

CELULOZĂ ȘI HÂRTIE

Vol.59

ISSN: 1220 – 9848

No. 1/2010

MANAGEMENT BOARD

G.Balogh, M.Botez, , D.Buteică (Chairman), C-tin Chiriac (Vicechairman), G. Crăciun, T.Câmpean,
C.Ferrero, V.Ilieș, A.Itu, P.H.Kohler, A.Popovici, D.Tărășenie, A.Vais, V.Vasilii

CUPRINS

CONTENTS

ELENA BOBU, ALINA IOSIP <i>Evaluarea impactului de mediu la sortarea maculaturii</i>	3	ELENA BOBU, ALINA IOSIP <i>Assessing environmental impact recovered paper sorting</i>	3
DIANA ELENA STOICA, BOGDAN MARIAN TOFĂNICĂ, DAN GAVRILESCU <i>Aspecte privind măcinarea celulozelor din plante anuale</i>	10	DIANA ELENA STOICA, BOGDAN MARIAN TOFĂNICĂ, DAN GAVRILESCU <i>Considerations on refining of nonwood pulps</i>	10
DANIELA MANEA, MARIANA IONESCU, GABRIEL MUSTĂȚEA <i>Cercetări privind reducerea contaminării pe fluxul de fabricare a hârtiilor pentru ambalarea alimentelor. II. Stabilirea influenței unor factori tehnologici asupra calității acestora și aprecierea inocuității ambalajului în contact direct cu alimentele</i>	18	DANIELA MANEA, MARIANA IONESCU, GABRIEL MUSTĂȚEA <i>Researches regarding the diminishing of the contamination on food-packaging paper fabrication flow.II Assessing the influence of some technological factors on paper quality and pack innocuity in contact with foods.</i>	18
PETRONELA NECHITA, DANIELA MANEA <i>Considerații privind impactul condițiilor de microclimat asupra degradării hârtiei</i>	25	PETRONELA NECHITA, DANIELA MANEA <i>Considerations on impact of environmental conditions on the paper degradation</i>	25
GRIGORE CRĂCIUN, GH.DUȚUC, AL.BOTAR, ADRIAN CĂTĂLIN PUIȚEL, DAN GAVRILESCU <i>Înălbirea celulozei sulfat de rășinoase cu polioxometalați. Încercări în fază de laborator</i>	31	GRIGORE CRĂCIUN, GH.DUȚUC, AL.BOTAR, ADRIAN CĂTĂLIN PUIȚEL, DAN GAVRILESCU <i>Softwood kraft pulp bleaching with polioxometalates.Laboratory trials</i>	31
CĂTĂLINA MIHAELA TALAȘMAN, PETRONELA NECHITA, DANIELA MANEA <i>Kenaf – Materie primă de perspectivă pentru industria de celuloză și hârtie</i>	36	CĂTĂLINA MIHAELA TALAȘMAN, PETRONELA NECHITA, DANIELA MANEA <i>Kenaf – a long range raw material for the pulp and paper industry</i>	36
<i>Manifestări științifice</i>	43	<i>Conferences, Symposia</i>	43
<i>Recenzie carte</i>	45	<i>Book review</i>	45
<i>Documentare</i>	47	<i>Documentation</i>	47

Quarterly journal edited by THE TECHNICAL ASSOCIATION FOR ROMANIAN PULP AND PAPER INDUSTRY and
PULP AND PAPER R&D INSTITUTE – SC CEPROHART SA – Brăila, Romania

Sponsored by THE ROMANIAN OWNERSHIP OF PULP AND PAPER INDUSTRY

EDITORIAL STAFF

Angels Pelach - University of Girona, Spain

Branka Lozo - Faculty of Graphic Arts, University of Zagreb, Croatia

Naceur Belgacem - INP- Pagora Grenoble, France

Ivo Valchev - University of Chemical Technology & Metallurgy, Sofia, Bulgaria

Elena Bobu - "Gheorghe Asachi" Technical University of Iași, Romania

Dan Gavrilescu - "Gheorghe Asachi" Technical University of Iași, Romania (*Editor*)

Paul Obrocea - "Gheorghe Asachi" Technical University of Iași, Romania

Valentin I. Popa - "Gheorghe Asachi" Technical University of Iași, Romania

Emanuel Poppel - "Gheorghe Asachi" Technical University of Iași, Romania

Teodor Măluțan - "Gheorghe Asachi" Technical University of Iași, Romania

Constantin Stanciu - "Dunărea de Jos" University of Galați, Romania

Petronela Nechita - Pulp and Paper Research and Development Institute - SC CEPROHART SA, Brăila, Romania (*Deputy Editor*)

Daniela Manea – Pulp and Paper Research and Development Institute - SC CEPROHART SA, Brăila, Romania

Eva Cristian – Pulp and Paper Research and Development Institute - SC CEPROHART SA, Brăila, Romania

Nicoleta Gherghie – SC VRANCART SA Adjud, Romania

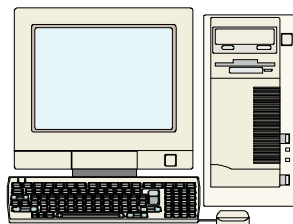
Mihai Banu - SC AMBRO SA, Suceava, Romania

The foreign readers may subscribe by TECHNICAL ASSOCIATION FOR ROMANIAN PULP AND PAPER INDUSTRY, (ATICHR), Walter Mărăcineanu Square no.1-3, Entry 2, Fl. 2, Room 177-178, Land 1, Bucharest, RO-78101, phone: + 40 21 315 01 62, + 40 21 315 01 75, Fax: +40 21 315 00 27, E-mail: rompap@pcnet.ro ; rompap@msn.com

The articles, information, advertising can be sent on "CELULOZĂ ȘI HÂRTIE" editorial office address: A.I.Cuza Blvd, no.3, 810019, Braila, Romania, phone: +40 239 619 741, fax: +40 239 680 280, e-mail: petronela.nechita@ceprohart.ro, or Walter Mărăcineanu Square, no. 1-3, land 1, Bucharest, phone: + 40 21 315 01 62, + 40 21 315 01 75

Acknowledged in Romania, in the Polymer Materials Sciences field, by the National Council of the Scientific Research from the Higher Education (CNCSIS), C group.

Indexată în PaperBase Abstracts, PIRA International (www.paperbase.org, www.piranet.com)



Printed by OFFSET GRAFIC SERV Srl, Brăila,
Phone: +40 239 618 206

ASSESSING ENVIRONMENTAL IMPACT OF RECOVERED PAPER SORTING

Elena Bobu^{}, Alina Iosip^{*}*

^{}“Gheorghe Asachi” Technical University of Iasi*

*Author correspondence: “Gheorghe Asachi” Technical University of Iasi, Romania,
Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, Blvd. Mangeron 71,
700050, Iași, Romania, tel. +40232 278680, e-mail: iosipalina@yahoo.com*

Abstract

One of the most important criteria for efficient recycling of used paper products is the quality of recovered paper, which is decisively influenced by sorting technology. This paper is aiming to develop a methodology to assessing the environmental impact of a new sorting technology, which is based on LCA principles. Application of LCA tool for environmental impact assessment refers mainly to identify the methodology that offers the most adequately impact categories, environmental indicators respectively. In this respect, flow charts showing the inputs and outputs of the system for current and new sorting technology were established and questionnaire model was developed to collect inventory data. Starting from these essential elements for a LCA study, next step is to evaluate preliminary data sheet (ILCD) following the guidelines of -European Platform on LCA.

Keywords: *LCA - Life cycle assessment, Recovered paper, Current sorting technology, New sorting technology, Packaging paper*

Rezumat

Unul din cele mai importante criterii pentru reciclarea eficientă a produselor papetare uzate este calitatea hârtiei recuperate, care este decisiv influențată de tehnologia de sortare. Această lucrare are drept scop dezvoltarea unei metodologii de evaluare a impactului de mediu a unei noi tehnologii de sortare, care se bazează pe principiile LCA. Aplicarea instrumentului LCA în evaluarea impactului de mediu se referă în principal la identificarea metodologiei care oferă cele mai adecvate categorii de impact, respectiv indicatori de mediu. În acest sens, au fost stabilite diagramele de flux care evidențiază intrările și ieșirile din sistem pentru tehnologia curentă și pentru cea nouă, și s-a elaborat un model de chestionar pentru colectarea datelor de inventar. Pornind de la aceste elemente esențiale pentru studiul LCA, următorul pas va fi evaluarea datelor preliminare (ILCD) conform ghidului Platformei Europene pentru LCA

Cuvinte cheie: *Evaluarea ciclului de viață, Hârtie recuperată, Tehnologii de sortare existente, Noi tehnologii de sortare, Hârtii de ambalaj*

IMPORTANT ASPECTS IN DETERMINING THE QUALITY OF RECOVERED PAPER

Recycling and processing of recovered paper

Recovered paper is an important raw material for the European paper industry, whose quality will determine its future utilization and achievement of maximum recycling rate. The

main objective of recovered paper recycling is to recover and reuse the fibers contained in it as raw material for paper and board production. One of the most important criteria for efficient recycling of used paper products is the quality of recovered paper and pulp made therefore. To be used in manufacturing of paper and board, recycled pulp must meet certain quality criteria defined for paper grade, and that must be comparable to virgin pulp fiber that it replaces.

Recovered paper quality is decisively influenced by several parameters such as moisture content, unusable material content (non – paper components and paper and board detrimental to production) and variability of recovered paper composition entering in paper mill (chemical pulp, mechanical pulp, long fibers, short fibers, ash. etc) [1].

For making new paper products recovered paper need to be clean, with moisture content which should not exceed 10% -11% and free of contaminants. Contaminants can enter in the paper stream at any point at the paper recycling process,

such as when individuals put their recyclables at the curb, custodians remove recyclables from office buildings and schools or trucks haul bales of recovered paper to the mill [2].

Most of contaminants are removed through a manual sorting process and those that can not be removed at this stage are removed by a wet sorting process. Recovered paper processing consists in fact in a multi stage decontamination system with different equipments which operating on various

principles function of contaminants properties, such as: in high–density (coarse) cleaning are eliminated medium size contaminants

of high density (glass, nails, paper clips, textiles pins, etc.); in pre–screening(coarse screening) are separated medium size contaminants of low density (plastics, polystyrene, paper flacks); in flotation/washing deinking are detached and removed printing inks, and in fine screening and fine cleaning which are the last steps of the process are eliminated contaminants of very small size and various densities [3].

Recovered paper processing includes three flows (Fig.1). In principal flow are obtained recycled fiber that can substitute partial or total the virgin fibers in paper production. In secondary flow takes place recovering of fibers and water of refuses and their return in different stages of main flow, and finally in the last flow take place the separation of the water and solid waste and their treatment before discharge [4].

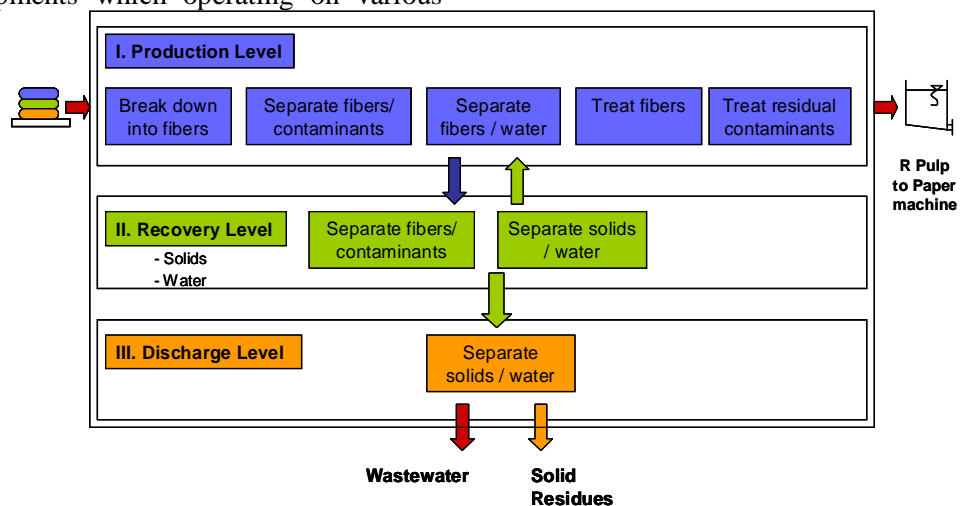


Fig. 1 Flow chart in recycled pulp preparation

Recycled pulp thus obtained will have a decisive influence on the recovered paper quality. Improvement of recovered paper quality is a must for future increase of both utilization rate and recycling rate.

Collection and sorting systems have also a significant influence on recovered paper quality, part sustained by:

- Separate collection of waste by municipalities, as advocated by CEPI in new EU's Waste Directive, and implementation of new identification

- system to ensure the quality of recovered paper in conformity with EN 643,
- Advanced sorting technology of recovered paper which will improve recovered paper quality and recycling rate by providing more homogeny material and better characterization of each supply for best suited end uses.

RECOVERED PAPER SORTING STATUS

To obtain high quality products the paper needed to be sorted according to different quality criteria. Currently, recovered paper are sorted manually, mechanically or automatically. Manual sorting is a intensive process of materials separation into distinct classes done by hands according to different paper and board grades. Mechanical sorting is a separation done by mechanical tools (based on physical properties like size, stiffness or weight) while automatic sorting is based on mechanical sorting coupled with sensors, like color sensors or near infra red sensors.

Despite many technologies developed, sorting of recovered paper continues to be predominantly a manual labor intensive activity, which is in increasing, because recovered paper becomes more and more heterogeneous and is contaminated with non-paper components. [5] Manual sorting technology is faced with some major problems such as:

- Labors-intensive industry which incurs relatively high processing cost,
- High effort in personnel and cost in paper mills for quality control in order to get homogenous raw material input,
- Inconsistent quality of end products,
- Need to maintain a relatively stable and skilled work team [3].

For these reasons is desirable to introduce a sorting technology based on sensors that permits more efficient and profitable recycling of paper and cardboard. All this improvements in sorting technology will require a detailed assessment in several aspects, and in especially in terms of environmental impact. The measurement and estimation of the benefits of recovered paper sorting could be evaluated by Life Cycle studies, and one of the most efficient methods that can be used in assessing of environmental impact for current and new sorting technology is Life Cycle Assessment (LCA).

RECOVERED PAPER FOR PACKAGING PAPER GRADES

1.1. Current Vs. new sorting technology

Application of LCA tool for environmental impact assessment refers mainly to identify the methodology that offers the most adequately impact categories, environmental indicators respectively. LCA (Life Cycle Assessment) is an analytical tool assessing potential impacts from products or services using a life cycle perspective, including impacts from: raw material acquisition, production, use and waste management, as well as transportation [6].

The term LCA is used most frequently to describe all the „cradle-to-grave” approaches [7] and methodology of study defined by SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) or by ISO (International Organization for Standardization) consists of four iterative steps: [8, 9, 10] (i) goal and scope definition which includes the preliminary assumptions about the aim of the study, the functional unit and the boundaries of the system., (ii) inventory analysis which focuses on the quantification of mass and energy fluxes, (iii) impact assessment where the environmental impact is assessed with the use of impact indicators and (iiii) interpretation which aims at evaluating possible changes or modifications of the system that can reduce its environmental impact.

In this respect, to identify the methodology that offers the most adequately impact categories, environmental indicators respectively, flow chart for current and new sorting technology were established and questionnaire model was developed to collect inventory data.

As a case study was chosen the packaging papers production based on 100% recovered paper. Recovered paper grade 1.04 (used paper and board packaging, containing a minimum of 70% of corrugated board, the rest being solid board and wrapping papers) has the highest utilization in the production of packaging papers based on recycled pulp.

In *current sorting technology* (Fig. 2) the basic idea is that in the system are introduced: brown paper (in the largest amount), white paper (which is considered contaminant for packaging paper) and non-paper contaminants. After sorting non paper contaminants are separated but train some brown paper and white paper on refusals. The sorting accepts will contain all the constituents in

different proportions (brown paper is reduced a little bit more and contaminants remain in recovered paper) and enters in paper mill at recovered paper

processing, where almost all contaminants must be separated in wet sorting/cleaning operations.

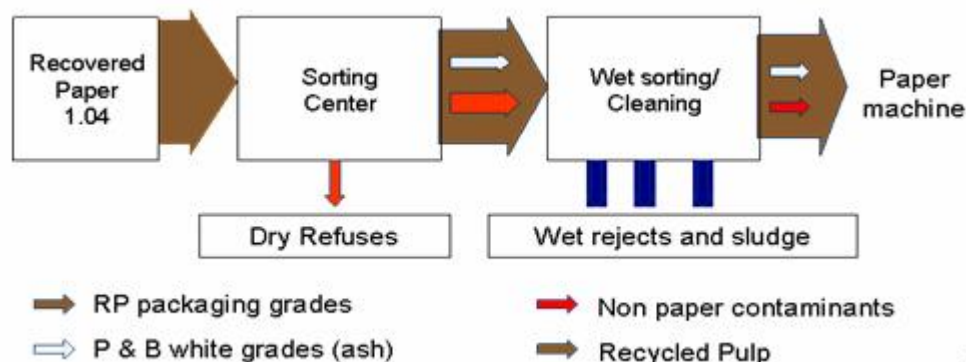


Fig.2 Contaminant flow for current sorting technology of recovered paper for packaging paper grades

New automatic sorting technology (Fig. 3) will allow white paper separation based on color sensors, which is separated into a refusal flow (contaminants) and is sent to a sort of

recovered paper for deinking. Refusals are separated in greater proportion, therefore recovered paper which goes to processing will have some contaminants but will not contain white paper.

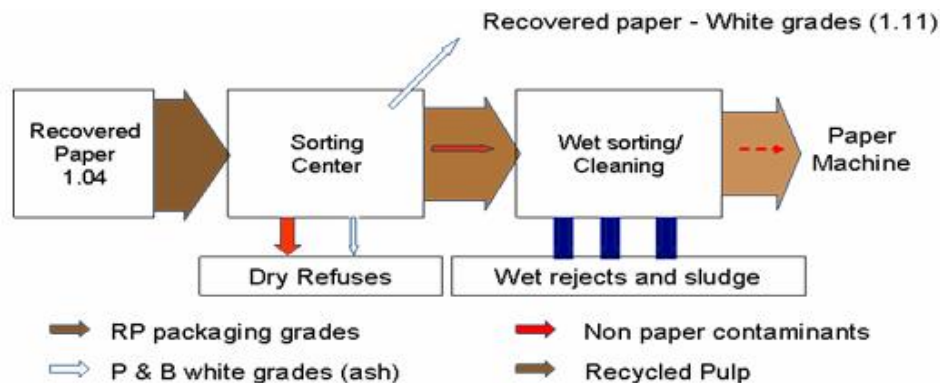


Fig. 3 Contaminant flow for new sorting technology of recovered paper for packaging paper grades

In wet sorting/cleaning operations contaminants are separated and finally result a better stock which goes to paper machine. As a refusal result mainly wet contaminants (which also includes fibers) and in recycled pulp which goes to paper machine will remain brown paper and few contaminants.

This white paper will:

- Increase ash and short fiber content,
- Reduce processing yield,
- Increase sludge production.

Unlike current technology, new technology will:

- Improve homogeneity and quality of packaging recovered paper grades,
- Reduce solid waste generation in paper mill,
- Increase recycling rate of high recovered paper grades.

