



UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
ȘCOALA DOCTORALĂ A FACULTĂȚII DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI
PROTECȚIA MEDIULUI “CRISTOFOR SIMIONESCU”

Strada Prof. dr. doc. Dimitrie Mangeron nr. 73, Iasi – 700050

Tel: 0232/278683 int/2135, Fax: 0232/271311

E-mail: decanat@ch.tuiasi.ro

www.ch.tuiasi.ro



**VALORIFICAREA UNOR DEȘEURİ AGRICOLE
LIGNOCELULOZICE ÎN CONDIȚII COMPATIBILE CU MEDIUL**

- rezumatul tezei de doctorat -

Doctorand ing. Ana-Maria Cheșcă

Conducător de doctorat: prof. dr. ing. Dan Gavrilescu

Iași, 2018

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de **20 septembrie la ora 10 în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului „Cristofor Simionescu”**, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

“VALORIFICAREA UNOR DEȘEURİ AGRICOLE LIGNOCELULOZICE ÎN CONDIȚII COMPATIBILE CU MEDIUL”

elaborată de doamna **CHEȘCĂ ANA MARIA** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

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

Comisia de susținere a tezei de doctorat

1. Prof.univ.dr.ing. Nicolae Hurduc, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași	președinte
2. Prof.univ.dr.ing. Dan Gavrilescu, Universitatea tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași	conducător de doctorat
3. Prof.univ.dr.ing. Teodor Malutan, Universitatea tehnică Gheorghe Asachi din Iași	referent oficial
4. Conf. Dr. ing. Petronela Nechita, Universitatea „Dunarea de Jos” din Galați	referent oficial
5. Dr.ing. Iuliana Spiridon, CS II, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași,	referent oficial

CUPRINSUL TEZEI DE DOCTORAT

1. STADIUL ACTUAL AL CUNOASTERII.....	1
1.1 Introducere.....	1
1.2 Compoziția chimică a deșeurilor agricole lignocelulozice	3
1.3 Aspecte cu privire la dezincrustarea deșeurilor agricole lignocelulozice.....	8
1.3.1 Procedee convenționale de dezincrustare.....	8
1.3.2 Procedee de dezincrustare bazate pe utilizarea solvenților organici.....	13
1.3.3 Procedee pentru dezincrustarea tulpinilor de porumb.....	17
1.4 Caracteristicile efluenților generați la fabricarea celulozei din deșeuri agricole lignocelulozice.....	19
Concluzii.....	25
2. SCOPUL ȘI OBIECTIVELE TEZEI, MATERIALE, METODE ȘI TEHNICI ANALITICE.....	28
2.1 Scopul și obiectivele tezei de doctorat.....	28
2.2 Planul experimental.....	28
2.3 Materiale și metode.....	29
2.3.1 Metode de analiză și caracterizare a materiilor prime.....	30
2.3.2 Instalația experimentală de dezincrustare a biomasei.....	32
2.3.3 Metode de caracterizare a pastelor fibroase.....	34
2.3.4 Metode de caracterizare a soluțiilor reziduale.....	36
2.3.5 Metode instrumentale.....	37
3. DEZINCRUSTAREA DEȘEURILOR AGRICOLE LIGNOCELULOZICE ÎN VEDEREA VALORIFICĂRII PENTRU FABRICAREA UNOR SORTIMENTE DE HÂRTIE.....	39
3.1 Dezincrustarea natron a deșeurilor agricole lignocelulozice.....	39
3.1.1 Introducere.....	39
3.1.2 Dezincrustarea comparativă a unor deșeuri agricole lignocelulozice.....	40
3.1.3 Dezincrustarea tulpinilor de porumb – studiu comparativ.....	42
3.2 Tulpinile de porumb ca sursă de fibre celulozice.....	54
3.2.1 Introducere.....	54
3.2.2 Tulpinile de porumb ca sursă de fibre celulozice.....	55
3.2.3 Dimensiunile fibrelor.....	58
3.3 Dezincrustarea alcalină a tulpinilor de porumb.....	62
3.3.1 Considerații privind mecanismul și cinetica procesului.....	62
3.3.2 Aspecte cu privire la dizolvarea ligninei și caracteristici ale acesteia.....	70
Concluzii	88

4. OPTIMIZAREA OBȚINERII CELULOZEI DIN TULPINI DE PORUMB PRIN PROCEDEUL NATRON..	92
4.1 Necesitatea optimizării.....	92
4.2 Programul experimental	93
4.2.1 Etapele programului experimental.....	93
4.2.2 Randamentul, conținutul de lignină și viscozitatea celulozei.....	95
4.2.3 Proprietățile de rezistență a celulozei	98
Concluzii.....	103
5. STUDIUL REDUCERII IMPACTULUI ASUPRA FACTORULUI DE MEDIU APĂ.....	104
5.1 Caracterizarea soluțiilor reziduale generate la fabricarea celulozei din tulpini de porumb.....	104
5.2 Concentrarea alcaliilor din soluția reziduală de la dezincrustarea tulpinilor de porumb.....	106
5.2.1 Experimentele pentru concentrarea alcaliilor din soluțiile reziduale.....	109
5.2.2 Rezultate și discuții cu privire la concentrarea alcaliilor din soluțiile reziduale.....	112
5.3 Epurarea efluentului rezultat la dezincrustarea tulpinilor de porumb prin electro-coagulare .	121
5.3.1 Experimentele de electro-coagulare.....	124
5.3.2 Rezultate și discuții cu privire la procesul de electro-coagulare.....	126
Concluzii.....	130
CONCLUZII GENERALE.....	132
LISTA DE LUCRĂRI.....	139
BIBLIOGRAFIE.....	141

1. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII

1.1 Introducere

Unul dintre cele mai importante domenii de valorificare a biomasei lignocelulozice este fabricarea celulozei și hârtiei. Hârtia, una dintre cele mai importante invenții ale omenirii, este un material obținut din produse de origine biologică, cu utilizare în numeroase domenii de activitate și cu o importanță economică covârșitoare, consumul de hârtie reprezentând un indicator al bunăstării socio-economice (Area și Popa, 2014). Avantajul acestui material este compatibilitatea cu mediul ambiant rezultată din reciclabilitatea și biodegradabilitatea componentului principal - fibrele celulozice. Rata de reciclare a hârtiei a atins o valoare de peste 70%, dar industria înregistrează un necesar continuu de fibră virgină (primară) pentru satisfacerea cererilor ridicate pe piață, generate de orientarea industriei de ambalaje către produse papetare alternative "mai verzi", cu un impact ecologic redus, comparativ cu materialele plastice (CEPI, 2017).

Necesitatea de fibră virgină este și o consecință directă a reducerii proprietăților papetare ale fibrelor pe parcursul ciclului de viață. Posibilitatea de contaminare a unor alimente cu o gamă largă de substanțe cu potențial toxic limitează utilizarea produselor papetare obținute din maculatură la ambalarea produselor alimentare (Moret și colab., 2013; Suciș și colab., 2013). Din acest motiv, ambalajele care vin în contact direct cu alimentele se fabrică numai din hârtie sau carton obținute din fibre primare, din lemn sau plante nelemnoase. Lemnul reprezintă sursa principală de fibră virgină pentru fabricarea fibrelor celulozice, dar utilizarea acestuia generează o serie de impacturi ecologice: supraexploatarea resurselor forestiere, eroziunea solurilor, epuizarea potențialului acestora și acidifierea (FAO, 2017; EUROSTAT, 2016). În acest context, utilizarea unor surse secundare de materii prime la fabricarea celulozei papetare capătă o atenție deosebită (González-García și colab., 2010).

Cele mai importante categorii de materiale lignocelulozice sunt:

- 1) lemnul și deșeurile de lemn;
- 2) tulpini ale unor plante nelemnoase (anuale sau perene); aici se includ deșeurile agricole lignocelulozice (paie cerealiere și tulpini din diferite culturi) precum și cele provenite din procesarea unor plante tehnice (plante textile, tulpini de tutun), tulpini de plante cu creștere spontană;
- 3) fracții din deșeurile municipale precum deșeurile de hârtie (Koch, 2006; Tofănică și colab., 2011; Wertz și Bédué, 2013).

Deșeurile agricole lignocelulozice (DAL) reprezintă o resursă cu disponibilitate globală ridicată și preț redus (Fernández-Rodríguez și colab., 2017). Acestea rezultă în urma recoltării cerealelor și a unor plante tehnice (Snelders și colab., 2014). Cantitățile ce pot fi colectate depind de tipul culturii: paie de grâu: 1,4-2,5 t/ha; tulpini de porumb: 4-6,5 t/ha; tulpini de floarea soarelui 1,9-5,0 t/ha; tulpini de rapiță 1,7-3,5 t/ha (Kadam și McMillan, 2003; Glithero și colab., 2013).

Strategia Europa 2020 menționează bio-economia ca element cheie pentru dezvoltarea sustenabilă în Europa. Cercetarea, dezvoltarea și inovarea vor permite identificarea de soluții de management pentru bioresurse și pentru bio-produse. În acest context, valorificarea DAL pe linia obținerii fibrelor celulozice papetare reprezintă o alternativă viabilă (European Commission, 2012).

Pornind de la premiza că biomasa este o resursă cu potențial neutilizat, strategia cu privire la bio-economie include sinergii și complementarități în care sectorul agricol devine furnizor de biomasă, în cadrul căreia DAL devin materie primă pentru industria de celuloză și hârtie. Pe de altă parte, pentru reducerea impactului ecologic și eficientizarea utilizării resurselor, în ultimii ani se pune problema integrării fabricării celulozei și hârtiei în sisteme de biorafinare care pot aduce beneficii importante în ceea ce privește performanțele de mediu ale acestei importante ramuri

industriale. În acest sens, posibilitățile de valorificare ale bioresurselor vegetale cu potențial de integrare în sensul conceptului de biorafinare ale DAL constau în: obținerea fibrelor celulozice papetare, fabricarea de materiale compozite; obținerea pe cale hidrolitică a zaharurilor fermentabile și a etanolului; conversia termochimică (piroliza) pentru obținerea de gaze de sinteză; producerea de energie electrică și termică în sisteme de cogenerare (Yaman, 2004; Pauksza, 2005; Gokcol și colab., 2009; Castro și colab., 2011; Friedl, 2012).

Prin analogie cu termenul de rafinare a petrolului, o tehnologie care prelucrează materiale de origine biologică este definită ca tehnologie de biorafinare (Friedl, 2012). Fraționarea biomasei lignocelulozice presupune "desfacerea" matricii amorfe constituite de lignină și hemiceluloze și eliberarea fibrelor celulozice. Acest obiectiv este realizat în cadrul proceselor de dezincrustare, obținerea fibrelor celulozice fiind un exemplu concret de proces de biorafinare, având ca materie primă de bază lemnul și ca produs principal celuloza papetară iar ca produse secundare uleiul de tal și leșia neagră. Aceasta din urmă conține lignină reziduală, hemiceluloze degradate și alți compuși organici din degradarea componentelor biomasei. Aceste substanțe nu sunt recuperate și valorificate ci sunt arse pentru recuperarea energiei în cazanele de regenerare ale fabricilor de celuloză (Martin-Sampedro, 2014).

În contextul eforturilor globale de reducere a emisiilor de dioxid de carbon, biomasa poate deveni un competitor important al combustibililor fosili, o resursă sustenabilă și regenerabilă, cu disponibilitate globală ridicată, materie primă pentru toate industriile bazate pe resurse bio (Kudakasseril și colab., 2013). Amprenta de carbon a industriei de celuloză și hârtie, deși în continuă reducere, este o problemă intens dezbătută pe lângă deja cunoscutele studii de evaluare a ciclurilor de viață. În aceste studii sunt luate în considerare și aspectele privitoare la capacitatea plantațiilor de arbori destinați fabricării celulozei de a asimila dioxidul de carbon atmosferic, gaz care, după cum se știe, este principalul cauzator al efectului de seră (Gavrilescu și colab., 2009).

Dificultățile existente în privința utilizării DAL la fabricarea celulozei se referă la transportul mai costisitor și la depozitarea mai dificilă cauzate de densitatea mai redusă decât lemnul. De asemenea DAL se biodegradează cu viteză mai ridicată și de aceea nu pot fi depozitate timp îndelungat. Un alt dezavantaj este randamentul mai mic la obținerea celulozei. Celuloza din DAL conține dominant fibre scurte, mai puțin apreciate la fabricarea hârtiei. Totodată, apar și probleme la regenerarea reactivilor de dezincrustare (Rousu și colab., 2002). Folosirea DAL la fabricarea celulozei este limitată și de faptul că această materie primă nu este disponibilă tot timpul anului, perioada de recoltare fiind foarte scurtă (câteva săptămâni). Conținutul mai ridicat de substanțe extractibile al DAL este și el incriminat pentru randamentul mai redus al celulozei față de celuloza din lemn (Huijgen și colab., 2012). La prelucrarea DAL se formează depuneri pe traseele tehnologice (Leponiemi, 2008) în timp ce conținutul mai ridicat de cenușă și silicați generează depuneri în circuitele de regenerare a chimicalelor (Theliander, 2009; Housseinpour și colab., 2010). Aceste aspecte contribuie la reducerea eficienței economice la folosirea DAL pentru fabricarea celulozei. Dintre avantajele folosirii DAL se remarcă prețul mult mai mic comparativ cu lemnul și impactul sensibil mai redus asupra mediului. Lucrări recente (Snelders și colab., 2014; Popa, 2013) au arătat că DAL pot deveni o sursă fezabilă de fibre celulozice dacă se identifică condițiile adecvate de procesare. În acest context, dezincrustarea DAL necesită condiții specifice, uneori particulare care trebuie optimizate și adaptate. Acestea devin obligatorii dacă se dorește asigurarea anumitor cerințe în privința calității fibrelor celulozice obținute cât și a cantității și a utilității celorlalte produse separate (hemicelulozele, lignina, etc.).

2. SCOPUL ȘI OBIECTIVELE TEZEI, MATERIALE, METODE ȘI TEHNICI ANALITICE

2.1 Scopul și obiectivele tezei de doctorat

Teza de doctorat *Valorificarea unor deșeuri agricole lignocelulozice în condiții compatibile cu mediul* are ca scop obținerea și caracterizarea fibrelor celulozice din această categorie de materiale vegetale. Izolarea fibrelor se realizează prin procedee specifice, la care se studiază modalități de creștere a gradului de compatibilitate cu mediul ambiant. Obiectivele derivate se referă la:

- determinarea compoziției chimice a deșeurilor agricole lignocelulozice (DAL);
- stabilirea unor metode de delignificare a DAL și studiul factorilor de influență ai procesului;
- elucidarea unor aspecte ale mecanismului delignificării DAL;
- caracterizarea fibrelor celulozice obținute din punct de vedere a utilizării lor la fabricarea hârtiei;
- caracterizarea sub aspectul potențialului poluant a soluțiilor reziduale și a apelor uzate provenite de la dezincrustarea DAL;
- stabilirea și validarea experimentală a unor metode de recuperare a agenților de dezincrustare și de epurare a apelor uzate generate.

2.2 Planul experimental

Planul experimental este structurat în mai multe etape și anume:

- colectarea și condiționarea unor probe de DAL;
- determinarea compoziției chimice a DAL;
- delignificarea DAL prin procedee specifice;
- studiul complex al fibrelor celulozice obținute din DAL;
- caracterizarea din punct de vedere papetar a celulozelor din DAL;
- studiul potențialului de impact al soluției reziduale de la dezincrustarea DAL.

În mod concret planul experimental se referă la:

- Realizarea unui set de experimente de dezincrustare pentru alegerea unui anumit sort de deșeuri agricole pentru studii mai ample;
- Stabilirea unui procedeu adecvat de dezincrustare cu obținere de material fibros care să poată fi utilizat la fabricarea unor sortimente de hârtie specifice sectorului de producție ambalaje; optimizarea procedurii de dezincrustare selectat;
- Caracterizarea soluției reziduale ca efluent al procesului de dezincrustare a DAL;
- Evaluarea posibilităților de reutilizare la dezincrustare și/sau epurare a soluției reziduale rezultate în procesul de dezincrustare.

În figura 2.1 se prezintă schema planului experimental care redă abordarea integrată din punct de vedere experimental a studiilor efectuate. În prima fază se selectează DAL și se determină compoziția chimică, respectiv conținutul de celuloză, lignină, hemiceluloze, substanțe extractibile și conținutul de cenușă. Etapa de dezincrustare include mai multe faze și anume: tratarea preliminară (pre-tratarea) tocăturii de DAL cu diferiți reactivi și determinarea randamentului în fază solidă și în substanțe dizolvate; dezincrustarea propriu-zisă a materialului vegetal pre-tratat și caracterizarea pastei fibroase; reutilizarea la dezincrustare a soluției reziduale. Ultima etapă a programului experimental se ocupă cu caracterizarea soluției reziduale care rezultă la dezincrustarea DAL, recuperarea reactivilor de dezincrustare și cu studiul posibilităților de epurare a soluției reziduale.

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 pastelor fibroase (rezistența la compresiune a hârtiei în planul foii și rezistența de aplatizare a ondulelor) s-au efectuat la S.C. VRANCART S.A. Adjud. Analizele necesare stabilirii impactului asupra factorului de mediu apă a proceselor de dezincrustare a deșeurilor agricole lignocelulozice folosite în studiu au fost efectuate și în cadrul unor laboratoare acreditate RENAR (Administrația Bazinală de Apă Prut-Bârlad).

Prelucrarea datelor experimentale s-a realizat cu ajutorul următoarelor aplicații software: Microsoft Office Excel, Matlab; State Ease Design Expert; KnowItAll® Academic Edition; Optika Vision® Pro; OriginPro; ACD/NMR Processor Academic Edition.

3. DEZINCRUSTAREA DEȘEURILOR AGRICOLE LIGNOCELULOZICE ÎN VEDEREA VALORIFICĂRII PENTRU FABRICAREA UNOR SORTIMENTE DE HÂRTIE

3.1 Dezincrustarea natron a deșeurilor agricole lignocelulozice

3.1.2 Dezincrustarea comparativă a unor deșeuri agricole lignocelulozice

Experimentele de dezincrustare s-au realizat cu ajutorul instalației de laborator prezentată schematic în figura 2.2, prezentată în capitolul anterior. Instalația este formată dintr-un reactor tip autoclavă rotativă din oțel inoxidabil prevăzut cu sistem de încălzire electric și control automat al temperaturii. După dezincrustare, materialul este descărcat și spălat într-o cuvă filtrantă, apoi este destrămat și sortat. Operațiile principale la fierberea în laborator, prezentate și în figura 3.1 au inclus: a) încărcarea fierbătorului cu materia primă și cu soluția pentru dezincrustare; b) ridicarea temperaturii până la valoarea de regim cu viteza de 5 °C/minut. În cazul experimentelor din această parte a studiului s-a utilizat un adaos de alcalii și un hidromodul constante (20% alcalii active și $h = 5$, valori cel mai des întâlnite în literatura de specialitate); c) menținerea la temperatura de fierbere pentru o durată prestabilită (60 minute; d) prelevarea probelor de leșie neagră; e) degazarea finală și golirea fierbătorului; f) spălarea și sortarea celulozelor obținute. Tabelul 3.2 prezintă rezultatele cu privire la caracteristicile celulozelor obținute prin dezincrustarea deșeurilor agricole menționate prin procedeul natron. Așa cum se poate observa randamentul celulozei variază semnificativ funcție de natura materiei prime și se corelează cu datele cu privire la compoziția chimică. Paiele de grâu s-au dezincrustat cel mai avansat, sub aspectul conținutului de lignină, iar tulpinile de floarea soarelui s-au dezincrustat cel mai puțin. Tulpinile de porumb se pot dezincrusta la valori relativ reduse ale conținutului de lignină dar, celuloza rezultă cu randamente scăzute. Totuși, fibrele din tulpini de porumb au prezentat cea mai mare viscozitate dintre toate celulozele analizate. Datele din tabelul 3.2 arată că materialele vegetale se comportă diferit în procesul de dezincrustare și de aceea fiecare caz trebuie analizat separat.

Caracteristicile de rezistență ale celulozelor natron din tabelul 3.2 sunt prezentate în tabelul 3.3. În această etapă a studiului s-au determinat doar indicii rezistenței la tracțiune și la plesnire pentru celulozele nemăcinate și măcinate la 30°SR în moara Jokro în condiții standard și se observă că se obține un spectru larg de valori. Datele arată că celuloza din tulpini de porumb are cele mai ridicate caracteristici de rezistență, iar celuloza din tulpini de floarea soarelui cele mai scăzute. Se mai observă că prin măcinare caracteristicile de rezistență se îmbunătățesc semnificativ la toate celulozele.

Tabelul 3.2 Caracteristicile celulozelor natron obținute din diferite materiale vegetale agricole

Materia primă	Randamentul celulozei (%)	Indicele Kappa	Viscozitatea intrinsecă (cm³/g)
Paie de grâu	40,3	15,2	810
Tulpini de porumb	35,1	27,3	1050
Tulpini de floarea soarelui	38,2	63,0	670
Tulpini de rapiță	44,0	47,2	620

Tabelul 3.3 Proprietățile de rezistență mecanică a celulozelor obținute din deșeuri agricole

Celuloză din:	Gradul de măcinare (°SR)	Indicele rezistenței la tracțiune (N·m/g)	Indicele rezistenței la plesnire (kPa·m²/g)
Paie de grâu	20	39,3	2,1
	30	55,1	3,9
Tulpini de porumb	25	47,5	2,24
	30	63,6	3,59
Tulpini de floarea soarelui	23	22,7	0,78
	30	36,5	1,66
Tulpini de rapiță	19	23,5	1,1
	30	45,3	2,1

Având în vedere rezultatele prezentate în cadrul studiului cu privire la dezincrustarea natron a deșeurilor agricole lignocelulozice (DAL) selectate se poate afirma că tulpinile de porumb reprezintă un candidat interesant pentru extinderea cercetărilor. Așa cum s-a arătat în prima parte a studiului foile obținute din celuloza de porumb au prezentat cele mai bune valori ale proprietăților de rezistență mecanică. Un argument în plus este reprezentat și de faptul că acestea sunt disponibile în cantități importante având în vedere suprafețele cultivate atât în România (peste 2,5 milioane de ha) cât și în Uniunea Europeană. Mai mult, studiile cu privire la dezincrustarea tulpinilor de porumb sunt rare în literatură.

Acestea sunt principalele motive pentru care în prezentul studiu se investighează comportarea tulpinilor de porumb la dezincrustare și se analizează potențialul papetar al fibrelor celulozice isolate din această materie primă. S-a considerat necesar un studiu preliminar privind alegerea celui mai potrivit procedeu de dezincrustare a tulpinilor de porumb sub aspectul naturii reactivilor precum și etapelor procesului.

