2	33,1
Celuloză natron, indicele Kappa 14, 56°SR	38,6	38,3

Datele din tabelul 4.2 arată că celuloza din paie conține o cantitate ridicată de material fin. Celuloza carbonat cu conținutul ridicat de lignină (indicele Kappa 41) și în stare nemăcinată conține doar 55,8% fibre lungi și 21,2 % material fin. În cazul celulozei natron, la care conținutul de lignină este redus, conținutul de material fin este mai mare, 28,2%. Măcinarea celulozei din paie determină creșterea accentuată a conținutului de material fin și scăderea corespunzătoare a fracțiunii de fibre lungi. Conținutul ridicat de material fin este considerat un dezavantaj important al celulozei din paie, comparativ cu celulozele din lemn, care conțin doar 1,5- 5 % material fin (Gavrilescu, 2012).

4.4 Comportarea la măcinare

Celulozele din paie au fost supuse măcinării în moara Jokro la diferite intervale de timp, urmărindu-se transformările care au loc prin determinarea vitezei de deshidratare, prin clasarea fibrelor și prin studii ale fibrelor măcinate prin analiză de imagine. Din celulozele măcinate s-au obținut foi pe aparatul Rapid-Koethen care au servit la determinarea caracteristicilor de rezistență. În figura 4.17 se prezintă curbele de măcinare ale celulozelor carbonat și natron din paie de grâu. Se observă gradul de măcinare inițial ridicat, precum și creșterea accentuată a gradului de măcinare încă din primele minute ale operației.

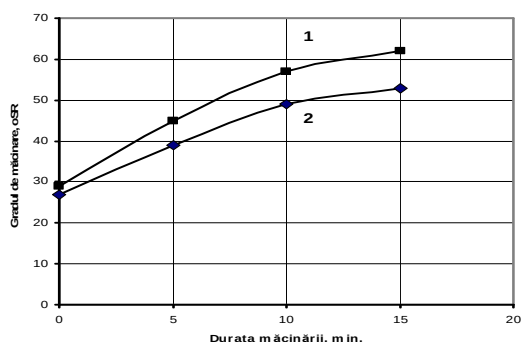


Figura 4.17 Influența duratei asupra gradului de măcinare a celulozei din paie:
1-celuloză natron, indicele Kappa 14; 2-celuloză carbonat, indicele Kappa 41

Tabelul 4.3 Viteza de măcinare a celulozei din paie de grâu

Sortimentul de celuloză	Durata măcinării, min	Viteza de măcinare, °SR/min
Natron paie, (indicele Kappa 14)	0-5	3,2
	5-10	1.6
	10-15	1.2
Carbonat paie (indicele Kappa 41)	0-5	2,4
	5-10	2,0
	10-15	0,8
Sulfat rășinoase, molid (indicele Kappa 35)	0-5	0,6
	5-10	0,8
	10-15	1.0

Viteza de măcinare a celulozei din paie nu este constantă în timp. Datele din tabelul 4.3 arată că celuloza din paie se caracterizează prin viteză de măcinare ridicată încă din primele momente ale procesului. Celuloza natron din paie se macină mai repede decât celuloza carbonat deoarece are conținut mai mic de lignină. După cum se știe lignina fiind hidrofobă inhibă procesul de măcinare a celulozei. Viteza de măcinare a celulozei din rășinoase este incomparabil mai scăzută decât a celulozei din paie. Din tabelul 4.3 se mai observă că viteza de măcinare a celulozei din paie scade cu durata măcinării, iar a celulozei de rășinoase crește cu durata, fapt aparent contradictoriu. Explicația constă în faptul că în cazul celulozei din paie principalele transformări ale fibrelor (fibrilarea externă, scurtarea) se produc în primele minute de măcinare, prin contrast cu celuloza de rășinoase la care principalele transformări ale fibrelor au loc după perioada de inducție a măcinării. În cazul celulozei din paie, creșterea rapidă a gradului de măcinare se explică prin conținutul mare de hemiceluloze care accentuează fibrilarea internă dar și prin distrugerea rapidă a straturilor exterioare ale fibrelor.

Imaginile fibrelor măcinate, prezentate în figura 4.18 vizualizează procesul de fibrilare externă, scurtarea fibrelor și apariția materialului fin secundar.

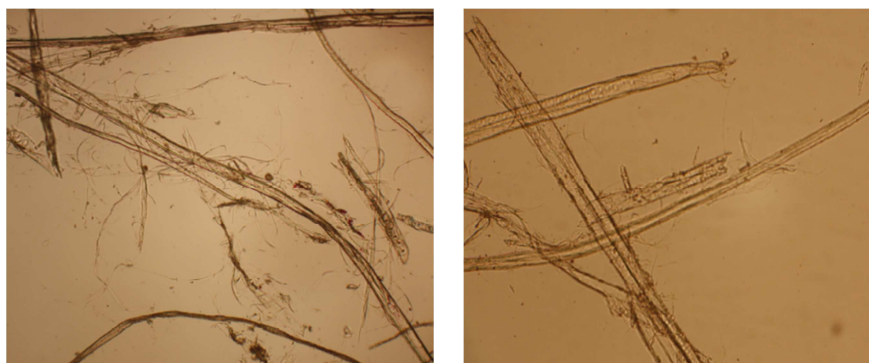


Figura 4.18 Imagini ale fibrelor măcinate ale celulozei din paie din care se observă procesul de fibrilare externă, scurtarea fibrelor și apariția materialului fin secundar

După cum s-a arătat, celuloza naturală din paie are gradul inițial de măcinare ridicat, 26-29°SR și pentru multe sortimente de hârtie se poate folosi în stare nemăcinată. Dacă este necesară măcinarea, această operație se desfășoară cu consum redus de energie, ceea ce poate fi considerat un avantaj important al acestui sortiment de celuloză.