1.2. Packaging paper from 100% recovered paper. Flow chart and system limits

Inventory data collection also allows assessment of technology which must take into

account the flow chart and system boundaries, the basic elements in LCA study. The flow chart and system limits for 1 ton of packaging paper made only from recovered paper can be represented like in figure 4:

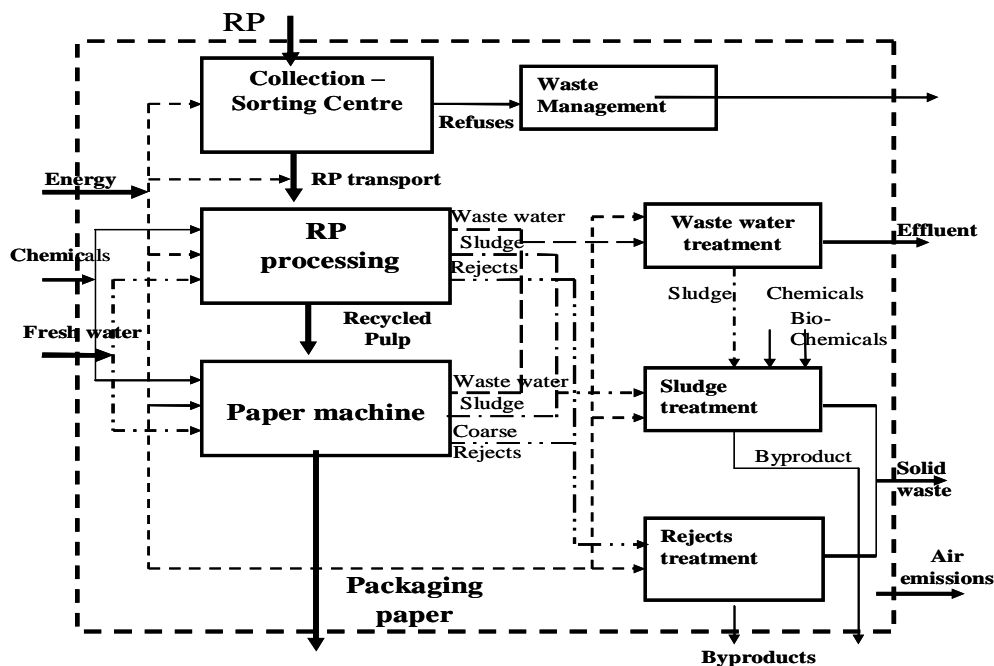


Fig. 4 Flow chart and system limits for packaging paper made only from recovered paper

In this case the system limits are represented by collection and sorting center. Based on this flow chart can be said that a efficiency sorting in sorting centers will influence recovered paper processing phase, quality of recycled pulp which goes to paper machine and not least the quality of final product – packaging paper which goes to consumers. An efficient sorting will lead to lower energy consumption, chemicals and fresh water, which will lead to a fall in the amount of rejections, solid wastes, effluents and air emissions. Taking into account the limits of the system, to collect this data can easily be used a questionnaire. For example a model of questionnaire for the production of packaging paper should include the following information:

Inputs

As inputs into the system can be collected information on:

- Raw materials which can be recovered paper or pulp, quantities expressed in kg/t.

- Water. Water entered can be used to recycled pulp production, to paper machine and rejects treatment. As water sources can be used tap water, industrial water and cooling water. Data collected in this case can be annual mean, calculated value, design value or estimated value and will be specified in m³/t.
- Chemicals and biochemicals. These can be used in all stages such as paper production (H₂SO₄, NaOH, coagulants, flocculants, dry strength additives, etc.), for fresh water treatment (CaO, Ca(OH)₂, water glass,) and for waste water treatment (Aluminium sulphate, Urea, Phosphoric Acid, H₂SO₄, NaOH, Nutrients, Enzymes, etc). Quantities of chemicals and biochemicals must be specified in kg/t.
- Energy. In this case it will take account of electricity consumption (kW/t) and steam energy consumption (ton of steam/t). Energy input will influence the phases of pulp production, paper production, and wastewater and rejects management. If the final products are produced for sale in this case have to keep account of

electricity (kW/t), sold (kW/t), steam (GJ/t) and hot water (GJ/t).

Transport stage is another important step that must be considered. Most times must be specified all the quantities transported and estimate transport distance to the mill depending on transport mode used (road, railway, sea transport, etc.). If the final products is produced for sale in this case have to keep account of distance from the mill to the customer, waste treatment facilities, per transport mode. Must be taken into consideration the waste released like sludge for water treatment, hazardous waste – oil, oil emulsions, solvents, paints, heavy metals, strong acids and bases, radioactive waste, etc).

Outputs (in the form of emissions)

This emissions can be air emissions which are released by paper machine - in drying part (for example CO₂, CO, SO₂, H₂S, NH₃, CH₄, VOC, Pb, Hg, Urea, Methanol, etc.), and water emissions (after water treatment like BOD₇, COD, EDTA, NH₄⁺, NO₃⁻, N total, P total, suspensions solid, metals, etc.). Like in case of water input data collected can be annual mean, calculated value, design value or estimated value. In both cases the quantities will be expressed in kg/t.

Not least an important role plays the transport of wastes (sludge, rejects from dry sorting of recovered paper, recycled pulp production, sorting/cleaning) which can be transported for material reuse, energy reuse, may be deposited in landfill or utilized in another way. This time, waste quantities used for different purposes (material reuse, energy reuse, stored in landfills) will be given in percentages (%).

All these data may be important information that can be used in current software that evaluates the environmental impacts.

CONCLUSIONS

One of the most important criteria for efficiency recycling of recovered paper is its quality, which is strongly influenced by processing step and sorting technology. Because of major problems facing the current sorting technology (high cost process, high effort of personnel, their risk of illness through exposure to microorganisms, fungi, organic dust, inconsistent quality of end products, etc.) it was highlighted the need to

automate this process and all this improvements will require an evaluation of all aspects, especially in terms of environmental impact.

Application of LCA tool for environmental impact assessment is the most efficient method to identify the impact categories, environmental indicators respectively.

As a case study was chosen the packaging paper production based on 100% RP, for which was established flow chart and the questionnaire model was developed to collect inventory data.

Starting from these essential elements for a LCA study, next step is to elaborate preliminary data sheet (ILCD) following the guidelines of the - European Platform on LCA.

REFERENCES

1. ***EPAwebsite
www.epa.gov/waste/conserva/materials/paper/basics/quality.htm
2. Bobu E., *Overview of Current Situation – Paper and Board Recycling in Europe*, 2010 Newsletter, on line at www.sortit.eu.
3. Bobu E., Ciolacu F., and. Iosip A, *Sustainability Assessment of Recovered Paper Sorting: Goal and Scoping*, Environmental Engineering and Management. Danube Delta, Reservation, September, Romania, (2009).
4. Bobu E., „*Managementul Resurselor*”, curs, (2008).
5. Putz H., J., *Relevance of Recycled Fibers as Paper Raw Material*, in *Handbook of Pulp*, Edited by Herbert Sixta, H. Holid edition, Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Leizing, Austria, 1207, (2006).
6. Hauschild M., Jeswiet J., Alting L., (2005), *From Life Cycle Assessment to Sustainable Production: Status and Perspectives*, CIRP Annals – Manufact. Technology., 54(2), Denmark, 1-21.

7. Da Feo G. and Malvano C., *The use of LCA in the best MSW management system*. Waste Management, 29, 1901–1915, (2009).
8. Curran M., A., *Environmental Life Cycle Assessment*. McGraw-Hill, New-York, USA, (1996).
9. Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), *Life Cycle Assessment and Conceptually Related Programmes*. SETAC-Europe Working Group, CRP report, Brussels, Belgium, (1996).
10. ***International Organization of Standardization. ISO 14044, *Environmental management – life cycle assessment – requirements and guidelines*, (2006).

CONSIDERATIONS ON REFINING OF NONWOOD PULPS

Diana Elena Stoica^{)}, Bogdan Marian Tofanică^{*)}, Dan Gavrilescu^{*)}
^{*)} "Gheorghe Asachi" Technical University of Iasi, Romania*

Author correspondence: ^{)}"Gheorghe Asachi" Technical University of Iasi, Romania, Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, Blvd. Mangeron 71, 700050, Iași, Romania, tel. +40 232 278 680, e-mail: gda@ch.tuiasi.ro*

Abstract

This short review contains general aspects concerning nonwood pulp refining, as a mechanical treatment to develop required papermaking properties of cellulosic fibers. Pulp refining increases the strength of fiber to fiber bonds by the increasing of specific surface area of the fibers, making the fibers more pliable to conform around each other. The properties of nonwood cellulosic fibers witch influence the refining process are presented. The factors influencing refining rate of nonwood pulps are investigated. Some aspects regarding refining of wheat straw pulp and reed pulp are discussed. For some nonwood pulps refining it is not necessary, due to the high initial refining degree of these pulps. A comparison between wood pulp and nonwood pulp refining is also included.

Keywords: *Nonwoods, Fibers, Refining, Papermaking, Pulp*

Rezumat

Lucrarea conține aspecte generale cu privire la măcinarea celulozelor din plante anuale, ca tratament mecanic pentru conferirea fibrelor celulozice a proprietăților papetare necesare. Măcinarea mărește rezistența legăturii fibră-fibră prin creșterea suprafeței specifice și a capacității de pliere a fibrelor.

Se prezintă proprietățile fibrelor celulozice din plante anuale care influențează procesul de măcinare. Se investigează factorii care influențează viteza de măcinare a acestor celuloze. Se discută aspecte legate de măcinarea celulozelor din paie de grâu și din stof. Se arată că în cazul unor celuloze din plante anuale, măcinarea nu este necesară, din cauza gradului de măcinare inițial ridicat al acestor celuloze. Măcinarea celulozelor din plante anuale este discutată comparativ cu măcinarea celulozei din lemn.

Cuvinte cheie: *Plante anuale, Fibre, Măcinare, Fabricarea hârtiei, Celuloză*

INTRODUCTION

Since decades, annual plants have been used as raw material in producing cellulosic fibers for papermaking. Annual plants contain the same main chemical components as wood: cellulose, hemicelluloses and lignin. Annual plants have the same cellulose content and less lignin comparing with wood. Thus, chemical pulp can be obtained from nonwoods by a mild pulping process, which consumes less energy and chemicals in a shorter cooking time. Annual plants can be planted, cultivated, and harvested every year. These special characters were the dominant direct importance for their development [1].

The annual plants have some specific problems as raw materials of pulp manufacture because harvesting is limited to a few weeks of a year [2]. In addition, annual plants are planted and scattered in many small fields that thus cause the difficulty of their collection and transportation. A sufficient store capacity is needed to ensure an all-year supply of pulp mill. Most annual plants are attacked easily by microorganisms [3].

Transportation of wood is less expensive and less difficult than that of annual plants [4, 5]. Despite these drawbacks, nonwoods are now gradually

substituting wood species as an alternative resource for pulp production.

There are many steps in a process of converting cellulosic fibers into paper. The refining of pulp is one of the most important steps in any papermaking process [6]. In a simple manner, refining can be defined as the mechanical treatment and modification of fibers so that they can be formed into paper of the desired properties [7]. Refining of pulp is performed by repeated passage of cellulosic fibers (in the presence of water) through zones of compression and shearing in a special equipment (refiner or beater). Refining plays a key role in modifying the characteristics of fibers so that these may form a sheet of paper with a specific set of desirable strength and optical properties, [7], [8].

The optimum paper properties depend on the product being made. Unfortunately, the refining or beating processes also create simultaneously unwanted structural changes, the pulp fibers being damaged in some extent. Thus, in the refining process a compromise has to be made between the wanted and the attainable effects of refining on the pulp fibers and on the sheet characteristics [9]. Furthermore, there is always a tradeoff between various properties. Primary refining effects consist of the structural changes: internal fibrillation

(swelling), external fibrillation, fines formation, fiber cutting or shortening, and fiber curling and straightening [10]. Refining increases the strength of fiber to fiber bonds by increasing the surface area of the fibers and making the fibers more pliable to conform around each other. The tensile strength, burst strength and folding endurance improve through refining while brightness and opacity of paper sheets are reduced [11].

1. REFINING OF NONWOOD PULPS

Wood is the most widely used raw material for papermaking but many other cellulose fibers are also utilized and the most important group of these are the nonwood pulps.

As in the case of wood fibers, the need of refining process of nonwood pulps and the choice of refining equipment depend on the sort of paper or board to be obtained. Basic characteristics are fiber geometry, mainly fiber length and fiber width, and their values depend on nonwoods specie. A dimensional description of nonwood plant fibers is presented in Table 1.

Table 1 Average fiber dimension of selected nonwood fibers and wood fibers (adapted from [5] and [15])

Species	Common name	Fiber dimensions	
		Fiber length av. (mm)	Fiber width av. (µm)
Triticum spp.: Triticum sativum Secale cereale Avena stiva	Wheat Rye Oat	1.4 (0.4-3.2)	15 (8-34)
Saccharum officinarum	Sugar cane	1.7 (0.8-2.8)	20 (10-34)
Phragmites spp.: Phragmites communis Arundo donax	Common reed Giant reed	2.0 (1.0-3.0)	16 (10-20)
Dendrocalamus strictus	Bamboo	2.7 (1.5-4.4)	14 (7-27)
Oryza sativa	Rice	1.4 (0.4-3.4)	9 (4-16)
Cannabis sativa	Hemp	25 (5-55)	25 (10-51)
Corchorus capsularis	Jute	2 (2-5)	20 (10-25)
Gossypium sp.	Cotton	18 (10-40)	20 (12-38)
Pinus silvestris	Pine	3 (2.7-3.6)	32 (30-43)
Fagus silvatica	Beech	1.5 (1-1.8)	25 (20-50)

The main conclusion of the figures presented in Table 1 is that there are significant differences between fiber dimensions of nonwoods species. Straw fibers are much shorter comparing with hemp and jute fibers. In addition, straw and reed are more heterogeneous having a high content of very short cell elements (parenchyma cells). Softwoods fibers are longer but average length of hardwood fibers are close to nonwoods. The consequence is that refining of each grade of fiber must be considered individually.

Significant influence on refining exerts chemical composition of fibers. Cellulose, lignin

and hemicelluloses content are the most important factors influencing refining results. Table 2 presents the chemical composition of various nonwood plants compared with the chemical composition of softwoods and hardwoods. There are not important differences between cellulose content of nonwoods and wood fibers but the lignin content is lower. For this reason chemical pulp obtained from nonwoods will contain less lignin, positively influencing refining of these fibres. Especially, high hemicelluloses content of nonwood fibers favorable influence the refining process.

Table 2 Chemical composition of various nonwood plants [12]

Fiber type	Cross-Bewan cellulose, %	α -cellulose, %	Lignin, %	Pentosans, %	Ash, %	Silica, %
<i>Stalk fibers</i>						
Rice straws	43÷49	28÷36	12÷16	23÷28	15÷20	9÷14
Wheat straws	49÷54	29÷35	16÷21	26÷32	4.5÷9	3÷7
Oat straws	44÷58	31÷37	16÷19	27÷38	6÷8	4÷6.5
Rye	50÷54	33÷35	16÷19	27÷30	2÷5	0.5÷4
Sugarcane	49÷62	32÷44	19÷24	27÷32	1.5÷5	0.7÷3.5
Reed	57	44.75	22.8	20.0	2.9	2.0
<i>Liberian fibers</i>						
Kenaf	47÷57	31÷39	14.5÷18.7	22÷22.7	1.7÷5.0	
Jute	57÷88		21÷26	18÷21	0.5÷1.8	
<i>Leaf fibers</i>						
Cotton linters		80÷85			0.8÷1.8	
<i>Wood fibers</i>						
Softwoods	53÷62	40÷45	26÷43	7÷14	<1	
Hardwoods	54÷61	38÷49	23÷30	19÷26	<1	

As a consequence of nonwoods morphological structure and chemical composition, the properties of chemical pulps differ from those of wood pulps. Table 3 shows that yield of bleached

nonwood pulps are inferior of wood pulps and mechanical properties are lower.

Table 3 Wood and nonwood pulps properties [13]

Parameters	Wheat straw	Sugarcane bagasse	Reed	Bamboo	Pine	Birch	Eucalyptus
Yield, %	38	36-37	40	43.5	46.7	45.4	45.8
Brightness, %	78-80	80-82	78-80	80-85	90	90	90
Tensile index, Nm/kg	50	58	65	70	80	70	70
Tear index, Nmm ² /g	3.74	5.2	7	17-18	15	9	8
Ash content, %	2.5	0.6	1.4-1.7	1-1.2	0.2-0.4	0.3-0.8	0.3-0.7

A comparison of the refining behavior and physical and mechanical characteristics of softwood pulp, wheat straw pulp and reed pulp was made many years ago by Simionescu and Rozmarin in the book “*Chimia stufului – Reed chemistry*”. Some of

results are presented in Tables 4 and 5 [14]. Table 4 shows that the initial refining degree of straw pulp is much more as softwood and reed pulps. In addition, drainage time and initial specific surface of wheat straw pulp are net superior comparing with

the same pulps. In this situation, it is necessary to analyze if wheat straw pulp must be refined or not in a papermaking process.

Table 4 Fibers classifying and physical and mechanical indices of reed, wheat straws and softwood pulps

Indices	Softwood pulp	Reed pulp	Wheat straw pulp
<i>Fiber classification:</i>			
Long fibers, %	74.58	42.91	31.45
Medium fibers, %	12.92	35.00	43.55
Short fibers, %	12.50	22.09	25.00
<i>Other physical indices:</i>			
Initial refining degree, °SR	13	17.5	27
Drainage time, R.K.	2.5	3.4	11
Initial fibers specific surface, cm ² /g	10100	11000	24400

As regarding refining rate (see Table 5), softwood pulp shows the lowest refining speed and wheat pulp the highest and the difference is significant. A explanation is the fact that wheat pulp prevailing contains medium and short fibers that are easier to refine comparing with the long fiber of softwoods.

Table 5 Comparison of the refining rate of softwood pulp, wheat straw pulp and reed pulp

Refining time, τ, min.	Softwood pulp		Reed pulp		Wheat straw pulp	
	°SR	$\frac{\Delta^{\circ}SR}{\Delta\tau}$	°SR	$\frac{\Delta^{\circ}SR}{\Delta\tau}$	°SR	$\frac{\Delta^{\circ}SR}{\Delta\tau}$
0	13		17.5		27	
5			32	2.6	56.5	5.9
10	21	0.80	45.5	3.61	65.0	1.7
15			56.0	2.1	74.0	1.8
20	41	2.0	67.0	2.2	81.0	1.4
25			73.0	1.2		
30	60	1.9	78.5	1.1		
40	68.5	0.85				
60	80	0.35				

Table 6 Refining and fiber dimensions evolution for mixture 50% reed pulp and 50% wheat straw pulp

Time, min	°SR	$\frac{\Delta^{\circ}SR}{\Delta\tau}$	Long fibers		Medium fibers		Short fibers	
			%	$\frac{\Delta\%}{\Delta^{\circ}SR_{mz}}$	%	$\frac{\Delta\%}{\Delta^{\circ}SR_{mz}}$	%	$\frac{\Delta\%}{\Delta^{\circ}SR_{mz}}$
0	20		42.91		35.21		21.88	
5	38		30.62		39.79		29.59	
10	52		22.08		42.08		35.84	
15	68	2.43	20.41	-0.371	41.25	-0.005	38.34	+0.379
20	74.5		17.08		39.58		43.44	

A more clearly picture of variation of refining degree and drainage time of pulp grades is presented in Figure 1. From this figure it can be seen the high refining speed of reeds and wheat straw pulps since the beginning of the process, which is explained by higher content in pentosans that cause fibers swelling and faster destruction of the external cell wall layers [14].

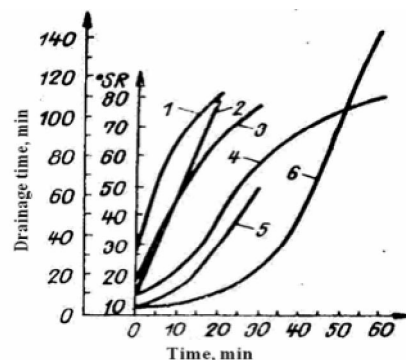


Fig. 1 Variation of refining degree and drainage time on refining duration: 1- refining degree of wheat straw pulp; 2 - drainage time of wheat straw pulp; 3 - refining degree of reed pulp; 4 - drainage time of reed pulp; 5 - refining degree of softwood pulp; 6 - drainage time of softwood pulp [13]

Researches on fiber refining have shown that, due to different behavior in refining of nonwood pulp over the wood pulp, is necessary to investigate the evolution of this operation in case of pulp mixtures. Some authors [14] have studied the mixture of pulps from wheat straw-reed and from reed-spruce and mixed fibrous product were subjected to refining and classifying. The main results are presented in Tables 6 and 7.

Table 7 Refining and fiber dimensions evolution for mixture 50% reed pulp and 50% spruce pulp

Time, min	°SR	Long fibers		Medium fibers		Short fibers	
		%	$\frac{\Delta\%}{\Delta^{\circ}SR_m}$	%	$\frac{\Delta\%}{\Delta^{\circ}SR_m}$	%	$\frac{\Delta\%}{\Delta^{\circ}SR_m}$
5	23	51.04	0.548	28.58	0.128	20.42	0.128
10	32	40.62		32.08		27.30	
15	44	34.36		32.29		33.34	
20	60	27.08		33.33		39.49	

It was found that the refining rate of the above-mentioned pulp mixtures is always higher than of spruce pulp and fiber dimensions are intermediate for each fraction. The weak fibers (wheat and reed pulps) are more refined comparing with strong fibers (softwood pulps). Large quantities of short fibers and fines are produced and these originate from nonwood pulps. For this reason, refining of pulp mixtures is not recommended.