3.1.3 Dezincrustarea tulpinilor de porumb – studiu comparativ

Scopul experimentelor descrise în acest subcapitol este selectarea unui procedeu adecvat de dezincrustare pentru tulpinile de porumb, prin efectuarea unui număr de fierberi prin procedee alcaline diferite: natron, natron cu prehidroliză, natron-butanol, sulfat și respectiv procedeul cu hidroxid de potasiu și amoniu. Fierberile s-au efectuat fără prehidroliză sau cu prehidroliză pentru a se stabili necesitatea acestei etape. S-a folosit instalația descrisă în capitolul 2 și operațiile prezentate în figura 3.1 pentru obținerea celulozelor sortate. Tulpinile de porumb utilizate în acest studiu au provenit dintr-o altă cultură de porumb denumită lot 2 și de aceea s-a determinat din nou compoziția chimică, valorile medii fiind prezentate în tabelul 3.4.

Tabelul 3.4 Compoziția chimică medie a tulpinilor de porumb (lotul 2)

Holoceluloză (%)	Celuloză (%)	Pentozane (%)	Lignină (%)	EA[*] (%)	SAC^{**} (%)	S_{NaOH 1%}^{***} (%)	Cenușă (%)
64,40	38,07	19,05	20,20	2,55	22,90	49,30	5,10

EA^{*} - Extractibile cu acetona; SAC^{**} - Solubile cu apă caldă; S_{NaOH 1%}^{***} - solubile cu soluție NaOH 1%

Față de valorile obținute pentru lotul de tulpini utilizat în testele de screening (lotul 1) apar diferențe care sunt puse pe seama condițiilor de cultivare diferite ale porumbului. Apare o ușoară

creștere a conținutului de lignină. Variabilitatea compoziției chimice de la lot la lot este confirmată și în alte studii (Cheng și colab., 2017).

La toate experimentele încălzirea s-a realizat pe parcursul a 30 de minute iar fierberea la 170 °C a avut durata de o oră. Toate fierberile au fost realizate la adaos de alcalii constant de 18% NaOH. În cadrul fiecărui tip de experiment s-a utilizat o cantitate de 400 g a.u. de tulpini de porumb la o valoarea 5 a hidromodulului. În cazul fierberilor cu butanol, leșia de fierbere a avut un conținut de 30% butanol. Pentru fierberile KOH / NH₄OH s-a utilizat o cantitate echivalentă de KOH / NH₄OH (raport Eg NH₄OH / Eg KOH = 1). În cazul fierberii sulfat s-a utilizat o leșie cu următoarele caracteristici: NaOH - 107,2 g/L; Na₂S - 30,4 g/L și sulfiditate 22,1%.

Pentru a se diminua efectul negativ al măduvei, s-au efectuat fierberi natron cu prehidroliză (PH) în cadrul a două tipuri de experimente. Prehidroliza s-a realizat în primul caz la temperatura de 170 °C pentru 30 minute iar în cel de al doilea caz la 100 °C timp de 60 minute la un hidromodul 5. Tulpinile astfel tratate au fost spălate și ulterior utilizate pentru fierberile natron. În tabelul 3.5 se prezintă sinteti reactivii utilizați pentru dezincrustarea tulpinilor de porumb și notația probelor de celuloză rezultate.

Rezultatele analizelor celulozelor obținute în urma experimentelor de dezincrustare sunt precizate în tabelul 3.6. Așa cum se poate observa, utilizarea unor reactivi de fierbere diferiți sau alte condiții de fierbere influențează caracteristicile celulozelor obținute în ceea ce privește valorile randamentelor, ale indicilor Kappa și ale viscozităților.

Ținând seama de valorile indicelui Kappa și ale viscozității putem afirma că fierberile natron și sulfat sunt cele mai promițătoare chiar dacă valorile randamentelor sunt mai reduse (35,9 - 41%) decât pentru dezincrustarea cu KOH și NH₄OH (Kappa 99, randament 47,1%). Fierberile cu butanol nu se justifică deși oferă randamente mai bune decât fierberea natron, din cauza costului ridicat al butanolului. Se mai observă că prehidroliza realizată în condițiile menționate nu aduce avantaje privind randamentul sau conținutul de lignină.

Tabelul 3.5 Procedee de dezincrustare a tulpinilor de porumb (*Zea mays*- ZM)

Tipul probei	Procedee de dezincrustare	Reactivul de dezincrustare
ZM Natron	Natron	NaOH
ZM Natron B30%	Natron –butanol 30%	NaOH + C ₄ H ₅ OH
ZM(KOH+NH ₄ OH)	KOH/NH ₄ OH	KOH + NH ₄ OH
PH170(30) ZM Natron	Pre-hidroliză(170°C/30 min) + dezincrustare natron	H ₂ O / NaOH
PH100(60) ZM Natron	Pre-hidroliză (100°C/60 min) + dezincrustare natron	H ₂ O / NaOH
ZM sulfat	Sulfat	NaOH + Na ₂ S

Tabelul 3.6 Caracteristicile celulozelor obținute în urma experimentelor de dezincrustare (valori medii)

Tipul celulozei	Randamentul (%)	Indicele Kappa	Viscositatea intrinsecă (cm ³ /g)
ZM Natron	35,90	19,20	866
ZM Natron B30%	41,00	22,40	799
ZM (KOH+NH ₄ OH)	47,10	99,00	750
PH170(30) - ZM Natron	33,20	46,90	946
PH100(60) - ZM Natron	34,90	22,50	1022
ZM Sulfat	37,00	32,40	1100

Totuși, tratamentele hidrolitice conduc la unele îmbunătățiri ale valorilor viscozității pe seama reducerii conținutului fracției polizaharidice cu grad redus de polimerizare. S-a constatat că parametrii de realizare a acestui tratament influențează valorile viscozității cât și pe cele ale randamentului și, mai ales, a indicelui Kappa unde s-a constatat practic o înrăutățire sensibilă a acestuia pentru cazul în care tratamentul s-a realizat la temperatură ridicată de 170 °C. O ipoteză este reducerea reactivității ligninei pe seama reacțiilor de condensare care se dezvoltă la temperaturi ridicate (Rauhala și colab., 2011; Yoon și van Heiningen, 2008).

După cum se observă din tabelul 3.6, randamentul celulozelor este în general scăzut și se corelează cu indicele Kappa. Materialul dezincrustat este format din fibre individualizate, aglomerări de fibre și fragmente de tulpină nedezincrustate. Materialul nedezincrustat din celuloza natron din tulpini de porumb este format din fragmente originare din internodurile tulpinii și din fragmente care provin din nodurile tulpinii, care se constituie în refuzul la sortare.



1



2

Figura 3.2 Material nedezincrustat din celuloza natron din tulpini de porumb (refuzul la sortare): 1 - fragmente originare din internodurile tulpinii; 2 - fragmente originare din nodurile tulpinii

Măcinarea celulozelor s-a realizat cu scopul urmăririi evoluției gradului de măcinare cât și a stabilirii influenței acestuia asupra proprietăților de rezistență a celulozei. Analizând valorile din tabelul 3.7 rezultă că pentru toate celulozele măcinarea decurge mai rapid în prima etapă a operației, iar ulterior viteza de măcinare se reduce. Măcinarea până la 30 - 35 °SR decurge rapid, fenomen specific celulozelor din plante anuale. Acest aspect poate fi considerat un avantaj în sensul unui necesar energetic redus pentru măcinare (Kirwan 2005; Chamberlain și Kirwan, 2013). Datele din tabelul 3.7 conduc la concluzia că, indiferent de natura procedurii de dezincrustare, celulozele din porumb se macină cu viteză ridicată încă din primele momente ale procesului.

Datorită gradului inițial de măcinare ridicat, celulozele din tulpini de porumb se pot folosi și în stare nemăcinată la obținerea unor sortimente de hârtie.

Studiul proprietăților de rezistență mecanică se axează pe acele caracteristici care prezintă importanță în domeniul fabricării ambalajelor de hârtie și carton ondulat. S-au determinat rezistențele la tracțiune, plesnire, aplatizare după ondulare în laborator (CMT) precum și rezistența la compresiune în planul foii (SCT) atât pentru foi obținute din celuloze nemăcinate cât și pentru foile obținute din celuloze măcinate la durate diferite.

Așa cum se observă în figura 3.10. indicele de tracțiune crește odată cu creșterea gradului de măcinare, înregistrând valori maxime în domeniul 30 - 35 °SR după care valoarea indicelui de tracțiune se reduce. Această evoluție se explică prin faptul că în primă etapă a măcinării (la durate de 2,5 - 5,0 minute) au loc fenomene de rupere a peretelui primar și de fibrilare care facilitează formarea legăturilor interfibre în foaie și creștere a ariei relative de legare cu rezultate pozitive asupra rezistenței la tracțiune. Continuarea măcinării – creșterea duratei de măcinare până la etapa de scurtare a fibrelor - are un impact negativ asupra rezistenței la tracțiune. Valorile indicelui de rezistență la tracțiune în stare nemăcinată se situează în domeniul 27 - 44 Nm/g. Aceste valori acceptabile sunt o indicație a faptului că și nemăcinate, celulozele de porumb au o rezistență relativ bună.

Tabelul 3.7 Valorile vitezelor de măcinare pentru celulozele din porumb

Procedeul	Indicele Kappa	Gradul de măcinare inițial (°SR)	Durata măcinării (minute)	Viteza de măcinare (°SR/minut)
Natron	19,20	19	0 – 2,5	3,6
			2,5 – 5,0	2,8
			5,0 – 10	3,4
Natron B 30%	22,40	22	0 – 2,5	2,0
			2,5 – 5,0	4,8
			5,0 - 10	2,8
KOH+NH ₄ OH	99,00	26	0 – 2,5	3,2
			2,5 – 5,0	1,6
			5,0- 10	2,4
Natron cu prehidroliză (170 °C, 30 minute)	46,90	20	0 – 2,5	3,6
			2,5 – 5,0	0,8
			5,0 - 10	2,4
Natron cu prehidroliză (100 °C, 60 minute)	22,50	20	0 – 2,5	4,0
			2,5 – 5,0	3,2
			5,0 - 10	2,4
Sulfat	32,40	19	0 – 2,5	3,6
			2,5 – 5,0	4,0
			5,0 - 10	2,2

Se remarcă și faptul că prehidroliza la temperatură joasă (100 °C) conduce la celuloze cu rezistență la tracțiune inițială mai bună față de celulozele natron fără prehidroliză. Se confirmă faptul că îndepărtarea totală sau parțială a hemicelulozelor are un efect negativ asupra proprietăților de rezistență ale celulozelor (Borrega și colab., 2013). Indicele de rezistență la tracțiune pentru celulozele natron și sulfat prezintă cele mai bune valori (56 - 59 Nm/g), așa cum era de așteptat.

După cum este cunoscut, rezistențele la tracțiune și la plesnire ale celulozelor evoluează similar odată cu avansarea măcinării, în sensul că valorile acestora ajung la un maxim. Așa cum se observă în figura 3.11, indicele de plesnire crește aproape liniar odată cu gradul de măcinare în domeniul studiat (până la 55 °SR).

Creșterea este mai pronunțată pentru probele obținute din fierberile cu prehidroliză (PH100, PH170) și pentru celuloza sulfat. Se mai poate observa că pentru celuloza obținută din fierberea cu KOH + NH₄OH se obțin valori reduse ale indicelui de plesnire. Toate aceste aspecte confirmă faptul că rezistențele la tracțiune și la plesnire ale celulozei sunt influențate atât de gradul de măcinare cât și de gradul de dezincrustare.

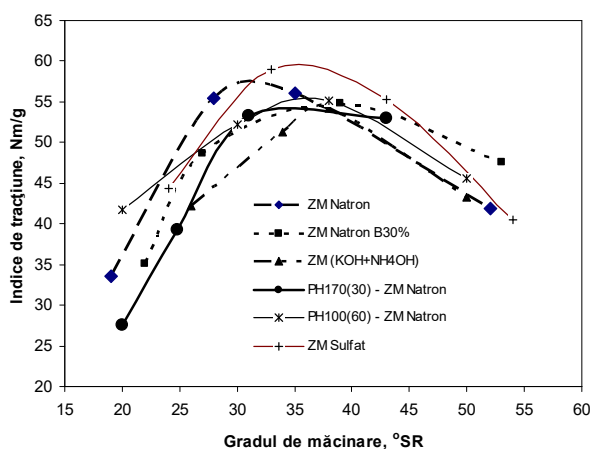


Figura 3.10 Evoluția valorilor indicelui de rezistență la tracțiune a celulozelor din porumb

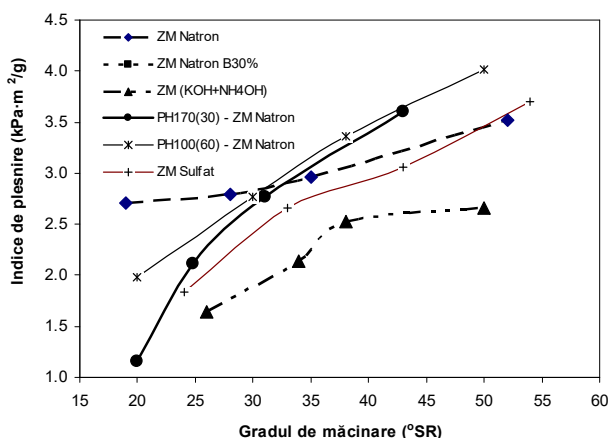


Figura 3.11 Evoluția valorilor indicelui de rezistență la plesnire a celulozelor din porumb

Indicele de rezistență la aplatizare a hârtiei după ondulare în laborator (CMT₀) crește odată cu gradul de măcinare (figura 3.12) până la valori maxime situate în domeniul 30-40 °SR așa cum se întâmplă și pentru situația rezistenței la tracțiune și la plesnire. Din nou, celulozele sulfat și natron prezintă cele mai ridicate valori ale indicelui CMT.

În figura 3.13 se observă evoluția indicelui rezistenței la compresiune în planul foii (SCT) funcție de gradul de măcinare și se observă că valorile cresc pe tot domeniul de grade de măcinare investigat. Analizând figurile 3.12 și 3.13 se observă că valorile indicilor CMT și respectiv SCT evoluează diferit cu gradul de măcinare în sensul că în timp ce valorile CMT înregistrează un maxim, cele ale SCT continuă să crească și la grade de măcinare mari. Explicația se referă la modul de acțiune a forțelor în timpul celor două tipuri de încercări: perpendicular pe planul foii la CMT și în planul foii la SCT.

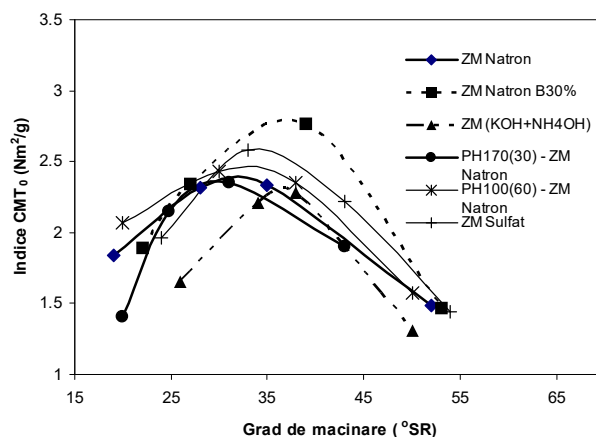


Figura 3.12 Evoluția valorilor indicelui de rezistență la aplatizare a undulelor (CMT_0) pentru celulozele din porumb

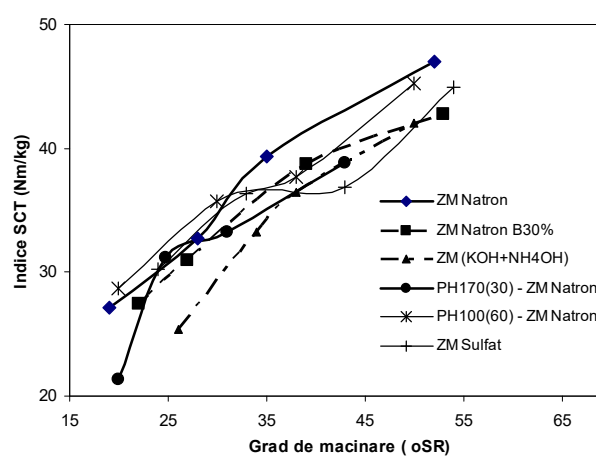


Figura 3.13 Evoluția valorilor indicelui de rezistență la compresiune în planul foii de hârtie (I_{SCT}) pentru celulozele din porumb

Concluzionând, putem spune că experimentele de dezincrustare a tulpinilor de porumb au condus la șase categorii de celuloze cu proprietăți specifice. Măcinarea celulozelor a demonstrat că vitezele de măcinare sunt relativ mari, specifice materialelor fibroase obținute din plante anuale – rezultat al conținutului ridicat de hemiceluloze și de material fin. Un avantaj al măcinării rapide este consumul redus de energie pentru atingerea unui grad de măcinare optim de 30 – 35 °SR, așa cum arată și testele de rezistență mecanică.

4. OPTIMIZAREA OBȚINERII CELULOZEI DIN TULPINI DE PORUMB PRIN PROCEDUL NATRON

4.1 Necesitatea optimizării

După cum s-a arătat în capitolul 3, din tulpini de porumb este posibilă obținerea unei game largi de celuloze și alte paste fibroase prin procedee alcaline. Studiul experimental a cuprins dezincrustări în mai multe variante: natron într-o singură etapă, natron în două etape și natron cu prehidroliză. De fiecare dată s-au analizat celulozele obținute determinându-se randamentul, gradului de dezincrustare (indicele Kappa) și caracteristicile de rezistență. Concluziile capitolului 3 arată că proprietățile și caracteristicile celulozei ce depind într-o măsură hotărâtoare de varianta de dezincrustare folosită, fiecare dintre acestea prezentând avantaje și dezavantaje. Se pune problema alegerii unei variante care să constituie propunerea acestui studiu privind dezincrustarea alcalină a tulpinilor de porumb. Selectarea variantei are la bază mai multe criterii și anume:

- sortimentul de celuloză care se dorește a se obține;
- procedeul să fie cât mai simplu;
- reactivul pentru dezincrustare să fie ușor de aprovizionat;
- dezincrustarea să se realizeze la temperaturi care să evite un consum ridicat de energie;
- soluția reziduală să fie reutilizabilă sau să poată fi prelucrată pentru recuperarea reactivului.

Având în vedere că dezincrustarea tulpinilor de porumb urmărește obținerea unui material fibros din care să se producă hârtii pentru cartonul ondulat, procedeul ales trebuie adaptat pentru obținerea de celuloze cu randament mare și cu conținut ridicat de lignină, astfel încât fibrele să fie rigide. Rigiditatea fibrelor este dată, în primul rând, de conținutul lor de lignină. Pentru acesta, dezincrustarea trebuie limitată până în momentul în care se obține punctul de individualizare a fibrelor, adică se atinge valoarea conținutului de lignină la care materialul dezincrustat se transformă în fibre fără prelucrare mecanică ulterioară procesului de dezincrustare. Prin urmare, conținutul de lignină din materialul dezincrustat reprezintă un parametru important care trebuie optimizat. Optimizarea trebuie să se refere atât la valorarea conținutului de lignină la care se obține individualizarea fibrelor cât și la parametrii procesului de dezincrustare care să asigure atingerea conținutului de lignină optim (adaos de alcalii active, temperatura de fierbere, durată). De asemenea, optimizarea dezincrustării trebuie să vizeze și obținerea de celuloze cu caracteristicile de rezistență cerute de sortimentul de hârtie propus a fi fabricat.

Pe baza acestor considerente, s-a ales pentru optimizare procedeul natron într-o singură treaptă, procedeu simplu, care utilizează un reactiv comun (hidroxidul de sodiu), care reacționează energic cu lignina și care nu necesită condiții dure de dezincrustare. Respectarea conceptului "dezincrustare fără reactivi cu sulf (*sulphur free pulping*)" elimină posibilitatea generării compuşilor urât mirositori din categoria mercaptanilor.

4.2 Programul experimental

4.2.1 Etapele programului experimental

Pentru optimizarea dezincrustării tulpinilor de porumb s-a ales un program factorial de tipul centrat-compus-rotabil de ordinul II, cu trei variabile independente: adaosul de alcalii active, temperatura de fierbere și durata dezincrustării. S-au considerat șapte variabile dependente alese astfel încât să se poată extrage maximum de informații prin exploatarea programului factorial. Primele trei variabile dependente sunt randamentul, gradul de dezincrustare și viscozitatea celulozelor (pastelor fibroase), iar următoarele două sunt caracteristicile obișnuite de rezistență: indicele rezistenței la tracțiune și la plesnire. S-au urmărit totodată și 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 foii și indicele rezistenței la

aplatizare a undulelor. Avantajul acestui tip de program este, că pe baza unui număr rezonabil de experimentări, se pot stabili ecuațiile de dependență între mărimile de intrare (variabile independente) ale sistemului de modelat și răspunsurile sistemului –variabile dependente.

Modelarea analitico-experimentală implică parcurgerea a patru etape. O primă etapă este adoptarea modelului matematic de bază (descrie de ecuația 4.1) pentru procesul studiat, care stabilește legătura între funcția răspuns (funcție obiectiv sau variabilă dependentă) și factorii de influență. Factorii de influență ai procesului precum adaosul de alcalii active (X_1), temperatura (X_2) și durata (X_3) au fost considerați ca variabile independente. Răspunsurile sistemului sau variabilele dependente considerate sunt: randamentul, gradul de dezincrustare, viscositatea intrinsecă a celulozei, indicele rezistenței la tracțiune și respectiv cel 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 foii (I_{CMT0}) și indicele rezistenței la aplatizare a undulelor I_{SCT} .

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (4.1)$$

Tabelul 4.1 Programul experimental generat cu ajutorul Stat Ease Design Expert

Nr. experimentului	Adaos de alcalii active (%)	Temperatura (°C)	Durata fierberii (minute)
1	12	140	30
2	12	160	30
3	14	140	90
4	14	140	60
5	12	140	60
6	14	160	60
7	16	120	90
8	16	140	60
9	12	160	90
10	16	160	30
11	14	140	30
12	14	140	60
13	12	120	30
14	14	120	60
15	16	140	30

Realizarea experimentală a programului și prelucrarea rezultatelor experimentale prezentate în tabelul 4.3 și respectiv 4.4 prin intermediul *Stat Ease Design Expert* reprezintă etapele finale. Softul permite evaluarea statistică a datelor de observație, generează tabele de analiză ANOVA și permite testarea adecvanței modelului și la nevoie corecția acestuia. Testarea modelului se realizează prin intermediul valorii testului F (Fischer-Snedecor) și a respingerii ipotezei nule - valoare „Prob>F” = p < 0.05 pentru model și coeficienții variabilelor independente. Tot prin intermediul soft-ului se poate realiza optimizarea multicriterială.