4.5 Caracteristicile de rezistență

Datorită randamentului ridicat, celuloza carbonat din paie poate constitui o alternativă viabilă la celuloza din lemn ca materie primă pentru obținerea hârtiilor destinate fabricării cartonului ondulat. În acest sens o încercare utilă este rezistența la compresiune în planul foi, care se corelează cu rigiditatea hârtiei. Celuloză carbonat cu diferite grade de dezincrustare s-a transformat în foi care s-au testat pentru determinarea indicelui la compresiune în planul foi (indicele SCT), la SC Vrancart SA - Adjud, producător important de hârtie și de carton ondulat, care dispune de aparatura necesară. Valorile obținute sunt prezentate în figura 4.21.

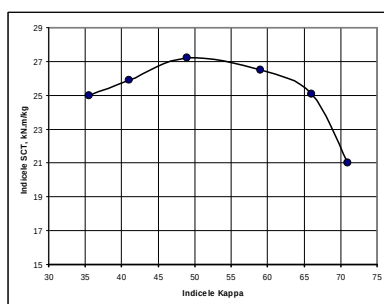


Figura 4.21 Influența indicelui Kappa a celulozei carbonat din paie asupra indicelui la compresiune în planul foi (indicele SCT)

Din figura 4.21 rezultă că indicele la compresiune în planul foi depinde de conținutul de lignină din celuloză, obținându-se maximum în domeniul de indici Kappa 45-55 unități. Explicația acestei comportări constă în aceea că în acest interval al indicelui Kappa, se obține optimul între rigiditatea fibrelor și capacitatea lor de legare în structura foi. La indici Kappa mai mari (peste 55 unități), fibrele devin prea rigide și scade accentuat capacitatea lor de legare.

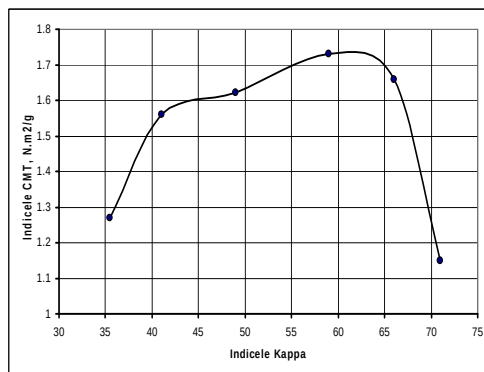


Figura 4.22 Influența indicelui Kappa a celulozei carbonat din paie asupra indicelui CMT

O evoluție asemănătoare o înregistrează rezistența la aplatizare a onduleurilor, exprimată prin indicele CMT, ilustrată în figura 4.22. Se observă că în domeniul de indici Kappa 40-55 unități valorile indicelui CMT se dispun sub forma unui platou, fiind aproximativ egale, adică indicele CMT depinde puțin de conținutul de lignină din celuloză. Indicele CMT scade însă accentuat la indici Kappa ai celulozei peste 65 unități. Comparând figurile 4.21 și 4.22, rezultă că indicii SCT și CMT ai celulozei carbonat din paie evoluează asemănător, existând un domeniu al conținutului de lignină (indicele Kappa 40-60 unități) pentru care se obțin valorile cele mai ridicate. Deoarece cei doi indici evoluează în același fel cu conținutul de lignină din celuloză, s-a încercat să se identifice nivelul dependenței dintre cei doi indicatori, iar în figura 4.23 se prezintă corelația dintre indicii CMT și SCT ai celulozei carbonat din paie.

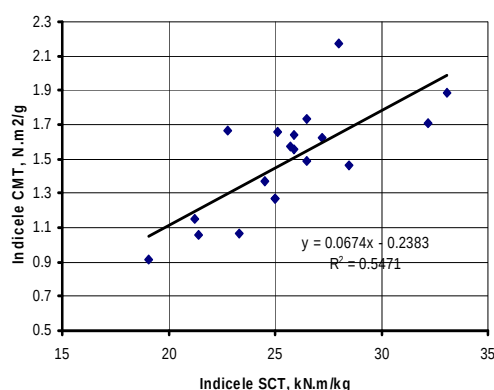


Figura 4.23 Corelația dintre indicele CMT și indicele SCT pentru celuloza carbonat din paie

Din figura 4.23 rezultă că nivelul dependenței dintre indicii CMT și SCT ai celulozei carbonat este scăzut, probat prin valoarea redusă a coeficientului de determinare ($R^2=0,547$). O posibilă explicație se referă la direcția de acțiune a forțelor în cazul celor două încercări: perpendiculară pe foaie în cazul CMT și în planul foi în cazul determinării SCT. Rezultă că cele două determinări nu se pot substitui pentru caracterizarea celulozelor, ele fiind doar complementare.

4.5.2 Influența gradului de măcinare

O încercare edificatoare a fost determinarea rezistenței la tracțiune la distanță zero între cleme prin care se exprimă rezistența fibrelor celulozice ca atare, test care permite compararea fibrelor din diferite sortimente de celuloză.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4.7 în care se prezintă valorile indicelui zero span al celulozelor natron și carbonat din paie.