2. PERSPECTIVES

The current use of nonwood pulps in papermaking includes every grade of paper: printing and writing grades, linerboard, corrugating medium, newsprint, tissue papers, and specialty papers. The nonwood pulp fraction of paper furnish typically varies from 20 to 90% and can be even up to 100% depending on the paper grade and required quality. The possible combinations are endless and can be adjusted to meet market requirements. Combinations of common and specialty nonwood pulps will allow the production of any grade of paper to meet quality requirements demanded in the global market. Adding possible combinations which include wood pulp, nonwood pulp and recycled wastepaper pulp increases the possibilities for developing paper with specific sheet properties designed to meet specific customer's needs.

Attention should be given to processes of transformation of nonwood fibers because they constitute significant proportions of raw material in the manufacture of paper and board. Pulp refining is an important process in which fiber undergo major structural modification and therefore must be performed advanced research on this process in order to obtain a compromise between the properties of fibers after refining and costs that this process requires.

Some species of nonwood plants do not require refining process due to inherent structural and dimensional characteristics and this is a strong

argument for their use as raw material to manufacture paper and board. This achieves the elimination from the technological process of refining stage which is an advantage for paper producers. Further studies should be conducted to analyze the behavior of unrefined nonwood pulp during the process of preparation of pulp for paper and board.

CONCLUSIONS

New nonwood raw materials have to be investigated due to the fact that wood is not available in sufficient quantities in many countries because of the increasing consumption of furniture, construction, paper, paperboard, and cellulose derivatives. Nonwoods are now gradually substituting woods as alternative resources of cellulosic products, especially in Asian countries, under the consideration of economical benefits, local tradition and environment impact.

Nonwood pulps are easier to refine regarding rate and developing of specific properties comparing with wood pulps. Major changes like internal fibrillation, external fibrillation, fiber shortening, fiber straightening and fines formation are produced during refining of these pulps and therefore have a significant effect on paper formation.

Refining is not required for some nonwood species (wheat pulps) due to its high initial refining degree. However if refining is performed, large quantities of fines are produced. Refining of mixtures of pulps (wood pulps and nonwood pulps) is not recommended.

REFERENCES

1. Ye D. (2005), *Preparation of Methylcellulose from Annual Plants*, Ph.D. Thesis, University "Rovira I Virgili", Tarragona, Spain, online at: http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_URV/AVAILABLE/TDX-0308107-115343/doctoral_thesis.pdf
2. Obrocea P. (1970), *Research on Kraft pulping of reed* (in Romanian), Ph.D Thesis, Technical University "Gh. Asachi", Faculty of Industrial Chemistry, Iasi, Romania
3. Patt R., Kordsachia O., Süttinge, R., Ohtani Y., Hoesch J. F., Ehrler P., Eichinger R., Holik H., Hamm U., Rohmann M. E., Mummenhoff P., Petermann E., Miller R. F., Frank D., Wilken R., Baumgarten H. L., Rentrop G.-H. (1986), *Paper and pulp*, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlag GmbH and Co., Berlin, Germany, p. 545-682
4. McDougall G.J., Morrison I.M., Stewart D., Weyers J.D.B., Hillman J.R. (1993), *Plant fibers: botany, chemistry and processing*, Journal of the Science of Food and Agriculture 62, p. 1-20
5. Ilvessalo-Pfäffli M.-S. (1995), *Fiber Atlas, Identification of Papermaking Fibers*, Springer Verlag Berlin, Germany, p. 308-359
6. Joy E., Rintamaki J. (2004), *Ultra-low Intensity Refining of Short Fibered Pulps, "Remaining Competitive"* African Pulp and Paper Week, 12-15 october 2004, Durban, South Africa, online at: http://www.tappsa.co.za/archive2/APPW-2004/Title2004/Ultra-low_intensity_refining/ultra-low_intensity_refining.html
7. Lumiainen J., *Refining of chemical pulps*, Chapter 4, in: Papermaking Science and Technology, Book 8, Papermaking Part 1, Stock preparation and Wet End, Paulapuro H. Editor, Fapet Oy, Helsinki, Finland, 2000, p. 87
8. Diaconescu V., Obrocea P. (1976), *Pulp and Paper Technology* (in Romanian), vol. 2, Technical Press, Bucharest, Romania, p. 127
9. Kari Ebeling (1981), *A critical review of current theories for the refining of chemical pulps*, Report no.3, Project 3384, The Institute of Paper Chemistry, Appleton, Wisconsin, USA, p. 2-10
10. El-Sharkawy K., Haavisto S., Koskenhely K., Paulapuro H. (2008), *Effect of fiber flocculation and filling design on refiner loadability and refining characteristics*, BioResources 3, (2), p. 403-424.
11. Çöpür Y. (2007), *Refining of Polysulfide Pulps*, Journal of Applied Sciences 7, (2), p.280-284
12. Stanciu C., Gorceac A., Talasman C., Teodorescu G. (1995), *Kenaf – raw prospect for making pulps - Celuloză și Hârtie* (in Romanian), 44, 1995, p. 10
13. Savcor Indufor Oy (2007), Technical Report - Module 6 Final, China: Technical Assistance for the Sustainable Development of the Non-wood Pulp and Paper Industry, *Pulp Quality Comparison*, Helsinki, Finland
14. Simionescu C., Rozmarin G. (1966), *Reed Chemistry* (in Romanian), Technical Press, Bucharest, Romania, p. 260-270
15. Petrovici Gh. V., Popa V. I. (1997), *Chemistry and Chemical Processing of Wood* (in Romanian), vol. II, Lux Libris Press, Brasov, p. 61

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was financial supported by CNCISIS-UEFISCSU - Program IDEI, grant code 308/2008 "INTEGRATED STUDIES ON THE OBTAINING, BEHAVIOUR AND ENVIRONMENTAL IMPACT OF SOME CELLULOSIC COMPOSITES ON RECYCLABLE MATERIALS BASIS – ECO-COMPOZ"

**CERCETĂRI PRIVIND REDUCEREA CONTAMINĂRII PE
FLUXUL DE FABRICARE A HÂRTIILOR PENTRU
AMBALAREA ALIMENTELOR.
II. STABILIREA INFLUENȚEI UNOR FACTORI
TEHNOLOGICI ASUPRA CĂLITĂȚII ACESTEIA ȘI
APRECIEREA INOCUITĂȚII AMBALAJULUI ÎN CONTACT
DIRECT CU ALIMENTELE**

Daniela Manea^{*)}, Mariana Ionescu ^{**)}, Gabriel Mustăța^{**)}

^{*)} *Institutul de Cercetare - Dezvoltare pentru Celuloză și Hârtie SC Ceprohart SA Brăila*

^{**)} *Institutul de Bioresurse Alimentare București*

Corespondență autor: Institutul de Cercetare - Dezvoltare pentru Celuloză și Hârtie

SC Ceprohart SA Brăila, B-dul Al.I. Cuza nr. 3, tel. 0239619707,

e-mail: cercetare@ceprohart.ro

Rezumat

Contaminarea chimică sau microbiologică a alimentelor indusă de calitatea ambalajului sau prin intermediul ambalajului reprezintă factori ce amenință siguranța alimentară. În acest context, sortimentele noi de ambalaje din hârtie și carton pentru produse alimentare trebuie să asigure menținerea caracteristicilor alimentului până la expirarea termenului de garanție, în condiții de depozitare adecvate, și să nu transfere compuși toxici în alimentele cu care vin în contact. La aprecierea calității hârtiilor folosite ca ambalaj alimentar trebuie avute în vedere următoarele aspecte particulare: parametrii materialului fibros celulozic (origine, prelucrare, pretratamente, compoziție), condițiile tehnologice de fabricare a hârtiei și cartonului, tratamentele la suprafață și compatibilitatea lor cu produsele alimentare, caracteristicile alimentelor care vin în contact cu ambalajul, influența apei, pH – ului, etc.

Lucrarea prezintă o serie de rezultate de laborator privind influența agenților de încliere și a agenților de impermeabilizare asupra calității hârtiei, precum și o serie de date legate de inocuitatea hârtiilor obținute în contact direct cu alimentele.

Cuvinte cheie: *Hârtie, Ambalaj alimentar, Materii prime, Surse de contaminare, Compatibilitatea ambalaj din hârtie - aliment.*

Abstract

The chemical or microbiological contaminations of the food induced by packaging materials quality or through the packaging material represent issues that threat the food safety. In this context the new food-packaging materials from paper and board must to assure the food quality maintaining until the guarantee term expiration, in properly storage conditions, and do not transfer toxic compounds into the food. In appreciation of the quality of food-packaging materials from paper should be considered the following particular aspects: the parameters of the cellulosic raw material (provenience, processing, pretreatment, composition), the technological parameters in paper and board manufacturing, the surface treatment and its compatibility with food, the characteristics of the food that come into contact with package, water influence, pH, etc.

The paper presents some laboratory results regarding the influence of the sizing agents and of the agents with barrier properties on the paper quality, as well as some data regarding the innocuity issue of the obtained paper in contact with food.

Keywords: *Paper, Food-packaging, Raw materials, Contamination sources, Packaging paper – food compatibility.*

INTRODUCERE

Ambalajele îndeplinesc o serie de funcții vitale în aprovizionarea produsului de la

producător la consumator, astfel că ambalajele nu ar exista fără produsele pe care le conțin și multe produse nu ar exista fără ambalajul care furnizează o modalitate de livrare. [1] Pe lângă funcțiile de bază, ambalajele trebuie să răspundă

unor ținte în continuă schimbare (familii mai mici, consumatori cu mijloace mai reduse) și unor nevoi sociale care afectează modul de consum. [2]

Dezvoltarea durabilă influențează funcțiile ambalajelor; inițiative precum reducerea greutateii pot produce (și au produs deja pe plan european) rezultate remarcabile fără a afecta condițiile de livrare ale produsului, dar există limite care nu pot fi depășite fără progres tehnologic în ceea ce privește materialul, tehnologia, etc.

Extinderea gamei de materii prime agroalimentare, perfecționarea proceselor tehnologice, diversificarea sortimentală și stabilitatea variabilă a produselor alimentare finite, sporirea exigențelor privind transportul, depozitarea și păstrarea alimentelor implică noi soluții practice și eficiente în ceea ce privește ambalarea mărfurilor alimentare. Din perspectiva României ca țară membră a Uniunii Europene, aceste soluții trebuie să asigure și respectarea cerințelor legislative europene care vizează siguranța alimentară. [10,11] Accesul la comerțul internațional este interzis tuturor produselor alimentare care: conțin sau poartă o substanță într-o cantitate considerată toxică sau în orice alt mod periculoasă pentru sănătate; care constă în întregime sau parțial într-o substanță alterată, descompusă, vătămătoare sau străină sau în orice alt mod impropriu consumului uman; care sunt falsificate, etichetate sau prezentate într-o manieră falsă, înșelătoare; care sunt vândute, preparate, ambalate, depozitate sau transportate pentru comercializare în condiții neigienice. [3,4]

Cerințele generale ale ambalajelor pentru alimente sunt: să aibă masă și volum propriu cât mai reduse; să nu fie toxice; să fie compatibile cu produsul; să nu prezinte miros și gust propriu; să posede o rezistență mecanică adecvată, corespunzătoare; să fie impermeabile la gaze și vapori de apă; să fie transparente sau, după caz, netransparente; să aibă formă și grafică atractivă.

Tendențele actuale remarcate în concepția ambalajelor și a metodelor de ambalare sunt:

- reducerea consumului de materii prime și materiale;
- creșterea duratei de conservare a produselor;
- sporirea performanțelor ambalajelor prin combinarea materialelor de confecționare;
- facilitarea reintegrării în mediu a ambalajelor în etapa post-consum. [5]

PARTEA EXPERIMENTALĂ

La fabricarea hârtiilor se utilizează un număr relativ mic de semifabricate fibroase, în marea majoritate fibre celulozice. Fabricarea unei

anumite hârtii este posibilă din mai multe compoziții fibroase, alegând adecvat tehnologia de preparare a pastei de hârtie. [6]

În vederea identificării și stabilirii unor măsuri și soluții eficiente de reducere a gradului de contaminare a hârtiilor pe fluxul de fabricație, au fost derulate o serie de programe experimentale la nivel laborator, care au urmărit stabilirea influenței unor factori precum natura materialul fibros, gradul de măcinare al materialului fibros, raportului gravimetric al celulozelor din compoziția pastei de hârtie, natura agentului de înclieiere, agentului de impermeabilizare asupra calității hârtiilor pentru alimente.

Programe experimentale

a. stabilirea influenței agentului de înclieiere

Rețeta de preparare

- celuloză sulfat înălbită rășinoase - 70%
- celuloză sulfat/ înălbită foioase - 30%
- grad de măcinare celuloză rășinoase, 40°SR
- grad de măcinare celuloză foioase, 30°SR
- agent de înclieiere Aquapel 210D, p.c. - 0; 0,2; 0,4%
- agent pentru creșterea rezistenței în stare umedă și uscată Kymene 611, p.c. - 2%

Variante tehnologice:

Nr. crt.	Rețeta	Adaos agent de înclieiere Aquapel 210D, % p.c față de materialul fibros
1	AQ0	0
2	AQ0,2	0,2
3	AQ0,4	0,4

Hârtiile suport au fost tratate pe ambele fețe cu o soluție ce conține:

Perfectamil A 4692, concentrația 3,5%
 Lodyne 2000, p.c. - 0,4% (raportat la amidon)
 EDTA (c=80g/l) - 0,8 % (raportat la amidon)
 Na₂CO₃ (c=10%) pentru corecție pH, p.c. - 0,1% (raportat la amidon)

Parametrii de lucru:

- concentrația pastei - 3,0 %
- temperatura - 50°C
- viscozitate Brookfield, 50°C - 4,5 cP
- timp de curgere cupa DIN, 50°C - 10 sec
- pH - 6,8

b. stabilirea influenței agentului de impermeabilizare

Rețeta de preparare:

- celuloză sulfat înălbită rășinoase - 70%
- celuloză sulfat înălbită foioase - 30%
- grad de măcinare celuloză rășinoase, 40°SR
- grad de măcinare celuloză foioase, 30°SR

- agent pentru creșterea rezistenței în stare umedă și uscată Kymene 611, p.c. - 2%

Hârtiile suport au fost tratate pe ambele fețe cu o soluție ce conține:

Perfectamil A 4692, concentrația 3,5%
 BASYNTOL FCP/Lodyne 2000/Chitosan, p.c. - 0,4%; 0,8% (raportat la amidon)
 EDTA (c=80g/l) - 0,8 % (raportat la amidon)
 Na₂CO₃ (c=10%), p.c. - 0,1% (raportat la amidon)
 Parametrii de lucru:

- concentrația pastei - 3,0 – 3,5%
- temperatura - 50°C
- viscozitate Brookfield, 50°C - 4,5 – 5 cP
- timp de curgere cupa DIN, 50°C - 10 - 11 sec
- pH - 6,5 – 7,7

Variante tehnologice:

Nr. crt.	Rețeta	Agent de impermeabilizare	Adaos agent de impermeabilizare, % p.c față de amidon
1	B0,4	BASYNTOL FCP	0,4
2	B0,8	BASYNTOL FCP	0,8
3	L0,4	Lodyne 2000	0,4
4	L0,8	Lodyne 2000	0,8
5	C0,4	Chitosan	0,4
6	C0,8	Chitosan	0,8

c. aprecierea inocuității ambalajului în contact direct cu alimentele

Pentru aprecierea conformității cu cerințele de siguranță alimentară au fost supuse analizei hârtiile de laborator obținute conform următoarelor rețete:

- celuloză sulfat înălbărită rășinoase - 70%
- celuloză sulfat înălbărită foioase - 30%
- grad de măcinare celuloză rășinoase, 40°SR
- grad de măcinare celuloză foioase, 30°SR
- agent de încliere Aquapel 210D, p.c. - 0; 0,2; 0,4%
- agent pentru creșterea rezistenței în stare umedă și uscată Kymene 611, p.c. - 2%

Hârtiile suport au fost tratate pe ambele fețe cu o soluție ce conține:

Perfectamil A 4692, concentrația 3,5%
 BASYNTOL FCP/Lodyne 2000/Chitosan, p.c. - 0,4%; 0,8% (raportat la amidon)
 EDTA (c=80g/l) - 0,8 % (raportat la amidon)
 Na₂CO₃ (c=10%) pentru corecție pH, p.c. - 0,1% (raportat la amidon)

Au fost efectuate teste privind migrarea globală în simulant D și conținutul de metale grele.

Lista probelor testate

Nr. crt.	Denumire probă	Condiții de încercare	
		Raport de extracție	Simulant D (ulei de măsline)
1.	AQ 0 B 0,4	1:1	24h, 40°C
2.	AQ 0 B 0,8	1:1	24h, 40°C
3.	AQ 0 C 0,4	1:1	24h, 40°C
4.	AQ 0 C 0,8	1:1	24h, 40°C
5.	AQ 0 L 0,8	1:1	24h, 40°C
6.	AQ 0,2 B 0,4	1:1	24h, 40°C
7.	AQ 0,2 B 0,8	1:1	24h, 40°C
8.	AQ 0,2 C 0,4	1:1	24h, 40°C
9.	AQ 0,2 C 0,8	1:1	24h, 40°C
10.	AQ 0,2 L 0,4	1:1	24h, 40°C
11.	AQ 0,2 L 0,8	1:1	24h, 40°C
12.	AQ 0,4 B 0,4	1:1	24h, 40°C
13.	AQ 0,4 B 0,8	1:1	24h, 40°C
14.	AQ 0,4 C 0,4	1:1	24h, 40°C
15.	AQ 0,4 C 0,8	1:1	24h, 40°C
16.	AQ 0,4 L 0,4	1:1	24h, 40°C
17.	AQ 0,4 L 0,8	1:1	24h, 40°C

REZULTATE ȘI DISCUȚII

În vederea efectuării analizelor de laborator, foile de hârtie obținute în conformitate cu programele de cercetare menționate au fost condiționate timp de 24 de ore într-o atmosferă cu temperatură și umiditate relativă controlate (23±1°C, 50±2%).

Au fost determinate:

- *caracteristicile structural – dimensionale*, și anume: gramaj, grosime, densitate, permeabilitatea la aer, deformația la umezire
- *caracteristicile de rezistență mecanică și deformație*, și anume: rezistența la tracțiune, în stare uscată și umedă, rezistența la plesnire, deformația la umezire
- *caracteristici capilar – higroscopice*: capacitatea de absorbție a apei Cobb₆₀, impermeabilitatea la grăsimi (Test KIT)
- *caracteristici chimice* - conținut metale grele, Pb, Cr, Cd; conținut de Fe, conținut de cenușă.

Conținutul de metale s-a determinat din extractul apos la rece, obținut conform SR EN 645:1996, precum și din cenușa obținută prin mineralizare în cuptor cu microunde.

Rezultatele obținute în cadrul celor 3 programe experimentale sunt prezentate în tabelele 1, 2, 3 și 4.