Tabelul 4.2 Semnificația simbolurilor variabilelor utilizate în programul experimental

Variabile independente	
X_1	Adaosul de alcalii active, (% NaOH)
X_2	Temperatura de fierbere (°C)
X_3	Durata fierberii (minute)
Variabile dependente	

Y_{IK}	Indicele Kappa al celulozei (cm^3 soluție 0,1N KmnO_4)
Y_{RT}	Randamentul total al celulozei (%)
Y_{IV}	Viscositatea intrinsecă (cm^3/g)
Y_{IT}	Indicele rezistenței la tracțiune (Nm/g)
Y_{IP}	Indicele rezistenței la plesnire ($\text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$)
Y_{ISCT}	Indicele rezistenței la compresiune în planul foii ($\text{N}\cdot\text{m/g}$)
Y_{ICMT}	Indicele rezistenței la aplatizare a ondulelor ($\text{N}\cdot\text{m}^2/\text{g}$)

4.2.2 Randamentul, conținutul de lignină și viscositatea celulozei

Caracteristicile celulozelor obținute privind randamentul, indicele Kappa (gradul de dezincrustare) și viscositatea intrinsecă sunt prezentate în tabelul 4.3 și reprezintă valorile experimentale utilizate pentru modelare. Prin prelucrarea datelor experimentale prezentate în tabelul 4.3 s-au obținut ecuațiile de dependență dintre parametrii fierberii și randamentul celulozei, indicele Kappa și viscositatea celulozei, descrise de relațiile 4.2-4.4. Cu ajutorul acestor relații s-au reprezentat graficele tip contur ale evoluțiile variabilelor dependente menționate funcție de adaosul de alcalii și temperatură, la diferite durate ale procesului de fierbere – figurile 4.1-4.3.

Așa cum se observă în figura 4.1, adaosul de alcalii active joacă un rol important în ceea ce privește evoluția randamentului celulozei. La o valoare constantă a temperaturii de fierbere și a duratei (140°C și 60 de minute) reducerea randamentului odată cu creșterea adaosului de alcalii active este semnificativă (aproximativ 13%).

Tabelul 4.3 Caracteristicile celulozelor obținute – valori experimentale utilizate pentru modelare

Nr. experiment	Randament total %	Indicele Kappa	Viscositate intrinsecă (cm^3/g)
1	37.3	28.8	884
2	41.1	35.4	1054
3	34.7	26.8	948
4	31.0	25.7	886
5	49.2	27.7	1127
6	27.9	29.3	915
7	36.1	30.1	578
8	34.8	21.6	674
9	34.0	44.0	1049
10	30.1	21.4	747
11	35.3	21.4	1194
12	33.1	25.1	964
13	55.1	24.4	997
14	39.5	21.8	1042
15	36.3	21.5	1164

Efectul parametrilor de proces asupra indicelui Kappa poate fi vizualizat în figura 4.2, unde este din nou evidentă influența adaosului de alcalii. Și în cazul indicelui Kappa, creșterea adaosului de alcalii în intervalul de lucru induce o reducere semnificativă a indicelui Kappa. La valori mai reduse ale adaosului de alcalii și temperatură redusă creșterea duratei fierberii are drept consecință ușoare creșteri ale valorilor indicelui Kappa pe seama fenomenelor de precipitare și condensare la reducerea pH-ului pe seama consumului de alcalii (Fullerton, 1987; Alen, 2000; Kanungo și colab., 2009).

Viscositate intrinsecă a celulozei este de asemenea influențată de variația adaosului de alcalii în intervalul menționat, după cum se poate observa în figura 4.3. Atât în cazul randamentului cât și al vâscozității variațiile negative pot fi explicate pe seama intensificării reacțiilor de degradare ale poliozelor în contextul creșterii concentrației alcaliilor, a temperaturii sau al extinderii duratei fierberii (Kanungo și colab., 2009). Așa cum se poate observa la analiza celor trei grupuri de figuri, încercarea de reducere a indicelui Kappa prin creșterea adaosului de alcalii, a temperaturii sau a duratei fierberii aduce consecințe negative în sensul reducerii vâscozității și a randamentului.

$$Y_{RT} = -50.38 X_1 + 0.69 X_2 - 0.11 X_3 + 1.67 X_1^2 - 3.61 \cdot 10^{-3} X_2^2 - 3.18 \cdot 10^{-4} X_3^2 + 5.21 \cdot 10^{-3} X_1 X_2 + 387.99 \quad (4.2)$$

$$(p=0,0022; R^2=0,94)$$

$$Y_{IK} = -0.11 X_1 - 0.34 X_2 - 0.57 X_3 + 0.47 X_1^2 + 6.50 \cdot 10^{-3} X_2^2 + 1.48 \cdot 10^{-3} X_3^2 - 0.1 X_1 X_2 + 7.07 \cdot 10^{-3} X_1 X_3 + 2.80 \cdot 10^{-3} X_2 X_3 + 60.45 \quad (4.3)$$

$$(p=0,0064; R^2=0,97)$$

$$Y_{\eta} = -765.51 X_1 + 15.55 X_2 + 52.99 X_3 + 34.63 X_1^2 + 9.87 \cdot 10^{-3} X_2^2 - 0.36 X_3^2 - 1.38 X_1 X_2 - 0.95 X_1 X_3 + 4214.05 \quad (4.4)$$

$$(p=0,04; R^2=0,89)$$

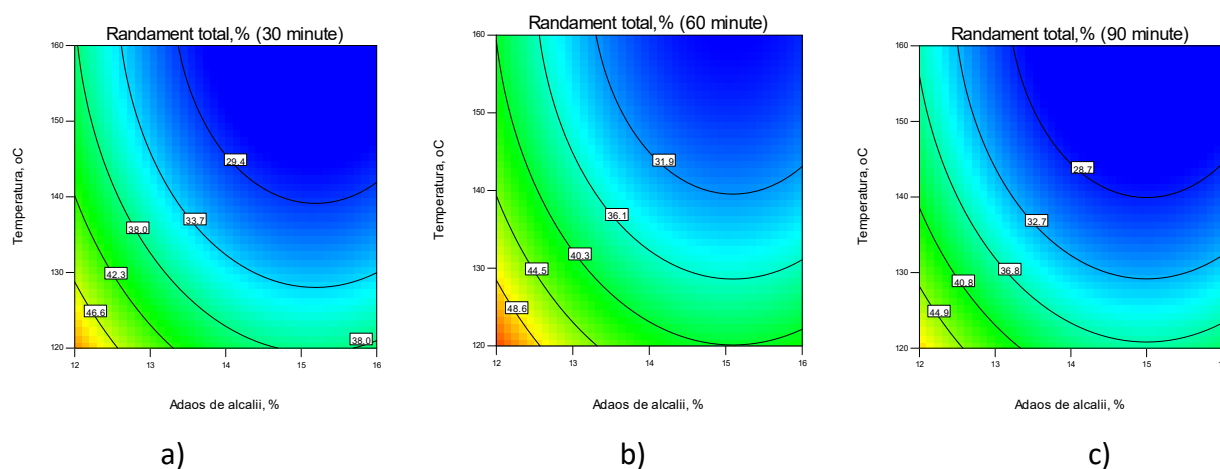


Figura 4.1 Variația randamentului celulozei funcție de adaosul de alcalii și temperatură la diferite durate ale fierberii

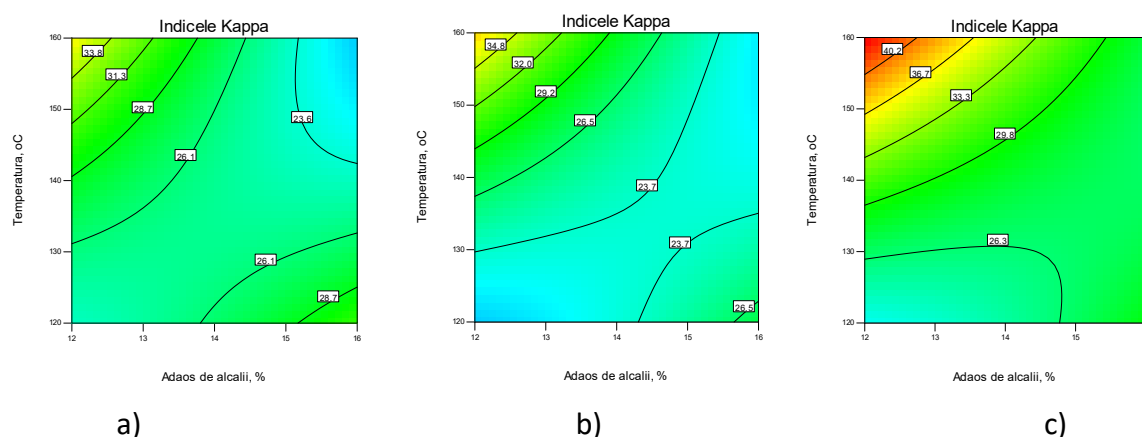


Figura 4.2 Variația indicelui Kappa al celulozei funcție de adaosul de alcalii și temperatură la diferite durate ale fierberii: a) 30 minute; b) 60 minute; c) 90 minute

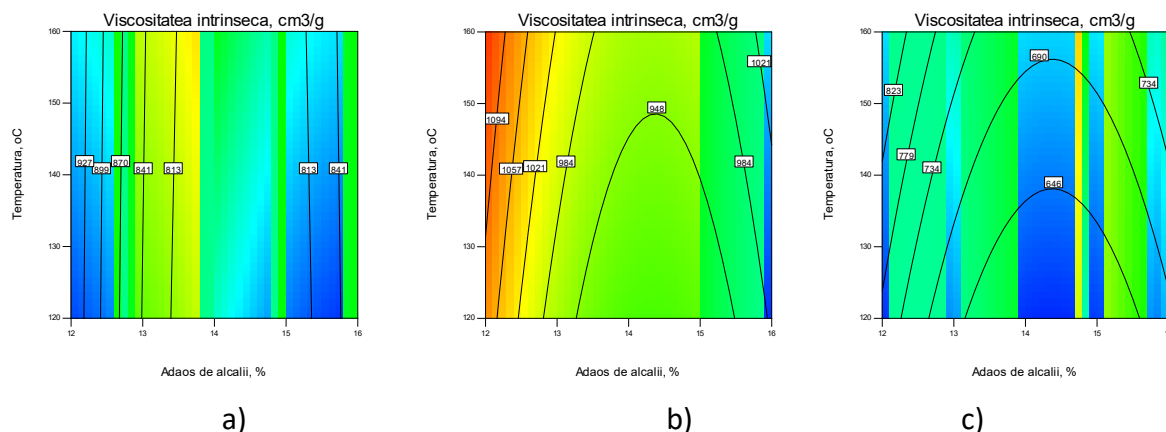


Figura 4.3 Variația viscozității intrinseci a celulozei funcție de adaosul de alcalii și temperatură la diferite durate ale fierberii: a) 30 minute; b) 60 minute; c) 90 minute

4.2.3 Proprietățile de rezistență a celulozei

Proprietățile de rezistență a celulozei sunt prezentate în tabelul 4.4. În urma prelucrării datelor experimentale prezentate în tabelul 4.4 (valorile obținute pentru celulozele nemăcinate) s-au obținut ecuațiile de dependență dintre parametrii fierberii și proprietățile de rezistență mecanică studiate – relațiile 4.5-4.8. Cu ajutorul acestor relații s-au reprezentat grafic (grafice tip contur) evoluțiile indicilor de tracțiune, plesnire, de rezistență la aplatizare a hârtiei după ondulare în laborator (I_{CMT0}) și respectiv de rezistență la compresiune în planul foii de hârtie (I_{SCT}) funcție de adaosul de alcalii și temperatură la diferite durate ale procesului de fierbere – figurile 4.5-4.8.

Tabelul 4.4 Proprietățile de rezistență ale celulozei

Proba	Indice tracțiune (Nm/g)	Indice plesnire (kPa·m ² /g)	Indice CMT (N·m ² /g)	Indice SCT (N·m/g)
1	60,3	2,5	1,8	36,5
2	53,2	2,4	1,63	30,5
3	65,0	3,0	1,94	33,7
4	62,0	2,6	2,12	34,0
5	66,0	2,9	1,9	32,4
6	60,0	2,5	2,14	32,5
7	64,0	2,8	1,81	32,3
8	70,5	3,0	2,15	37,2
9	68,3	3,1	1,89	33,3
10	74,0	3,3	2,1	38,4
11	50,4	2,2	1,9	33,0
12	63,2	2,6	2,05	33,1
13	72,1	3,2	1,98	38,3
14	65,1	2,8	2,14	33,8
15	60,2	2,8	2,3	36,2

Așa cum se poate observa din figurile 4.4. și 4.5 atât indicele de tracțiune cât și cel de plesnire prezintă o variație negativă odată cu creșterea adaosului de alcalii în prima jumătate a intervalului după care urmează o zonă de creștere pentru a doua jumătate a intervalului studiat

(14-16%). O explicație regăsită ușor în literatura de specialitate este aceea că odată cu reducerea conținutului de lignină are loc creșterea probabilității de formare a legăturilor de hidrogen interfibrilare, aspect care conduce la îmbunătățirea unor proprietăți de rezistență mecanică precum rezistența la tracțiune și respectiv la plesnire (Maximova și colab., 2001; Gao și colab., 2012).

$$Y_{IT} = -89.95X_1 - 5.34X_2 + 0.76X_3 + 2.04X_1^2 + 6.94 \cdot 10^{-3}X_2^2 - 2.58 \cdot 10^{-3}X_3^2 + 0.24X_1X_2 - 0.02X_1X_3 + 1.27 \cdot 10^{-4}X_2X_3 + 1036.90 \quad (4.5)$$

$$(p=0,0012; R^2=0,91)$$

$$Y_{IP} = -4.11X_1 - 0.23X_2 + 0.05X_3 + 0.09X_1^2 + 2.99 \cdot 10^{-4}X_2^2 + 0.01X_1X_2 - 2.19 \cdot 10^{-3}X_1X_3 - 7.74 \cdot 10^{-5}X_2X_3 + 46.18 \quad (4.6)$$

$$(p=0,0075; R^2=0,92)$$

$$Y_{ICMT} = 0.17X_1 - 0.05X_2 + 3.35 \cdot 10^{-3}X_3 - 5.42 \cdot 10^{-3}X_1^2 + 7.70 \cdot 10^{-5}X_2^2 - 1.40 \cdot 10^{-4}X_3^2 + 9.02 \cdot 10^{-4}X_1X_2 - 1.30 \cdot 10^{-3}X_1X_3 + 2.14 \cdot 10^{-4}X_2X_3 + 3.72 \quad (4.7)$$

$$(p=0,0253; R^2=0,92)$$

$$Y_{ISCT} = -24.32X_1 - 1.08X_2 - 0.53X_3 + 0.54X_1^2 + 0.07X_1X_2 + 8.67 \cdot 10^{-3}X_1X_3 + 2.87 \cdot 10^{-3}X_2X_3 + 289.44 \quad (4.8)$$

$$(p=0,0101; R^2=0,87)$$

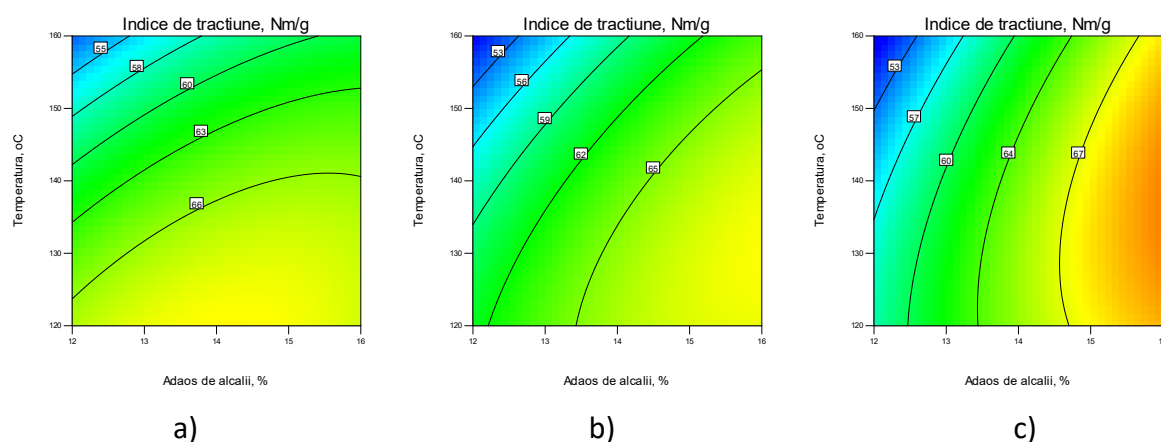


Figura 4.5 Variația indicelui de rezistență la tracțiune funcție de adaosul de alcalii și temperatură la diferite durate ale fierberii: a) 30 minute; b) 60 minute; c) 90 minute

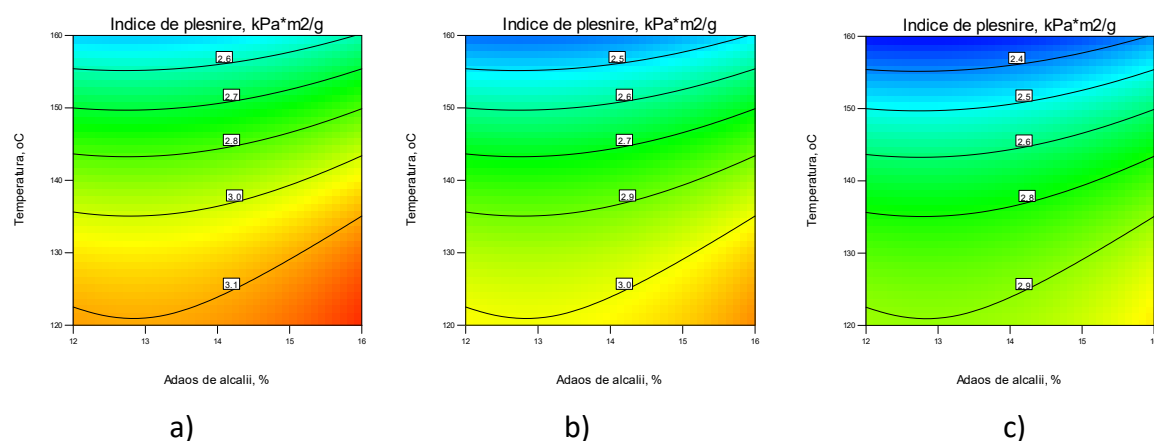


Figura 4.6 Variația indicelui de plesnire funcție de adaosul de alcalii și temperatură la diferite durate ale fierberii: a) 30 minute; b) 60 minute; c) 90 minute

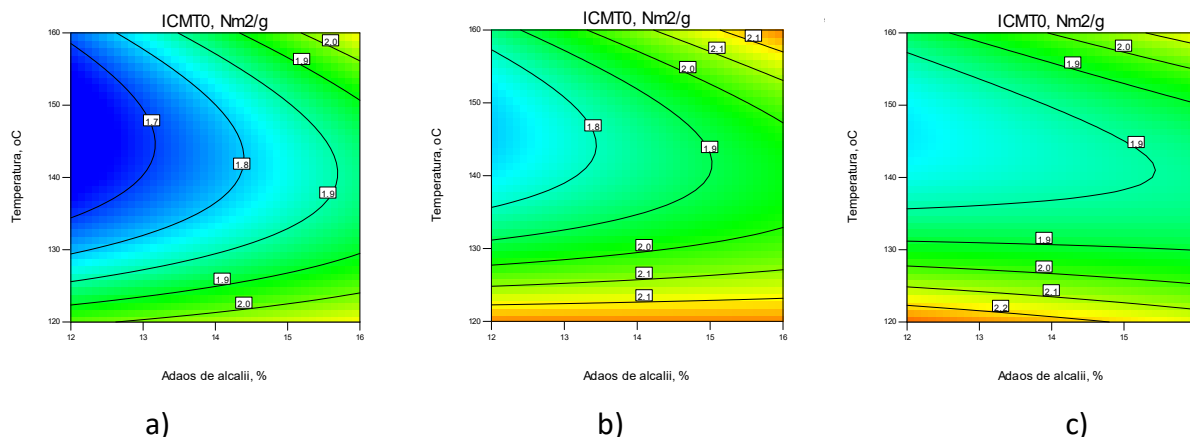


Figura 4.7 Variația indicelui ICMT0 funcție de adaosul de alcalii și temperatură la diferite durate ale fierberii: a) 30 minute; b) 60 minute; c) 90 minute

Așa cum se observă din figurile 4.6 și 4.7 și în cazul proprietăților de rezistență mecanică specifice hârtiilor destinate fabricării ambalajelor de carton ondulat - indicele de rezistență la compresiune în planul foii I_{SCT} (N·m/g) și respectiv a indicelui de rezistență la aplatizare a ondulelor ($N \cdot m^2/g$) I_{CMT} se constată similitudini cu situația evoluției rezistenței la tracțiune și respectiv la plesnire.

Parametrii de influență cei mai importanți sunt adaosul de alcalii și temperatura care conduc la creșteri ale valorilor I_{SCT} și I_{CMT} . Creșterea duratei de dezincrustare de la 30 la 60 de minute are efect pozitiv asupra acestor ultime proprietăți dar la extinderea duratei de dezincrustare peste 60 minute s-a observat o reducere ușoară. O imagine mai detaliată asupra contribuției factorilor de influență studiați la variația caracteristicilor de rezistență mecanică este evidențiată în figura 4.9.

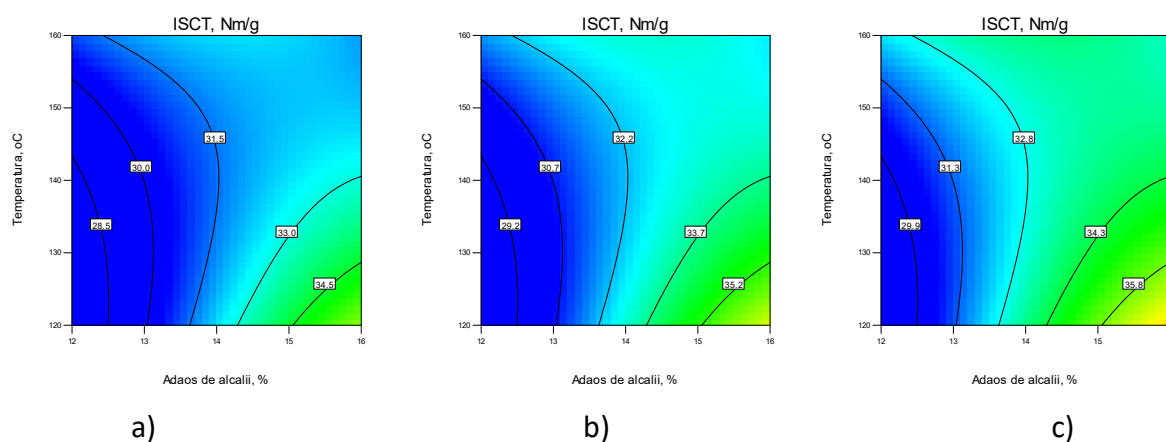


Figura 4.8 Variația indicelui de rezistență la compresiune în planul foii funcție de adaosul de alcalii și temperatură la diferite durate ale fierberii: a) 30 minute; b) 60 minute; c) 90 minute

Prin intermediul programului Stat Ease Design Expert s-a realizat optimizarea multicriterială. În acest sens, s-au calculat valorile optime pentru două scenarii. În primul scenariu se propune obținerea unor valori maxime pentru randament cu menținerea unui consum redus de alcalii și energie pentru încălzire (deci o temperatură redusă, 120 °C). Această situație este cea mai avantajoasă din punct de vedere economic deoarece se obțin celuloze cu proprietăți de rezistență mecanică acceptabile, potrivite pentru unele sortimentele de hârtie de ambalaj.