Tabelul 4.7 Rezistența la tracțiune la distanță zero dintre cleme (zero span) a celulozei natron și carbonat din paie de grâu

Sortimentul de celuloză	Indicele Kappa	Indicele zero span N.m/g
Sulfat naturală rășinoase	28	130
Sulfat albită rășinoase	-	93.9
Paie carbonat Fibre lungi, 45°SR	41.0	60.3
Paie, carbonat 150°C, 47°SR	41.0	62.0
Paie, carbonat 170°C 45°SR	58	47.9
55°SR	58	46.4
Paie, carbonat 130°C 46°SR	67	64.0
63°SR	67	61.3
Paie, natron, 130°C 45°SR	14	50.0
62°SR	14	40.0

Tabelul 4.7 arată faptul că indicele zero span depinde de conținutul de lignină și de gradul de măcinare a fibrelor. În cazul celulozei carbonat, la același grad de măcinare, fibrele cu mai multă lignină sunt mai rezistente. Fibrele din celuloza natron cu conținut redus de lignină sunt mai puțin rezistente decât fibrele din celuloza carbonat care conțin mai multă lignină. Explicația acestui comportament constă în aceea că odată cu variația conținutului de lignină se produce și degradarea celulozei care este cu atât mai intensă cu cât conținutul de lignină este mai redus. Prin urmare, rezistența fibrelor ca atare nu este dată de conținutul de lignină ci de măsura în care se produce degradarea celulozei în timpul dezincrustării.

Prin măcinare, rezistența fibrelor se reduce. Datele din tabelul 4.7 arată și diferențe importante între celuloza din lemn și celuloza din paie în privința rezistenței fibrelor. Celuloza sulfat de rășinoase are indicele zero span cu 50-100% mai mare decât celuloza din paie, iar explicația constă în morfologia diferită a fibrelor din lemn și din paie.

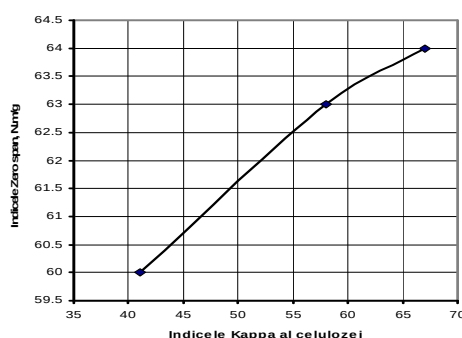


Figura 4.24 Influența gradului de dezincrustare asupra indicelui rezistenței la tracțiune la distanță zero între cleme (zero span) a celulozei carbonat

În figura 4.24 se prezintă influența conținutului de lignină asupra indicelui zero span a celulozei carbonat din paie de grâu și se observă că rezistența fibrelor se mărește odată cu creșterea conținutului de lignină. Această comportare se explică și prin efectul favorabil al ligninei asupra coeziunii și rigidității peretelui celular al fibrelor celulozice. De fapt, explicația constă tot în nivelul de degradare a celulozei care se corelează cu conținutul de lignină. Cu cât conținutul de lignină este mai ridicat cu atât degradarea celulozei este mai puțin intensă iar rezistența fibrelor va fi mai mare. Aceeași concluzie se desprinde și din figura 4.25 în care se prezintă indicele zero span a două sortimente de celuloză din paie:

carbonat și natron. Celuloza carbonat, cu conținut ridicat de lignină are indicele zero span sensibil mai mare decât celuloza natron al cărui conținut de lignină este redus. Se desprinde concluzia ca prin fierbere cu hidroxid fibrele celulozice sunt mai degradate decât prin dezincrustare cu carbonat. Din aceeași figură mai rezultă că prin măcinare indicele zero span se reduce, mai mult la celuloza natron care este mai bine dezincrustată.

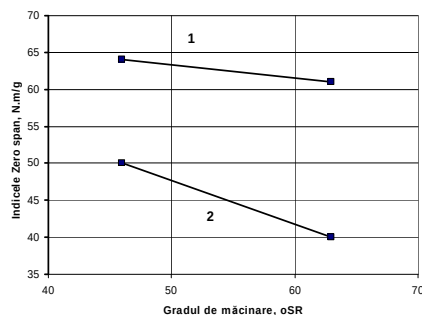


Figura 4.25 Influența gradului de măcinare asupra indicelui rezistenței la tracțiune la distanță zero între cleme: 1- celuloză carbonat din paie, indicele Kappa 67; 2- celuloză natron, din paie indicele Kappa 14

În figurile 4.29 și 4.30 se prezintă influența gradului de măcinare asupra unor caracteristici specifice - rezistența la compresiune în planul foii și rezistența la strivire a undulelor și se observă că aceste caracteristici se îmbunătățesc pe tot domeniul de grade de măcinare studiat, iar evoluția este aproximativ liniară. În toate cazurile celuloza nemăcinată are caracteristici de rezistență scăzute, dar acestea se îmbunătățesc accentuat încă de la primele creșteri ale gradului de măcinare. Deasemenea, reducerea conținutului de lignină din celuloză determină îmbunătățirea caracteristicilor de rezistență, după cum s-a arătat, mai accentuat în cazul rezistențelor la tracțiune și la plesnire. Rezistențele la compresiune în planul foii și la strivire a undulelor depind mai puțin de conținutul de lignină din celuloză, factorul principal de influență fiind gradul de măcinare.