Tabelul 1 Probe de laborator. Rezultatele analizei conținutului de metale grele în cenușă

Nr. crt.	Denumire probă	Conținut de metale grele (ppm)			
		Pb	Cd	Cr (total)	Hg
1.	AQ 0 B 0,4	6,45	0,011	0,669	0,118
2.	AQ 0 B 0,8	5,98	0,014	0,495	0,378
3.	AQ 0 C 0,4	11,06	0,051	0,609	0,094
4.	AQ 0 C 0,8	12,03	0,097	0,670	0,135
5.	AQ 0 L 0,8	5,96	0,010	0,474	0,450
6.	AQ 0,2 B 0,4	4,33	0,022	0,788	0,195
7.	AQ 0,2 B 0,8	4,70	absent	1,379	0,028

Tabelul 1 (continuare)

8.	AQ 0,2 C 0,4	4,30	0,012	1,841	0,080
9.	AQ 0,2 C 0,8	4,16	0,017	0,620	0,047
10.	AQ 0,2 L 0,4	3,53	0,008	0,985	0,128
11.	AQ 0,2 L 0,8	4,01	absent	0,425	0,245
12.	AQ 0,4 B 0,4	3,68	0,009	0,725	0,313
13.	AQ 0,4 B 0,8	2,65	absent	1,545	0,156
14.	AQ 0,4 C 0,4	3,88	0,016	0,611	0,257
15.	AQ 0,4 C 0,8	3,40	absent	0,732	0,222
16.	AQ 0,4 L 0,4	3,51	0,009	0,999	0,035
17.	AQ 0,4 L 0,8	3,04	0,014	0,571	0,154

Tabelul 2 Probe de laborator. Rezultate obținute pentru seria de probe AQ0 - AQ0,4

Nr. crt.	Caracteristica	UM	Metoda de testare	Cod rețetă		
				AQ0	AQ0,2	AQ0,4
1	Gramaj	g/m ²	SR EN ISO 536:1997	49,2	49,6	49,8
2	Grosime	mm	SR EN ISO 534:2005	0,078	0,080	0,082
3	Densitatea aparentă	g/cm ³	SR EN ISO 534:2005	0,66	0,68	0,68
4	Permeabilitatea la aer	μm/Pa.s	SR ISO 5636-5/1996	2,41	2,18	1,42
5	Deformația la umezire	%	SR ISO 5635:1999	+1,86	+1,43	+0,87
6	Rezistența la tracțiune în stare uscată	kN/m	SR ISO 1924-2:2009	3,14	3,48	4,05
7	Rezistența la tracțiune în stare umedă	kN/m	SR ISO 1924-2:2009	1,14	1,18	1,86
8	Rezistența la plesnire	kPa	SR EN ISO 2758:2004	287	305	346
9	Absorbția apei Cobb ₆₀ , media F/S	g/m ²	SR EN 20535:1996	49,5	48,1	43,8
10	KIT	nr	Tappi 557	11	8	6
11	Conținut de cenușă	%	SR ISO 2144:1999	0,12	0,13	0,13
12	Conținut de Pb	ppm	SR EN 12498:2006	0,0027	0,0027	0,0027
13	Conținut de Cr	ppm	SR EN 12498:2006	sld	sld	sld
14	Conținut de Cd	ppm	SR EN 12498:2006	0,024	0,024	0,024
15	Conținut de Fe	ppm	SR ISO 6332:1996	2,14	2,11	2,36

Tabelul 3 Probe de laborator. Rezultate obținute pentru seria de probe B0,4 - C0,8

Nr. crt.	Caracteristica	UM	Metoda de testare	Cod rețetă					
				B0,4	B0,8	L0,4	L0,8	C0,4	C0,8
1	Gramaj	g/m ²	SR EN ISO 536:1997	51,4	50,2	51,2	49,6	50,8	49,2
2	Grosime	mm	SR EN ISO 534:2005	0,086	0,075	0,084	0,068	0,081	0,066
3	Densitatea aparentă	g/cm ³	SR EN ISO 534:2005	0,59	0,67	0,61	0,73	0,63	0,75
4	Permeabilitatea la aer	μm/Pa.s	SR ISO 5636-5/1996	0,84	0,55	0,92	0,56	1,11	1,00
5	Deformația la umezire	%	SR ISO 5635:1999	+1,45	+1,20	+1,57	+1,24	+1,12	+0,74
6	Rezistența la tracțiune în stare uscată	kN/m	SR ISO 1924-2:2009	4,82	5,40	3,94	4,04	4,49	4,84
7	Rezistența la tracțiune în stare umedă	kN/m	SR ISO 1924-2:2009	0,42	0,45	0,41	0,42	0,42	0,46
8	Rezistența la plesnire	kPa	SR EN ISO 2758:2004	310	329	318	320	310	312
9	Absorbția apei Cobb ₆₀ , media F/S	g/m ²	SR EN 20535:1996	59,7	55,0	49,3	36,9	59,2	58,4
10	KIT	nr	Tappi 557	9	11	11	12	6	7
11	Conținut de cenușă	%	SR ISO 2144:1999	0,10	0,10	0,11	0,11	0,18	0,2

Tabelul 3 (continuare)

12	Conținut de Pb	ppm	SR EN 12498:2006	0,0028	0,0029	0,0027	0,0028	0,0029	0,0031
13	Conținut de Cr	ppm	SR EN 12498:2006	sld	sld	sld	sld	sld	sld
14	Conținut de Cd	ppm	SR EN 12498:2006	0,024	0,024	0,025	0,025	0,027	0,028
15	Conținut de Fe	ppm	SR ISO 6332:1996	2,21	2,23	2,41	2,42	3,27	3,54

Tabelul 4 Probe de laborator. Rezultate privind migrarea globală de componenți în uleiul de măsline

Nr. crt.	Denumire probă	m_a	m_b	m_c	m_f^*	M (mg/dm ³)
1.	AQ 0 B 0,4	0,2949	0,4014	0,1096	0,2893	3,1
2.	AQ 0 B 0,8	0,3066	0,4168	0,1106	0,3007	0,5
3.	AQ 0 C 0,4	0,2805	0,3736	0,1079	0,2764	14,8
4.	AQ 0 C 0,8	0,2716	0,3642	0,0959	0,2666	3,3
5.	AQ 0 L 0,8	0,2888	0,3204	0,0321	0,2849	0,4
6.	AQ 0,2 B 0,4	0,2734	0,3946	0,1285	0,2710	7,3
7.	AQ 0,2 B 0,8	0,2766	0,3762	0,1030	0,2714	3,4
8.	AQ 0,2 C 0,4	0,2647	0,3518	0,0897	0,2601	2,6
9.	AQ 0,2 C 0,8	0,2835	0,4238	0,1526	0,2792	12,3
10.	AQ 0,2 L 0,4	0,3030	0,3378	0,0366	0,2965	1,8
11.	AQ 0,2 L 0,8	0,3003	0,3481	0,0520	0,2950	4,2
12.	AQ 0,4 B 0,4	0,2838	0,3834	0,1097	0,2792	10,1
13.	AQ 0,4 B 0,8	0,2676	0,3492	0,0821	0,2648	0,5
14.	AQ 0,4 C 0,4	0,2896	0,3829	0,0946	0,2866	1,3
15.	AQ 0,4 C 0,8	0,2641	0,3581	0,0947	0,2620	0,7
16.	AQ 0,4 L 0,4	0,2484	0,2798	0,0320	0,2432	0,6
17.	AQ 0,4 L 0,8	0,2924	0,3175	0,0298	0,2850	4,7

M - migrarea globală în ulei de măsline a eșantionului destinat să intre în contact cu produse alimentare, în mg/dm³; m_a - masa inițială a epruvetei înainte de contactul cu uleiul de măsline, în grame; m_b -masa epruvetei după contactul cu uleiul de măsline, în grame; m_c - masa uleiului de măsline absorbit de epruvetă, în grame; * m_f – masa hârtiei după extracția uleiului

a. influența agentului de încliere

Rolul operației de încliere este acela de a conferi hârtiei rezistență la penetrația lichidelor. Hârtia formată numai din fibre celulozice, fără materiale de încliere, are rezistență foarte mică la penetrația apei, deoarece, fibrele celulozice hidrofile formează o structură poroasă receptivă la apă sau alte lichide. Înclierea în masă este principala cale de reducere a penetrației lichidelor și se realizează prin introducerea în pasta de hârtie a unor substanțe hidrofobe, care se rețin pe suprafața fibrelor, micșorând presiunea de curgere capilară.[7] Indicele Cobb, care exprimă cantitatea de apă absorbită de unitatea de suprafață a hârtiei când este expusă contactului cu apa un timp determinat, scade pe măsură ce adaosul de agent de încliere crește. Dacă hârtia suport este

înclieată nu se absoarbe suficient agent de impermeabilizare în masa fibrei și ca urmare gradul de impermeabilitate exprimat prin valoarea KIT este mult mai mic față de o hârtie neînclieată. S-au obținut valori KIT de 10 -11 în cazul unei hârtii suport neînclieate, respectiv valori KIT de 6 în cazul hârtiilor obținute cu un adaos de agent de încliere de 0,4% (fig. 1).

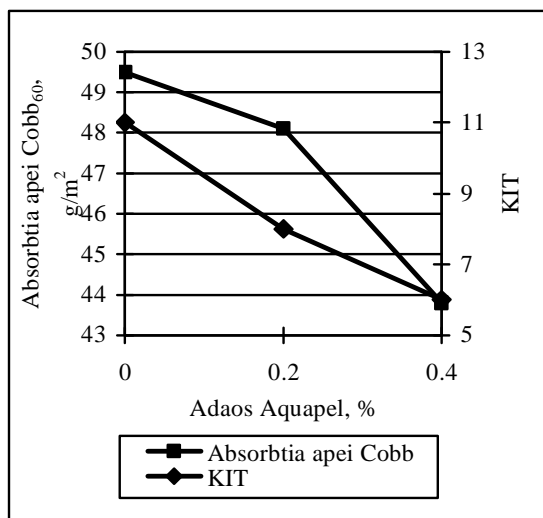


Fig. 1 Variația capacității de absorbție a apei și a gradului de impermeabilizare în funcție de adaosul de agent de înclieiere

Conținutul de metale grele toxice - Pb, Cd – nu se modifică odată cu creșterea adaosului de agent de înclieiere; conținutul de Cd se menține sub limita de detecție, în timp ce conținutul de fier înregistrează modificări nesemnificative, fără a se corela cu adaosul de Aquapel.

b. influența agentului de impermeabilizare

Rezistența hârtiei față de uleiuri se apreciază pe baza valorii testului KIT. Valoarea KIT este definită ca numărul cel mai mare al soluției care stă pe suprafața hârtiei tratate timp de 15 secunde, sub formă de picătură, fără a produce umbrirea. Umbrirea este detectată prin întunecarea pronunțată cauzată de penetrație. Cu cât este mai ridicată valoarea KIT, cu atât este mai bună rezistența la ulei a hârtiei.

Agenții fluorochimici utilizați pentru impermeabilizare nu formează film la suprafața hârtiei ci este absorbit pe fibra celulozică, furnizând substratului o energie de suprafață scăzută. În aceste condiții, lichidele non-polare, cum ar fi uleiurile, nu pot penetra hârtia tratată. La același adaos de agent de impermeabilizare, eficiența acestora variază astfel: Chitosan (KIT 5-6) < Basyntol FCP (KIT 9-11) < Lodyne 2000 (KIT 11-12).

Rezultatele obținute pentru testul KIT se corelează cu rezultatele obținute la testele de migrare globală a componentilor în uleiul de măsline. Astfel, migrarea globală în ulei de măsline pentru probele analizate variază astfel: 3,3 mg/dm² (KIT 7) la probele neînclieiate tratate

cu Chitosan 0,8%; 0,5 mg/dm² (KIT 12) la probele neînclieiate tratate cu Basyntol FCP 0,8%; 0,4 mg/dm² (KIT 9) la probele neînclieiate tratate cu Lodyne 0,8%.

Utilizarea agenților de impermeabilizare nu determină modificări semnificative ale conținutului de metale grele în hârtie, care se menține sub limita impusă hârtiilor pentru ambalaj alimentar. [8,9] Se remarcă un conținut de fier ușor mai ridicat în cazul hârtiilor tratate cu produsul Chitosan (3,27 – 3,54 ppm). Conținutul de substanțe anorganice cel mai ridicat, exprimat prin conținutul de cenușă, se înregistrează în cazul utilizării produsului Chitosan, o posibilă explicație fiind legată de natura și proveniența sa.

c. aprecierea inocuității ambalajului în contact direct cu alimentele

Migrare globală

Limita de migrare globală impusă de normativele în vigoare, respectiv H.G. nr. 1197/2002 pentru aprobarea Normelor privind materialele și obiectele care vin în contact cu alimentele, este de: 10 mg/dm² (din suprafața materialului) sau 60 ppm (mg constituenți eliberați/kg de aliment), toleranța analitică fiind în cazul simulanților apoși de +1 mg/dm², iar în cazul simulanților de tip D de +3 mg/dm².

Valorile migrării globale în simulantul D pentru toate probele de hârtie analizate se situează sub limita de 10 mg/dm² cu 2 excepții: proba AQ0C0,4 și proba AQ0,2C0,8.

Dacă se ia în considerare și toleranța analitică (+3 mg/dm²), atunci numai proba AQ0C0,4 depășește limita impusă.

Din analiza valorilor m_f (masa hârtiei după extracția uleiului) rezultă, în toate variantele: $m_f < m_a$ (masa inițială a epruvetei înainte de contactul cu uleiul de măsline), ceea ce corespunde cu o anumită cedare de substanțe solubile în grăsime, dar și solventul de extracție.

Conținutul de metale grele

Din analiza rezultatelor se poate observa un conținut redus de metale grele (Pb, Cd, Cr) în produsul finit (hârtie), în cazul fiecăruia dintre cele 3 metale analizate (fig. 2, 3, 4).

De asemenea, valorile pentru conținutul de Hg sunt sub limita precizată de standardul SR CR 13695-1: 2002, dintre acestea valori mai ridicate au rezultat în cazul probelor: AQ0B0,8, AQ0L0,8, AQ0,4B0,4, la care conținutul de mercur a fost >0,3 ppm (fig. 5). Suma conținuturilor celor 4 metale este de max.15 ppm,

cu mult sub limita de 100 ppm, ceea ce reprezintă conformitatea cu normativele existente.

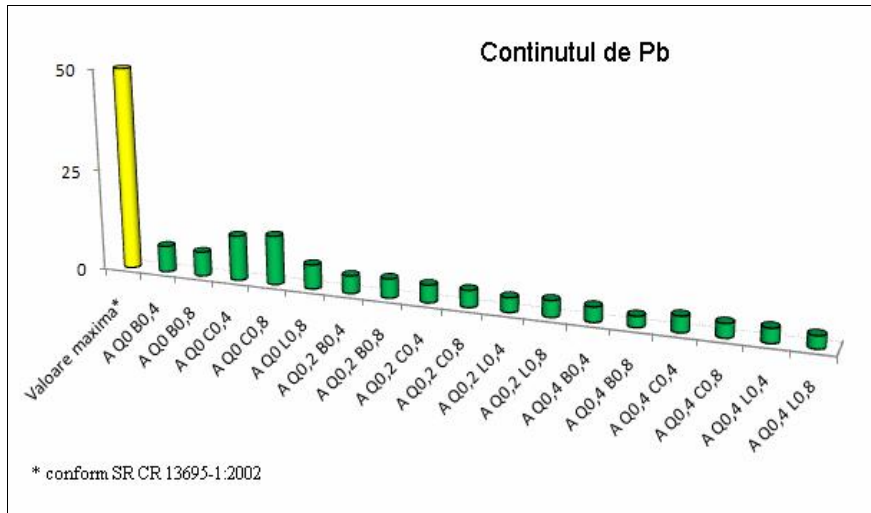


Fig. 2 Variația conținutului de Pb în probele de hârtii obținute în laborator

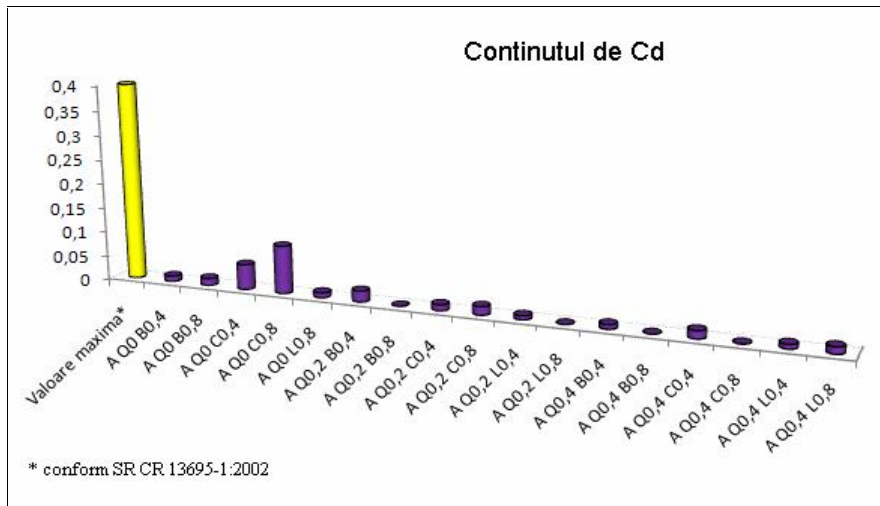


Fig. 3 Variația conținutului de Cd în probele de hârtii obținute în laborator

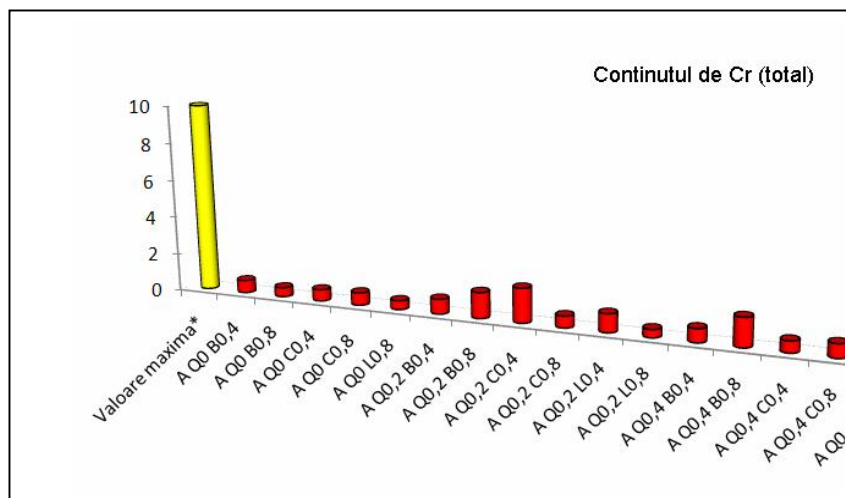


Fig. 4 Variația conținutului de Cr (total) în probele de hârtii obținute în laborator

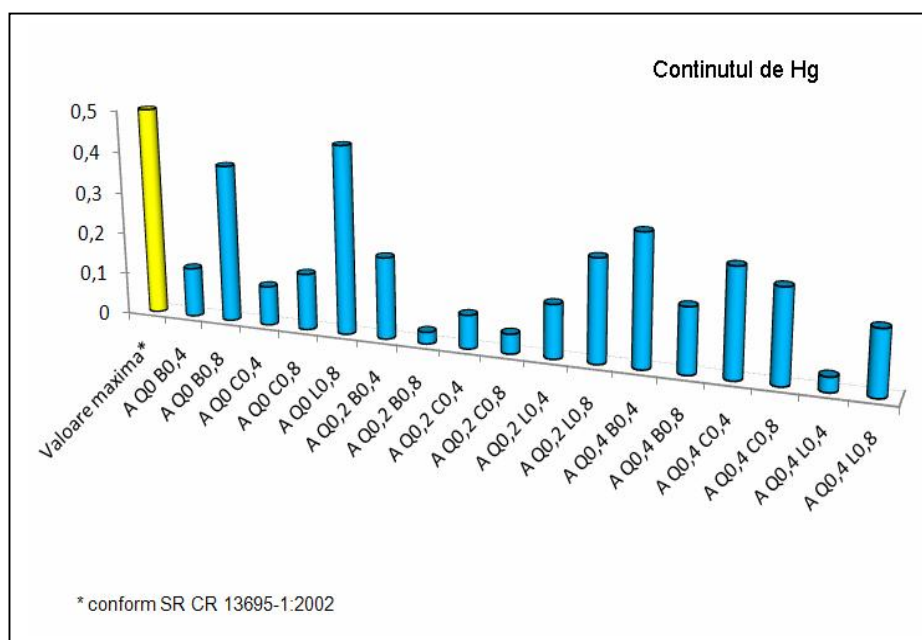


Fig. 5 Variația conținutului de Hg în probele de hârtii obținute în laborator

CONCLUZII

Rezultatele testelor de laborator conduc la următoarele concluzii:

- Aditivul pentru rezistență în stare umedă și uscată, agentul de înclieiere și agenții de impermeabilizare folosiți în testele de laborator nu constituie o sursă importantă de metale grele
- Pentru testarea migrării globale în cazul hârtiei și cartonului destinate contactului cu alimentele, s-a utilizat o metodă standardizată, care utilizează ca simulant D, uleiul de măsline
- Evaluarea rezultatelor a avut în vedere limita de migrare globală impusă de normativele în vigoare, respectiv H.G. nr. 1197/2002 pentru aprobarea Normelor privind materialele și obiectele care vin în contact cu alimentele. Valorile migrării globale în simulantul D pentru toate probele de hârtie analizate se situează sub limita de 10 mg/dm², cu 2 excepții: proba AQ0C0,4 și proba AQ0,2C0,8
- Referitor la analiza permeabilității la vapori de apă, în toate cele 3 serii: seria AQ0, AQ0,2 și AQ0,4 nu se observă diferențe semnificative între valorile permeabilităților la vaporii de apă atât la 23⁰C cât și la 38⁰C
- Din analiza metalelor grele rezultă că suma conținuturilor celor 4 metale este de max.15

ppm, cu mult sub limita de 100 ppm, ceea ce reprezintă conformitatea cu normativele în vigoare

- Apreciem că, din punct de vedere al conținutului de metale grele, materialele analizate răspund cerințelor esențiale privind siguranța alimentară; de asemenea, se asigură și un nivel ridicat de protecție a mediului.