Tabelul 4.5 Valorile optime ale parametrilor fierberii

Parametrii fierberii (variabile independente)	Răspunsuri ale sistemului modelat (variabile dependente)	Valoarea calculată și intervalul de încredere		Valoarea determinată experimental în condițiile optime
		95% inferior	95% superior	
Adaosul de alcalii active -12%; Temperatura - 120°C Durata fierberii - 40 minute	Randamentul total (%)	48,7	58,6	51,2
	Indicele Kappa (cm ³ soluție 0,1N KmnO ₄)	23,8	36,5	31,5
	Viscositatea intrinsecă (cm ³ /g)	1002	1588	1070
	Indicele de tracțiune (Nm/g)	69,4	82,1	75,2
	Indicele de plesnire (kPa·m ² /g)	3.03	3.58	3,1
	Indicele CMT ₀ (N·m ² /g)	1,83	2,20	2,0
	Indice SCT (N·m/g)	35,7	40,4	33,5

5. STUDIUL REDUCERII IMPACTULUI ASUPRA FACTORULUI DE MEDIU APĂ

5.1 Caracterizarea soluțiilor reziduale generate la fabricarea celulozei din tulpini de porumb

În tabelul 5.1 se prezintă valorile indicatorilor de calitate pentru leșia neagră produsă la fierberile realizate în fază de laborator. Valorile indicate în tabel arată încărcarea poluantă ridicată a unui astfel de efluent indiferent de tipul de fierbere. Există totuși diferențe între cele trei tipuri de leșii așa cum se poate constata analizând valorile pentru conținutul de lignină și pentru substanțe oxidabile CCO_{Cr} sau pentru azot. Astfel leșia neagră provenită de la fierberea natron are cel mai ridicat conținut de substanțe organice oxidabile și cel mai ridicat conținut de lignină în timp ce în cazul leșiei generate la fierberea cu hidroxid de potasiu și amoniu observăm valori mai reduse ale acestor parametri dar mai crescute în cazul azotului. Valorile ridicate ale pH-ului și conductivității arată că aceste soluții reziduale conțin și cantități mari de ioni de sodiu și potasiu (Na^+ , K^+).

Soluțiile reziduale generate la dezincrustarea tulpinilor de porumb reprezintă un pericol atât datorită încărcării poluante cât și prin prezența compușilor cu azot și fosfor ce reprezintă un potențial risc de eutrofizare. Deși experimentele de dezincrustare a tulpinilor de porumb au fost realizate cu sisteme de reactivi diferite, menținând constanți restul parametrilor, există o strânsă legătură între valorile conținutului de substanțe oxidabile – CCO_{Cr} și respectiv ale conținutului de lignină dizolvată cu randamentul total al celulozei, așa cum se poate observa și în figura 5.1.

Este ușor de înțeles că pe măsură ce randamentul celulozei scade ca urmare a intensificării dezincrustării (rezultat al modificării parametrilor de fierbere sau al sistemului de agenți de dezincrustare) cantitatea de componenți organici proveniți din materia primă vegetală ce trece în soluția reziduală să fie mai ridicată.

Tabelul 5.1 Caracteristicile leșiilor negre rezultate la dezincrustarea tulpinilor de porumb prin diferite procedee alcaline

Codul probei de soluție reziduală - Procedeu/Reactivul de dezincrustare – Indice Kappa al celulozei →	ZM_{N}^* NaOH Indice Kappa $\text{ZM}_{\text{N}}=19,2$	ZM_{KA}^* KOH+ NH_4OH Indice Kappa $\text{ZM}_{\text{KA}}=99,0$	ZM_{S}^* NaOH+ Na_2S Indice Kappa $\text{ZM}_{\text{S}}=32,4$
Indicatorul de calitate ↓			
pH (SR EN ISO 10523:2012)	11,2	10,6	10,9
Conductivitate (mS/cm) (SR EN 27888:1997)	40,8	34,6	38,5
Conținut de substanță uscată (g/L) (TAPPI T 650 om-15)	100,59	76,4	109,1
Conținut de lignină (g/L) (spectrometrie 280nm)	68,16	35,81	56,8
CCO_{Cr} g O_2 /L (ISO 15705:2002)	151,4	94,0	122,0
Azot total (g/L) (SR EN 25663:2000)	2,03	3,6	2,4
Fosfor total (g/L) (SR EN ISO 6878:2005)	0,32	0,34	0,32

* ZM_{N} reprezintă codul adoptat pentru leșiile provenite din fierberile natron ale tulpinilor de porumb (*Zea mays*), cele de la fierberile cu KOH: NH_4OH au fost notate ZM_{KA} iar cele de la fierberea sulfat au fost notate cu ZM_{S} .

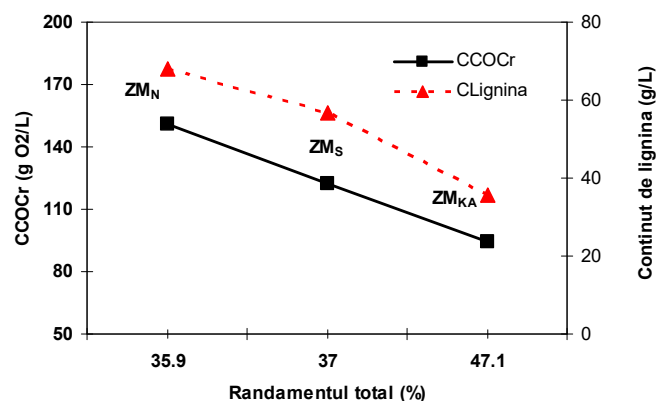


Figura 5.1 Corelația dintre randamentul celulozei și încărcarea poluantă a leșiei negre

5.2 Concentrarea alcaliilor din soluția reziduală de la dezincrustarea tulpinilor de porumb

Recuperarea agenților de dezincrustare în fabricile de celuloză se realizează prin concentrarea și arderea soluțiilor reziduale (leșii negre) în cazane de regenerare special proiectate. Ele sunt structurate ca un cazan energetic obișnuit, dar sunt adaptate pentru acest combustibil special, care este leșia neagră. Astfel de instalații sunt potrivite pentru fabricile de celuloză de capacități mari, care prelucrează biomasă lemnoasă. În cazul în care se urmărește obținerea celulozei din deșeuri agricole (paie, tulpini de plante tehnice etc.), cele mai multe dintre problemele apărute se datorează atât compoziției chimice a soluțiilor reziduale de la dezincrustare, bogate în siliciu ce cauzează depuneri pe conducte, cât și a capacităților mai mici de producție a instalațiilor, respectiv volumelor mici de soluții reziduale care rezultă și pentru care nu se justifică instalarea unui cazan de ardere a leșiei negre (Delmas și colab., 2003).

Pentru a reduce consumul de alcalii la obținerea celulozei din tulpini de porumb, una dintre posibilități o reprezintă reutilizarea soluției reziduale îmbogățită în alcalii la un ciclu nou de dezincrustare. Cu cât soluția reziduală va conține mai multe alcalii reziduale, cu atât consumul efectiv de alcalii pentru realizarea adaosului necesar dezincrustării va fi mai mic. Rezultă că prin concentrarea soluției reziduale și reutilizarea ei la un ciclu nou de dezincrustare, se pot obține reduceri semnificative ale consumului de reactivi.

O variantă privind concentrarea hidroxidului de sodiu în soluțiile reziduale este tratamentul electrochimic în celule de electroliză și/sau electrodializă cu membrane cation selective, similare cu cele folosite în industria produselor cloro-sodice.

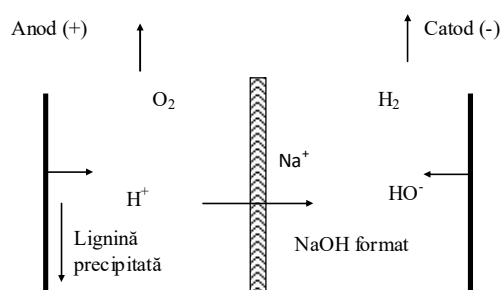


Figura 5.4 Principiul de funcționare a celulei de electroliză cu membrană de schimb cationic

Prin electroliză se poate crește concentrația hidroxidului de sodiu în leșie și se pot separa și alte produse precum hidrogenul sau lignina (Nong și colab., 2016; Fatehi și Chen, 2016; Singh și Ghatak, 2017). Îndepărtarea ligninei prin precipitare electrochimică din leșia neagră reduce

încărcarea organică a soluției reziduale exprimată prin CCOCr (consumul chimic de oxigen prin metoda cu dicromat de potasiu) cu până la 70% din valoarea inițială (Jin și colab., 2013).

Scopul prezentei cercetări este testarea posibilității creșterii concentrației hidroxidului de sodiu în soluția reziduală de la dezincrustarea tulpinilor de porumb în vederea reutilizării ei. Se urmărește identificarea parametrilor procesului și stabilirea modului în care aceștia (densitatea de curent, durata, temperatura) influențează procesul de electroliză. De asemenea, se încearcă optimizarea procesului prin elaborarea unei ecuații model.

5.2.1 Experimentele pentru concentrarea alcaliilor din soluțiile reziduale

Pentru realizarea experimentelor s-a construit o celulă de electroliză a leșiei negre prezentată în figura 5.5, în care partea principală este membrana cation selectivă. Celula este compusă din două compartimente cu volumul util de 0,3 L separate între ele prin elementul activ care este o membrana cation-selectivă Dupont, tip Nafion 982. Membrana este realizată din PTFE, are grosimea de 2,3 mm, capacitatea de schimb ionic de 0,91-1 meq/g și rezistivitatea de 2,5 Ω/cm^2 (Davis și colab., 2008).

Electrozii celulei au fost confecționați din oțel inoxidabil și au suprafața activă de 33 cm^2 , fiind plasați la o distanță de 2 cm față de membrană. Sursa de tensiune utilizată, permite reglarea și măsurarea valorilor tensiunii, respectiv a intensității curentului în vederea alimentării celulei de electroliză la diferențe de potențial și densități de curent prestabilite și constante în timp.

S-au considerat două situații experimentale distincte. În prima situație (I) celula de electroliză a fost alimentată cu energie electrică menținând tensiunea constantă și fără a regla intensitatea curentului electric și implicit densitatea de curent, funcționarea acesteia fiind oprită la atingerea valorii minime a intensității curentului electric în sistemul considerat (0,05 A). Acest mod de operare este denumit mod potențiostatic. În situația I, pentru fiecare ciclu de electroliză s-a reimprospătat leșia neagră de la anod, păstrând leșia de la catod. S-au derulat 3 cicluri de electroliză, iar concentrația alcaliilor de la catod a crescut progresiv. Soluția de la anod s-a epuizat în alcalii și a fost înlocuită succesiv.

În cea de a doua situație (II), s-a menținut intensitatea curentului electric constantă (și implicit densitatea de curent constantă) fără a înlocui soluția reziduală de la anod. Funcționarea în regim de densitate de curent constantă este denumită operare galvanostatică. Funcționarea în mod galvanostatic a fost oprită la atingerea limitelor de tensiune a sursei utilizate (23,2 V, durata de ~ 300 minute). Ambele situații experimentale de electroliză a leșiei negre au inclus și experimente de tratament electrochimic a unor soluții de carbonat de sodiu (Na_2CO_3) realizate în scop comparativ, care reproduc concentrația acestuia în leșia neagră de la dezincrustare.

În vederea studiului de modelare și optimizare prin metoda suprafeței de răspuns, ca parametri ai procesului s-au stabilit conductivitatea inițială a soluției reziduale (leșie neagră), densitatea de curent și durata electrolizei. Studiul a inclus cele patru etape de bază pentru modelarea analitico-experimentală. O primă etapă este adoptarea modelului matematic de bază (descrie de ecuația 5.10) pentru procesul studiat, care stabilește legătura între funcția răspuns (funcție obiectiv sau variabilă dependentă) și factorii de influență. Răspunsul sistemului sau variabila dependentă Y este concentrația hidroxidului de sodiu din compartimentul catodic (C_{NaOH}).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (5.10)$$

O a doua etapă a fost stabilirea unui program experimental, în concordanță cu numărul și nivelul factorilor de influență prezentați în tabelul 5.2., precum și în funcție de numărul experimentelor repetate planificate. În aceste condiții, s-a apelat la soft-ul specializat Stat Ease Design Expert. Normalizarea variabilelor independente s-a realizat cu ajutorul ecuației (5.11), în care X_n este valoarea normalizată a variabilei independente X, X_m este valoare medie a valorilor maxime X_{max} și minime X_{min} .

$$X_n = 2 \frac{(X - X_m)}{(X_{\max} - X_{\min})} \quad (5.11)$$

5.2.2 Rezultate și discuții cu privire la concentrarea alcaliilor din soluțiile reziduale

În privința modului de funcționare a celulei de electroliză, s-a constatat că migrarea sodiului din compartimentul anodic către cel catodic are următoarele efecte:

- creșterea conductivității soluției reziduale din compartimentul catodic pe seama deplasării sodiului și formării hidroxidului de sodiu. Concomitent are loc reducerea conductivității soluției reziduale din compartimentul anodic pe seama scăderii concentrației sodiului. Acest aspect poate fi observat în figura 5.6 atât pentru cazul electrolizei leșiei negre cât și pentru soluția de Na_2CO_3 de concentrație 5,1 g/L, considerată de referință. În ambele cazuri, conductivitatea a avut valoarea de 9,35 mS/cm. Curbele prezentate în figura 5.6 s-au obținut la electroliza soluției reziduale și respectiv de Na_2CO_3 , ambele având conductivitatea inițială 9,35 mS/cm.
- modificarea conductivității în compartimentul anodic conduce și la variația rezistenței globale a celulei de electroliză, calculată cu legea lui Ohm ($R=U/I$), așa cum se prezintă în figura 5.7. În cazul funcționării în regim potențiostatic tensiunea este menținută constantă de către sursă, intensitatea variind odată cu durata electrolizei.
- totodată, în acest mod de operare, are loc variația densității de curent J așa cum se arată în figura 5.8. În cazul operării în mod galvanostatic, intensitatea este menținută constantă de sursă, tensiunea de alimentare crescând odată cu durata procesului de electroliză.
- variații ale pH-ului în cele două compartimente ale celulei de electroliză. Așa cum se poate observa din figura 5.9, în compartimentul anodic variația este negativă (acesta scade odată cu durata procesului de electroliză), în timp ce în compartimentul catodic această variație este pozitivă, crescând odată cu procesul de electroliză. Odată cu reducerea valorii pH-ului în compartimentul anodic un alt rezultat este precipitarea ligninei.

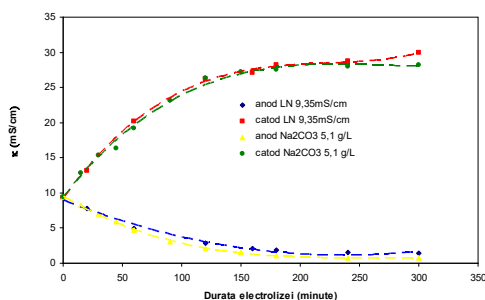


Figura 5.6 Variația conductivității în compartimentele anodic și respectiv catodic funcție de durata electrolizei în regim potențiostatic

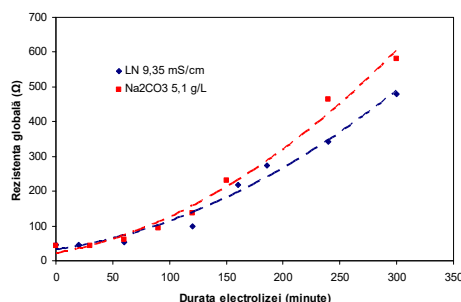


Figura 5.7 Variația rezistenței totale a celulei de electroliză pe seama modificării conductivității soluțiilor din compartimentul anodic

- reducerea valorilor conductivității și a pH-ului în compartimentul anodic se manifestă ca un factor limitativ în sensul reducerii eficienței procesului de separare. Acest aspect este în acord cu alte studii menționate în literatura de specialitate (Blanco și colab., 1996; Singh și Ghatak, 2017).

Pentru fiecare experiment de tratament electrochimic a soluției reziduale de la dezincrustarea tulpinilor de porumb s-a urmărit evoluția concentrației hidroxidului de sodiu format. Fiind evident că variația conductivității ($\Delta\kappa$) în compartimentul catodic este rezultatul trecerii sodiului de la anod la catod, pentru calculul rapid al concentrației NaOH s-a reprezentat curba de dependență dintre diferența de concentrație a NaOH (NaOH format electrochimic) și variația de conductivitate, reprezentată în figura 5.10.

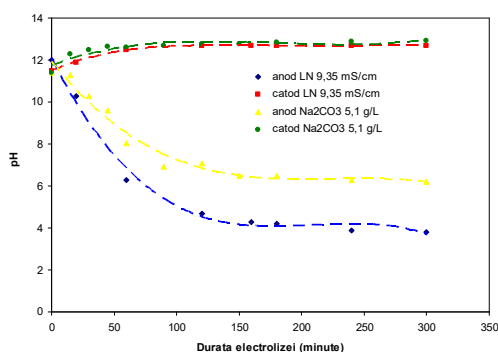


Figura 5.9 Variația pH-ului în compartimentele anodic și catodic funcție de durata electrolizei în regim potenciostatic, pentru soluțiile reziduală respectiv de carbonat de sodiu

Eficiența procesului de electroliză este evidențiată de creșterea concentrației hidroxidului de sodiu în soluția reziduală din compartimentul catodic. În figura 5.11 se reprezintă dependența creșterii concentrației hidroxidului de sodiu funcție de durata de electroliză din compartimentul catodic, pentru situația în care s-au realizat trei cicluri de electroliză cu durata fiecărui ciclu de 300 minute și în care s-a înlocuit succesiv soluția reziduală din compartimentul anodic. În acest caz, densitatea de curent a fost variabilă, funcție de conductivitatea din compartimentul anodic. Pe măsura creșterii duratei densitatea de curent se reduce, tensiunea fiind menținută constantă de sursă. Se observă creșterea concentrației hidroxidului odată cu durata electrolizei și, mai important, faptul că prin reîmprospătarea soluției epuizate din compartimentul anodic, concentrația NaOH din compartimentul catodic continuă să crească.

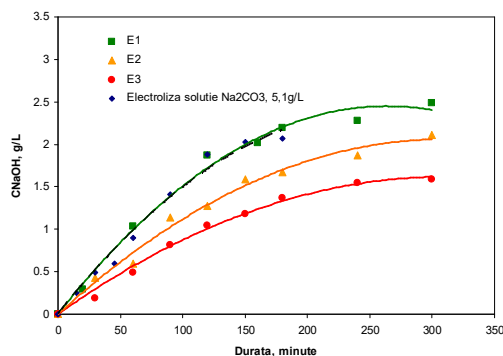


Figura 5.11 Creșterile de concentrație a hidroxidului de sodiu produs în regim potențiostatic pentru cele trei cicluri succesive de electroliză notate cu E1, E2 și E3 ale soluției reziduale

În regim potențiostatic, curbele de variație a conductivității la electroliza soluției de carbonat de sodiu se suprapun cu cea obținută pentru electroliza soluției reziduale de la dezincrustare (figura 5.11) ceea ce ar conduce la ipoteza că, componenții chimici prezenți în leșie nu exercită nicio influență asupra procesului de electroliză. Ulterior, analizând figurile 5.7-5.9 care redau variația rezistenței globale calculate, a densității de curent și a pH-ului se constată diferențe; fapt care arată că prezența componenților organici din leșia neagră exercită influență mai ales când se discută de curba de variație a pH-ului, care scade mult mai rapid la electroliza soluției reziduale. O explicație a acestui fenomen este formarea de produși de reacție cu caracter acid prin oxidarea ligninei la anod și a celorlalți componenți ai leșiei negre. Această ipoteză este confirmată și în literatura de specialitate de mai mulți autori (Tolba și colab., 2010; Schmitt și colab., 2015; Singh și Ghatak, 2017).

Pentru a verifica dacă în compartimentul catodic se formează hidroxid de sodiu prin procesul de electroliză, în compartimentul anodic s-a introdus soluție de carbonat de sodiu cu concentrația de 5,1 g/L, valoare similară cu concentrația carbonatului din soluția reziduală de la dezincrustare. S-a repetat experimentul realizat în cazul soluției reziduale, prezentat în figura 5.11. Rezultatele au arătat că ionii de sodiu ai carbonatului migrează din compartimentul anodic în cel catodic unde formează hidroxid de sodiu. Creșterile concentrației hidroxidului de sodiu în compartimentul catodic pentru cazul electrolizei soluției de Na_2CO_3 cu concentrația 5,1 g/L este prezentată în figura 5.12. Creșterile concentrației sunt aproximativ la fel cu cele obținute la electroliza soluției reziduale, figura 5.10. În ambele figuri, 5.11 și 5.12, se observă că în fiecare ciclu, concentrația hidroxidului de sodiu din compartimentul catodic a crescut suplimentar față de ciclul anterior și se obține o valoare maximă după aproximativ 180 min de electroliză. Acest aspect este și mai evident prezentat în figura 5.12 unde se poate urmări evoluția concentrației finale a hidroxidului de sodiu din compartimentul catodic odată cu numărul de cicluri de electroliză.

Un alt parametru investigat a fost densitatea de curent, exprimată în mA/cm^2 . Este cunoscut faptul că densitatea de curent este factorul principal care influențează intensitatea cu care se desfășoară procesele de electroliză, respectiv viteza de migrare a speciilor ionice. Valoarea densității de curent determină și consumul specific de energie al procesului de electroliză. Din acest motiv, s-au derulat experimente prin care să se determine influența densității de curent asupra electrolizei soluției reziduale de la dezincrustarea tulpinilor de porumb. În figura 5.14 se observă curbele de variație a concentrației hidroxidului de sodiu obținute la diferite valori ale densității de curent, atât la electroliza soluției reziduale provenite de la dezincrustare cât și la soluția de carbonat de sodiu. Curbele arată că la operarea în regim galvanostatic (cu densitate de curent variabilă) creșterea concentrației hidroxidului este proporțională cu valoarea densității de curent cât și cu durata electrolizei.

Din figura 5.13 se mai observă că se obțin creșteri importante ale concentrației NaOH, care pot ajunge aproape la 8 g/L, la densitatea de curent maxim folosită ($18,2 \text{ mA}/\text{cm}^2$). La această concentrație a NaOH, soluția reziduală poate fi folosită la dezincrustare fără a mai fi concentrată suplimentar în NaOH.