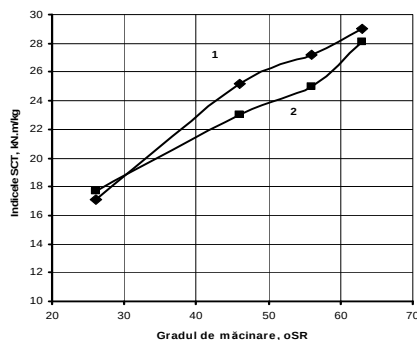


Figura 4.29 Influența gradului de măcinare asupra indicelui SCT a celulozei carbonat din paie: 1- celuloză cu indicele Kappa 41; 2-celuloză cu indicele Kappa 63

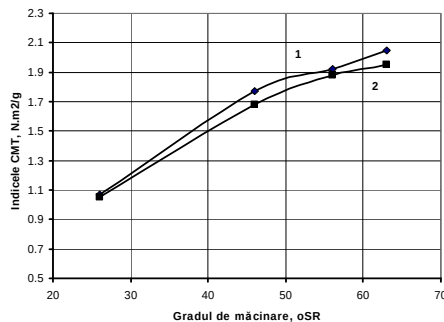


Figura 4.30 Influența gradului de măcinare asupra indicelui CMT a celulozei carbonat din paie: 1-indicele Kappa 41; 2- indicele Kappa 63

Capitolul 5

Concluzii generale

Cu privire la alegerea procedului de dezincrustare a paielor de grâu

Fabricarea celulozei din lemn și plante anuale este considerată un proces de biorafinare, indiferent de procedul utilizat: sulfat, sulfit, organosolv etc. Biomasa (lemnul, plantele anuale) este fracționată obținându-se celuloza, precum și alte produse cum sunt: lignină, hemiceluloze, substanțe extractibile etc. Aceste produse se pot izola și valorifica superior pentru obținerea de materii prime pentru industria chimică. Gama de materii prime disponibilă pentru biorafinare este largă, deoarece toate tipurile de biomasă vegetală conțin aceleași compuși principali: celuloză, lignină și hemiceluloze. Tehnologiile de biorafinare sunt flexibile și pot fi modificate funcție de caracteristicile materiei prime prelucrate și funcție de natura compușilor chimici vizați a se obține.

Întreaga gamă de materiale lignocelulozice poate fi procesată prin biorafinare, existând trei direcții principale de prelucrare: prin degradare chimică (hidroliză acidă), prin degradare termică (piroliză) și prin degradare biochimică (enzimatică). Fiecare direcție de prelucrare conduce la obținerea de produse specifice, cele cu importanță deosebită fiind celuloza pentru fabricarea hârtiei, lignina pentru obținerea de compuși aromatici, hemicelulozele pentru obținerea de drojdii furajere și alcoolii. În acest fel, materialele lignocelulozice pot fi prelucrate prin metode de biorafinare mult mai avantajoase pentru obținerea de produse cu valoare de întrebuințare ridicată.

Pentru alegerea procedului de dezincrustare a paielor de grâu s-a derulat un studiu preliminar care a vizat compararea metodelor uzuale de dezincrustare în privința caracteristicilor pastelor fibroase care se obțin. S-au selectat procedeele clasice care se folosesc și la dezincrustarea lemnului, respectiv procedeul natron (cu hidroxid de sodiu) și procedeul sulfat (cu hidroxid de sodiu și sulfură de sodiu), de altfel folosite de multă vreme și la obținerea celulozei din paie. Pe lângă acestea, s-au efectuat fierberi și cu carbonat de sodiu ca reactiv unic sau ca reactiv majoritar, cu diferite adaosuri de hidroxid de sodiu sau sulfură de sodiu.

Rezultatele arată că celulozele se obțin cu caracteristici diferite funcție de procedeul aplicat, respectiv cu randamente între 40 % și 57 % și cu indici kappa între 11 unități și 63 unități. Procedeul natron și sulfat experimentele 1 și 5 conduc la celuloze bine dezincrustate (cu conținut redus de lignină), în timp ce prin procedeele cu carbonat de sodiu rezultă paste cu randamente ridicate și cu conținut mare de lignină.

Celulozele din paie au grade inițiale de măcinare ridicate, indiferent de procedeul de dezincrustare, ceea ce constituie un avantaj important, ele putând fi folosite în stare nemăcinată la fabricarea unor sortimente de hârtie. Chiar în stare nemăcinată, celulozele din paie au caracteristici de rezistență satisfăcătoare, inclusiv indicele rezistenței la compresiune în planul foi. Prin măcinare, așa cum era de așteptat, caracteristicile de rezistență se îmbunătățesc accentuat.

Gradul inițial de măcinare crește cu scăderea conținutului de lignină din celuloză și ajunge la 29-30 °SR la celulozele dezincrustate avansat (obținute prin procedeele sulfat și natron). Prin măcinare, gradul de măcinare al celulozelor din paie se mărește accentuat: spre exemplu, chiar numai după 5 min. de măcinare în moara Jokro, gradul de măcinare ajunge între 40-49 °SR, ceea ce arată că celulozele din paie se caracterizează prin viteză de măcinare ridicată.