BIBLIOGRAFIE

1. Escabasse J.-Y., D. Ottenio D. *Food-contact paper and board based on recycled fibres: regulatory aspects-new rules and guidelines*, Food Additives and Contaminants, 2002, Vol. 19, Supplement, p. 79 -92
2. Birgit A., *Migration of substances from paper and board food packaging materials*, Academic disertation, Helsinki, 2001.
3. xxx Council of Europe: Resolution AP (2002): *Paper and Board Materials and Articles Intended to Come into Contact with Foodstuffs*, 2002

CONSIDERAȚII PRIVIND IMPACTUL CONDIȚIILOR DE MICROCLIMAT ASUPRA DEGRADĂRII HÂRTIEI

Petronela Nechita^{*)}, Daniela Manea^{*)}

^{*)}*Institutul de Cercetare-Dezvoltare pentru Celuloză și Hârtie SC Ceprohart SA Brăila*

*Correspondența autor: Institutul de Cercetare-Dezvoltare pentru Celuloză și Hârtie
SC Ceprohart SA Brăila, B/dul Al.I Cuza nr.3, Braila, tel: 0239 619 741,
e-mail: petronela.nechita@ceprohart.ro*

Rezumat

Sunt prezentate sub aspect practic și teoretic efectele pe care factorii exogeni, temperatura, umiditatea și gazele poluante le au asupra stabilității și proprietăților hârtiei. Acțiunea acestor factori asupra degradării hârtiei se manifestă prin scăderea proprietăților de rezistență (în special a rezistenței la îndoire) și la creșterea gradului de hidrofilie a hârtiei cu rezultat în facilitarea atacului factorilor fizici, chimici și biologici.

Cuvinte cheie: *Hârtie, Stabilitate, Îmbătrânire, Degradare, Factori exogeni, Proprietăți de rezistență*

Abstract

In this paper are presented the effects of exogenous factors, temperature, humidity, pollutants, on the paper stability and properties. The action of exogenous factors on paper degradation is manifested by decreasing of paper strength (especially folding endurance) and hydrophilic character. This has as result the facilitation attack of physical, chemical and biological factors.

Keywords: *Paper, Stability, Ageing, Degradation, Exogenous factors, Strength properties*

INTRODUCERE

Cărțile, manuscrisele, lucrările tipărite sau documentele de arhivă reprezintă un tezaur prețios care trebuie conservat și păstrat în bune condiții pentru a fi transmis generațiilor viitoare. Hârtia este un material de natură organică care este supus la acțiunea factorilor de degradare fizică, chimică, biologică sau socială. Reacțiile chimice care afectează documentele pe suport papetar rezultă din interacțiunea dintre anumite elemente din structura și compoziția acestora și factorii naturali ai mediului: umiditate, temperatură, lumină, gaze poluante, etc.

Pierderea stabilității hârtiei este atribuită atât factorilor de natură externă cât și celor interni. Dintre factorii interni care contribuie la pierderea stabilității hârtiei, cei mai importanți sunt: procedeul de încliere, natura fibrei celulozice, stratul de

crețare, prezența compușilor acizi sau metalici. Variabilele externe sunt determinate de condițiile de depozitare și utilizare a hârtiei. Temperatura și umiditatea necorespunzătoare accelerează deteriorarea hârtiei, iar poluarea atmosferică este frecvent sursa atacurilor acide externe. [1]

Stabilitatea termică a unui polimer, este determinată de energia de disociere a legăturilor chimice care formează structura macromoleculară. Prin îmbătrânirea hârtiei la temperaturi ridicate (80°C) se pot obține informații relevante privind stabilitatea proprietăților mecanice și a gradului de culoare, parametri importanți în cazul arhivării documentelor pe suport papetar.

De asemenea, se știe că hârtia este caracterizată de higroscopicitate, care variază în funcție de condițiile mediului în care este depozitată și de compoziție. Capacitatea de a absorbi sau elibera apa afectează proprietățile fizice ale hârtiei

ca: stabilitatea dimensională, rezistența la tracțiune, gramajul sau rezistența la duble îndoiri.

Poluanții din aer (SO₂, NO₂, O₃) conduc la acidifierea hârtiei cu rezultate în creșterea gradului de friabilitate. Absorbția acestor compuși în hârtie conduc la formarea de acizi în reacția cu apa din structura hârtiei sau reacționează direct cu componenții acesteia. Combinația dintre contaminanții acizi și umiditatea prezentă în materialele celulozice fie ca apă liberă sau legată, conduce la hidroliza acidă a celulozei, cu rezultate în scindarea lanțului celulozic și reducerea rezistenței fibrelor. În scopul protejării documentelor pe suport hârtie care sunt depozitate în arhive și biblioteci sunt necesare măsuri pentru prevenirea atacului factorilor poluanți. Una dintre aceste măsuri este purificarea aerului în spațiile de depozitare. [2]

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Programul experimental a avut ca obiectiv evaluarea efectului factorilor de microclimat (exogeni): temperatură, umiditate și gaze poluante, asupra degradării unor diverse sortimente de hârtie. Testele s-au efectuat pe mostre de hârtie noi obținute în laborator și cu compoziții diferite.

Materiale și metode utilizate

Materiale

- **hârtie obținută în laborator** - pe formatorul Rapid Kothen în conformitate cu prevederile STAS 6095/3:1990, cu următoarea compoziție și codificare:

Compoziție	P1	P2	N	R
Celuloză sulfat de rășinoase neînălbită	-	-	100%	-
Celuloză sulfat de rășinoase înălbită	70%	70%	-	100%
Celuloză sulfat de foioase înălbită	30%	30%	-	-
Carbonat de calciu natural	-	25%	-	-
Agent de încliere, Aquapel 610 D	-	1,5%	-	-
Agent de retenție, Cartaretine F	-	0,8%	-	-
Agent pentru rezistență în stare umedă, Kymene 611	2%	-	-	-

Metode de evaluare a degradării

Pentru mostrele de hârtie obținute în laborator s-au aplicat următoarele tratamente:

- **tratament cu căldură uscată la 105°C (24, 48, 72, 96 ore), cf. SR ISO 5630 – 1, Hârtie și carton – Partea 1: Tratament la căldură uscată la 105°C;**

- **menținere în atmosferă condiționată cu temperatura de 23°C și umiditatea relativă de 65% timp de 24, 48, 72, respectiv 96 ore;**

- **menținere în atmosferă de vapori de dioxid de sulf (10 mg/m³) timp de 24, 48, 72, respectiv 96 ore.**

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Tratament la căldură uscată (105°C): înainte și după fiecare serie de tratamente s-au evaluat caracteristicile fizico-mecanice și chimice ale probelor de hârtie testate, după cum urmează:

- rezistența la tracțiune cf. SR ISO 1924-2:1996
- rezistența la plesnire cf. SR EN ISO 2758:2004
- rezistența la duble îndoiri cf. SR ISO 5626:1996
- rezistența la sfâșiere cf. SR EN 21974:1996
- absorbția apei, indicele Cobb, cf. SR EN 20535:1996

Rezultatele obținute sunt prezentate sub formă grafică în figurile 1,2 și 3.

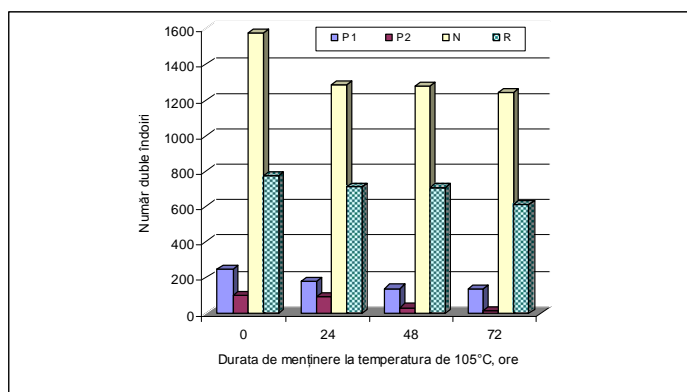


Fig.1 Influența tratamentului cu căldură uscată asupra rezistenței la îndoire a hârtiei

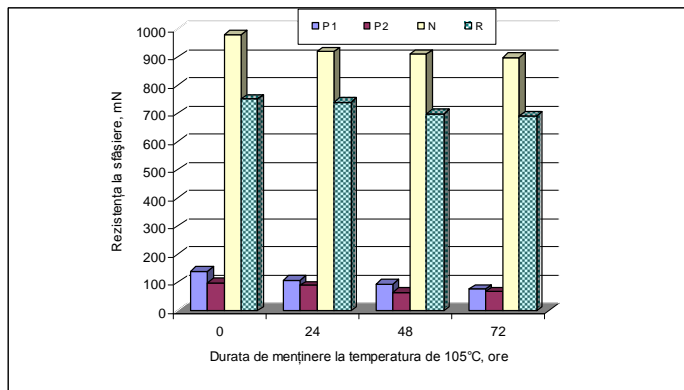


Fig. 2 Influența tratamentului cu căldură uscată asupra rezistenței la sfâșiere a hârtiei

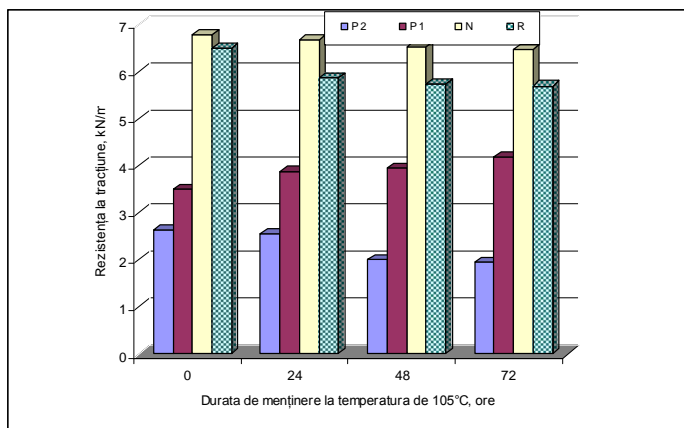


Fig. 3 Influența tratamentului cu căldură uscată asupra rezistenței la tracțiune a hârtiei

Analizând reprezentările grafice din figurile 1, 2 și 3, privind efectul tratamentului cu căldură uscată asupra proprietăților de rezistență a probelor de hârtie, se pot face următoarele afirmații:

- valorile caracteristicilor de rezistență a materialelor fibroase testate se reduc ca efect al degradării fibrelor celulozice și al modificării legăturilor dintre fibre;
- datorită efectului termic, se produce cornificarea peretelui celular al fibrelor și odată cu aceasta suprafața de legare a fibrelor se reduce; fibrele își pierd flexibilitatea și se rigidizează, iar rezistența hârtiei se micșorează;
- cea mai mare reducere o înregistrează rezistența la îndoire (figura 1), acesta fiind o proprietate complexă care include combinarea rezistenței la tracțiune, elasticitatea, rezistența la compresiune și o serie de tensiuni de forfecare la care este

supus produsul papetar; de cele mai multe ori, nivelul acestei caracteristici oferă informații privind rezistența la utilizări repetate și durabilitatea produselor papetare;

- hârtiile care au în compoziție numai fibră celulozică (N și R) prezintă cea mai mare rezistență la îmbătrânire, cu atât mai mare cu cât și conținutul de lignină în fibrele celulozice este mai ridicat (95,56% rezistența la îmbătrânire pentru mostrele din 100% celuloză sulfat naturală);
- în cazul mostrelor de hârtie care au în compoziție agenți pentru rezistența în stare umedă (P1) se observă că după tratamentul cu căldură uscată, rezistența la tracțiune a probelor testate înregistrează valori mai ridicate față de cele înregistrate pentru probele inițiale; acest aspect poate fi datorat, pe de o parte, fenomenului de reticulare a rășinii pentru rezistența în stare umedă care continuă la temperatura de 105°C și după uscarea hârtiei și conduce la obținerea unor hârtii mai rezistente, iar pe de altă parte, rigidizării hârtiei în urma tratamentului la cald, care în aparență poate conduce la o rezistență mai mare a acesteia, deși hârtia este mai fragilă.

Pentru **probele de hârtie menținute în atmosferă condiționată cu temperatură și umiditate controlate** s-au determinat aceleași caracteristici de calitate ca și în cazul probelor de hârtie tratate cu căldură uscată, rezultatele fiind reprezentate în figurile 4 și 5.

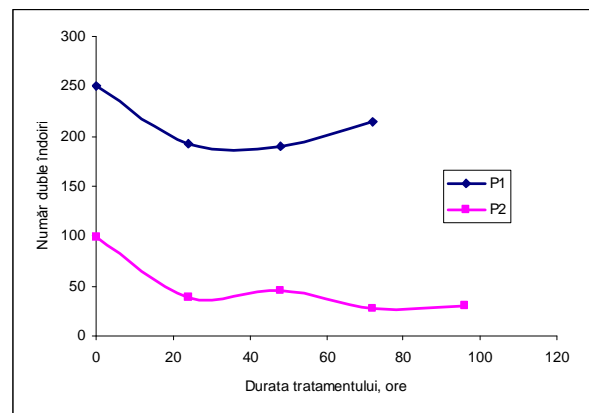
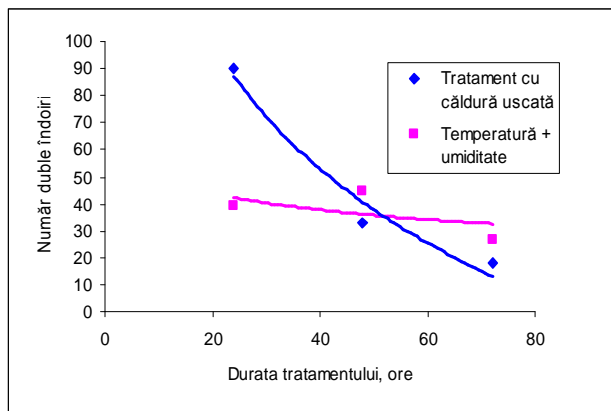
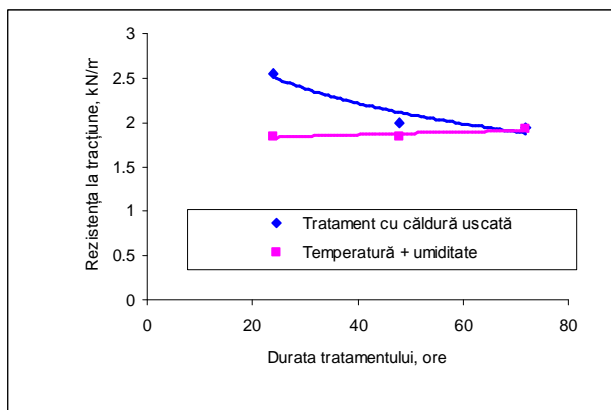


Fig. 4 Evoluția rezistenței la îndoire a hârtiei în condițiile creșterii umidității relative a mediului



a)



b)

Fig.5 Evoluția caracteristicilor de rezistență mecanică pentru probe de hârtie încheiate depozitate în condiții diferite de temperatură și umiditate: a) rezistența la îndoire; b) rezistența la tracțiune

Analizând reprezentările grafice din figurile 4 și 5 se observă aceeași tendință de scădere a proprietăților de rezistență ca efect al menținerii în atmosferă cu umiditate ridicată, ca și în cazul tratamentului cu căldură uscată.

Pentru același sortiment de hârtie, scăderea caracteristicilor de rezistență este mai accentuată după 24 de ore de menținere în umiditate ridicată, față de aceeași durată a tratamentului cu căldură uscată.

Un aspect important al degradării probelor de hârtie menținute în condiții de umiditate ridicată îl constituie reducerea gradului de încheiere, datorată dizolvării agentului de încheiere din compoziția hârtiei, ceea ce face ca hârtia să devină mai absorbantă și astfel mai accesibilă atacului factorilor fizici, chimici și biologici. (figurile 6, 7). [3]

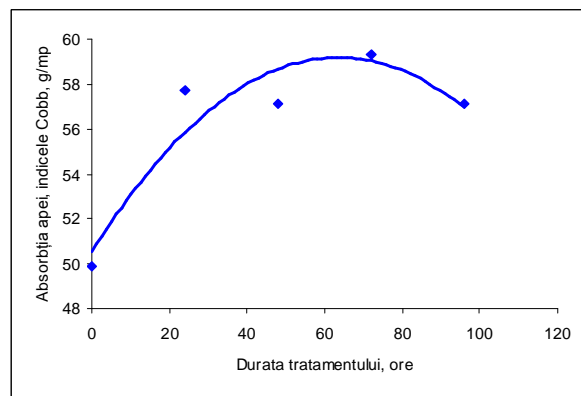


Fig. 6 Evoluția gradului de încheiere a probelor de hârtie păstrate în medii cu umiditate ridicată (proba P2)

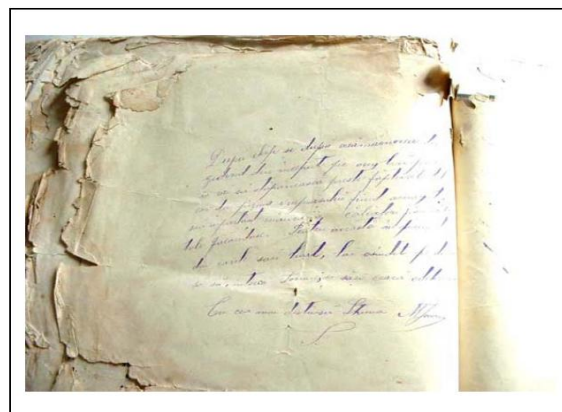


Fig.7 Document de hârtie cu grad de încheiere redus

Pentru **probele de hârtie păstrate în atmosferă de SO₂** au fost determinate atât caracteristicile de rezistență ca și în cazul probelor supuse la cele două tipuri de tratamente, cât și gradul de îngălbenire (scăderea gradului de alb) și pH-ul extractului apos cf. STAS 6367:82 după 96 ore de menținere în atmosferă de SO₂.

Dioxidul de sulf este un gaz acid care se transformă în timp și mai ales, în prezența vaporilor de apă, în acid sulfuric – cunoscut pentru pagubele imense pe care le provoacă documentelor de arhivă.