Pentru modelarea analitico-experimentală s-au utilizat datele experimentale prezentate în tabelul 5.4 alături de valorile codate ale parametrilor. Prin prelucrarea statistică a acestor date s-a generat ecuația 5.12 care redă dependența concentrației hidroxidului de sodiu format funcție de factorii de influență studiați. În figura 5.15 este reprezentată dependența dintre valorile calculate (cu ajutorul ecuației 2.11) și cele experimentale pentru care se observă o bună corelare având în vedere și valorile R^2 și ale modelului.

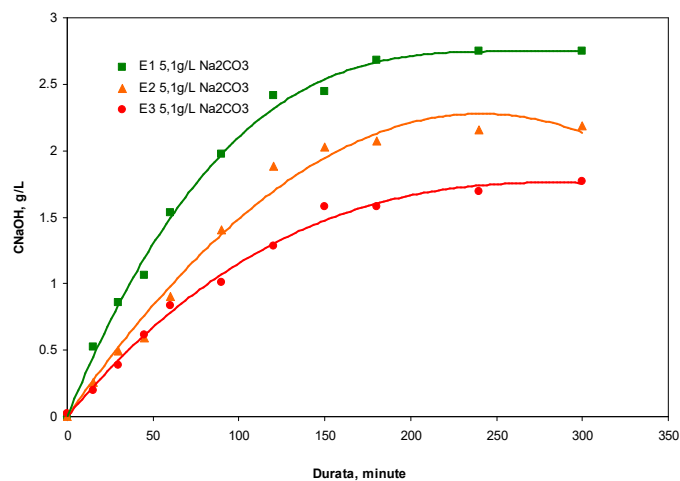


Figura 5.12 Variația concentrației hidroxidului de sodiu produs în regim potențiosstatic pentru cele trei cicluri succesive de electroliză ale soluțiilor de carbonat de sodiu 5,1 g/L

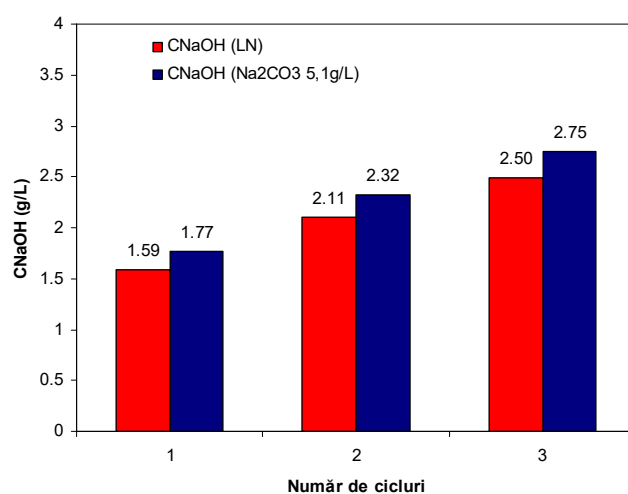


Figura 5.13 Evoluția concentrației finale a NaOH din compartimentul catodic odată cu numărul de cicluri de electroliză

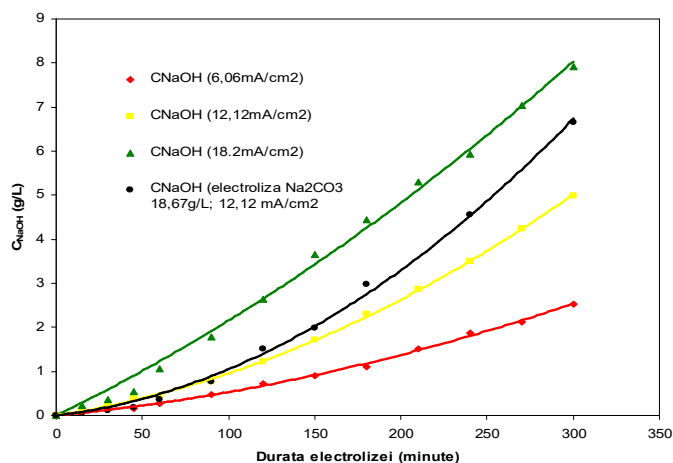


Figura 5.14 Evoluția concentrației hidroxidului de sodiu în compartimentul catodic pentru diferite valori ale densității de curent

$$Y = -1.32 \cdot 10^{-3} X_1^2 + 3.07 \cdot 10^{-3} X_2^2 + 4.67 \cdot 10^{-5} X_3^2 + 0.03 X_1 - 0.16 X_2 - 7.07 \cdot 10^{-3} X_3 + 2.06 \cdot 10^{-3} X_1 X_2 - 2.68 \cdot 10^{-4} X_1 X_3 + 1.70 \cdot 10^{-3} X_2 X_3 + 0.73 \quad (5.12)$$

$R^2=0,98$; $R^2 \text{ Adj}=0,97$; $p<0,05$

Tabelul 5.4 Programul experimental generat cu ajutorul Stat Ease Design Expert cu valorile normalizate și valorile experimentale obținute pentru răspunsul sistemului

Nr.crt.	Conductivitatea inițială (mS/cm)	Densitatea de current, J (mA/cm ²)	Durata electrolizei (minute)	C _{NaOH} (g/L)
1	-1	+1	1	1,85
2	0	-1	0	0,68
3	1	-1	-1	0,135
4	-1	-1	-1	0,24
5	0	0	0	1,39
6	1	1	-1	0,36
7	0	0	0	1,33
8	0	0	0	1,29
9	0	0	0	1,35
10	0	0	0	1,30
11	1	-1	1	1,10
12	0	0	0	1,33
13	0	0	-1	0,23
14	1	0	0	1,15
15	0	0	1	2,99
16	1	1	1	4,45
17	0	1	0	2,24
18	0	0	0	1,35

Din figura 5.15 se observă corelația strânsă dintre valorile calculate ale hidroxidului de sodiu cu ajutorul ecuației (5.12) și cele determinate experimental, ceea ce dovedește că ecuația (5.12) se poate folosi pentru studiul parametrilor de influență și pentru optimizarea procesului de electroliză.

În figurile 5.16 a), b), c) sunt redată suprafețele de răspuns pentru variația concentrației hidroxidului de sodiu funcție de densitatea de curent și respectiv de conductivitatea inițială a soluției reziduale. În figura 5.15 a) se poate observa că la durată de 30 minute a electrolizei în condițiile unei densități mici de curent (6 mA/cm), concentrația NaOH crește odată cu creșterea conductivitatea soluției reziduale până la o valoare a acesteia de 17 mS/cm. După atingerea acestei valori, concentrația NaOH scade ușor odată cu creșterea conductivității. La valori ale densității de curent peste 12,1 mA/cm, concentrația hidroxidului crește proporțional odată cu creșterea conductivității. O cauză a acestei comportări la valori mici ale densității de curent și durată redusă a procesului de electroliză ar putea fi apariția unor reacții secundare care reduc eficiența electrolizei.

În condițiile unei durate a procesului de electroliză de 105 minute - figura 5.16 b) se constată o situație diferită, în sensul că la valori mici ale densității de curent se constată o ușoară scădere a concentrației hidroxidului produs odată cu creșterea conductivității. La valori mari ale densității de curent influența conductivității leșiei negre este foarte redusă, variația acesteia nu afectează semnificativ cantitatea de hidroxid de sodiu produsă.

La valori mari ale duratei procesului de electroliză, de 180 de minute – figura 5.16 c) se observă o dependență aproape liniară, invers proporțională a concentrației hidroxidului de sodiu cu conductivitatea atât la valoarea minimă a acesteia cât și la valoarea maximă (aspect valabil pe tot domeniul de variație a conductivității).

Pentru optimizarea procesului s-a impus criteriul C_{NaOH} = 4,47 g/L (valoare maximă), pentru care, cu ajutorul Stat Ease Design Expert s-au obținut valorile optime pentru conductivitatea

inițială a soluției reziduale, densitate de curent și durată a electrolizei: $K=17,24 \text{ mS/cm}$; $J=18,16 \text{ mA/cm}^2$; $\tau=174 \text{ minute}$.

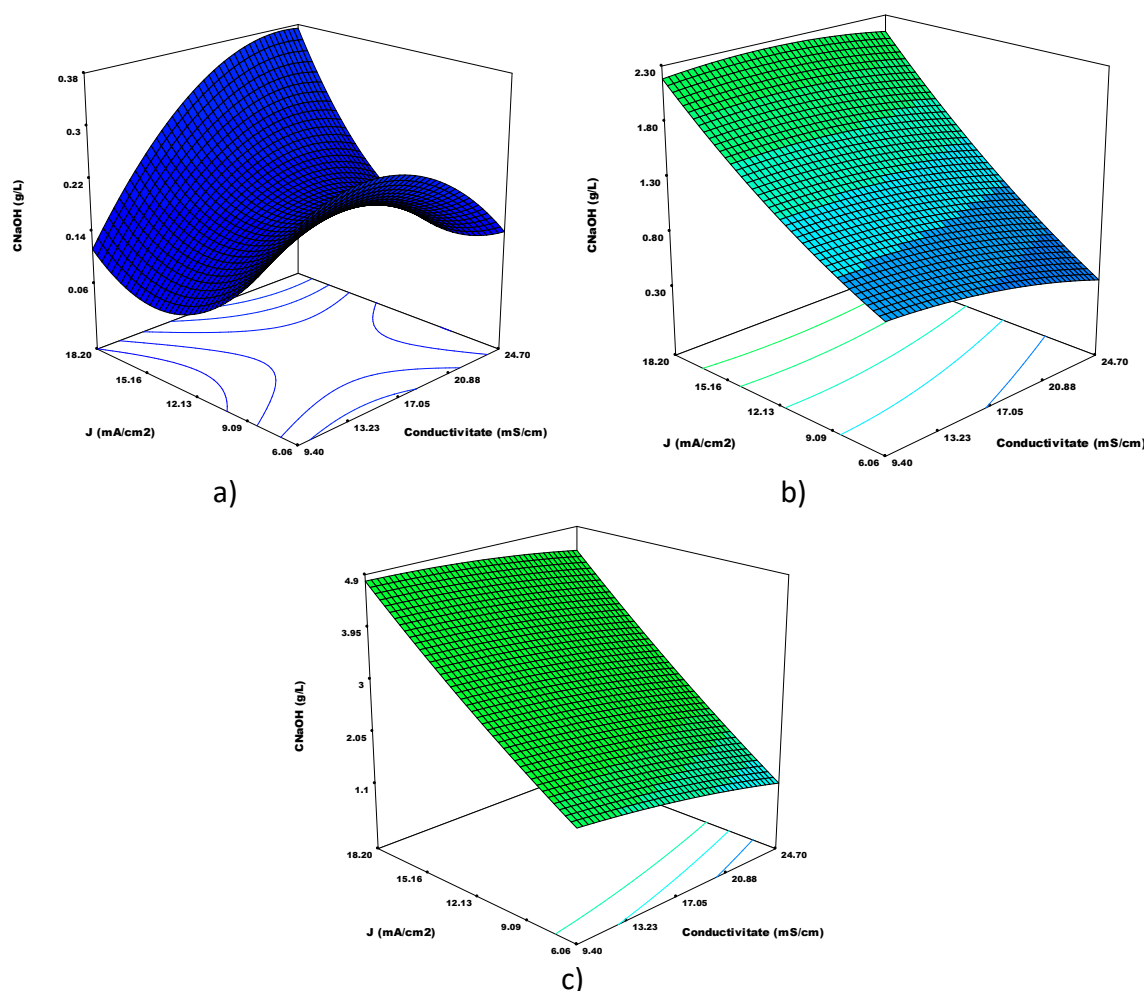


Figura 5.16 Variația concentrației NaOH produs funcție de conductivitatea inițială a soluției reziduale la diferite valori ale duratei procesului de electroliză:
a) 30 minute b) 105 minute c) 180 minute

5.3 Epurarea efluentului rezultat la dezincrustarea tulpinilor de porumb prin electro-coagulare

Coagularea-flocularea este un procedeu intens utilizat atât pentru tratarea apelor de suprafață cât și pentru epurarea apelor uzate municipale și industriale. Aplicațiile acestui tip de tratament pentru epurarea apelor uzate provenite din industria de celuloză au la bază faptul că efluenții conțin derivați de lignină și polizaharide care prezintă un comportament de sistem coloidal (Nyman și colab., 1986).

Față de varianta convențională a procesului de coagulare, electro-coagularea are următoarele avantaje: este o metodă nespecifică care poate fi aplicată mai multor categorii de efluenți (An și colab., 2017), poate combina fenomenele de oxidare, coagulare și precipitare, prezintă costuri mai reduse de operare prin eliminarea consumului de agenți chimici de coagulare, generează cantități mai mici de nămol iar pentru alimentarea reactoarelor se pot folosi surse de energie alternativă (García-García și colab., 2015; Hakizimana și colab 2017). Dintre dezavantajele cele mai importante amintim: necesitatea unor surse de curent continuu, pasivarea electrozilor,

este aplicabilă unor efluenți cu conductivitate ridicată și nu există date suficiente pentru proiectarea la scară mare a unor reactoare (Garcia-Segura și colab., 2017).

Factorii de influență ai procesului de electro-coagulare includ: materialul și configurația electrodului de sacrificiu, densitatea de curent, pH-ul și conductivitatea, încărcarea poluantă a efluentului tratat, durata procesului (Espinoza-Quiñones și colab., 2009; Sridhar și colab., 2011; Olanipekun-Giwa și colab., 2013; Camcioglu și colab., 2017). **Materialul** din care este confecționat electrodul influențează procesul de electro-coagulare prin natura reacțiilor chimice care au loc. Deși există numeroase studii ce demonstrează o eficiență mai ridicată în cazul utilizării anodului de aluminiu (Al), electrozii de fier și oțel (Fe, Fe-C) sunt mai ieftini. Mai mult, alegerea materialului din care este confecționat electrodul trebuie făcută și funcție de tipul și încărcarea apei uzate (Zaied și Bellakhal, 2009; Mahmad și colab., 2016). Configurația și forma electrodului de sacrificiu determină suprafața disponibilă pentru realizarea proceselor electrochimice. Realizarea unor electrozi combinați denumiți și hibrizi crește eficiența electro-coagulării și permite separarea unei game mai largi de compuși poluanți (Chen, 2004; Terrazas și colab. 2010).

5.3.1 Experimentele de electro-coagulare

Leșia neagră provenită din dezincrustarea natron a tulpinilor de porumb a fost prelevată la finalul unui experiment de dezincrustare (adaos de alcalii active 12%, durata fierberii 60 minute, hidromodul 9) și filtrată. Ulterior s-au determinat caracteristicile acesteia prezentate în tabelul 5.5. Pentru simularea unei ape uzate-efluent, această leșie a fost diluată cu apă la diferite valori ale raportului de diluție.

Tabelul 5.5 Caracteristicile leșiei negre utilizate pentru simularea efluentului

Indicatorul de calitate	Valoarea	Metoda de determinare
pH	11,2	SR EN ISO 10523:2012
Conductivitate (mS/cm)	36	SR EN 27888:1997
Conținut de substanță uscată (g/L)	90	Evaporare la sec (gravimetrie, TAPPI T 650 om-15)
Substanță anorganică (g/L)	15	Calcinare la 550°C
CCO _{Cr} (g/L O ₂)	160	ISO 15705:2002
Aspect	Lichid maro închis	organoleptic

Pentru realizarea experimentelor de electro-coagulare s-a realizat o celulă de electroliză constituită dintr-un vas cilindric cu volumul util de 600 cm³, cu anodul de sacrificiu confecționat din oțel (aliaj Fe-C) sau aluminiu și catod confecționat din inox. Electrozii au fost fixați pe un suport izolator și amplasați la o distanță de 15 mm unul față de celălalt. Alimentarea celulei de electroliză s-a realizat prin intermediul unei surse de curent continuu reglabile, fapt care a permis reglarea atât a diferenței de potențial cât și a densității de curent. Agitarea pe durata experimentelor s-a realizat prin intermediul unui agitator magnetic - figura 5.18.

Efectul pH-ului a fost demonstrat prin realizarea de experimente la două valori diferite ale pH-ului (6,4 și 9,4), la diferite valori ale duratei procesului cu menținerea constantă a densității de curent și a raportului de diluție ($J=7 \text{ mA/cm}^2$; $R=1 \%$). Similar s-au realizat experimente și pentru studiul influenței densității de curent. Pentru evaluarea eficienței procesului de electro-coagulare s-a realizat calculul gradului de epurare pentru consumul chimic de oxigen prin metoda cu dicromat de potasiu $GE_{CCO_{Cr}}$ (%) - relația 5.12. Determinarea valorilor CCO_{Cr} utilizate în calcule s-a realizat prin metoda colorimetrică descrisă în ISO 15705:2002 (*Water quality — Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) — Small-scale sealed-tube method*).

$$GE_{CCO_{Cr}}(\%) = \frac{CCO_{Cr0} - CCO_{Cri}}{CCO_{Cr0}} \cdot 100 \quad (5.12)$$

- unde CCO_{Cr0} este valoarea inițială a consumului chimic de oxigen, înainte de realizarea tratamentului de electro-coagulare, după diluție la raportul de diluție corespunzător și respectiv CCO_{Cri} este valoarea consumului chimic de oxigen la momentul i (intermediar sau final) stabilit în cadrul protocolului experimental.

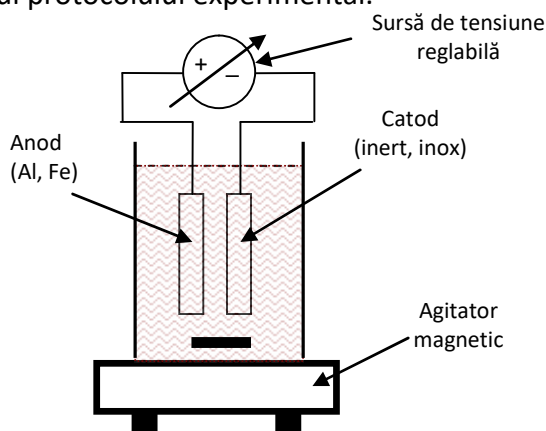


Figura 5.18 Sistemul experimental folosit pentru studiul procesului de electro-coagulare

Studiul factorilor de influență ai procesului asupra gradului de îndepărtare a poluaților a implicat realizarea de experimente în care s-a variat densitatea de curent J (2,8-11,2 mA/cm²); raportul de diluție R (0,5 -1,5%) și durata procesului de electro-coagulare (30-90 minute). Schimbarea raportului de diluție presupune modificarea valorii încărcării organice a efluentului sintetic creat: $R = 0,5 - 1,5\%$; $CCO_{Cr} = 805-2415$ mg O₂/L. Pentru modelarea analitico-experimentală prin intermediul metodei suprafeței de răspuns s-a realizat un program experimental de tip centrat compus rotabil generat cu ajutorul softului Stat Ease Design Expert, folosit ulterior și pentru stabilirea ecuațiilor de dependență între variabilele independente și răspunsul sistemului.

Similar cu situația prezentată în subcapitolul 5.2, în primă fază s-a adoptat modelul matematic de bază (descrie de ecuația 5.13) pentru procesul studiat, care stabilește legătura între funcția răspuns (funcție obiectiv sau variabilă dependentă, Y) și factorii de influență sau variabilele independente X_i .

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (5.13)$$

Ulterior s-a realizat programul experimental, în concordanță cu numărul și nivelul factorilor de influență, precum și în funcție de numărul experimentelor repetate planificate. În aceste condiții, s-a apelat la soft-ul specializat Stat Ease Design Expert. Normalizarea variabilelor independente s-a realizat cu ajutorul ecuației (5.14), în care X_n este valoarea normalizată a variabilei independente iar X , X_m este valoarea medie a valorilor maxime X_{max} și minime X_{min}

$$X_n = 2 \frac{(X - X_m)}{(X_{max} - X_{min})} \quad (5.14)$$

A treia etapă constă în realizarea practică a programului experimental generat cu ajutorul Design Expert (program factorial de tipul centrat-compus-rotabil de ordinul II). Prelucrarea rezultatelor experimentale prin intermediul *Stat Ease Design Expert* este etapa finală. Softul permite evaluarea statistică a datelor, generează tabele de analiză ANOVA, permite testarea modelului și, dacă este necesar, corecția acestuia prin eliminarea termenilor nesemnificativi.

5.3.2 Rezultate și discuții cu privire la procesul de electro-coagulare

În figura 5.18 se poate observa variația gradului de epurare funcție de durata procesului de electro-coagulare pentru valori diferite ale densității de curent. Analizând figura 5.19 putem afirma că pentru ambele tipuri de electrozi, creșterea densității de curent conduce la creșterea gradului de epurare. În ambele cazuri, îndepărtarea poluanților se realizează mai rapid în prima fază a procesului și mai lent în cea finală. În cazul electrodului de oțel (Fe-C) efectul densității de curent este mai pronunțat față de situația utilizării anodului de aluminiu. Aceste diferențe pot fi puse pe seama numărului mai mare de reacții chimice la care poate participa Fe ca urmare a faptului că atomul de Fe prezintă două stări de oxidare.

În figura 5.20 se poate observa că valoarea pH-ului influențează procesul de electro-coagulare prin modificarea echilibrului dintre speciile ionice participante la coagulare. Acest parametru modifică solubilitatea hidroxizilor metalici, conductivitatea electrică a efluentului, dimensiunea și structura chimică a particulelor coloidale. Se observă că reducerea pH-ului la o valoare de 6,4 influențează pozitiv procesul de electro-coagulare. Influența pH-ului este mai pronunțată în cazul electrodului de aluminiu.

Deși operarea la pH neutru este mai eficientă, studiul de optimizare s-a realizat la pH-ul rezultat după diluție – reducerea acestuia de la valoarea 9,4 la 6,4 necesită consum suplimentar de reactivi. Din acest motiv pentru studiile de modelare a procesului prin metoda suprafeței de răspuns s-a preferat situația utilizării efluentului cu pH-ul rezultat după diluția corespunzătoare nivelului raportului de diluție R. Valorile pH-ului s-au situat în domeniul 8,8-9,4.

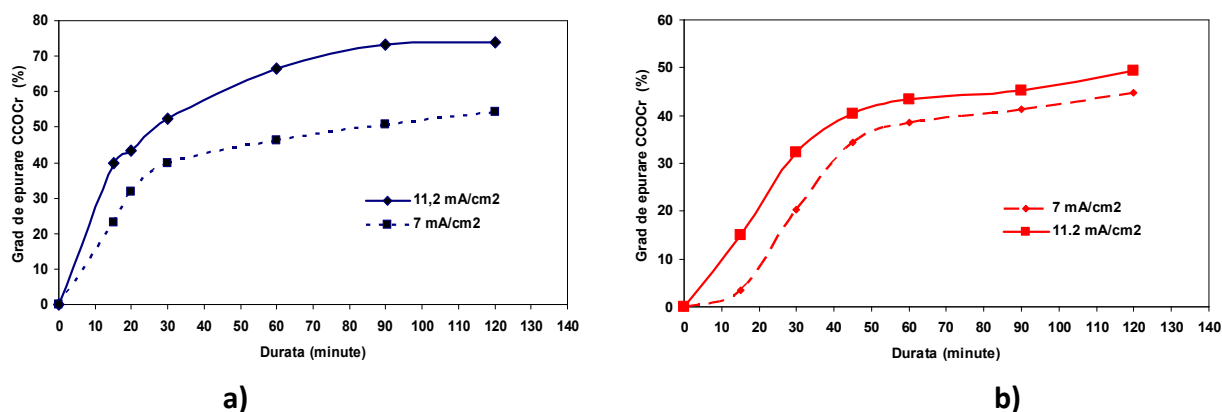


Figura 5.19 Efectul densității de curent asupra eficienței procesului de electrocoagulare a) electrod de oțel b) electrod de Al.