S-au conturat două direcții de folosire a celulozelor din paie. Celulozele bine dezincrustate, obținute prin procedeele natron și sulfat, sunt destinate înălbirii și folosesc pentru fabricarea hârtiilor de scris-tipar. Celulozele cu conținut ridicat de lignină și randamente mari pot fi utilizate la obținerea unor sortimente de hârtie de tipul celor de ambalaj, de exemplu cele din care se obține cartonul ondulat. În acest caz, celuloza din paie substituie celuloza sau semiceluloza din lemn, care, așa cum se știe este scumpă și deficitară. Utilizarea paielor în locul lemnului la fabricarea pastelor fibroase are consecințe deosebit de favorabile asupra conservării fondului forestier.

Cu privire la mecanismul dezincrustării paielor cu carbonat de sodiu

Carbonatul de sodiu are hidroliză bazică, deoarece se formează ionii hidroxicili, dar gradul de hidroliză este redus, în soluția 0,1 N, carbonatul de sodiu este hidrolizat doar 3,5%. Soluțiile de carbonat de sodiu au caracter slab bazic. La 20°C, soluția de carbonat de sodiu 0,1 N are pH-ul doar 11,6, prin comparație cu soluția 0,1 N de hidroxid de sodiu care are pH-ul 13.

Din punct de vedere a procesului de dezincrustare interesează concentrația ionilor hidroxilici din soluția de fierbere și este evident faptul că în cazul carbonatului, concentrația lor este net inferioară comparativ cu hidroxidul de sodiu. Întrucât concentrația ionilor hidroxilici influențează viteza de delignificare este de anticipat că fierberile cu carbonat se vor desfășura cu viteză inferioară celor cu hidroxid.

Datorită particularităților morfologice ale paielor, este de așteptat ca etapa de transport a chimicalelor, respectiv impregnarea paielor cu soluția de reactivi, să se desfășoare cu viteză superioară comparativ cu tocătura din lemn. Studiul absorbției carbonatului de sodiu arată că paiele absorb relativ puțin carbonat de sodiu. Absorbția se produce în primele 20 minute, după care cantitatea absorbită nu mai crește semnificativ iar la 50°C cantitatea de carbonat absorbită ajunge la aproximativ 3 g/kg paie. În aceleași condiții, hidroxidul de sodiu se absoarbe în cantitate de aproximativ 10 ori mai mare.

Fierberile cu carbonat debutează la pH=11,3-11,5, iar valoarea acestuia se reduce accentuat în prima parte a procesului, ajungând la aproximativ 9,5. În continuare, valoarea pH-ului nu se mai modifică până în finalul fierberii. Se poate concluziona faptul că fierberile cu carbonat de sodiu se desfășoară la valori scăzute ale pH-ului fazei lichide, cu consecințe importante privind capacitatea de dizolvare a ligninei și privind menținerea ligninei în stare dizolvată în soluția de fierbere. În cazul hidroxidului, pH-ul fazei lichide se menține la valori ridicate pe toată durata fierberii, valoarea acestuia reducându-se de la 14, la începutul fierberii, la numai 13 la finalul procesului.

Cu privire la cinetica dizolvării ligninei

În cadrul acestei lucrări s-au folosit pentru studiul cinetic evoluțiile conținutului de lignină din materialul dezincrustat și concentrației ligninei dizolvată în fază lichidă. Spectrele UV ale ligninei din paie nu conțin maximul de absorbție de la 205-208 nm caracteristic ligninei din lemn, maximul de absorbție fiind deplasat în zona 220-230 nm, constatare confirmată și în literatura de specialitate. Apare însă maximul de la 280 nm, care, deși prezintă o absorbție specifică mult mai mică decât maximul de la 220-230 nm, a fost utilizat în prezenta lucrare pentru determinarea concentrației ligninei dizolvate în timpul dezincrustării paielor de grâu. Maximul de absorbție la 280 nm este recomandat de literatură și el se conturează precis la diluții mult mai mici ale soluției de analizat comparativ cu absorbția la 220-230 nm. Valoarea absorbției specifice la 280 nm este 26,628 L.g⁻¹.cm⁻¹.

O constatare importantă este aceea că, după un anumit timp de fierbere, concentrația ligninei din fază lichidă scade, ceea ce la prima vedere pare anormal. Apreciem că această scădere este falsă, o explicație plauzibilă fiind reducerea absorbției specifice a ligninei dizolvate la 280 nm în condițiile temperaturii și duratei de fierbere ridicate. Pe baza studiului spectrelor FTIR, putem emite ipoteza ca structurile fundamentale ale ligninei se modifică în soluție în timpul fierberii, determinând reducerea absorbției specifice și aparenta scădere a concentrației ligninei dizolvate. Cea mai mare reducere se observă la fierberile prelungite cu hidroxid de sodiu, mai ales dacă temperatura de fierbere este ridicată, 150°C și 170°C, dar fenomenul se manifestă cu intensitate mai mică și la fierberile cu carbonat.

În prezența carbonatului de sodiu delignificarea debutează cu viteză scăzută și în faza delignificării inițiale, care este scurtă, se dizolvă cca. 10% din lignină. Urmează delignificarea în masă care se desfășoară cu viteză ridicată și în care trece în soluție cca. 90 % din lignina dizolvată total. În faza delignificării finale, viteza tinde către zero iar cantitatea de lignină dizolvată este neglijabilă. O constatare importantă este aceea că la fierberile cu carbonat de sodiu în materialul dezincrustat rămâne o cantitate semnificativă de lignină, care nu se dizolvă chiar la fierberi prelungite (peste 20% din lignina inițială).