În urma expunerii la acțiunea vaporilor de SO₂ se observă reducerea semnificativă a gradului de încheiere, respectiv creșterea capacității de absorbție a apei pentru probele de hârtie încheiate (proba P2) după cum se prezintă în figura 8. Aceasta arată clar că aciditatea creată de vaporii de sulf are acțiune distructivă asupra caracterului hidrofob și a legăturilor create de agentul de încheiere în structura foii de hârtie. [4]

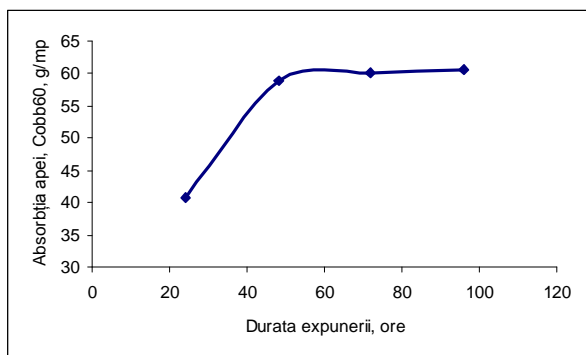


Fig.8 Evoluția gradului de înclieiere în timpul expunerii hârtiei în atmosferă de vapori de SO₂

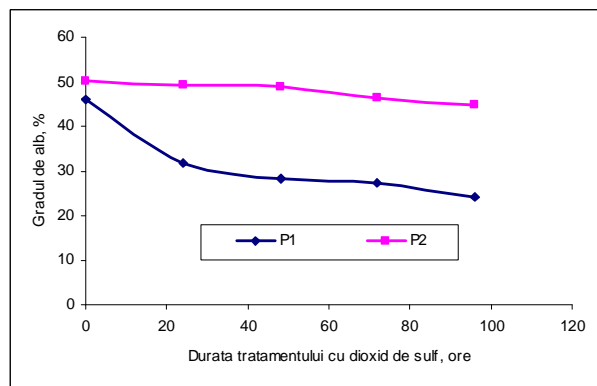


Fig.10 Influența tratamentului cu SO₂ asupra proprietăților optice ale hârtiei

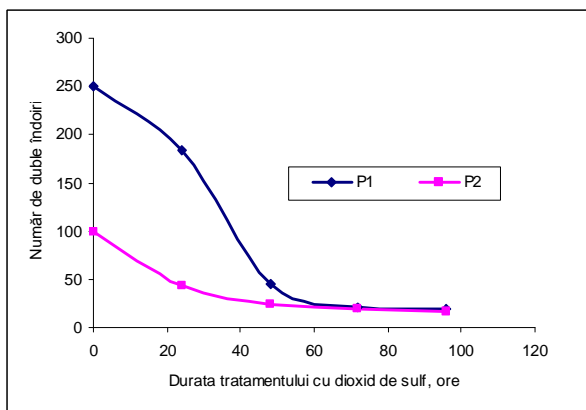


Fig.9 Influența tratamentului cu SO₂ asupra proprietăților de rezistență ale hârtiei

În ceea ce privește evoluția proprietăților de rezistență, pentru ambele tipuri de probe îmbătrânite în atmosferă de vapori de SO₂, se observă că cea mai mare reducere este înregistrată de numărul de duble îndoiri. (figura 9)

Valorile gradului de alb s-au modificat ca urmare a tratamentului cu vapori de SO₂, după cum se observă în figura 10. De remarcat faptul că, probele care sunt înclieiate cu produși pe bază de alchil dimercetene (AKD), respectiv P2, prezintă o stabilitate mai bună a gradului de alb pe parcursul tratamentului, cunoscut fiind faptul că agenții de înclieiere de tip AKD se folosesc în tratamentele de consolidare și restaurare a documentelor pe suport hârtie. [4]

Valoarea pH-ului extractului apos scade prin expunerea probelor de hârtie în atmosferă de dioxid de sulf, scăderea fiind mai accentuată pentru probele neînclieiate, respectiv de la 7,32 la 3,54 pentru proba neînclieiată (P1) și de la 7,6 la 7,36 pentru proba înclieiată (P2).

În ceea ce privește analiza comparativă a efectelor induse de procesele de îmbătrânire la care au fost expuse probele de hârtie obținute în laborator, se constată pentru probele de hârtie testate o creștere a hidrofiliei în urma tratamentului termic, cu SO₂ și umiditate, efectul cel mai pronunțat fiind dat de acțiunea vaporilor de SO₂. (figura 11)

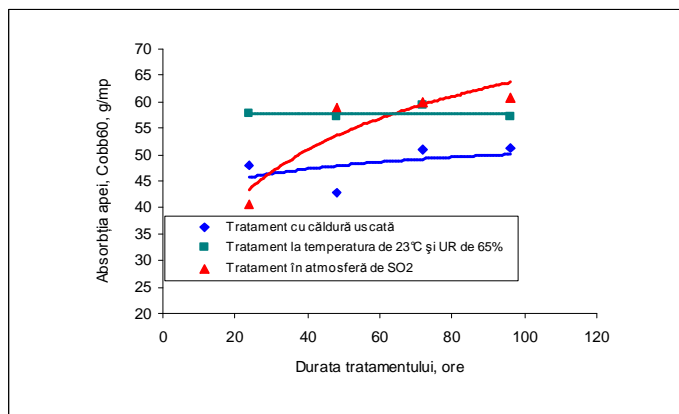


Fig.11 Absorbția apei după diferite tratamente de îmbătrânire pentru probe de hârtie înclieiate cu AKD

Procesele de îmbătrânire studiate au condus la scăderea caracteristicilor de rezistență a probelor de hârtie testate, cea mai mare reducere fiind

înregistrată în toate cazurile de numărul de duble îndoiri (figura 12). Din punct de vedere al procesului de îmbătrânire accelerată, cea mai mare influență o are tratamentul cu căldură uscată.

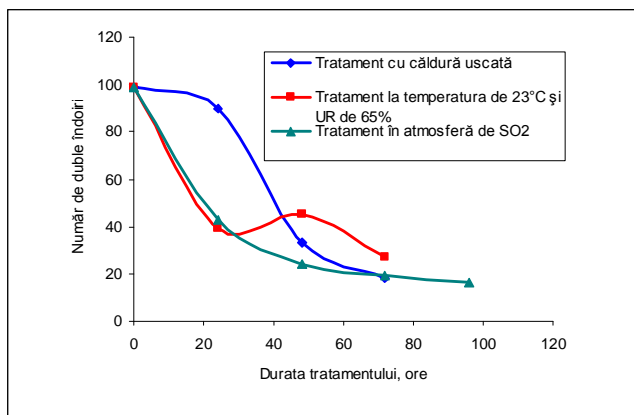


Fig.12 Rezistența la îndoire după diferite tratamente de îmbătrânire pentru probe de hârtie înclieate cu AKD

CONCLUZII

Rezultatele studiilor și testelor efectuate pentru evaluarea efectului factorilor exogeni asupra degradării hârtiei au condus la următoarele concluzii:

- Factorii externi (temperatură, umiditate, gaze poluante) determinați de condițiile de depozitare și utilizare a documentelor pe suport hârtie au un rol important în procesul de deteriorare a hârtiei;
- Pentru probele de hârtie testate se constată o creștere a hidrofiliei, respectiv de scădere a gradului de înclieare, ca urmare a tratamentului termic, cu SO₂ și umiditate, efectul cel mai pronunțat fiind dat de acțiunea vaporilor de SO₂;
- Procesele de îmbătrânire artificială studiate au avut ca rezultat scăderea caracteristicilor de rezistență a probelor de hârtie testate, cea mai mare reducere fiind înregistrată în toate cazurile de numărul de duble îndoiri ;
- Tratamentul cu căldură uscată acționează diferit în funcție de compoziția hârtiei, astfel probele constituite numai din fibre celulozice prezintă cea mai mare rezistență la îmbătrânire, iar probele cu conținut de auxiliari chimici (agenți

pentru conferirea rezistenței în stare umedă) înregistrează chiar ușoare creșteri ale acestor caracteristici ca urmare a fenomenului de reticulare care continuă după uscarea hârtiei;

BIBLIOGRAFIE

1. Nechita P., Măluțan C., Manea D. – *Aspecte teoretice și practice privind influența proceselor de degradare asupra stabilității hârtiei* – Celuloză și Hârtie, 58 (2), 14, 2009;
2. Strlic M., Kralj I., Kolar J., De Bruin G., Steemers T. - *The Role of Volatile Organic Compounds in Paper Degradation* - Proceedings of the International Conference *Durability of Paper and Writing*, July 7 - 9, 2008, Ljubljana, Slovenia, p.28
3. Ardelean E., Asandei D., Tănase M., Bobu E., - *Study on some resizing and consolidation methods of old paper supportI* – European Journal of Science and Theology, 2007, vol.3, no.3, 53 -61
4. Ardelean E., - Rezumat al tezei de doctorat – *Cercetări privind restaurarea și conservarea documentelor de arhivă*, Iași, 2009.

MULȚUMIRI

Această lucrare a fost realizată cu suportul financiar al Ministerului Educației, Cercetării și Inovării – Centrul Național de Management Programe București – Programul Parteneriate în Domenii Prioritare, în cadrul proiectului: „Strategii de cercetare privind evaluarea stării de conservare și implementarea de noi materiale și tehnici în restaurarea și conservarea cărților și documentelor vechi în vederea asigurării perenității mostenirii culturale la nivel comunitar” – PapRest

Autorii mulțumesc Universității Al.I.Cuza Iași, Prof. Dr. Nicoleta Melniciuc, pentru sprijinul acordat în tratamentul probelor de hârtie cu SO₂.

ÎNĂLBIREA CELULOZEI SULFAT DE RĂȘINOASE CU POLIOXOMETALAȚI. ÎNCERCĂRI ÎN FAZĂ DE LABORATOR

Grigore Crăciun ^{*)}, Gheorghe Duțuc ^{*)}, Alexandru Botar ^{**)}, Adrian Cătălin Puițel ^{***)}, Dan
Gavrilescu ^{***)}

^{*)} S.C. SOMES S.A. Dej; ^{**)} S.C. JIALEX S.R.L. Cluj-Napoca; ^{***)} Universitatea Tehnică „Gheorghe
Asachi” din Iași

Corespondență autor: ^{***)} Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași, Facultatea de
Inginerie Chimică și Protecția Mediului, B-dul D. Mangeron 71, Iași, Romania,
e-mail: gda@ch.tuiasi.ro

Rezumat

Sunt prezentate rezultate ale experimentelor de laborator privind înălbirea celulozei sulfat de rășinoase cu fosfomolibdatul de sodiu, ($\text{Na}_3\text{PMo}_4\text{O}_{24}$) compus din categoria polioxometalaților (POM). Secvența de înălbire folosește POM în faza de preînălbire, iar înălbirea finală se realizează cu dioxid de clor. Se discută influența preînălbirii celulozei cu POM asupra gradului de delignificare a celulozei și selectivității procesului. Înălbirea finală cu dioxid de clor asigură obținerea de celuloze cu grade de alb și caracteristici de rezistență care depind de numărul de trepte și de adaosul de dioxid de clor.

Cuvinte cheie: Celuloză, Polioxometalați, Delignificare, Înălbire

Abstract

Results regarding laboratory bleaching trials of softwood kraft pulp using sodium fosfomolibdate ($\text{Na}_3\text{PMo}_4\text{O}_{24}$), a polyoxometalate compound (POM), are presented. Bleaching sequence uses POM as reagent in the pre-bleaching stage, and final bleaching is performed using chlorine dioxide. The influence of POM pre-bleaching stage on pulp delignification degree and process selectivity is discussed. Bleached pulp properties depend on number of stages and charge of chlorine dioxide.

Key words: Chemical Pulp, Polyoxometalates, Delignification, Bleaching

INTRODUCERE

Tehnologiile actuale de înălbire a celulozei utilizează dioxidul de clor ca reactiv principal, iar cele mai vechi încă mai folosesc hipocloritul și clorul elemental. Acești reactivi sunt selectivi și ieftini, dar au impact negativ asupra mediului înconjurător. Utilizarea unor reactivi mai puțin poluanți în locul celor pe bază de clor se impune cu necesitate și se folosesc deja oxigenul, peroxidul de hidrogen și ozonul.

Printre compușii testați ca având capacitate de oxidare a ligninei în procesul de înălbire a celulozei se numără și polioxometalații (POM), asupra cărora s-au efectuat numeroase

cercetări [1-11]. Una dintre proprietățile POM datorită căreia aceștia pot fi folosiți la înălbire este capacitatea de a se reduce și oxida reversibil, ceea ce prezintă un avantaj important legat de utilizarea lor repetată.

Polioxometalații trebuie să aibă potențialul de oxidare suficient de ridicat pentru a putea oxida lignina, dar suficient de scăzut pentru a putea fi reoxidați cu peroxidul de hidrogen sau chiar cu oxigenul molecular. Această condiție este reprezentată de următoarea secvență [11,12]:
 $Eo(\text{lignină}) < Eo(\text{polioxometalați}) < Eo(\text{O}_2)$

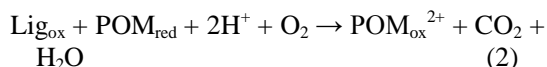
Literatura de specialitate recomandă pentru înălbirea celulozei polioxometalați cu conținut de Mo, W și V, cu potențialul de oxidare cuprins între 0,4 – 0,9 V. [7,8]. Aceste valori sunt comparabile cu ale oxidanților utilizați în mod curent la înălbirea celulozei:

- O_3 (+2,07V), $O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$
- Cl_2 (+1,36V), $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$
- ClO_2 (+1,27V), $ClO_2 + H^+ + e^- \rightarrow 2Cl^-$
- H_2O_2 în mediu alcalin, (+0,87V), $HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$
- O_2 în mediu alcalin, (+0,4V), $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

Modul de acțiune al POM în procesul de înălbire este redat prin ecuațiile reacțiilor 1 și 2, [11, 12, 14]. În prima etapă POM oxidează lignina și trece în forma redusă, conform reacției 1:



În a doua etapă, POM este oxidat și apoi reia ciclul de oxidare a ligninei. Lignina trecută în soluție este oxidată suplimentar până la dioxid de carbon și apă, procesul în ansamblu fiind reprezentat de reacția 2.



Principalele criterii pentru selectarea polioxometalaților utilizați la înălbirea celulozei sunt [13,15]:

- polioxometalații trebuie să aibă potențialul de oxidare suficient de mare ca să oxideze lignina, dar în același timp să poată fi reoxidați de oxigenul molecular sau alți oxidanți în condițiile de reacție date;
- polioxometalații trebuie să fie suficient de stabili în condițiile de reacție ale procesului de delignificare a celulozei (pH, concentrație, temperatură);

- selectivitatea acestor reactanți trebuie să fie ridicată pentru a nu degrada excesiv celuloza și a nu diminua caracteristicile de rezistență ale celulozei;
- reactanții trebuie să se prepare relativ ușor, să fie solubili în apă, să nu fie scumpi și nici toxici;

Experimentările din prezenta lucrare au urmărit studiul comportării unui tip nou de POM în procesul de înălbire a celulozei sulfat de rășinoase. S-a vizat înălbirea celulozei după o secvență lipsită de clor elemental, în care POM a fost folosit în etapa de preînălbire.

PARTEA EXPERIMENTALA

Secvența de înălbire utilizată a fost POM-EP-D₁, respectiv POM-EP-D₁-D₂. Experimentele s-au efectuat atât cu polioxometalat proaspăt preparat cât și cu polioxometalat regenerat din filtratul de la tratarea celulozei.

S-a folosit celuloză sulfat naturală de rășinoase cu cifra kappa 27,5 și viscozitatea 1150 dm³/Kg, din producția curentă de la S.C.SOMES S.A. Dej.

În treapta de înălbire cu POM s-a utilizat fosfomolibdatul de sodiu (Na₃PMo₄O₂₄) sub formă de soluție. Reactivul a fost sintetizat la concentrația de lucru (17 g/l), după metoda brevetată de autorii lucrării [13]. S-a utilizat atât POM proaspăt preparat, cât și POM regenerat cu peroxid din filtratele de la înălbire.

Treapta de tratare cu POM s-a condus în mediu slab acid, la pH 4. După parcurgerea celor 4 ore de reacție cu celuloza, POM din filtratul recuperat de la spălarea celulozei a fost regenerat cu H₂O₂, timp de o oră la temperatura de 95°C. După tratarea cu POM, celuloza a fost supusă treptei de extracție alcalină oxidativă, urmată de una sau doua trepte de tratare cu dioxid de clor. Condițiile de lucru pentru fiecare treaptă de înălbire sunt redată în tabelul 1.

Tabelul 1 Condițiile de lucru la înălbirea celulozei de rășinoase cu POM

CONDITII DE LUCRU ȘI ADAOSURI	UM	POM	EP	D1	D2
Durata	h	4	1	2,5	2,5
Temperatura	°C	95	70	70	70
pH _{initial}		4	10	2,5	2,5
Consistența	%	10	10	10	10
PROBA 1 (POM-EP-D1)					
Adaos polioxometalat, c=17g/l		kg/t	17		

Adaos H ₂ O ₂ , c=30%	kg/t		7		
Adaos EDTA, c=10%	kg/t		0,5		
Adaos NaOH, c=100g/l	kg/t		15		
Adaos ClO ₂ , c=5,3g/l	kg/t			12	
PROBA 2 (POM-EP-D1-D2)					
Adaos polioxometalat, c=17g/l	kg/t	17			
Adaos H ₂ O ₂ , c=30%	kg/t		7		
Adaos EDTA, c=10%	kg/t		0,5		
Adaos NaOH, c=100g/l	kg/t		15		
Adaos ClO ₂ , c=5,3g/l	kg/t			12	5
PROBA 3 (POM-EP-D1)					
Adaos polioxometalat, regenerat de la PROBA 1	kg/t	10,3			
Adaos H ₂ O ₂ , c=30%	kg/t		7		
Adaos EDTA, c=10%	kg/t		0,5		
Adaos NaOH, c=100g/l	kg/t		15		
Adaos ClO ₂ , c=3,5g/l	kg/t			12	
PROBA 4 (POM-EP-D1-D2)					
Adaos polioxometalat, regenerat de la PROBA 2	kg/t	10,1			
Adaos H ₂ O ₂ , c=30%	kg/t		7		
Adaos EDTA, c=10%	kg/t		0,5		
Adaos NaOH, c=100g/l	kg/t		15		
Adaos ClO ₂ , c=3,5g/l	kg/t			12	5

Celulozele obținute s-au caracterizat sub aspectul determinării conținutului de lignină (indicele kappa) al viscozității, gradului de alb și caracteristicilor de rezistență.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Secvențele de înălbire studiate, POM-EP-D₁, respectiv POM-EP-D₁-D₂, constau din faza de preînălbire, (POM-EP) și etapa de înălbire finală cu una-două trepte de dioxid de clor. Între trepte, celuloza s-a spălat cu apă până la obținerea unui filtrat limpede. După treapta de tratare cu POM, indicele kappa a celulozei s-a redus la 11 iar viscozitatea la 950 dm³/kg, iar după extracția alcalină oxidativă, indicele kappa a fost 5,5 iar viscozitatea 920 dm³/kg, după cum rezultă din tabelul 2.

Aceste date arată că tratarea celulozei cu POM determină o avansare importantă a gradului de delignificare, acesta mărindu-se cu aproximativ 60%, iar în faza de preînălbire (POM-EP) se elimină aproximativ 80 % din lignină. Eliminarea ligninei în treapta POM este însoțită și de o oarecare degradare a celulozei. În treapta de extracție alcalină oxidativă, dizolvarea ligninei continuă, dar viscozitatea celulozei nu mai scade accentuat. Creșterea gradului de alb este redusă, de la 46 % după treapta POM la numai 49 %, după POM-EP, dar acest aspect este secundar, deoarece treapta EP urmărește reducerea suplimentară a conținutului de lignină înainte de înălbirea celulozei în treptele finale.

Tabelul 2 Condițiile de lucru și rezultatele obținute la înălbirea celulozei de rășinoase cu POM

	Treapta de tratare cu polioxometalat	Treapta de extracție alcalină oxidativă
Celuloza naturală		
Kappa 27,5, viscozitate 1150 dm ³ /Kg Lungime de rupere - 10,04 km Indice de plesnire - 4,8 kPa m ² /g Indice de sfâșiere - 12,7 mN m ² /g Alungire - 1,8 % GA initial - 30%	Concentrația 0,01M Durata 4 ore Temperatura 95°C Consistența 10% GA - 46% Cifra Kappa 11, viscozitate 950 dm ³ /Kg	NaOH 15 kg/t H ₂ O ₂ 7 kg/t Durata 1,5 ore Temperatura 70°C Consistența 10% Gradul de alb după EP 49 % Indicele kappa 5,5, viscozitatea 920 kg/m ³
PROBA 1 (POM proaspăt) Lungime de rupere - 6,4 km Indice de plesnire - 2,4 kPa m ² /g Indice de sfâșiere - 3,6 mN m ² /g Alungire - 1,8 % GA după D1 - 74,8%, viscozitatea 770 dm ³ /Kg	PROBA 2 (POM proaspăt) Lungime de rupere - 5,7 km Indice de plesnire - 2,3 kPa m ² /g Indice de sfâșiere - 3,0 mN m ² /g Alungire - 1,6 % GA după D2 - 86,8%, viscozitatea 670 dm ³ /Kg	PROBA 3 (POM recuperat) Lungime de rupere - 6,9 km Indice de plesnire - 3,3 kPa m ² /g Indice de sfâșiere - 3,0 mN m ² /g Alungire - 1,8 % GA după D2 - 79%, viscozitatea 730 dm ³ /Kg
PROBA 4 (POM recuperat) Lungime de rupere - 7,0 km Indice de plesnire - 2,4 kPa m ² /g Indice de sfâșiere - 2,7 mN m ² /g Alungire - 1,9 % GA după D1 - 71% GA după D2 - 84%, viscozitatea 620 dm ³ /Kg		

GA - Gradul de alb al celulozei

Motivul pentru care s-a menținut dioxidul de clor ca reactiv pentru treptele finale de înălbire a celulozei a fost acela că acest agent duce la obținerea de celuloze înălbite cu grade de alb și proprietăți de rezistență ridicate. În prezenta lucrare s-a folosit dioxidul de clor în una sau doua trepte finale de înălbire, cu scopul de a testa dacă se pot obține gradele de alb și caracteristicile de rezistență ale celulozelor înălbite comerciale cu adaosurile de reactiv practicate în mod obișnuit.