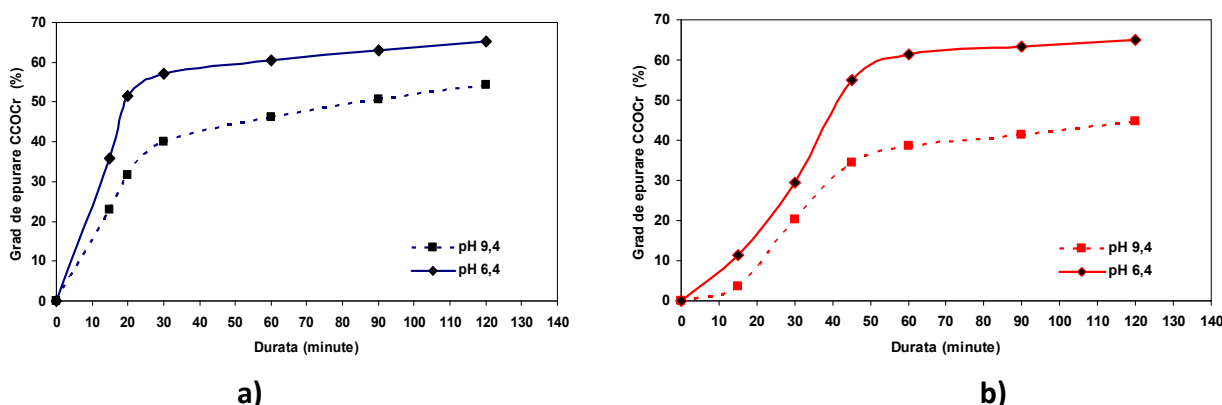


Figura 5.20 Efectul pH-ului asupra eficienței procesului de electrocoagulare a) electrod de oțel b) electrod de Al.

Softul de prelucrare a datelor experimentale realizează evaluarea statistică a datelor, generează tabele de analiză ANOVA și permite testarea adecvanței modelului și, dacă este necesară, corecția acestuia. Testarea adecvanței modelului se realizează prin intermediul valorii

testului F (Fischer-Snedecor) și a respingerii ipotezei nule - valoare „Prob>F” = $p < 0.05$ pentru coeficienții variabilelor independente. Prin prelucrarea datelor experimentale din tabelul 5.6 s-au obținut ecuațiile 5.15 și 5.16 care redau variația gradului de epurare funcție de parametrii procesului.

$$Y_{Fe} = -3,79 - 0,81X_1 + 33,22X_2 + 0,88X_3 + 5,78X_1X_2 - 0,12X_1^2 - 43,17X_2^2 - 4,37 \cdot 10^{-3} X_3^2 \quad (5.15)$$

$R^2=0,94$; $R^2_{adj}=0,90$; $p<0,05$

$$Y_{Al} = -103,25 + 20,06X_1 - 119,37X_2 + 2,84X_3 - 0,06X_1X_2 - 0,79X_1^2 + 60,22X_2^2 - 0,01X_3^2 \quad (5.16)$$

$R^2=0,91$; $R^2_{adj}=0,87$; $p<0,05$

În figurile 5.21 se prezintă suprafețele de răspuns generate cu ajutorul ecuațiilor 5.15 și respectiv 5.16 pentru cele două tipuri de electrozi. Din figuri se poate observa că la durată constantă a procesului de 90 de minute și raport de diluție de 1,5%, creșterea densității de curent conduce la îmbunătățirea gradului de epurare, aspect valabil în limitele raportului de diluție $R=1,5...0,8\%$. La valori reduse ale raportului de diluție se constată că efectul creșterii densității de curent este mai puțin pronunțat. În cazul electrodului de aluminiu gradul de epurare evoluează relativ diferit comparativ cu situația electrodului de oțel astfel că la valori reduse ale raportului de diluție (0,5-0,8%) au loc creșteri ale gradului de epurare, odată cu creșterea densității de curent în timp ce la valori mai mari ale raportului de diluție creșterile nu mai sunt atât de pronunțate.

În figura 5.22 se prezintă contribuția factorilor de proces la variația gradului de epurare care este diferită pentru cele două tipuri de materiale folosite ca electrod de sacrificiu. Deși în ambele cazuri densitatea de curent joacă rolul cel mai important se poate observa ca în cazul electrodului de oțel un alt factor important este și raportul de diluție, în timp ce electro-coagularea cu electrod de aluminiu este mai puțin influențată de acest parametru.

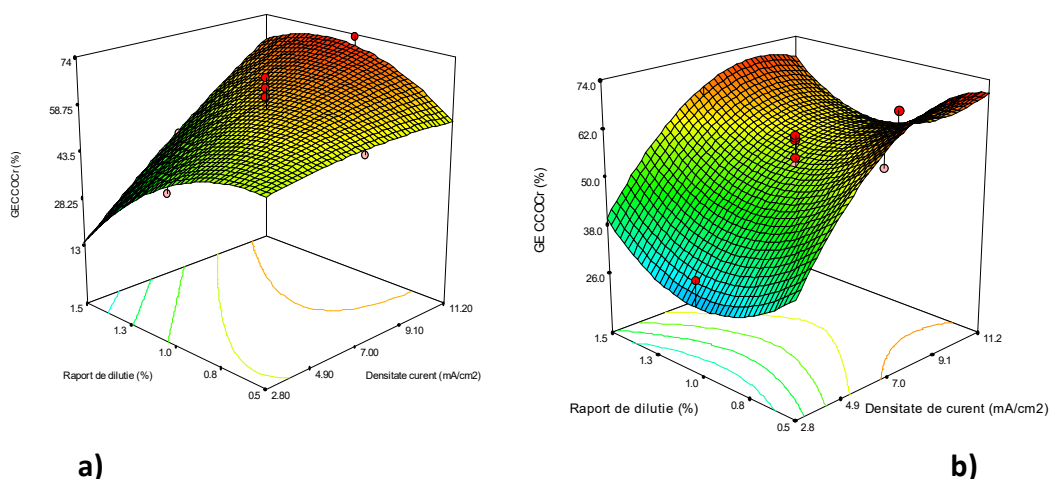


Figura 5.21 Suprafațele de răspuns obținute pentru a) electrodul de Fe-C și b) de Al la durată constantă a procesului de electro-coagulare de 90 minute

În tabelul 5.7 sunt prezentate condițiile optime atât pentru obținerea unui grad de epurare maxim (randul 1 și 2) cât și pentru situația în care se impune o anumită valoare a gradului de epurare – în cazul de față 60%. Se poate observa că în cazul efluentului obținut, electrodul de oțel este mai adecvat deoarece se obține un grad de epurare de 60% într-un interval de timp mai scurt și cu o densitate de curent mai redusă la aceeași valoare a raportului de diluție (încărcare organică).

Tabel 5.7 Valorile optime ale parametrilor electro-coagulării funcție de obiectivul propus

Variabila	X₁	X₂	X₃	Y calculat	Y exp
Tipul electrodului	Densitatea curent (mA/cm ²)	Raportul de dilutie (%)	Durata procesului (minute)	Valoare calculată GECCO _{Cr} (%)	Valoare experimentală GECCO _{Cr} (%)
Electrod Fe-C	11,2	1.5	92,7	65,6	67,2
Electrod de Al	9,3	0,5	80,1	73,4	70,1
Electrod Fe-C	7,75	1	80,8	60,0	58,2
Electrod de Al	9,41	1	90,05	60,0	57,8

CONCLUZII GENERALE

Cu privire la alegerea procedului de dezincrustare a tulpinilor de porumb

Fabricarea celulozei din lemn și plante anuale este considerată un proces de biorafinare, indiferent de metoda utilizată: sulfat, sulfit, organosolv etc. Biomasa (lemnul, plantele anuale) este fracționată obținându-se fibre celulozice, precum și alte produse: lignină, hemiceluloze, substanțe extractibile. 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 aceiași 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.

Tratarea preliminară în vederea fracționării și configurația de ansamblu a procesului de biorafinare trebuie să țină seama de compoziția chimică a DAL, de particularitățile structurale și morfologice ale acestora și de produsele rezultate. Condițiile de proces pot varia ca domeniu de pH, de temperatură, durată cât și privitor la utilizarea unor catalizatori. Condițiile cele mai potrivite de biorafinare se obțin în urma studiilor de optimizare a parametrilor, fiind caracteristice fiecărui tip de DAL.

Cantitățile de DAL care rezultă în agricultură sunt importante: paie de grâu: 1,4-2,5 t/ha; tulpini de porumb: 4-6 t/ha; tulpini de floarea soarelui: 1,9-5 t/ha; tulpini de rapiță 1,7-3,5 t/ha. Se apreciază că România care este a patra țară membră UE în topul cantităților de cereale și plante tehnice după Franța, Germania și Polonia. Rezultă anual peste 20 milioane tone DAL. Dintre avantajele folosirii DAL la fabricarea celulozei se remarcă prețul mult mai mic comparativ cu lemnul și impactul sensibil mai redus asupra mediului.

Pentru dezincrustarea DAL se pot utiliza oricare dintre procedeele clasice (sulfat, natron), dar optimizate în privința parametrilor tehnologici. Având în vedere particularitățile structurii anatomice și chimice ale DAL, se pot identifica soluții pentru simplificarea tehnologiilor de dezincrustare, în sensul reducerii consumului de reactivi, a înlocuirii unor reactivi corozivi și poluanți, a reducerii temperaturii și duratei de dezincrustare. O soluție viabilă este reducerea consumului de reactivi până la nivelul la care dezincrustarea este încă posibilă. Scăderea temperaturii procesului are efecte benefice asupra randamentului în celuloză și caracteristicilor de rezistență ale acesteia.

O abordare nouă a dezincrustării DAL este reprezentată de introducerea unei etape de tratament preliminar, cu scopul creșterii eficienței separării componentelor și reducerii consumului de reactivi. Tratarea preliminară are drept scop îndepărtarea parțială a hemicelulozelor și substanțelor extractibile care pot fi ulterior valorificate. Această fază produce umflarea materialului vegetal și creșterea porozității acestuia, facilitând accesul reactivilor la lignină în etapa de dezincrustare propriu-zisă.

Dezincrustarea DAL se poate realiza și prin procedee neconvenționale, cum sunt cele organosolv, cu lichide ionice, bio-delignificarea sau combinații ale acestora. Fiecare categorie prezintă avantaje și dezavantaje, astfel încât trebuie studiate condițiile de utilizare ale fiecărui procedeu, adaptate la specificul materiei prime și la sortimentul de pastă fibroasă vizat. De fiecare dată aspectele economice și impactul asupra mediului trebuie luate în considerare la stabilirea procedului de dezincrustare a DAL.

Deșeurile agricole lignocelulozice prezintă variabilitate în ceea ce privește compoziția chimică. Paiele de grâu au cel mai ridicat conținut de celuloză și pentozane și cel mai redus conținut de lignină. Tulpinile de porumb ocupă o poziție intermediară în ce privește conținutul de celuloză și de lignină, dar se remarcă prin conținutul mai mic de substanțe extractibile și, mai ales, de cenușă. Conținutul mai mic de cenușă este un avantaj important al tulpinilor de porumb, fiind cunoscute problemele create de dioxidul de siliciu la obținerea celulozei din plante nelemnoase.

Tulpinile de porumb conțin în medie 76% țesut fibros (zona periferică a tulpinii), 21% măduvă și 3% internoduri (procente de masă). Densitatea materialului vegetal este extrem de diferită. Densitatea medie a tulpinilor este cuprinsă între 0,11-0,14 g/cm³, funcție de diametrul acestora. Densitatea peretelui exterior al tulpinii este cuprinsă între 0,70-0,90 g/cm³, iar densitatea măduvei este redusă, numai 0,05-0,06 g/cm³. Măduva reprezintă 80-90% din volumul tulpinii.

Procedeele natron și sulfat sunt cele mai indicate pentru dezincrustarea tulpinilor de porumb, chiar dacă valorile randamentelor în celuloză sunt reduse (35,9 - 41%). Procedeele cu solvenți organici (de exemplu cu butanol) nu se justifică deși oferă randamente mai bune decât fierberea natron, din cauza costului ridicat al solvenților și condițiilor de operare pretențioase.

Cu privire la caracteristicile celulozei natron din tulpini de porumb

Celuloza natron din tulpini de porumb conține fibre individualizate, aglomerări de fibre și fragmente de tulpină nedezincrustate. Materialul nedezincrustat este format din fragmente originare atât din internodurile cât și din nodurile tulpinii și formează refuzul la sortare. Celuloza natron se poate obține într-un spectru larg de grade de dezincrustare prin alegerea parametrilor procesului. Randamentul celulozelor natron din tulpini de porumb este în general scăzut (35-45%) și se corelează cu indicele Kappa.

Celuloza natron din tulpini de porumb conține între 60-67% fibre lungi și între 11,9-16,4% material fin, funcție de gradul de dezincrustare. Cel mai avantajos, din punctul de vedere al lungimii fibrelor, este procedeul natron simplu (fără pretratament), în timp ce introducerea oricărui pretratament (alcalin, acid sau cu apă) mărește conținutul de material fin din celuloză în dauna celui de fibre lungi. Explicația constă în faptul că în timpul pretratamentelor hidrolitice se eliberează fibre scurte și celule parenchimatoase din măduvă.

Valorile gradului inițial de măcinare a celulozei natron din tulpini de porumb variază în limite largi (19-26°SR), funcție de gradul de dezincrustare. Aceste valori sunt specifice celulozelor din plante anuale și sunt comparabile cu celulozele din paie de grâu.

Indicele de tracțiune a celulozei natron din tulpini de porumb crește odată cu creșterea gradului de măcinare, înregistrând valori maxime (60-65 N·m/g) în domeniul 40-45°SR. Această evoluție se explică prin faptul că în primă etapă a măcinării (la durate de 2,5-5,0 min) au loc fenomene de rupere a peretelui primar și de fibrilare care facilitează formarea legăturilor interfibre în foaie, determină creșterea ariei relative de legare a fibrelor cu rezultate pozitive asupra rezistenței la tracțiune. Continuarea măcinării – creșterea duratei de măcinare până la etapa de scurtare a fibrelor - are impact negativ asupra rezistenței la tracțiune. Valorile indicelui de rezistență la tracțiune în stare nemăcinată se situează în domeniul 27-44 N·m/g. Aceste valori sunt o indicație a faptului că și în stare nemăcinată, celulozele de porumb au o rezistență relativ bună. Indicele rezistenței la plesnire înregistrează o evoluție asemănătoare.

Valorile CMT și ale SCT ale celulozei natron din tulpini de porumb evoluează diferit cu gradul de măcinare în sensul că în timp ce valorile CMT înregistrează un maxim, cele ale SCT continuă să crească și la grade de măcinare mari. Explicația se referă la modul de acțiune a forțelor în timpul celor două tipuri de încercări: perpendicular pe planul foii la CMT și în planul foii la SCT. Se remarcă valorile relativ ridicate ale SCT, care recomandă celuloza la fabricarea hârtiei pentru carton ondulat.

Materialele fibroase obținute din plante nelemnoase, inclusiv cele din tulpini de porumb, se pot folosi fie singure, fie în amestec cu celulozele din lemn pentru fabricarea unor sortimente de hârtie și carton: hârtii de scris-tipar, hârtii pentru cartonul ondulat sau cartonul obișnuit, hârtii igienico-sanitare. Valorile indicilor de rezistență recomandă celuloza natron din tulpini de porumb pentru fabricarea sortimentelor de hârtie pentru carton ondulat.

Cu privire la mecanismul dezincrustării natron a tulpinilor de porumb

Hidroxidul de sodiu este absorbit cu viteză relativ ridicată de către tocătura din tulpini de porumb. În primele 5 min. se absoarbe aproximativ jumătate din cantitatea totală, după care viteza

de absorbție se reduce accentuat. Procesul durează aproximativ 30-40 min., când se absoarbe între 20-50g NaOH/kg material vegetal. Tulpinile întregi absorb mai mult hidroxid decât celelalte componente ale tocăturii (așchiile de țesut fibros și măduva).

Lignina din tulpinile de porumb diferă în privința compoziției chimice de lignina din lemn sau din paie de grâu, în principal prin raportul dintre unitățile de structură guaiacilice și siringilice, precum și prin numărul de legături β -arileterice dintre unitățile de structură. Este de așteptat ca și spectrul de absorbție în UV al ligninei din tulpini de porumb să difere față de cel al altor lignine, mai ales prin poziția maximului de absorbție în intervalul 200-230 nm, care, așa cum este știut este determinat de raportul dintre unitățile de structură guaiacilice și siringilice din lignină.

La dezincrustarea natron a tulpinilor de porumb, în perioada de încălzire până la 100 °C se consumă aproximativ 30% din cantitatea inițială de hidroxid de sodiu, iar pe măsură ce temperatura crește, consumul de hidroxid se mărește accentuat. La 140°C deja s-a consumat mai mult de jumătate din hidroxidul inițial introdus. În perioada de fierbere la temperatură maximă (160°C) se consumă aproximativ 25% din cantitatea inițială de hidroxid. Cantitatea de lignină dizolvată urmărește evoluția temperaturii și s-a constatat că delignificarea tulpinilor de porumb debutează cu viteză ridicată. Lignina se dizolvă chiar la temperaturi scăzute, la 100°C în soluție a trecut deja 17,7 % din lignină, iar până la 140°C se dizolvă aproape jumătate din lignina total dizolvată. La atingerea temperaturii de regim (160°C), s-a dizolvat deja 62% din lignină.

Funcție de viteza de eliminare a ligninei, se disting trei faze ale delignificării tulpinilor de porumb: faza inițială, faza delignificării în masă și faza finală. Cele trei faze diferă substanțial în privința vitezei și cantității de lignină care se dizolvă. În primele momente viteza de delignificare este redusă, după care concentrația ligninei dizolvate crește accentat. La o anumită durată, dizolvarea ligninei încetează. Cea mai importantă este delignificarea în masă care se petrece cu viteză ridicată și este responsabilă pentru îndepărtarea a 65-75% din lignina inițială din materia primă. Importanță are și delignificarea finală, perioadă în care se stabilește gradul de dezincrustare pentru celulozele dezincrustate avansat. Dacă se produc sortimente de celuloză cu conținut ridicat de lignină (cum sunt celulozele de mare randament), faza delignificării finale lipsește deoarece fierberea se oprește înainte sau la limita dintre delignificarea în masă și cea finală.

Valoarea energiei de activare a delignificării natron a tulpinilor de porumb s-a determinat pe cale analitică și grafică, găsindu-se valori apropiate (35,38 kJ/mol, respectiv 35,24 kJ/mol. Se observă că valorile energiei de activare a delignificării obținute prin cele două metode nu diferă semnificativ și de aceea s-a admis valoarea medie, $E_a = 35,31$ kJ/mol. Această valoare plasează delignificarea natron a tulpinilor de porumb în domeniul cinetic intermediar, în care atât fenomenele de difuzie cât și reacțiile chimice au rol semnificativ asupra vitezei procesului. Valoarea scăzută a energiei de activare a delignificării natron a tulpinilor de porumb mai arată faptul că temperatura procesului exercită influență mai redusă asupra vitezei procesului, comparativ cu delignificarea lemnului, la care energia de activare a delignificării este mult mai mare.

Valorile reduse ale factorului H sunt explicabile pe seama energiei de activare scăzute la dezincrustarea tulpinilor de porumb, comparativ cu dezincrustarea lemnului. În afară de valoarea redusă a energiei de activare, durata mică a fierberii este o altă cauză a valorilor scăzute ale factorului H determinate pentru dezincrustarea tulpinilor de porumb.

Cu privire la optimizarea dezincrustării natron a tulpinilor de porumb

Pentru optimizarea dezincrustării tulpinilor de porumb s-a ales procedeul natron, din mai multe considerente: rezultatele acceptabile ale caracteristicilor de rezistență, simplitatea procedului prin utilizarea unui singur reactiv (hidroxidul de sodiu) și respectarea conceptului "dezincrustare fără reactivi cu sulf (*sulphur free pulping*)". Pentru studiul realizat au fost luate în considerare ca variabile independente: adaosul de alcalii active, temperatura de fierbere și durata dezincrustării iar ca variabile dependente randamentul, gradul de dezincrustare și viscozitatea

celulozelor și indicii caracteristicilor de rezistență: indicele rezistenței la tracțiune și la plesnire și respectiv indicii rezistenței la compresiune în planul foi și cel al rezistenței la aplatizare a ondulelor.

Pe baza datelor experimentale și a analizei statistice realizate prin intermediul unui soft adecvat s-au stabilit ecuațiile de dependență dintre factorii de proces și mărimile considerate ca variabile dependente. Aceste ecuații au permis reprezentarea grafică a valorilor calculate pentru variabilele dependente cât și determinarea valorilor optime ale factorilor de proces funcție de obiectivele propuse.

De asemenea, s-a stabilit ordinea influenței factorilor de proces și s-a realizat o ierarhizare a acestora funcție de ponderea contribuției fiecăruia. S-a arătat că în cazul proprietăților celulozei cei mai importanți factori sunt adaosul de alcalii active și temperatura care își manifestă influența atât individual cât și cumulativ. Proprietățile de rezistență mecanică sunt și ele influențate de adaosul de alcalii și de temperatură dar este mai importantă influența lor cumulativă.

Optimizarea multicriterială realizată pentru două situații (denumite și scenarii) a arătat că modelele matematice propuse pot fi folosite pentru predicția valorilor variabilelor dependente funcție de parametrii procesului având în vedere că valorile obținute la testarea experimentală s-au încadrat în intervalul calculat.

Cu privire la reducerea impactului de mediu al dezincrustării natron a tulpinilor de porumb

Soluțiile reziduale generate la dezincrustarea alcalină a tulpinilor de porumb prezintă caracteristicile unui efluent puternic poluant cu încărcare organică ridicată evidențiată prin conținutul mare de substanțe organice oxidabile, dar și prin conținutul ridicat de compuși cu azot și fosfor. Lignina dizolvată are aportul principal la încărcarea poluantă a efluentului. Încărcarea poluantă a soluției reziduale prezintă o bună corelație cu indicele Kappa al celulozei.

Valorile ridicate ale pH-ului și conductivității arată că soluțiile reziduale conțin și cantități mari de ioni de sodiu, ceea ce impune stabilirea unor măsuri de recuperare. Datorită încărcării organice mari și a riscului de poluare a factorului de mediu apă se impun măsuri adecvate de management a soluțiilor reziduale.