Valoarea scăzută a energiei de activare (33,9 kJ/mol), plasează delignificarea paielor cu carbonat de sodiu în domeniul intermediar, în care atât fenomenele de difuzie, cât și reacțiile chimice au rol semnificativ asupra vitezei procesului. Pentru delignificarea paielor cu hidroxid de sodiu s-a găsit energia de activare 59,96 kJ/mol, valoare superioară celei determinate la delignificarea cu carbonat de sodiu. Această valoare aparține domeniului cinetic și arată faptul că stadiul limitativ al procesului sunt reacțiile chimice.

Cu privire la factorii principali care influențează dezincrustarea paielor de grâu

Obiectivul principal al studiului factorilor de influență a fost stabilirea rolului carbonatului de sodiu ca agent de dezincrustare, modul în care acest reactiv influențează caracteristicile pastelor fibroase. Ca factori de influență s-au ales temperatura de fierbere, adaosul de alcalii și raportul dintre cantitățile de carbonat și hidroxid de sodiu. Studiul a fost efectuat folosind un program experimental centrat-compus rotabil, care permite obținerea unui număr maxim de informații, efectuând un număr limitat de experimente de dezincrustare. S-au determinat ecuațiile de regresie dintre variabilele dependente (randamentul celulozei, gradul de dezincrustare, caracteristicile de rezistență ale celulozei) și variabilele independente luate în considerare.

Programul simplifică stabilirea valorilor optime pentru variabilele independente funcție de criteriul utilizat pentru optimizare (indicele Kappa minim, indicele de rezistență la tracțiune maxim etc). Un avantaj deosebit de important este că se pot ierarhiza factorii de influență (variabilele independente) după ponderea lor asupra valorii variabilelor dependente. În acest sens, s-au calculat valorile indicatorului *VIP-Variable of Importance Projection*, (*VIP score* sau *VIP intensity*) care arată nivelul de influență a fiecărei variabile independente asupra variabilei dependente.

Indicele Kappa al celulozei din paie este influențat semnificativ de toate variabilele independente alese în programul experimental: temperatura de fierbere, adaosul de alcalii și raportul dintre cantitățile de carbonat și de hidroxid de sodiu. Creșterea temperaturii și adaosului de alcalii influențează indicele Kappa în sensul scăderii acestuia. În schimb, prin creșterea raportului dintre cantitățile de carbonat și de hidroxid de sodiu, indicele Kappa al celulozei se mărește.

Cel mai important factor care influențează valoarea indicelui Kappa al celulozei din paie este raportul dintre cantitățile de carbonat și de hidroxid de sodiu. Această constatare are importanță practică deoarece prin alegerea valorii acestui raport se pot obține paste fibroase cu conținut diferit de lignină, utilizabile la fabricarea unei game largi de sortimente de hârtie. Spre exemplu, dacă raportul carbonat/hidroxid este ridicat, se obțin paste mai puțin dezincrustate, cerute la fabricarea hârtiilor din gama celor de ambalaj și pentru cartonul ondulat. Dimpotrivă, dacă acest raport este redus (soluția de fierbere conține dominant hidroxid de sodiu), se vor obține celuloze bine dezincrustate, destinate înălbirii și utilizate la fabricarea hârtiilor de scris-tipar.

Valorile randamentului celulozei trebuie discutate împreună cu cele ale gradului de dezincrustare. Prin compararea modelelor indicelui Kappa și randamentului celulozei, se desprind următoarele concluzii:

- principalii factori de influență sunt adaosul de alcalii și temperatura, iar ambii factori influențează conținutul de lignină și randamentul celulozei în același sens; creșterea lor determină reducerea acestor caracteristici ale celulozei;
- cea de-a treia variabilă a modelului, raportul dintre cantitățile de carbonat și de hidroxid de sodiu, exercită influență contrară, în sensul că prin creșterea ei, indicele Kappa și randamentul celulozei se măresc;
- ecuațiile model ale indicelui Kappa și randamentului permit alegerea parametrilor procesului de dezincrustare astfel încât să se obțină celuloze cu conținutul de lignină și cu randamentul prestabilite.

Primii doi factori ca importanță care influențează indicii rezistenței la tracțiune și la plesnire ai celulozei din paie sunt raportul reactanților și temperatura. Explicația constă în faptul că acești parametri exercită cea mai mare influență asupra conținutului de lignină din celuloză care, la rândul lui, influențează rezistența celulozei. Se remarcă influența relativ scăzută a adaosului de alcalii. Pentru a obține celuloze cu indicele rezistenței la plesnire ridicat, trebuie acționat asupra conținutului de lignină din celuloză prin intermediul temperaturii de fierbere și/sau prin modificarea raportului reactanților.

Indicele rezistenței la compresiune al celulozei din paie este influențat semnificativ de variabilele independente ale modelului (temperatura de fierbere, adaosul de alcalii și raportul dintre cantitățile de carbonat și de hidroxid de sodiu). Se observă că creșterea temperaturii a adaosului de alcalii și a raportului carbonat-hidroxid determină reducerea indicelui rezistenței la compresiune. Explicația acestui comportament este legată de modul de influență a acestor factori asupra conținutului de lignină din celuloză. Dacă fibrele celulozice conțin mai multă lignină, rigiditatea lor se mărește, ceea ce se transmite și asupra foi de celuloză. Reducerea valorii factorilor menționați acționează în sensul măririi conținutului de lignină din celuloză, iar efectul este creșterea rezistenței la compresiune (rigidității) foi. Evoluția indicelui rezistenței la aplatizare este similară cu cea a rezistenței la compresiune și este legată tot de modul de influență a factorilor modelului asupra conținutului de lignină din celuloză. Celuloza care conține mai multă lignină va avea și rezistența la aplatizare mai ridicată.