Datele din tabelul 2 arată că se obțin rezultate diferite, în funcție de modul în care este condusă înălbirea. Acestea depind de numărul de trepte de dioxid de clor și de faptul dacă se folosește POM proaspăt preparat sau regenerat. Dacă se folosește POM proaspăt, cea de-a doua treaptă de dioxid de clor determină creșterea accentuată a gradului de alb final al celulozei care este cu 10-12 unități mai ridicat. În cazul în care se folosește POM regenerat, gradul de alb final al celulozei este mai mic cu aproximativ 7 unități. În toate cazurile, viscozitatea celulozelor înălbite a scăzut, reducerea fiind în concordanță cu creșterea gradului de alb. Scăderea viscozității celulozei, raportată la creșterea gradului de alb este mai mare dacă se folosește POM regenerat. Proprietățile de rezistență ale celulozei înălbite depind de gradul de alb și sunt cu atât mai mici cu cât gradul de alb al celulozei este mai ridicat. Celulozele înălbite cu POM proaspăt

preparat au caracteristici de rezistență superioare celor înălbite cu POM regenerat.

CONCLUZII

- Pentru înălbirea celulozei s-a folosit un polioxometalat (fosfomolibdatul de sodiu - Na₃PMO₄O₂₄), sintetizat de autorii lucrării după o metodă originală. Reactivul se obține în soluție, la concentrația folosită la înălbirea celulozei;
- Etapa de preînălbire a celulozei a constat din secvența polioxometalat-extracție alcalină oxidativă (POM-EP). În această etapă se îndepărtează aproximativ 80 % din lignina inițială din celuloza naturală. Înălbirea finală cu dioxid de clor în două trepte determină obținerea unor grade de alb la nivelul celulozelor comerciale;
- Proprietățile de rezistență ale celulozelor depind de gradul de alb și de faptul dacă se folosește polioxometalat proaspăt sau regenerat. Caracteristicile celulozelor înălbite sunt superioare în cazul folosirii polioxometalatului proaspăt preparat.

BIBLIOGRAFIE

1. Weinstock I. A., Hill C. L. and Minor J. L., in Proceedings of 2nd European Workshop on Lignocellulosic and Pulp, held at Grenoble, France, 2-4 Sept. 1992, p. 23
2. Evtuguin D. V. and Pascoal Neto C. *Holzforschung* 1997, 51, p. 338.
3. Weinstock I. A., Atalla R. H. Reiner R. S., Moen M. A., Hammel K. E., Houtman C. J. And Hill C. L., *New J. Chem.*, 1996, 20, p. 269.
4. Weinstock I.A., Atalla R. H., Reiner R. S., Houtman C. J. And Hill C. L., *Holzforschung* 1998, 52, p. 304.
5. Weinstock I. A., Atalla R. H., Reiner R. S., Moen M. A., Hammel K. E., Houtman C. J., Hill C. L. And Harrup M. K., *J. Mol. Catal.*, 1997, 116, p. 59.
6. Weinstock I. A., Barbuzzi E. M. G., Wemple M. W., Cowan J. J., Reiner R. S., Sonnen D. M., Heintz R. A., Bond J. S. And Hill C. L., *Nature*, 2001, 414, p. 6860.
7. Atalla R. H., Weinstock I. A., Reiner R. S., Springer E. L., Hill C. G., Gletii Y. And Hill C. L., in Proceeding of TAPPI Fall Technical Conference, Enegineering, Pulping and PCE and I., held at Chicago, Illinois, USA, 26-30 Oct. 2003, p. 857.
8. Atalla R. H., Weinstock I.A., Reiner R. S., Springer E. L., Hill C. G., Geletii Y. And Hill C. L., in Proceeding of TAPPI Paper Summit, Spring Technical and International Environmental Conference, held at Atlanta, GA, USA, 3-5 May, 2004, p. 5.
9. Gapsar a. R., *Ph. D. Thesis*, University of Aveiro, Portugal, 2002.
10. Ruuttunen K., Tarvo V., Aittamaa J., and Vuorinen T., *Nordic Pulp and Paper res. J.*, 2006, 21, p. 303.
11. Ruuttunen K., *Ph. D. Thesis*, Helsinki University of Technology, Helsinki, 2006.
12. Craciun G., Vuorinen T., Botar A., Almason V. and Grosan C., *Totally Chlorine Free Bleaching of Flax Pulp using Polyoxometalates as Catalysts*, The 8th European Congress on Catalysis "Europacat 8", Turku, Finland, 26-31 August, 2007.
13. Craciun G., Sirghie C., Botar A., Dinca N. si Dochia M., Brevet de Inventie "*Procedeu ecologic de albire a fibrelor naturale prin oxidare catalitica cu polioxometalati*", Nr. 122728/2009.
14. Puițel A.C., *Teză de doctorat*, Universitatea Tehnică Gh. Asachi din Iasi, 2008
15. Craciun G., Dutuc Gh., Malutan M., Itu A., Gavrilescu D., Botar A., *Obtinerea pastei de celuloza din plante anuale prin procedee ecologice cu polioxometalati*, *Celuloză și Hartie*, 1(58), 2009, p. 43-45.

KENAF – A LONG RANGE RAW MATERIAL FOR THE PULP AND PAPER INDUSTRY

Cătălina Mihaela Talașman^{)}, Petronela Nechita^{*)}, Daniela Manea^{*)}*

^{)}Pulp and Paper Research and Development Institute - SC CEPROHART SA Brăila*

Author correspondence: Pulp and Paper Research and Development Institute – Ceprohart SA, Al.I.Cuza Blvd., No.3, Braila, 810019, te/fax: +40 239 619 70, email:catalina.talasan@ceprohart.ro

Abstract

The paper presents the principal aspects regarding nonwood plants uses for pulp production. There are presented also some biological and chemical composition elements of kenaf from Romanian culture. The pulping and bleaching results obtained at laboratory scale are presented.

Keywords: *Kenaf, Pulping, Bleaching, Nonwood plants*

Rezumat

Lucrarea prezintă principalele aspecte ale utilizării plantelor nelemnoase pentru producția de celuloză, precum și unele elemente de biologie și compoziție chimică a kenafului cultivat în România. Sunt prezentate rezultatele experimentărilor de fierbere și albire derulate la nivel laborator.

Cuvinte cheie: *Kenaf, Fierbere, Înălbire, Plante anuale*

INTRODUCTION

The economic and environmental protection factors generate an increased interest for the pulp manufacturing based on non wood fibers. Utilization of non wood fibers presents a series of advantages and disadvantages as the following ones:

- A smaller content of lignin comparing with wood fibers (hardwood and softwood) and lignin present in these fibres has a lower molecular weight, being more accessible to the chemicals from the cooking liquor;
- Because of the low volumetric weight of the chips we could use the continuous cooking system instead of the rotary digesters which have a lower productivity;
- The main disadvantage is represented by the difficult recovery of the kraft black liquor because of its high content of silica dioxide [1,6].

At present, at global level the nonwood pulp manufacturing experiences a continuous increase. China represents the country that

produces half of the pulp obtained from annual plants at global level [3]. The nonwood plants designated to be used within the pulp and paper industry are divided in three main groups as follows:

- hemp, kenaf, linen and cotton
- reed, bamboo, esparto, papyrus
- different categories of straw (sugar cane bagasa, tobacco and corn stalk) [7,8]

Elements of biology and chemical composition

Kenaf– *Hibiscus cannabinus* – also known as Bombay hemp [4], (*Malvaceae family*) represents an annual plant, originary from Africa and South Asia (frequently found in the Central America as well) is a very high quality nonwood fiber, with relative recent usage in the pulp and paper manufacturing (Figure 1) [5,11].



Fig. 1 Kenaf - *Hibiscus cannabinus*

Kenaf has a stalk that reach 5÷6 m high in 5÷6 months in temperate and tropical climate.

In tropical climate 2 harvests per year could be obtained. The areas cultivated with kenaf from the south of the United States produce 15÷20 t/ha resulting a double quantity of vegetal mass comparing with the pine plantations. [9,10]

Comparing with other annual plants, kenaf presents a high content of cellulose with a high productivity of the annual vegetal mass (table 1).

Table 1 Cellulose content of different annual plants

No.	Raw material	Productivity, t a.d/ha	Equivalent in bleached pulp, t a.d /ha
1	Irrigated sorghum	15÷25	4.5÷7.5
	Non irrigated sorghum	5÷9	1.5÷3.0
2	Integral Kenaf	7.4÷24.7	3.0÷9.0
3	Wheat straw	2.2÷3.0	0.7÷1.0
4	Rice straw	1.4÷2.0	0.5÷0.6
5	Reed	5.0÷9.9	2.0÷4.0
6	Cultivated reed	2.5÷5.0	1.0÷2.1
7	Sudan Papyrus	20÷24.7	3.0÷9.0
8	Bagasa	5÷12.4	1.3÷3.2

Beside the high productivity per hectare kenaf utilization is also justified by the relative low cost (20÷40% lower comparing with the south pine).

Studies and researches realized within this field recommend the kenaf as a potential source of raw material for paper manufacturing. Collateral with the analysis of the possibilities to be used at paper manufacturing, the studies elaborated at global level aimed: way and period of cultivation, soil humidity, and temperature during the growing process, plant density, way and period of harvesting that must assure a sufficiently dry product in order not to suffer biological damages during conservation. We also had in mind the method to separate the component parts taking into account the compacting degree and the structure type obtained, the last treatment being essential for material handling and for reducing transportation and storage costs. [12]

Fiber properties

Not until long time ago the kenaf was known as a homogenous material being used within the textile industry for burlap and drugget. From the structural point of view the kenaf is a heterogeneous material: the external part or the bark consisting of long fibres (approximately 3 mm) represents about 30% of the stalk and the internal non wooden part with short fibres (approximately 6 mm) that represents about 70% of the stalk. The wooden part has a marrow with very short fibers without papermaking ability that represents about 1÷3 of the stalk. A cross section of the stalk (T1=peak) is represented in Figure 2. [13-16]



Fig. 2 Cross section through Kenaf strain

In normal climatic conditions the stalk grows up to a height of 3÷6 m and a diameter of 25÷35 mm (at the basis) in a period of 5÷7 months.

The textile kenaf fibres are phloem fibres of secondary origin having a higher quality comparing with the primary ones.

Chemical composition

The main chemical characteristics of nonwood plants that make the difference comparing with softwood and hardwood refer to:

- Low lignin content
- Identical pulp content
- Reach content of pentosans and ash (table2) [17-20].

Table 2 Chemical composition of different nonwood plants comparing to hardwood and softwood

Fiber type	Pulp Cross/Bewan, %	α- pulp, %	Lignin, %	Pentosans,%	Ash, %	Silica, %
Stalk fibres						
Rice straw	43÷49	28÷36	12÷16	23÷28	15÷20	9÷14
Wheat straw	49÷54	29÷35	16÷21	26÷32	4.5÷9	3÷7
Barley straw	47÷48	31÷34	14÷15	24÷29	5÷7	3÷6
Oat straw	44÷58	31÷37	16÷19	27÷38	6÷8	4÷6.5
Rye	50÷54	33÷35	16÷19	27÷30	2÷5	0.5÷4.0
Sugar cane	49÷62	32÷44	19÷24	27÷32	1.5÷5	0.7÷3.5
Bamboo	57÷66	26÷43	21÷31	15÷26	1.7÷4.8	0.69
Esparto grass	50÷54	33÷38	17÷19	27÷32	6÷8	
Sabai grass	54		22.0	23.9	6.0	
Reed	57	44.75	22.8	20.0	2.9	2.0
Phloem fibres						
Linen bundle seeds	75.9÷79.2	45.1÷68.5	10.1÷14.5	6.0÷17.4	2.3÷4.7	
Flax seeds	47	34	23	25	5	
Kenaf	47÷57	31÷39	14.5÷18.7	22÷22.7	1.7÷5.0	
Jute	57÷88		21÷26	18÷21	0,5÷1,8	
Leaf fibres						
Abaca (manila)	78	60,8	8,8	17,3	11	
Sisal (Agave)	55÷73	43÷56	7.6÷9.2	21.3÷24.0	9.6÷11	
Cotton linters		80÷85			0.8÷1.8	
Wood fibres						
Softwood	53÷62	40÷45	26÷34	7÷14	<1	
Hardwood	54÷61	38÷49	23÷30	19÷26	<1	

From the biometric data point of view nonwood plants have a thickness of 20 μm and a length of 2,5÷6.0 mm comparing with softwood fibers that have a length and a diameter of 2,5÷4,5 mm and 30÷40 μm, respectively. [21,22].

A classification of nonwood fibres comparing to wood fibers taking into account the diameter could be presented as follows:

Esparto < Straws < Hemp < Abaca < Sisal < Cotton < Softwood < Hardwood

Taking into account the length the order is the following:

Straw < Hardwood < Sisal < Esparto < Softwood < Abaca < **Hemp** < Cotton < Flax

Dimensional characteristics

In table 3 the anatomic -morphological characteristics are presented for different nonwood plants whose analysis can result in the following classification taking into account the lumen diameter:

- Small lumen : Esparto < Straws < Hardwood < Softwood
- Medium lumen: Flax < Hemp < Sisal
- Large lumen: Abaca < Cotton < Softwood (spring wood)

Table 3 Dimensional characteristics of different annual plants

Fibrous species	Average fiber length, mm	Average diameter, μm
Manila Hemp	6.0	24.0
Marrow free bagasa	1.0÷1.5	20.0
Bamboo	2.7÷4.0	15.0

Table 3 (continue)

Corn and sorghum stalk (marrow free)	1.0÷1.5	20.0
Cotton	25.0	20.0
Cotton stalk	0.6÷0.8	20÷30
Indian hemp	3.7	25
Esparto	1.5	12
Flax	30	20
Hemp	20	22
Jute	2.5	20
Kenaf cortex (bark) fibers	2.6	20
Kenaf core	0.6	30
Rugs	25	20
Reed	1.0÷1.8	10÷20
Rice straw	0.5÷1.0	8÷10
Sisal	3.0	20
Wheat straw	1.5	15
Wood species		
Softwood – temperate zone	2.7÷4.6	32÷43
Hardwood – temperate zone	0.7÷1.6	20÷40
Mix of tropical hardwood	0.7÷3.0	20÷40
Eucalyptus	0.7÷1.3	20÷30

Chemical – physical characteristics of the kenaf cultivated in Romania

The chemical analysis of the kenaf cultivated in Romania was carried out on components: textile part, wooden part and the entire stalk. In table 4 are presented the results obtained comparatively with two samples of kenaf from the United States of America, as chips. We could notice that the bark free kenaf stalk contains an average content of 22.3%, 1.47% ash, and 0.06% silica.

Table 4 Chemical composition of kenaf cultivated in different areas

Species	Sample	Pulp Kürschner - Hoffer %	Pentosans %	Soluble in NaOH 1%	Soluble in hot water	Extract in alcohol-benzene, %	Lignin, %	Ash %	SiO ₂ %
Kenaf USA	P1	39.4	22.5	26.79	7.6	3.67	18.5	1.74	0.36
Kenaf USA	P1 (with bark)	49.7	21.4	25.38	7.72	3.85	15.5	2.23	0.72
Kenaf Romania	P1 (bark free)	31.4	22.3	34.48	6.1	5.9	14.9	1.47	0.06
Kenaf Romania	P2 (with bark)	42.3	23.5	32.5	6.4	4.1	12.8	2.1	0.28
Kenaf Romania	P3 (bark)	62.3	20.1	15.2	6.5	1.49	9.7	3.77	0.13

It could be noticed that in the bark the pulp and ash content is higher. The pulp content is about 62.3% and the ash is 3.77%, respectively. At the entire stalk the values of pulp, lignin and pentosans

are approximately equal with the ponderate average of the component values (bark and wooden part). The low content of silica is noticed in the ash composition.

EXPERIMENTAL PART

The researches carried out within SC CEPROHART SA laboratories were realized on kenaf cultivated on an experimental lot in the Murfatlar area, Constanta County, using the methods currently used in the vegetal anatomy research [1]. This kenaf has stalks with an average height of 3 m with ramifications representing around 10% of the plant weight. At the bottom, the stalk thickness is about 2.5÷3.0 cm, 0.2÷0.5 cm at the top, respectively.

Table 5 Chemical analysis of the kenaf used in the experimental program

Characteristics on component parts	Pulp Kirschner - Hoffer, %	Pentosans, %	Lignin, %	Ash, %
Bark	62,3	20,1	9,7	3,77
Wooden part	31,4	22,3	14,9	1,47
Marrow	29,1	25,0	5,7	1,97
Whole kenaf	42,3	23,5	12,8	2,1

In order to obtain pulp more cooking processes were tested: SNS (sodium sulfite), soda, soda – antraquinone and alkaline - peroxide using the whole plant or component parts.

The preliminary tests emphasized that, although the textile part contains more lignin, at a liquor to wood ratio of 3.5:1 the material is cooked unevenly although the alkaline charge is raised to 21÷22% NaOH. This could be explained by the fact that the textile part is not impregnated evenly having the tendency to float in the liquid.

Although, as we have already presented, the kenaf has a relatively low content of lignin for its cooking, quite hard cooking conditions were necessary (table 6) as follows:

- Temperature: 170 ÷ 175°C
- Cooking time: 240 ÷ 270 min
- Alkaline charge: 20%
- Liquor : Wood ratio: 4.8:1

Table 6 Cooking process parameters

Cooking process	Cooking process parameters				Pulp characteristics		
	Temperature, °C	Cooking time, min	H, Wood : Liquor ratio	Alkaline charge, %	Kappa Number,	Screening yield, %	Reject, %
SNS	170	270	4,8	20	24	43,8	8,2
	170	240	4,8	20	22	43,9	7,1
Soda	170	240	4,8	20	24	43,0	6,2
Soda + AQ	170	240	4,8	20	25	44,2	4,3
Soda + SNS	170	270	4,8	20	25	43,0	4,3
Soda + H ₂ O ₂	170	270	4,8	19,5	23	42,5	8,7

It could be noticed that by all the experimented processes we could obtain a pulp with a Kappa number between 22÷25 and with screening yields of 42.5÷44.2. For the SNS cooking process we could raise the cooking temperature to 175°C at the same time with shortening of the cooking time. The minimum wood to liquor ratio used during the experiments was 4.8:1. In the specialty literature higher values are mentioned for that parameter. But a higher liquor to wood ratio leads to increased energy consumptions [2].

The physical – mechanical characteristics of the kenaf pulps at kappa numbers of 22 and 25

are comparable with the values of wood pulps (table 7).

Table 7 Mechanical resistance of soda kenaf pulps with Kappa numbers of 22 and 25

Characteristic	30°SR	50°SR
Breaking length, m	8500-8800	9500-10000
Burst resistance, kgf/cm ²	3,5-3,8	4,2-4,5

Because of a textile fiber part that still remains uncooked the screening rejects remain at high values of 6÷8%. For their recovery, we could

either refine them, or recook them in the following conditions:

- Temperature: 170°C
- Time: 60 min.
- Alkaline charge: 11 %

The material resulted after the reject cooking in the mentioned conditions presents adequate characteristics, and could be introduced in the circuit mixed with the pulp (table 8).

Table 8 Characteristics of pulp obtained from reject

Characteristics	Re cooked reject	
	30°SR	50°SR
Beating degree	30°SR	50°SR
Breaking length, m	7800	9410
Burst resistance, kgf/cm ²	3,7	4,3

Soda experiments of the kenaf components were also performed for: textile part and wooden part. Working conditions and characteristics are presented in table 9.

Table 9 Cooking parameters and characteristics of the pulp obtained from kenaf component parts

Cooking parameters	Textile part	Wooden part
Cooking temperature, °C	170	170
Cooking time, min	180	240
Alkaline charge, %	16	22
Kappa number	24	25
Yield, %	58	40
Breaking length at 50°SR, m	11250	9180
Burst resistance, kgf/cm ²	4,8	4,3

It can be noticed that the textile part alone or mixed with the pulp and the wooden part has good papermaking characteristics.

Kenaf could be also used to obtain semichemical pulp. The experiments developed by the soda process, in the following conditions, led to pulps with the Concora index of 34 (at a beating degree of 30 °SR):

- Temperature: 170°C
- Time: 150 min.
- Alkaline charge: 13 %

Kenaf pulp bleaching can be carried out following conventional sequences as Cl – E – H –

H – SO₂ at a total chlorine charge of 10% and whiteness of 82÷83%. Bleaching sequences were also experimented with the replacement of the chlorination stage with a stage of alkaline extraction additivated with peroxide followed by 2 hypochlorite stages. The whiteness obtained in this case was 79 ÷80% or chlorine free types Q – E/P-P sequences were also performed obtaining a whiteness of 82%.