Concluzia principală care se desprinde din studiul cu privire la recuperarea NaOH prin electroliză cu membrană cation-selectivă este posibilitatea creșterii concentrației hidroxidului și reutilizarea soluției reziduale. În regim potențiostatic s-a demonstrat că prin înlocuirea succesivă a leșiei negre din compartimentul anodic se pot obține creșteri de concentrație ale alcaliilor din compartimentul catodic de 2-3 ori, funcție de numărul de cicluri. Soluția reziduală concentrată în alcalii prin electroliză poate fi folosită pentru completarea necesarului de alcalii la dezincrustare, cu impact deosebit de favorabil asupra consumului specific de alcalii la dezincrustare. În scopul limitării consumului energetic, durata procesului de electroliză s-a stabilit la 150-180 minute. Studiul influenței factorilor de proces prin metoda suprafeței de răspuns a permis stabilirea modului în care variabilele independente influențează procesul de electroliză. S-a determinat că cel mai important rol îl au durata electrolizei și densitatea de curent. Pe baza ecuației model s-au identificat condițiile optime pentru parametri și intervalele de variație ale acestora.

S-a confirmat posibilitatea utilizării procesului de electro-coagulare pentru depoluarea efluentului diluat provenit de la fabricarea celulozei din tulpini de porumb folosind electrozi de sacrificiu din oțel (Fe-C) și din aluminiu (Al). Pentru ambii electrozi s-a constatat că atât pH-ul cât și densitatea de curent influențează semnificativ eficiența procesului. În cadrul studiului de optimizare a procesului de electro-coagulare s-au stabilit ecuațiile de dependență dintre eficiența procesului și parametrii acestuia și s-au pus în evidență contribuțiile factorilor de influență (densitatea de curent, raportul de diluție și durată), constatându-se că densitatea de curent joacă rolul cel mai important. Pe baza ecuațiilor de dependență s-a realizat optimizarea procesului stabilindu-se valorile parametrilor pentru obținerea unui grad de epurare maxim cât și pentru situația în care se impune un anumit grad de epurare la o încărcare prestabilită a efluentului.

LISTA DE LUCRĂRI

I. Lucrări publicate & acceptate la publicare:

A. Reviste cu factor de impact

1. Narcisa Marin, Adrian Cătălin Puițel, **Ana-Maria Cheșcă**, Dan Gavrilăscu, *Response Surface Modeling Of Wheat Straw Pulping Using Sodium Carbonate and Sodium Hydroxide Mixtures*, Cellulose Chemistry and Technology, 51, p. 745-753, 2017;
2. **Ana-Maria Cheșcă**, Raluca Nicu, Roxana Vlase, Bogdan Marian Tofănică, Adrian Cătălin Puițel, Dan Gavrilăscu *Pulping of Corn Stalks – Assessment in Bio-Based Packaging Materials*, **acceptată la publicare în** Cellulose Chemistry and Technology, 2018 (article ID 1878; 7-8 2018).
3. **Ana-Maria Cheșcă**, Bogdan Marian Tofănică, Adrian Cătălin Puițel, Raluca Nicu, Dan Gavrilăscu, *Corn Stalk - A Sustainable Raw Material for Romanian Paper Industry*, **acceptată la publicare în** Environmental Engineering and Management Journal, 7, 2018.
4. **Ana-Maria Cheșcă**, Raluca Nicu, Bogdan Marian Tofănică, Adrian Cătălin Puițel, , Dan Gavrilăscu *Optimization of Soda Pulping Process of Corn Stalks by Response Surface Modelling*, **acceptată la publicare în** Cellulose Chemistry and Technology, 2018 (article ID 1972, 9-10 2018).

B. Alte reviste

1. Narcisa Moisei, Corina Patrascu, **Ana-Maria Cheșcă**, Cristian Sandu, Adrian Cătălin Puițel, Dan Gavrilăscu, *Celuloza carbonat din paie de grau. Lungimea fibrelor si continutul de material fin, Celuloză și Hârtie* 65, 4, p. 6-13, 2016;
2. Adrian Cătălin Puițel, Narcisa Moisei, **Ana-Maria Cheșcă**, Cristian Sandu, Dan Gavrilăscu, *Celuloza carbonat din paie de grau. Randamentul si gradul de dezincrustare*, Celuloză și Hârtie 65, 4, p. 14-22, 2016;
3. Narcisa Moisei, Corina Patrascu, **Ana-Maria Cheșcă**, Cristian Sandu, Adrian Cătălin Puițel, Dan Gavrilăscu, *Celuloza carbonat din paie de grau. Caracteristicile de rezistență*, Celuloză și Hârtie nr. 65, 4, 2016, p. 38-47;
4. **Ana-Maria Cheșcă**, Bogdan Marian Tofănică, Adrian Cătălin Puițel and Dan Gavrilăscu *Agri-Wastes – Feedstock for Biorefinery*, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Publicat de Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași, Secția Chimie și Inginerie Chimică, 63 (67), 2, 2017;
5. Dan Gavrilăscu, Puițel A.C., Roxana Vlase, Tofănică B.M., Nicu Raluca., **Ana-Maria Cheșcă**, *Materiale fibroase pentru hartiile pentru carton ondulat. Cazul Romaniei*, Celuloză și Hârtie 66, 3, p. 16-26, 2017;
6. **Ana-Maria Cheșcă**, Bogdan Marian Tofănică, Adrian Cătălin Puițel, Raluca Nicu, Adina Custură, Dan Gavrilăscu, *Tulpinile de porumb – o potențială materie primă pentru sectorul de celuloză și hârtie*, Celuloză și Hârtie 67, 1, p. 20-33, 2018.

II. Lucrări prezentate

1. **Ana-Maria Cheșcă**, Bogdan Marian Tofănică, Adrian Cătălin Puițel and Dan Gavrilăscu *Agri-Wastes – Feedstock for Biorefinery*, First Conference of the TUIASI Doctoral School, May 29-30, 2017, Iasi, Romania (**comunicare orală**)
2. Dan Gavrilăscu, Adrian Cătălin Puițel, Roxana Vlase, Bogdan Marian Tofănică, Raluca Nicu, **Ana-Maria Cheșcă**, *Fibrous materials for Paperboard Manufacture – the Case of Romania*; The 9th International Symposium on Advanced Technologies in Pulp, Paper, Corrugated Board and Environmental Engineering, September 12-15, 2017, Braila, Romania; (**Poster**)

3. **Ana-Maria Cheșcă**, Raluca Nicu, , Adrian Cătălin Puițel, Roxana Vlase, Bogdan Marian Tofănică, Dan Gavrilăscu, *Corn Stalk Delignification – Comparative Evaluation of the Options*, The 9th International Symposium on Advanced Technologies in Pulp, Paper, Corrugated Board and Environmental Engineering, September 12-15, 2017, Brăila, Romania; ((**Poster**))
4. **Ana-Maria Cheșcă** Treatment of corn stalk pulping effluent by electrocoagulation, Second Conference of the TUIASI Doctoral School, May 23-24, 2018, Iasi, Romania (**comunicare orală**)
5. Dan-Alexandru Gavrilăscu, Adrian Cătălin Puițel, Bogdan Marian Tofănică, Raluca Nicu and **Ana-Maria Cheșcă**, Corn Stalk as a Sustainable Raw Material for Paper Industry – the case of Romania, Lucrarea va fi prezentată la 7th European Bioremediation Conference (EBC-VII) and the 11th International Society for Environmental Biotechnology conference (ISEB 2018), Chania, Crete, June 25 to June 28, 2018. (**Poster**)

BIBLIOGRAFIE

- *** - AgroRomania.ro, 2018, *Paie și coceni de porumb pentru producerea de energie în Timiș*, <http://agroromania.manager.ro/articole/stiri/paie-si-coceni-de-porumb-pentru-producerea-de-energie-in-timis-13863.html>, 2018.
- *** - *Best Available Techniques (BREF) Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board*, http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/PP_revised_BREF_2015.pdf, 2015.
- *** - CEPI Confederation of European Paper Industry -*Key Statistics European Pulp and Paper Industry*, <http://www.cepi.org/system/files/public/documents/publications/statistics/2014/Final%20Key%20statistics%202013.pdf>, 2017.
- *** - Chemical Book, Sodium carbonate – Solubility in water, https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB9853672.htm accesat 2018.
- ***- European Commission, Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions, *Innovating for Sustainable Growth: A Bioeconomy for Europe*, Brussels, , available on-line at http://ec.europa.eu/research/bioeconomy/pdf/official-strategy_en.pdf, 2012.
- *** - EUROSTAT - European Union, Agriculture, Forestry and Fishery Statistics – 2016 Edition, Luxembourg, Publication Office of the European Union, 2016.
- *** - Food and Agriculture Organization of the United Nations -*Environmental Impact Assessment And Environmental Auditing in The Pulp and Paper Industry*, <http://www.fao.org/docrep/005/V9933E/V9933E00.HTM>, 2014.
- *** - FAOSTAT database collections. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*. Rome, Italy, <http://faostat.fao.org> , 2017
- ***- *ISO Standards Test Methods*. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland. Access date: 2017-08-31. URL: <http://www.iso.org>, 2017.
- *** JSIA – Japan Soda Industry Association, Caustic soda, http://www.jsia.gr.jp/data/handling_01e.pdf, 17, 2018.
- ***- MADR Ministerul Agriculturii și Dezvoltării Rurale *Producția la principalele culturi în 2017*, <http://www.madr.ro/culturi-de-camp/cereale/porumb.html>, 2017.
- ***- Oltchim, *Fisa de date de securitate extinsă, Hidroxid de sodiu*, 3-2010 http://www.oltchim.ro/uploaded/2011/FDS/Soda%20caustica%20solida_eFDS_rev0_rom.pdf, accesat 2018.
- ***- Soda Ash, *Technical and Handling Guide, General Chemical Industrial Products*, <http://studylib.net/doc/8702587/soda-ash---general-chemical-industrial-products.pdf>, 14, 2017.
- ***- *TAPPI Test Methods*. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Peachtree Corners, GA, USA. Access date: 2017-08-31. URL: <http://www.tappi.org>, 2017.
- ***- The Energy and Resources Institute (TERI), *Background Paper on Water Efficiency Status in Indian Distilleries and Agro-Based Pulp & Paper Mills* , 2003.
- ***- U.S. Environmental Protection Agency, Technical Support Document for Spent Pulping Liquor Management, Spill Prevention and Control, on line: www.epa.gov, 1997.
- Alen R., *Basic Chemistry of Wood Delignification*, în: Forest Products Chemistry, editor Stenius, P., Fapet Oy, Helsinki, 58–104, 2000.
- An C., Huang G., Yao Y., Zhao S., *Emerging Usage of Electrocoagulation Technology for oil Removal from Wastewater: A Review*, Science of The Total Environment, 579, p.537-556, 2017 .
- Araceli G., González Alriols M., Llano-Ponte R., Labidi J., *Energy and Economic Assessment of Soda and Organosolv Biorefinery Processes*, Biomass & Bioenergy, 35, 1, p. 516-525, 2011.
- Area M.C., Popa V.I., *Wood Fibers for Papermaking*, Smithers Rapra Technology Ltd, Shawbury, Shropshire, SY4 4NR, UK, 2014.
- Barbash V., Trembus I., Nagorna J., *Pulp Obtaining from Corn Stalks*, Chemistry & Chemical Technology, 6,1, p.83-87, 2012.
- Behin J., Mikaniki F., Fadaei Z., *Dissolving Pulp (alpha cellulose) from Corn Stalk by Kraft Process*, Iranian Journal of Chemical Engineering, 5, 3, p14-28, 2008.
- Berlin A., Balakshin M., *Industrial Lignins: Analysis, Properties, and Applications*, In *Bioenergy Research: Advances and Applications*, editat de: Gupta V. K., Tuohy M. G., Kubicek C.P., Saddler J., Xu F., Elsevier, Amsterdam, 315-336, 2014.
- Byrd, M., Hurter R.W., *Simplified Pulping and Bleaching of Corn Stalks*, PAPTAC-Conference Proceedings, 2005.
- Bijan L., Mohseni M., *Integrated Ozone and Biotreatment of Pulp Mill Effluent and Changes in Biodegradability and Molecular Weight Distribution of Organic Compounds*, Water Research, 39, p. 3763–3772, 2005.
- Blanco M.A., Negro C., Tijero J., De Jong A. C. M. P., Schmal D., *Electrochemical Treatment of Black Liquor from Straw Pulping*, Separation Science and Technology, 31, 19, p. 2705-2712, 1996.
- Boeriu C.G., Bravo D., Gosselink R.J.A., van Dam J.E.G., *Characterisation of Structure-dependent Functional Properties of Lignin with Infrared Spectroscopy*, Industrial Crops and Products, 20, 2, p. 205-218, 2004.
- Borrega M., Tolonen L.K., Bardot F., Testova L., Sixta H., *Potential of Hot Water Extraction of Birch Wood to Produce High-Purity Dissolving Pulp After Alkaline Pulping*, Bioresource Technology, 135, p. 665–671, 2013.

Camcioglu S., Ozyurt B., Hapoglu H., *Effect of Process Control on Optimization of Pulp and Paper Mill Wastewater Treatment by Electrocoagulation*, Process Safety and Environmental Protection, 111, p. 300-319, 2017

Caparrós S., Díaz M.J., Ariza J., López F., Jiménez L., *New Perspectives for Paulownia Fortunei I. Valorisation of the Autohydrolysis and Pulping Processes*, Bioresource Technology, 99, 4, p. 741-749, 2008.

Carvalho D.M., Perez A., García J.C., Colodette J.L., López F., Díaz M.J., *Ethanol-soda Pulping of Sugarcane Bagasse and Straw*, Cellulose Chemistry and Technology, 48, 3-4, p. 355-364, 2014.

Castro E., Díaz M.J., Cara C., Ruiz E., Romero I., Moya M., *Dilute Acid Pretreatment of Rapeseed Straw for Fermentable Sugar Generation*, Bioresource Technology, 102,2, p.1270–1276, 2011.

Chamberlain D., Kirwan M.J., *Paper and Paperboard – Raw Materials, Processing and Properties*, in *Handbook of Paper and Paperboard Packaging Technology – Second Edition*, editat de Mark J. Kirwan, Wiley-Blackwel, West Sussex, 2013 .

Chen G., *Electrochemical Technologies In Wastewater Treatment, Separation and Purification Technology*, 38, 1, p. 11-41, 2004.

Cheng H., Feng Q., Wang D., Wang P., Liu H., Zhan H., Liu Y., Xie Y., *Separation, Purification and Characterization of Corn Stover Hemicelluloses*, Cellulose Chemistry and Technology, 51, 3-4, p. 215-222, 2017.

Cheng H., Zhan H., Fu S., Lucian A.L., *Alkali Extraction of Hemicellulose from Depithed Corn Stover and Effects on Soda-AQ Pulping*, Bioresources, 1,6, p. 196-206, 2010.

Cheșcă A.M., Tofănică B.M., Puițel A.C., Nicu R., Custură A., Gavrilescu Dan, *Tulpinile de porumb - o potențială materie primă pentru sectorul de celuloză și hârtie*, Celuloză și hârtie, 67 1, p.20-34, 2018.

Cheșcă A.M., Tofănică B.M., Puițel A.C., Gavrilescu D., *Agri-Wastes – Feedstock for Biorefinery*, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Secția Chimie și Inginerie Chimică, 67, 2, p. 9-18, 2017.

Dai K., Zhai H., *Effect of Black Liquor Replacement in Wheat Straw Soda-Aq Cooking and Lignin Structure of Pulps*, Tappi Journal 11,5, p. 43-47, 2012.

Davis S., M., Gray A. G. E., Kohl P. A., *Candidate Membranes for the Electrochemical Salt-splitting of Sodium Sulfate*, Journal of Applied Electrochemistry, 38, 777–783, 2008.

Davin L.B., Lewis N.G., *Lignin Primary Structures and Dirigent Sites*, Current Opinion Biotechnology, 16, 4, p.407-15, 2005.

del Río J.C, Rencoret J., Prinsen P., Martinez A.T., Ralph J., Gutierrez A., *Structural Characterization of Wheat Straw Lignin as Revealed by Analytical Pyrolysis, 2D-NMR, and Reductive Cleavage Methods*, Journal of Agricultural Food Chemistry, 60, 23, p. 5922-5935, 2012.

Diebold V.B., Cowan W.F., Walsh J.K., *Losungsmittlextraktionsverfahren zur herstellung von cellulosepulpe*. DE patent 26.37.449.C, 1988.

Delmas M., Lam H.Q., Le Bigot Y., Avignon G., *A New Non-wood Pulping Process for High Silicon Content Raw Materials. Application to Rice Straw*, Appita Journal, 56, 2, p.102-106, 2003.

Elbersen B., Startisky I., Hengeveld G., Schelhaas, M.J., Naeff, H., Böttcher, H., *Atlas of EU Biomass Potentials*. Available at: http://www.biomassfutures.eu/work_packages/WP3%20Supply/D_3_3__Atlas_of_technical_and_economic_biomass_potential_FINAL_Feb_2012.pdf, 2012.

Espinoza-Quiñones F.R., Fornari M.M., Módenes A.N., Palácio S.M., Trigueros D.E., Borba F.H., Kroumov A.D., *Electrocoagulation Efficiency of the Tannery Effluent Treatment using Aluminium Electrodes*, Water Science and Technology, 60, 8, p. 2173-85, 2009.

Fatehi P., Chen J., *Extraction of Technical Lignins from Pulping Spent Liquors, Challenges and Opportunities. În: Production of Biofuels and Chemicals from Lignin. Biofuels and Biorefineries*. Springer, Singapore, editori: Fang Z., Smith, Jr. R., 2016.

Fernández-Rodríguez J., Gordobil O., Robles E., González-Alriols M., Labidi J., *Lignin Valorization from Side-streams Produced During Agricultural Waste Pulping and Total Chlorine Free Bleaching*, Journal of Cleaner Production, 142, p. 2609-2617, 2017.

Fițigău I.F., Peter F., Boeriu C.G., *Structural Analysis of Lignin from Different sources*, International Science Index, 7, 4 p.98-103, 2013.

Forss K.G., Fremer K.E., *The Nature and Reactions of Lignin – a New Paradigm*”, Helsinki, OY Nord Print Ab, p. 344-345, 2003.

Friedl A., *Lignocellulosic Biorefinery*, Environmental Engineering and Management Journal, 11, 1, p.75-79, 2012.

Fullerton T.J., *The Condensation Reactions of Lignin Model Compounds in Alkaline Pulping Liquors*, Journal of Wood Chemistry and Technology 7,4, p. 441-452, 1987.

Gao G.L., Lin B., Shen P., Kuizhong S., Fang G.G., Deng Y.J., Liu S.S., Jin L., *The Effect of Lignin Content on Pulp Fiber Surface on the Sheet Strength*, Transactions of China Pulp and Paper, 27, p.9-12, 2012.

García-García A., Martínez-Miranda V., Martínez-Cienfuegos I.G., Almazán-Sánchez P.T., Castañeda-Juárez M., Linares-Hernández I., *Industrial Wastewater Treatment by Electrocoagulation–Electrooxidation Processes Powered by Solar Cells*, Fuel, 149, p. 46-54, 2015.

Garcia-Segura S., Eiband S.G., Vieira de Melo J., Martínez-Huitle C.A., *Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A General Review About the Fundamentals, Emerging Applications and its Association With other Technologies*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 801, p. 267-299, 2017.

Gavrilescu D., Puițel A.C., Tofănică B.M., *On Carbon Footprint of Paper*, Celuloză și Hârtie, 58, 2, p. 3-7, 2009.

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

Glithero N.J., Wilson P., Ramsden S.J., *Straw Use and Availability for Second Generation Biofuels in England*, Biomass and Bioenergy, 55, p.311-32, 2013.

Gokcol C., Dursun B., Albayrac B., Sunan E., *Importance of Biomass Energy as Alternative to Other Sources in Turkey*, Energy Policy, 37,2, p.424–431, 2009

González-García S., Moreira M.T., Artal G., Maldonado L., Feijoo G., *Environmental Impact Assessment of Non-Wood Based Pulp Production by Soda-Anthraquinone Pulping Process*, Journal of Cleaner Production, 18, p.137-145, 2010.

Gonzalez M., Tejado I., Pea C., Labidi J., *Organosolv Pulping Process Simulations*, Industrial Engineering Chemical Research, 47 , p. 1903–1909, 2008.

Gottlieb K, Preuss A.W., Meckel J., Berg A., *Acetocell Pulping of Spruce and Chlorine-free Bleaching*, 1992 Solvent Pulping Symposium Notes, Boston, MA, 35-39, 1992.

Gullichsen J., Fogelholm C.J., *Chemical Pulping. Papermaking Science and Technology*, 6A,: Fapet Oy, Finland p. 291–292, 2000.

Haddad M., Mikhaylin S., Bazinet L., Savadogo O., Paris J., *Electrochemical Acidification of Kraft Black Liquor by Electrodialysis with Bipolar Membrane: Ion Exchange Membrane Fouling Identification and Mechanisms*, Journal of Colloid and Interface Science, 488, p. 39-47, 2017.

Hakizimana J.N., Gourich B., Chafi M., Stiriba Y., Vial C., Drogui P., Naja J., *Electrocoagulation Process in Water Treatment: A Review of Electrocoagulation Modeling Approaches*, Desalination, 404, p.1-21, 2017.

Han J., Rowell J., *Chemical Composition of Agro-Based Fibers, in Paper and Composites from Agro-Based Resources*, editori Rowell R.M., Young R.A., Rowell J., CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 1997.

Harif T., Adin A., *Size and Structure Evolution of Kaoline Al(OH)₃ Flocs in the Electroflocculation Process: a Study Using Static Light Scattering*, Water Research 45, p. 6195–6206, 2011.

Hatfield R., Fukushima R. S., *Can Lignin Be Accurately Measured?*, Crop Sciences, 45, p. 832–839, 2005.

Hedjazi S., Kordsachia O., Patt R., Latibari A.J., Tschirner U., *Alkaline Sulfite-anthraquinone (AS/AQ) Pulping of Wheat Straw and Totally Chlorine Free (TCF) Bleaching of Pulps*, Industrial Crops and Products, 29, p. 27-36, 2009.

Housseinpour R., Fatehi P., Latibari A. J., Ni Y., Sepiddehdam S.J., *Canola Straw Chemimechanical Pulping for Pulp and Paper Production*, Bioresource Technology, 101, p. 11-21, 2010.

Huang H.J., Ramaswamy S., Al-Dajani W.W., Tschirner U., *Process modeling și analysis of pulp mill-based integrated biorefinery with hemicellulose pre-extraction for ethanol production: A comparative study*, Bioresource Technology, 101, p. 624-631, 2010.

Huijgen W.J.J., Smit A.T., de Wild P.J., den Uil H., *Fractionation of Wheat Straw by Prehydrolysis, Organosolv Delignification and Enzymatic Hydrolysis for Production of Sugars and Lignin*, Bioresource Technology, 114, p.389-398, 2012.