Studiul cumulat al factorilor arată că temperatura de fierbere influențează dominant conținutul de lignină și randamentul celulozei carbonat din paie. Temperatura exercită influență ridicată și asupra indicilor rezistenței la tracțiune și la plesnire, dar are o influență scăzută asupra indicelui de rezistență la compresiune în planul foi și indicelui de rezistență la aplatizare. Adaosul de alcalii influențează mai ales conținutul de lignină din celuloză, precum și indicii de rezistență la compresiune și la aplatizare. Raportul carbonat/hidroxid exercită o influență intermediară între celelalte variabile asupra caracteristicilor celulozei.

Cu privire la randamentul și gradul de dezincrustare ale celulozei carbonat din paie

- pastele din paie obținute prin fierberi cu carbonat de sodiu se caracterizează prin randamente ridicate, peste 50%, iar randamentul crește accentuat cu conținutul de lignină. Randamentul în celuloză sortată scade accentuat cu creșterea conținutului de lignină. Prin fierberi cu carbonat de sodiu se obțin materiale fibroase cu conținut ridicat de lignină, caracteristic celulozelor de mare randament și pastelor semichimice. Materialul fibros obținut după fierbere și prelucrat prin destrămarea, se separă în fibre doar în mică măsură și de aceea el trebuie rafinat pentru a fi transformat în pastă cu fibre individualizate;

- fierberile cu carbonat sunt mult mai puțin selective decât cele cu hidroxid de sodiu dar comparația în privința selectivității este dificilă deoarece conținutul de lignină din pastele fibroase este foarte diferit. Totuși, se observă că pastele obținute cu carbonat pot conține, la același randament, de până la 3 ori mai multă lignină decât cele obținute cu hidroxid. Obținerea de celuloze cu conținut redus de lignină, la nivelul celulozelor normal dezincrustate nu este posibilă prin fierbere cu carbonat de sodiu;

- pastele carbonat din paie conțin atât fibre individualizate cât și aglomerări de fibre formate din fibre unite prin lignină la nivelul lamelei mediane. Destrămarea în apă a acestor paste nu duce la individualizarea completă a fibrelor, fiind necesar tratamentul mecanic;

Cu privire la lungimea fibrelor și conținutul de material fin:

Analiza dimensională a fibrelor din celuloza de rășinoase, foioase și paie arată următoarele deosebiri:

- fibrele de rășinoase (molid) sunt considerabil mai lungi decât cele de foioase (plop) și decât cele din paie; lungimea medie a fost 2,82 mm la rășinoase (molid) față de 1,36 mm la foioase (plop), respectiv 1,21 mm la paie de grâu;

- diametrul fibrelor din celuloza din paie se corelează cu lungimea lor, în general fibrele mai lungi au diametrul mediu mai mare decât cele mai scurte. Fibrele de paie au diametrul mediu mai mic decât cele din rășinoase și din foioase;

- diametrul variază foarte mult pe lungimea aceleiași fibre; la rășinoase variațiile diametrului sunt până la 2,5 ori, la foioase și la fibrele din paie variațiile de diametru sunt mai mici, până la 1,5 ori;

- indicele de buclare diferă foarte mult de la fibră la fibră; se observă că fibrele de rășinoase sunt mult mai buclate (indicele de buclare 0,46) decât cele de foioase (indicele de buclare 0,17) și din paie (0,25);

- din punctul de vedere a caracteristicilor morfologice, fibrele din paie se aseamănă cu fibrele din celuloza de foioase;

- celuloza carbonat din paie conține o cantitate apreciabilă de material fin primar care constă din celule parenchimatice, fibre scurte și capete de fibre, vase și material fibrilar. Elementele constitutive ale materialului fin se asociază, prezentându-se sub formă de aglomerări care includ și fibre;

Cu privire la comportarea la măcinare

- celuloza carbonat din paie are gradul inițial de măcinare ridicat, 26-29°SR și pentru multe sortimente de hârtie se poate folosi în stare nemăcinată. Dacă este necesară măcinarea, această operație se desfășoară cu consum redus de energie, ceea ce poate fi considerat un avantaj important al acestui sortiment de celuloză;

- celuloza carbonat din paie se caracterizează prin viteză de măcinare ridicată încă din primele momente ale procesului după care intensitatea scade cu durata măcinării. Principalele transformări ale fibrelor se produc în primele minute de măcinare, iar creșterea rapidă a gradului de măcinare se explică prin conținutul mare de hemiceluloze dar și prin distrugerea rapidă a straturilor exterioare ale fibrelor;

Cu privire la caracteristicile de rezistență

- indicele rezistenței la tracțiune la distanță zero între cleme a celulozei carbonat din paie de grâu (rezistența fibrelor ca atare) se mărește odată cu creșterea conținutului de lignină datorită efectului favorabil al ligninei asupra coeziunii și rigidității peretelui celular al fibrelor celulozice. Prin măcinarea celulozei rezistența fibrelor scade;