Kenaf pulp was used at the writing – printing paper manufacturing either as the only component (100% kenaf pulp) or mixed with poplar pulp (60% kenaf + 40% poplar pulp) obtaining suitable resistance characteristics (breaking length of 3300 m).

The final results recommend kenaf as raw material for paper product manufacturing taking into account that the stock of wood must be preserved.

CONCLUSIONS

The studies and researches carried out at laboratory level in order to use kenaf as raw material for paper product manufacturing leads to the following conclusions:

- The kenaf represents a valuable raw material for pulp manufacturing (at yields of 42.5÷44.2%) or semichemical pulp manufacturing by soda process;
- Pulp could be obtained from the whole plant (in this case rejects should be repulped) or from components (a separation equipment is required);
- The pulp is bleached at a whiteness of 82% applying chlorine free Q-E/P-P sequences;
- The kenaf pulp has resistance characteristics comparable with those of softwood pulps. The breaking length is 8410 m at 50°SR and could be used in the composition of writing – printing papers either as the only component or mixed with poplar pulp.

REFERENCES

1. Gorceac A., Talaşman, C.M. – Research Project D-1345 – “Elaboration of the pulp manufacturing technology using kenaf as raw material”– Documentation – product characterization”- Ceprohart Brăila, 1993

2. Gorceac A., Talașman C.M. – Research Project D-1407 – „Pilot scale experiments of kenaf pulp manufacturing”- Cephart Brăila, 1994
3. Guoming L. – *Paper Magazine*, August 1992, p. 35 - 37
4. Puia Al., Nyarady A. , Răvăruț M – *Agricultural botanic, Agro forestry publishing house*, Bucharest, 1965
5. Toma C, *Plants anatomy and histology*, The multiplication center of “Al. I. Cuza” University Jassy, 1990, p.153
6. Jerdt M. – *PPI*, August 1992, p. 47
7. R. Bedetti, C. Belloni – „*Indicatore cartario*”, vol. II, no. 1, January 1981
8. Mignoni G., Pastina F., *Celulosa e carta – November–December 1988*, p. 22 – 30
9. Calabro G. - *Celulosa e carta* - July – August, 1992
10. Morici M. - *Celulosa e carta*, March – April 1992, p. 10
11. Kaldor A.F., Kalgren C.– *Tappi Journal* no. 11, 1990, p. 105
12. Kaldor A.F. – *Tappi Journal* no. 9, 1989, p. 137
13. Kalodor A.F., Kalgren C. – *Tappi Journal* no. 11, 1990, p. 205
14. Hu H Shis – *China Pulp and Paper*, 7, no. 1, 1988, p. 25
15. Teng S. - *China Pulp and Paper*, 8, no. 4, August 1989, p. 43
16. Zaozlu J. - *China Pulp and Paper*, 9, no. 4, 1990, p. 1
17. Clark T.F., Cunningham R.L., Wolff, J.A.– *Tappi Journal* no.1, 1971, p. 63
18. Clark T.F., Cunningham R.L., Wolff J.A. – *Tappi Journal* no.1, 1969, p. 2111
19. Joung J. - *Tappi Journal*, no. 11, 1987
20. Gartside G. – *Australia Patent* no. 84058/75
21. Gartside G. – *Asia Pacific Pulp and Paper* no. 1, February 1991, p. 41
22. G. Vanos – „Cellulose Chemistry and Technology”, 1994

CONFERENCES, SYMPOSIA**The 14th International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology****Iasi – Romania, September 8 – 10, 2010**

You are kindly invited to attend *The 14th International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology* which will be held in Iasi – Romania.

Our aim is to bring together the academic and industrial communities for discussion on the “new frontiers” in cellulose chemistry and papermaking.

Topics

The symposium program will cover aspects of pulp and paper science, including the following main topics:

- Bio-resources. Bio-composites
- Innovative processes and materials in pulp and paper making
- Paper recycling
- Natural and synthetic polymers
- Energy and Environment

The organizers invite you to submit proposals for paper and poster presentations. An abstract of about 300 words in English should be sent to the address of the Symposium Secretariat no later than May 1, 2010. The deadline of submitting the final manuscripts is July 1, 2010.

Abstracts, correspondence and inquiries should be sent by e-mail: fcioacu@ch.tuiasi.ro or by mail, to the following address: The 14th International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology Secretariat, Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, Dimitrie Mangeron Blvd.,

71, Iasi – 700050, Romania, fax: +40 232 271 311, Attention to: Prof. Valentin I.Popa or dr. Florin Ciolacu.

The papers will be selected for subsequent publication in journals: Cellulose Chemistry and Technology, Environmental Engineering and Management Journal, Buletinul Institutului Politehnic din Iasi or Celuloza si Hartie.

Symposium Venue

The symposium will take place at:

Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, Dimitrie Mangeron Blvd., 71, Iasi – 700050, Romania.

Organizers

“Gheorghe Asachi” Technical University of Iasi
“Petru Poni” Institute of Macromolecular Chemistry – Iasi
“CEPROHART” Institute of Research and Development for Pulp and Paper Industry – Braila

Target group

The program will be planned for an international audience. It will cover topics of interest both to people working in research and development and to those/specialists working in the pulp and paper industry, but also in allied industries. We offer space for products, systems and equipment exhibition

Official language of the Symposium: English

The 16th International Symposium in the field of PULP, PAPER, PACKAGING and GRAPHICS

Zlatibor, Cigota, Serbia, June 15 - 18, 2010

Symposium is organized by the Centre of Pulp, Paper, Packaging and Graphics Industry of Serbia and Faculty of Technology and Metallurgy in Belgrade, under the patronage of Ministry of Science and Technological Development of Republic Serbia.

The symposium goal

- To gather experts engaged in pulp, paper, packaging and graphic industry, as well as representatives of academic institutions and, with assistance of foreign lecturers (representatives of international companies) to deliver information about new technologies and new operations and processes in existing technologies, which could enable price cuts and quality improvement of products, followed by better preservation of environment.
- To give chance to our experts to present results they have achieved in their recent work, as well as to review the possibilities to create quality products demanded by world market with small investment in existing equipment and improved organization of their companies.

Topics

- New technologies in pulp, paper and graphic industry

- Energy efficiency, bioenergy and alternative energy in pulp and paper industry
- Paper recycling – ecology and economy
- Water in the pulp and paper industry

Accepted papers will be print in symposium Proceedings. Time limit for application of work is April 20, 2010, and if you want your work to be published in official Publication, you should send it before May 20, 2010.

The membership for the symposium is mandatory for all participants and is 100 Euros, and it includes Proceedings, program of Symposium, badge and other material, refreshment during brakes, additional payment for ceremonial dinner and excursion.

Official languages of Symposium are Serbian and English, and the simultaneous translation will be provided. Should there be at least 20 Russian speaking participants, we will also organize simultaneous translation to Russian.

For additional information contact:

Marina Krsikapa, tel/fax: 381-11-3985-073; Mobil: + 381-60-399-8-777, email: m.krsikapa@gmail.com

Chairman of Organization Board: Prof. Milorad Krgovic, Ph.D

Chairman of scientific Board: Prof. Slobodan Jovanovic, Ph.D

RECENZIE CARTE

MANAGEMENTUL DEȘEURILOR

Autori: *Gheorghe Duca, Tatiana Țugui*, Centrul Regional de Mediu – Moldova

Editura Academiei de Științe a Moldovei, 2006, ISBN 978-9975-62-167-0

Cartea prezintă principalele aspecte teoretice și practice privind managementul deșeurilor.

În prima parte sunt tratate pe parcursul a șase capitole cadrul instituțional și legal al managementului deșeurilor, astfel:

Capitolul 1: *Informarea și participarea publicului la luarea deciziilor;*

Capitolul 2: *Noțiuni și principii de gestionare a deșeurilor;*

Capitolul 3: *Cadrul instituțional, legislativ și normativ național al gestionării deșeurilor;*

Capitolul 4: *Cadrul juridic al gestionării deșeurilor la nivel internațional;*

Capitolul 5: *Responsabilitatea producătorilor pentru gestionarea deșeurilor;*

Capitolul 6: *Managementul administrativ și financiar al gestionării deșeurilor.*

În partea a doua sunt tratate în cadrul a trei capitole modalitățile de recuperare și eliminarea pe plan local și internațional a deșeurilor:

Capitolul 7: *Sisteme de colectarea, stocare și transportare a deșeurilor menajere solide (DMS);*

Capitolul 8: *Metode de eliminare a deșeurilor;*

Capitolul 9: *Depozitarea deșeurilor solide.*

Din cadrul capitolului 1 remarcăm datele referitoare la Agenda 21 și cerințele pentru managementul deșeurilor abordate la nivel local. Se arată că dezvoltarea economică nu poate să fie durabilă sau garantată fără protecția mediului înconjurător, iar pentru gestionarea durabilă a deșeurilor sunt specificate următoarele aspecte:

- eliminarea sigură a deșeurilor periculoase din punct de vedere al protecției mediului ;
- împiedicarea folosirii ilegale a unor asemenea deșeuri pe plan internațional;
- gestionarea comparabilă cu mediul a deșeurilor solide și a nămolurilor de la stația de epurare a apelor uzate;

- gestionarea sigură din punct de vedere al protecției mediului a deșeurilor radioactive;

În capitolul 2 se definește noțiunea de deșeu, se prezintă clasificarea deșeurilor, ierarhia managementului deșeurilor (prevenire – reducere – reciclare – prelucrare - obținerea energiei – depozitarea), minimizarea formării deșeurilor și o serie de elemente strategice de planificare a managementului deșeurilor.

Unul dintre meritele lucrării constă în faptul că, autorii vin cu elemente concrete privind problema deșeurilor din Moldova, comparativ cu prevederile UE, precum și cu soluții viabile pentru gestionarea acestora. O atenție deosebită este acordată cadrului instituțional, legislativ și normativ național al gestionării deșeurilor care constă în:

- valorificarea și neutralizarea deșeurilor existente;
- minimizarea generării deșeurilor;
- excluderea din utilizare a materiei prime cu conținut de substanțe toxice;
- micșorarea volumului și toxicității deșeurilor până la eliminarea lor;
- colectarea separată a deșeurilor menajere;
- perfecționarea cadrului legislativ;
- stimularea agenților economici care practică activitatea de gestionare a deșeurilor, aplicând mecanisme economice.

În capitolul 4 sunt prezentate principalele directive privind gestionarea deșeurilor:

- Directiva 75/442/ECC privind deșeurile;
- Directiva 91/689/ECC privind deșeurile periculoase;
- Directiva 99/31/ECC privind stocarea controlată a deșeurilor;
- Directiva 2000/76/ECC privind incinerarea deșeurilor;
- Directiva 94/62/ECC privind ambalajele și deșeurile de ambalaje;
- Directiva 91/157/EEC privind bateriile și acumulatorii cu conținut de substanțe periculoase;

- Directiva 75/430/EEC modificată prin directivele 87/101/EEC și 91/692/EEC privind eliminarea deșeurilor petroliere;
- Directiva 2002/96/EC privind deșeurile electrice și echipamentele electronice.

Se prezintă Catalogul European al Deșeurilor și convențiile internaționale din domeniul gestionării deșeurilor. Responsabilitatea producătorilor pentru generarea deșeurilor este prezentată în capitolul 5. Autorii prezintă în mod concret practica UE în administrarea ambalajelor. Capitolul 6 abordează în mod detaliat managementul administrativ și financiar al gestionării deșeurilor, prezentând instrumentele economice în administrarea deșeurilor, instrumentele de control și reglementările de stabilire a sistemului managementului deșeurilor cu recuperarea costurilor și ecoetichetarea.

Partea a doua a lucrării (capitolele 7, 8 și 9) abordează modalitățile tehnice de recuperare și eliminare a deșeurilor. Sistemele de colectare, stocare și transportare a deșeurilor menajere solide sunt prezentate în capitolul 7. Sunt prezentate compoziția morfologică pe ani și anotimpuri a deșeurilor menajere solide (DMS), sistemele de colectare a deșeurilor, vehiculele pentru colectarea și transportul deșeurilor, metode de utilizare a deșeurilor prin recuperare și reciclare. Sunt prezentate date concrete prin crearea unui sistem de colectare a DMS, recuperarea fracțiilor utile prin colectarea selectivă, colectarea diferențiată a maselor plastice, sticlei, a hârtiei și cartonului, a deșeurilor provenite din demolări și construcții, colectarea fracțiilor organice a resturilor alimentare, a deșeurilor periculoase, a obiectelor voluminoase și a bunurilor de folosință îndelungată.

Capitolul 8 redă metodele de eliminare a deșeurilor care nu mai pot fi supuse recuperării, reciclării sau valorificării materiale (15 metode). În acest capitol se acordă o atenție deosebită procesului de compostare (procedeu biotehnologic aerob). Autorii prezintă date concrete privind metodele și tehnologiile de compostare a deșeurilor, sistemele de compostare, cerințele față de amenajarea locului pentru compostare în condiții casnice. Incinerarea deșeurilor este atent tratată. Sunt descrise principalele tipuri de incineratoare:

modulare sau cu pat fluidizat. Se insistă asupra monitorizării emisiilor și cenușii rezultate la incinerare. Sunt prezentate tehnologiile de incinerare a deșeurilor periculoase și a deșeurilor spitalicești.

În capitolul 9 se analizează sub toate aspectele problema depozitării deșeurilor solide. Astfel s-a abordat structura eliminării deșeurilor menajere solide, concepția îngropării sanitare a DMS, schema tehnologică tipică a depozitelor de deșeuri, cerințele privind amplasarea depozitelor, planul general al depozitului.

Autorii oferă o serie de date privind exploatarea depozitelor, soluțiilor tehnice în construcții, date privind zona de protecție sanitară și controlul apelor subterane, precum și modalitatea de închidere a depozitului și de transmitere a terenului pentru utilizare ulterioară, controlul respectării cerințelor de protecție a mediului, colectarea și tratarea levișului.

Lucrarea abordează și problema producerii biogazului (proces biotehnologic anaerob). Se prezintă mecanismul de formare și compoziția biogazului.

În anexă se prezintă lista cuprinzând deșeurile, inclusiv deșeurile periculoase.

Cartea este scrisă în mod atractiv și fiecare capitol beneficiază de bibliografia aferentă. În afară de caracterul științific elevat și practic, cartea se remarcă și prin aspectul grafic deosebit, fiind ilustrată cu numeroase fotografii, clare și foarte bine alese.

În concluzie, literatura de specialitate s-a îmbogățit cu o nouă carte necesară și utilă autorităților, administrației publice, specialiștilor din domeniul protecției mediului și instituțiilor de învățământ superior.

Cartea constituie de asemenea, suportul de curs pentru cursul intitulat „*Managementul deșeurilor*” pentru studenții de la specialitatea „*Mediu și Tehnologii Curate*” – Universitatea Tehnică a Moldovei.

*Prof.dr.ing. Constantin Stanciu
Universitatea „Dunărea de Jos” Galați –
Facultatea de Inginerie din Brăila*

DOCUMENTATION

TAPPI JOURNAL Summaries (2010)

Tappi Journal is an online publication of relevant and timely peer-reviewed research.

ALTERNATIVE FIBERS

Study of the chemical modification process of jute fiber

By Wei-ming Wang, Zai-sheng Cai, and Jian-yong Yu

Jute is a natural biodegradable fiber with advantages such as high tensile strength, excellent thermal conductivity, coolness, and ventilation function. However, the degumming process necessary for improving jute fiber's textile properties. This paper studies degumming of pre-chlorite treated jute fiber. Findings show that sodium hydroxide concentration, sodium silicate concentration and treatment time were the three most important parameters for degumming.

BLACK LIQUOR BOILERS

Evaporation of Na_2CO_3 - Na_2SO_4 solutions: A method to evaluate the distribution between bulk and surface crystallization

By Mathias Gourdon, Lars Olausson and Lennart Vamling

Precipitation of sodium salts in black liquor evaporators causes problems by forming scales on the evaporator surface, reducing heat transfer and cleaning intervals. Most problems are connected with the crystallization of sodium carbonate and sodium sulfate. If crystals form and remain on the surfaces, a layer of scales will build up with time. This work develops a method for estimating the distribution of crystal masses between the bulk and on surfaces. Experiments reveal that the method gives valuable information on the crystallization process. This model can be a useful tool for

resolving scale problems in black liquor evaporators.

PCC FILLERS

Papermaking potential of novel nanostructured PCC fillers

By Kimmo Koivunen and Hannu Paulapuro

New material solutions and paper engineering are needed to meet the needs for improvement of both brightness and opacity of paper. Only recently had more attention been paid to increasing the refractive indices of papermaking materials, especially fillers and pigments. A recently developed nanostructured PCC offers a more effective refractive index and an advantageous structure for light scattering. In this study, researchers fabricated filler-grade calcium carbonates with a low degree of nanostructuring to obtain an indication on their paper technical potential. The results suggest advantageous optical properties and combinations of optical and strength properties of paper.

WASTEWATER QUALITY

Characterizing CBOD load reductions from pulp and paper mills for TMDL-related activities

By James E. Palumbo and Linfield C. Brown

Characterizing the effect of the organic matter discharged into receiving waters is one of the oldest challenges faced by water quality practitioners. It also remains an important one for the pulp and paper industry. In the US, low dissolved oxygen (DO) is one of the leading causes of water quality impairment. This research provides a framework using simulation to predict

effluent biochemical oxygen demand characteristics as a function of improved wastewater treatment. This paper may be useful to mills involved in water quality activities examining the impact of effluent organic materials on receiving water dissolved oxygen concentrations.

FIBER STRENGTH

Prediction of the tensile strength of hand sheets through computational simulation of the structure

By Remi Vincent, Martine Rueff, and Christian Voillot

To gain better understanding of the influence of the fiber morphology upon paper properties, researchers developed a novel 3-D computational simulator of paper structure which was validated through experimental work. This simulator creates virtual pieces of hand sheets using the size distributions of the fibers as main inputs. Once the structure is generated, physical properties can be assessed. This paper focuses on the prediction of the tensile breaking strength, which is certainly the most commonly used physical property for paper characterization.

ENERGY USE

Minimizing TMP energy consumption using a combination of chip pretreatment, RTS, and multiple stage low consistency refining

By Marc Sabourin

An objective of this study was to increase opportunities for displacing more energy intensive high consistency refining (HCR) with low consistency refining (LCR). The approach involved modifications to both the HC and LC components of thermomechanical pulping. Researchers produced high intensity thermomechanical pulps from white spruce on the pilot scale using a combination of pressurized chip destructuring and fibrillation, chemical treatment, RTS primary refining and multiple stage low consistency refining. Competitive news grade TMP pulp quality was achieved with approximately 1500 kWh/odmt using the new process configuration. The physical pulp properties using the multiple stage LCR configuration were equivalent to the HCR

control pulps at a given freeness and superior at a given application of specific energy. Results from this investigation shed light on the importance of pulp fiber conditioning for maximizing the displacement of HCR with less energy intensive LCR.

NONWOVEN MATERIALS

Designing nonwovens to meet pore size specifications

By Glen E. Simmonds, John D. Bomberger, and Michael A. Bryner

New nonwovens applications in areas such as filtration require a media designed to particular pore size specifications in the 3 to 20 micron range. The purpose of this work was to develop a basis by which to design and construct a fabric with given pore size specifications. The authors provide a validation for two different mathematical models. They also show that bicomponent spunbonded islands-i-the-sea nonwoven fabrics can be designed very precisely to achieve target pore diameters and porosity.

GAS CHROMATOGRAPHY

Determination of aluminum soaps in pitch deposits by gas chromatography

By Bruce Sithole and Paul Abbyad

Aluminum soaps can be determined by formation of aluminum-acetylacetonate chelates that are volatile enough to be analyzed by gas chromatography. Application of the technique to pitch deposits containing aluminum soaps entails acid hydrolysis to break down the Al-soaps, chelation of the aluminum with acetylacetonate at pH>6, and analysis of the aluminum chelates by gas chromatography. The technique offers results that are comparable to those obtained by a traditional much longer method that requires acid digestion of aluminum soaps and analysis of aluminum content by ICP. This is an advantage considering that an ICP instrument is considerably more expensive than a GC instrument.

After: Paper360°, January/February 2010