Ilvessalo-Pfäffli M.S., *Fiber Atlas. Identification of Papermaking Fibers*, Springer-Verlag, Berlin, 43, 1995.

Jahan M.S., Russel M.A.N., Shamim S.A.N., Mostafa A.I., Quaiyyum M.A., *Alkaline Pulping of Corn Stalks*, IPPTA Journal, 1 , 1, p.13-18, 2004.

Jiménez C., Sáez C., Martínez F., Cañizares P., Rodrigo M.A., *Electrochemical Dosing of Iron and Aluminum in Continuous Processes: A Key Step to Explain Electro-Coagulation Processes, Separation and Purification Technologies*, 98, 102–108, 2012.

Jin W., Tolba R., Wen J., Li K., Chen A., *Efficient Extraction Of Lignin From Black Liquor Via A Novel Membrane-Assisted Electrochemical Approach*, Electrochimica Acta, 107, 611-618, 2013.

Johansson A., Aaltonen O., Ylinen P., *Organosolv pulping — Methods and Pulp Properties*, Biomass, 13, 1, 45-65, ISSN 0144-4565, 1997.

Kadam K. L., McMillan J.D., *Availability of Corn Stover as a Sustainable Feedstock for Bioethanol Production*, Bioresource Technology, 88, 17-25, 2003

Kallavus U., Kärner K., Kärner K., Elomaa M., *Rapid semi-quantitative determination of aspen lignin in lignocellulosic products*, Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, 64(1S), p. 105-112, 2015.

Kanungo D., Francis R.C., Shin N.H., *Mechanistic Differences Between Kraft and Soda/AQ Pulping. Part 2: Results from Lignin Model Compounds*, Journal of Wood Chemistry and Technology, 29,3, 2009.

Kirwan M.J., *Paper and Paperboard – Raw Materials, Processing And Properties*, in: *Paper and Paperboard Packaging Technology*, editat de by M. J. Kirwan, Blackwell Publishing Ltd, Oxford, 2005.

Kissinger M., Fix J., Rees W.E., *Wood and Non-Wood Pulp Production: Comparative Ecological Footprinting on the Canadian Prairies*, Ecological Economics, 62, p.552-558, 2007.

Klash A., Ncube E., du Toit B., Meincken M., *Determination of the Cellulose and Lignin Content on Wood Fibre Surfaces of Eucalypts as a Function of Genotype and Site*, European Journal of Forest Research, 129, 4, p. 741–748, 2010.

Kleinert T.N. *Organosolv Pulping with Aqueous Alcohol*, Tappi Journal, 57, 8, p.99-102, 1974a

Kleinert T., Tayenthal K., Satt for uppslutning av fibrosa vaxtmateriel med alkoholvatten-losningar. Sweden patent 75178, 1932 .

Klemm D, Philipp B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W. *Comprehensive Cellulose Chemistry*. Chichester: Wiley VCH, 1998.

Koch G., *Raw Material for Pulp*, in *Handbook of Pulp*, editor Sixta H., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, p.23, 2006.

Kopetz H., *Renewable Resources: Build a Biomass Energy Market*, Nature, 494, p. 29–31, 2013

Koutinas A.A, Du C., Wang R.H., Webb C., *Production of Chemicals from Biomass*, in: *Introduction to Chemicals from Biomass*, editori Clark J., Deswarte F., John Wiley and Sons Publication Ltd, West Sussex, p. 121, 2008.

Ksibi M., Ben Amor S., Cherif S., Elaloui E., *Photodegradation of Lignin from Black Liquor Using a UV/TiO₂ System*, Journal of Photochemistry and Photobiology. A, 154, p.211-218, 2003

Kudakasseril J., Gopu K., Nair R., Hussain A., Raghavan G.S.V., *Feedstocks, Logistics and Pre-treatment Processes for Sustainable Lignocellulosic Biorefineries: A Comprehensive Review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 25, p. 205-219, 2013.

Kürschner K., Hoffer A., *Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Cellulose in Hölzern und Zellstoffen*. Tech. Chem. Pap. Zellst.Fabr. 26, 125–129, 1929.

Lakshmanan D., Clifford D.A., Samanta G., *Ferrous and Ferric Ion Generation During Iron Electrocoagulation*, Environmental Science and. Technology 43, p.3853–3859, 2009.

Lara M.A., Rodriguez-Malaver A.J., Rojas O.J., Holmquist O., Gonzalez A.M., Bullon J., Penaloza N., Araujo E., *Black Liquor Lignin Biodegradation by Trametes elegans*, International Biodeterioration & Biodegradation, 52, 3, p.167-173, 2003.

Latibari A.J., Roohnia M., Tajdini A., Darvishqadima F., Moradbak M., *Feasibility of Utilizing Corn Stalk Residues in Chemi- Mechanical Pulping (CMP) and Papermaking*, Quarterly. Journal of Applied Chemical Research, 26, p.34-44, 2008.

Latibari J.M., Hossein, A., Hosseinpour R., *Alkaline Sulfite Corn Stalks Pulp*, BioResources 6, 1, p. 48-58, 2011.

Leponiemi A., *Non-wood Pulping Possibilities - a Challenge for the Chemical Pulping Industry*, Appita Journal, 61, p. 235-243, 2008.

Lindsay W.L., *Chemical Equilibria in Soils, Carbonate equilibria, Section 5 in Soil Chemistry*, Blackburn Press, p.5. <http://lawr.ucdavis.edu/classes/ssc102/Section5.pdf>, 2001.

Mahesh S., Prasad B., Mall I.D., Mishra I.M., *Electrochemical Degradation of Pulp and Paper Mill Wastewater. Part 1. COD and Color Removal*, Industrial Engineering Chemical Research, 45, p. 2830-2839, 2006.

Mahmad M.K.N., Rozainy M.A.Z.M.R., Abustan I., Baharun N., *Electrocoagulation Process by Using Aluminium and Stainless Steel Electrodes to Treat Total Chromium, Colour and Turbidity*, Procedia Chemistry, 19, 681-686, 2016.

Marin N., *Fibre celulozice obținute din materiale vegetale prin metode specifice conceptului de biorafinare*, teza de doctorat – Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iași, 2016.

Martin-Sampedro R., Eugenio M. E., Moreno J. A., Revilla E, Villar J.C., *Integration of a Kraft Pulping Mill into a Forest Biorefinery: Pre-extraction of Hemicellulose by Steam Explosion Versus Steam Treatment*, Bioresource Technology, 153, 236-244, 2014.

Mathur R.M., Panwar S., Gupta M.K., Endlay N., Kulkarni A.G., *Agro-based Pulp and Paper Mills: Environmental Status, Issues and Challenges and the Role of Central Pulp & Paper Research Institute*, In: Tewari, P.K. (Ed.), Liquid Asset, Proceedings of the Indo-EU Workshop on Promoting Efficient Water Use in Agro Based Industries. TERI Press, New Delhi, India, 2004.

Matusiak J., Grządka E., *Stability of Colloidal Systems-A Review of the Stability Measurements Methods*. Annales - Universitatis Mariae Curie-Skłodowska, Sectio AA. LXXII. 33-45. 10.17951/aa.2017.72.1.33., 2017.

Maximova N., Österberg M., Koljonen K., Stenius P., *Lignin Adsorption on Cellulose Fibre Surfaces: Effect on Surface Chemistry, Surface Morphology and Paper Strength*, Cellulose, 8, 2, p.113–125, 2001.

Măluțan Th., *Chimia celulozei*, Editura Politehnicum, 2008.

Măluțan Th., *Valorificarea complexă a biomasei*, Editura Performantica, Iași, 2008.

Măluțan Th., Popa V.I., *Protecția lemnului prin metode specifice*, Ed. Cermi, 2007.

Măluțan Th., Popa V.I., *Chimia celulozei*, Editura Politehnicum Iași, 2008.

Menon V., Rao M., *Trends in Bioconversion of Lignocellulose: Biofuels, Platform Chemicals & Biorefinery Concept*, Progress in Energy and Combustion Science, 38, p.522-550, 2012.

Moisei N., *Fibre celulozice obținute din materiale vegetale prin metode specifice conceptului de biorafinare*, Teză de doctorat, Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iași, 45, 2016.

Mollah M., Morkovsky P., Gomes J.A.G., Kesmez M., Parga J., Cocke D.L., *Fundamentals, Present and Future Perspectives of Electrocoagulation*, Journal of Hazardous Materials, B 114, p.199–210, 2004.

Moret S., Sander M., Purcaro G., Scolaro M., Barp L., Conte L.S., *Optimization of Pressurized Liquid Extraction (PLE) for Rapid Determination Of Mineral Oil Saturated (MOSH) and Aromatic Hydrocarbons (MOAH) in Cardboard and Paper Intended For Food Contact*, Talanta, 115, 15, 246-252, 2013.

Moşneag S.C, Popescu V., *Procesul de coagulare - floclare, Pocesul de coagulare-floclare*. În: Ştiinţă şi inginerie. Lucrările celei de A XI-a Conferinţe Naţionale multidisciplinară – cu participare internaţională -"Profesorul Dorin Pavel – fondatorul hidroenergeticii româneşti", Sebeş, anul XI, nr. 20, 203-210, 2011.

Muurinen E., *Organosolv Pulping, A Review and Distillation Study Related to Peroxyacid Pulping*, University of Oulu, Finland 2000.

Neniţescu C., *Chimie generală*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, p. 817, 1980..

Niemelä K., Tamminen T., Ohra-aho T., *Black Liquor Components as Potential Raw Material*, Proceedings of the 14th ISWFPC – Conference, Durban, South Africa, 2007.

Nong G., Zhou Z., Wang S., *Generation of Hydrogen, Lignin and Sodium Hydroxide from Pulping Black Liquor by Electrolysis*, *Energies*, 9, 1, p.11-22, 2016.

Nyman V., Rose G., Ralston J., The Colloidal Behaviour of Kraft Lignin and Lignosulfonates, *Colloids and Surfaces*, 21, 1, p.25-147, 1986.

Obrocea P., Gavrilăscu D., Bobu E., *Tehnologia Celulozei şi Hârtiei - aplicaţii practice*, p.91, Editura Institutului Politehnic Iaşi, 1987.

Olanipekun-Giwa S., Pekel C., Camcioglu S., Ertunc S., Alpbaz M., Hapoglu H., *Aluminium electrode Dissolution in Electrocoagulation Process*, *International Journal of Advanced Scientific and Technical Research*, 4, 3, p. 127-136, 2013.

Paavilainen L., Tulppala J., *Top-Quality Agro-Based Fine Paper Produced on Pilot Scale*, TAPPI Pulping Conference Proceedings, 2, p. 577-582, 1996.

Pan X.J. Sano Y., *Acetic Acid Pulping of Wheat Straw Under Atmospheric Pressure*, *Journal of Wood Science*, 45, p. 319-325, 1999.

Patt R., Kordsachia O., Knoblauch J., The ASAM Process - Alkaline Sulfite, Anthraquinone, Methanol Pulping. Fourth International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Paris, France, 1, p. 355-360, 1987.

Paukszta D., *Investigations of Lignocellulosic Materials From Rape for The Purpose Of Producing Composites with Thermoplastic Polymers*, *Fibers and Textiles in Eastern Europe*, 13, 5, 90-92, 2005.

Pânzariu A.E., Măluţan T., *Flowthrough acid hydrolysis of rapeseed stalks*, *Environmental Engineering and Management Journal*, 11, 2313-2318, 2012 .

Pedersen M., Meyer A.S., *Lignocellulose Pretreatment Severity – Relating pH to Biomatrix Opening*, *New Biotechnology*, 27, 739-750, 2010 .

Pekarovicova A., Pekarovic J., Pekarovic T.W.J., Comparison of Amaranthus and wheat straw organocell pulping, *Cellulose Chemistry and Technology* 33(1):125-133, 1999 .

Petrovici V.Gh., Popa V.I., *Chimia şi prelucrarea chimică a lemnului*, II, Lux Libris, Braşov, 1997.

Pokhrel D., Viraraghavan T., *Treatment of pulp and paper mill wastewater—a review*, *Science of The Total Environment*, 333, 1–3, 37-58, 2004.

Popa V.I., *Biorefining and the pulp and paper industry, in Pulp production and processing: from papermaking to high tech products*, V. I. Popa (Ed.), Smithers Rapra Technology Ltd, Shawbury, Shropshire, Marea Britanie, 2013.

Puiţel A.C., Gavrilăscu D., *Fabricarea celulozei sulfat – consecinţe asupra mediului*, *Celuloză şi hârtie*, 55, p.3-10, 2006.

Pulkkinen I., Ala-Kaila K., Aittamaa J., *Characterization of Wood Fibers Using Fiber Property Distributions*, *Chemical Engineering and Processing*, 45, 546–554, 2006.

Ralph J., K. Lundquist G., Brunow F., Lu H. Kim P.F., Schatz J.M., Marita R.D., Hatfield S.A., Ralph J.H., *Lignins: Natural Polymers from Oxidative Coupling of 4-hydroxyphenyl-propanoids*, *Phytochemical Reviews*, 3, 1-2, 29-60, 2004.

Rauhala T., Alistair W.T.K., Zuckerstätter G., Suuronen S., Sixta H., *Effect of Autohydrolysis on the lignin structure and the Kinetics of Delignification of Birch Wood*, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 26, p. 386-391, 2011.

Ren J.L., Sun R.C., *Hemicelluloses*, în: *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels*, edited by Sun R.C., Elsevier, Amsterdam, p. 73-130, 2010.

Rodrigues A.C., Boroski M., Shimada N.S., Garcia J.C., Nozakim J., Hioka N., *Treatment Of Paper Pulp and Paper Mill Wastewater by Coagulation-Flocculation Followed by Heterogeneous Photocatalysis*, *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*, 194, p.1-10, 2008.

Rousu P., Rousu Pa., Anttila, J., *Sustainable Pulp Production from Agricultural Waste*, *Resources Conservation and Recycling*, 35, p. 85-103, 2002.

Rozmarin Gh., Popa V.I., Grovu-Ivănoiu M., Doniga E., *Chimia compuţilor macromoleculari şi Chimia lemnului - Metode de analiză*, Editura Rotaprint a Institutului Politehnic Iaşi, 1984.

Rozmarin Gh., Simionescu Cr., Bulacovschi V., Butnaru R., *Chimia lemnului şi a celulozei. Vol. II*, editura Institutului Politehnic Iaşi, 1973.

Ruiz H.A., Rodríguez-Jasso R.M., Fernandes B.D., Vicente A.A., Teixeira J.A., *Hydrothermal Processing as an Alternative for Upgrading Agriculture Residues and Marine Biomass According to the Biorefinery Concept: A Review*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, 35-51, 2013.

Sánchez R., Rodríguez A., Navarro E., Conesa J.A., Jiménez L., *Use of Hesperaloe Funifera for the Production of Paper şi Extraction of Lignin For Synthesis and Fuel Gases*, *Biomass Bioenergy*, 34, p. 1471-1480, 2010.

Sasson M.B., Calmano W., Adin A., *Iron-oxidation Processes in an Electroflocculation (electrocoagulation) Cell*, Journal of Hazardous Materials 171, p. 704–709, 2009.

Schmitt D., Regenbrecht C., Hartmer M., Stecker F., Waldvogel S. R., *Highly Selective Generation of Vanillin by Anodic Degradation of Lignin: A Combined Approach of Electrochemistry and Product Isolation by Adsorption*, Beilstein Journal of Organic Chemistry, 11, p.473–480, 2015.

Simon A., Fujioka T., Price W.E., Nghiem L.D., *Sodium Hydroxide Production from Sodium Carbonate and Bicarbonate Solutions Using Membrane Electrolysis: A Feasibility Study*, Separation and Purification Technology, 127, 70-76, 2014.

Singh S., Ghatak H.R., *Vanillin Formation by Electrooxidation of lignin on Stainless Steel Anode: Kinetics and By-products*, Journal of Wood Chemistry and Technology, 37, 6, p. 407-422, 2017.

Sjöström E., *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, Academic press, New York, p. 124-137, 1993.

Sjöström E., Westermark U., *Chemical Composition of Wood and Pulps: Basic Constituents and Their Distribution*. In: Sjöström E., Alén R. (eds) *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*. Springer Series in Wood Science. Springer, Berlin, Heidelberg, 1999.

Snelders J., Dornez E., Benjelloun-Mlayah B., Huijgen W.J.J., de Wild P.J., Gosselink R. J.A., Gerritsma J., Courtin C.M., *Biorefining of Wheat Straw Using an Acetic and Formic Acid Based Organosolv Fractionation Process*, Bioresource Technology, 156, p. 275-282, 2014.

Sridhar R., Sivakumar V., Prince I. V., Prakash Maran, J., *Treatment of Pulp and Paper Industry Bleaching Effluent by Electrocoagulant Process*, Journal of Hazardous Materials, 186, 2-3, p. 1495-1502, 2011.

Stewart D., *Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, Application and Economics*, Industrial Crops and Products, 27, 202–207, 2008.

Suciu N.A., Tiberto F., Vasileiadis S., Lamastra L., Trevisan M., *Recycled Paper–Paperboard for Food Contact Materials: Contaminants Suspected and Migration into Foods and Food Simulant*, Food Chemistry, 141, 4, 4146-4151, 2013.

Sundquist J., Poppius-Levlin K., in *Milox Pulping and Bleaching, Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry*, Editori: R.A. Young and M. Akhtar, John Wiley and Sons, New York, NY, USA, p. 157, 1998.

Szèp Al., *Electroliza soluțiilor de clorură de sodiu prin procedeul cu membrană schimbătoare de ioni*, Cermi, 1998.

Terrazas E., Vazquez A., Briones R., Lazaro I., Rodriguez I., *EC Treatment for Reuse of Tissue Paper Wastewater: Aspects that Affect Energy Consumption*, Journal of Hazardous Materials, 181, p. 809-816, 2010.

Tewari P.K., Batra V.S., Balakrishnan M., *Efficient Water Use In Industries: Cases From The Indian Agro-Based Pulp And Paper Mills*, Journal of Environmental Management, 90, p. 265-273, 2009.

Theliander H., *Recovery of Cooking Chemicals: the Treatment and Burning of Black Liquor*, in *Pulp and Paper Chemistry and Technology - Volume 2: Pulping Chemistry and Technology*, edited by Monica Ek, Göran Gellerstedt, Gunnar Henriksson, Walter de Gruyter, Berlin, 2009.

Theng D., Arbat G., Delgado-Aguilar M., Vilaseca F., Ngo B., Mutjé, P., *All-lignocellulosic fiberboard from corn biomass and cellulose nanofibers*, Industrial Crops and Products, 76, p. 166-170, 2015.

Theng D., El Mansouri N.E., Arbat G., Ngo B., Delgado-Aguilar M., Pèlach M. A., Fullana-i-Palmer P., Mutjé P., *Fiberboards made from corn stalk thermomechanical pulp and kraft lignin as a green adhesive*, BioResources 12, 2, p. 2379-2393, 2017.

Tofanică B.M., Cappelletto E., Gavrilescu D., Mueller K., *Properties of Rapeseed (Brassica napus) Stalks Fibers*, Journal of Natural Fibers 8, 4 , p.241-262, 2011.

Tofănică B.M., Gavrilescu D., *Plantele anuale ca materie primă pentru industria hârtiei*, Celuloză și Hârtie, 58, 1, p.13-18, 2009.

Tofănică B.M., Puițel A.C., Gavrilescu D., *Valorificarea plantelor anuale pentru obținerea fibrelor celulozice*, Volumul de lucrări ale Zilelor Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, ediția a V-a - „Materiale și procese inovative”, Iași, 19-21 noiembrie 2008, Editura Politehnicum, Iași, p. 9, 2008.

Tolba R., Tian M., Wen J., Jiang Z., Chen A., *Electrochemical Oxidation of Lignin at IrO₂-based Oxide Electrodes*, Journal of Electroanalytical, Chemistry, 649, 1–2, p.9–15, 2010.

Toma C., Butnaru R., Rozmarin Gh., *Studiul chimiei lemnului și ameliorarea proprietăților lui*, Editura Institutului Politehnic Iași, 1975.

Tumuluru J. S., Sokhansanj S., Wright C. T., Boardman R.D., Yancey N.A., *A Review on Biomass Classification and Composition, Co-firing Issues and Pretreatment Methods*, Proceedings of ASABE Annual International Meeting, 2011.

Ungureanu E., Ungureanu O., Căpraru A.M., Popa V.I., *Chemical modification and Characterization of Straw Lignin*, Cellulose Chemistry and Technology, 43, 7-8, p. 263-269, 2009.

Vepsäläinen M., *Electrocoagulation in the Treatment of Industrial Waters and Wastewaters*, Espoo, VTT Science 19. p.96 , 2012.

Villar J.C., Revilla E., Gomez N., Carbajo J.M., Simon J.L., *Improving the Use of Kenaf for Kraft Pulping by Using Mixtures of Bast and Core Fibers*, Industrial Crops and Products, 29, 2-3, p. 301–307, 2009.

Vroom K.E., *The H factor: A means of expressing cooking times and temperatures as a single variable*, Pulp and Paper Magazine Canada 58, 3, p. 228-231, 1957

Wertz J.L., Bédoué O., *Lignocellulosic Biorefineries*, EPFL Press, Lausanne, 2013.

Wise L. E ., Murphy M., D'Addieco A. A., *Chlorite Holocellulose, its Fractionation and Bearing on Summative Wood Analysis and on Studies on the Hemicelluloses*, Paper Trade Journal, 122, 2,p. 35-43, 1946.

Yaman S., *Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks*, Energy Convention Management, 45, 5, 651–671, 2004

Yoon S.H., van Heiningen A., *Kraft Pulping and Papermaking Properties of Hot-Water Pre-Extracted Loblolly Pine in an Integrated Forest Products Biorefinery*, Tappi Journal, 7, p. 22–27, 2008

Young R., *Processing of Agro-Based Resources into Pulp and Paper*, în *Paper and Composites from Agro-Based Resources*, editată de Roger M. Rowell and Judith Rowell, CRC Press, Boca Raton, 1997

Young R.A., Achmadi S., *Graft Pulping in Organosolv Systems*, Journal of Wood Chemistry and Technology, 12, 4, p.485-510, 1992.

Young C.W., *Preliminary analysis on the pulping of corn stover using aqueous ethanol and supercritical carbon dioxide*, lucrare de dizerație, Universitatea din Missouri, Columbia, 2013.

Wang Y., Liu Q., Yan L., Gao Y., Wang Y., Wang W., *A Novel Lignin Degradation Bacterial Consortium for Efficient Pulping*, Bioresource Technology, 139, 113-119, 2013.

Zaied M., Bellakhal N., *Electrocoagulation Treatment of Black Liquor From Paper Industry*, Journal of Hazardous Materials, 163, 2–3, 995-1000, 2009.

Zhang K., Pei Z., Wang D., *Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: A review*, Bioresource Technology, 199, p. 21-33, 2016.

Zhilong S., Kecheng L. *The Effect of Fiber Surface Lignin on Interfiber Bonding*, Journal of Wood Chemistry and Technology, 26, 3, 231-244, 2007.