- caracteristicile de rezistență ale celulozei carbonat din paie depind de conținutul de lignină și de gradul de măcinare; indicii rezistențelor la tracțiune și la plesnire evoluează similar, în sensul reducerii, odată cu creșterea conținutului de

lignină din celuloza carbonat din paie. Valorile acestor indici cresc accentuat în prima parte a măcinării și ating maximul în domeniul 50-60°SR;

- indicii rezistenței la compresiune în planul foi și rezistenței la aplatizare a undulelor ai celulozei carbonat din paie evoluează asemănător, existând un domeniu al conținutului de lignină pentru care se obțin valorile cele mai ridicate; cei doi indici nu se pot substitui pentru caracterizarea celulozelor, aceste caracteristici de rezistență fiind doar complementare;

- celuloza nemăcinată are caracteristici de rezistență scăzute, dar acestea se îmbunătățesc accentuat încă de la primele creșteri ale gradului de măcinare. Reducerea conținutului de lignină din celuloză determină îmbunătățirea caracteristicilor de rezistență, mai accentuat în cazul rezistenței la tracțiune și la plesnire. Rezistențele la compresiune în planul foi și la strivire a undulelor depind mai puțin de conținutul de lignină din celuloză, factorul principal fiind gradul de măcinare.

Lista de lucrări

Lucrări publicate:

Reviste cu factor de impact

Puițel Adrian Catalin, **Marin Narcisa**, Petrea Puiu, Gavrilescu Dan, Lignocellulosic agricultural residues - a virgin fiber supply solution for paper-based packaging, *Cellulose Chem. Technol.*, 49, (7-8), 633-639 (2015), impact factor 0.833;

Adrian Cătălin Puițel, Bogdan Marian Tofănică, Narcisa Moisei, Dan Gavrilescu, Wheat straw - a sustainable raw material for pulp manufacture, *Environmental Engineering and Management Journal*, 2016, accepted for publication, impact factor 1,008;

Reviste editate în țară

Narcisa Marcela Moisei, Adrian Cătălin Puițel, Dan Gavrilescu, Bogdan Marian Tofănică, Fibre și energie din paie, *Celuloză și Hârtie* nr. 1, 2014, p. 3-17;

Narcisa Marcela Moisei, Adrian Catalin Puitel, Dan Gavrilescu, Birefinery - an overview, *Celuloză și Hârtie* nr. 3, 2014, p. 3-12;

Lucrări prezentate

Narcisa Moisei, Adrian Cătălin Puițel, Dan Gavrilescu, Paiele de grâu-sursă alternativă de fibre celulozice, *Cercuri științifice studențești*, 9 mai 2014:

A. C. Puițel, B.M.Tofănică, P.V. Puiu, **N. Marin**, D. Gavrilescu, Characterization of some lignocellulosic wastes as potential feedstock for fiber-based biorefinery, 2nd International Conference on Chemical Engineering, 5-8 nov. 2014, Iasi, România;

Bogdan Tofănică, Adrian Cătălin Puițel, **Narcisa Moisei**, Dan Alexandru Gavrilescu , Valorization of rapeseed (*brassica napus*) waste as fibers for papermaking, 6th european bioremediation conference, june 29, Chania, Greece, 2015;

Adrian Cătălin Puițel, Bogdan Marian Tofănică, **Narcisa Moisei**, Dan Gavrilescu, Wheat straw - a sustainable raw material for pulp manufacture, 8th International Conference on Environmental Engineering and Management, September 9 – 12, 2015, Iasi, România;

Adrian Cătălin Puițel, **Narcisa Marin**, Ana Maria Chescă, Dan-Alexandru Gavrilescu, Wheat straw - a sustainable resource for romanian paper industry, 10-th ISEB Conference 2016, Barcelona, June 1-3, 2016.

Bibliografie

- Cheng Z, Leminen J, Ala-Kaila K & Paulapuro H , 1994, The basic drainage properties of Chinese wheat straw pulp. Tappi Pulping Conference Proc, Sheraton Harbor Island, San Diego, CA, USA: 735–744;
- Gavrilescu D., Crăciun Gr., 2012, Fabricarea celulozei sulfat, Ed. Texte, Dej;
- Ilvessalo-Pfäffli M.S., 1995, Fiber Atlas. Identification of Papermaking Fibers, Springer-Verlag, Berlin;
- Montgomery, D., 2001, Design and Analysis of Experiments, 5th edition, John Wiley & Sons, New York;
- Rousu P & Niinimäki J , 2007, Nonwood pulp constituents Part 1- The effect on pulp and paper properties. *Appita j* 60(3): 217-221;
- Rousu PP. Karjalainen M. Henricson KO. Niinimäki J. Kajanto I & Backfolk K , 2013a, Wheat straw pulp fractionation- Part 1. The effect of cells, vessels and fines on paper properties. *Cell Chem Technol* 47 (5-6):443-453;
- Rousu PP. Karjalainen M. Henricson KO. Niinimäki J. Kajanto I & Backfolk K , 2013b, Wheat straw pulp fractionation- Part 2. The effect of wheat straw fines on z-directional strength of paper. *Cell Chem Technol* 47 (7-8):613-621;
- Zhang, D, Liu X., Li Z., 1990, The analysis of fiber morphology and chemical composition of the different positions of wheat straw, *China Pulp and Paper*, 9(4),p.16;