

CELULOZĂ SI HÂRTIE

VOL. 62

NO. 1/2013

MANAGEMENT BOARD

G. Balogh, M. Botez, Eng. D. Buteică (Chairman), C-tin Chiriac (Vicechairman), Gh.Benea, R. Crăciun, T. Câmpean, B. Dobbelaere, S.T. Eryurek, C. Ferrero, C. Indreica, A. Itu, P.H. Kohler, A.Oncioiu, F. Smaranda, G. Stanciu, V. Sărac, A. Vais

C U P R I N S		C O N T E N T S	
IN MEMORIAM <i>Constantin Stanciu</i>		IN MEMORIAM <i>Constantin Stanciu</i>	
VIOREL IFTIMI, ROXANA VLASE, DAN GAVRILESCU		VIOREL IFTIMI, ROXANA VLASE, DAN GAVRILESCU	
<i>Hârtia reciclată ca materie primă pentru hârtiile de ambalaj</i>	5	<i>Recovered paper as raw material for packaging papers</i>	5
PETRONELA NECHITA, ANCA MARIANA AXINTE		PETRONELA NECHITA, ANCA MARIANA AXINTE	
<i>Ambalaje din fibre celulozice cu proprietăți funcționale – recente dezvoltări și tendințe</i>	13	<i>Fibres based packaging with biofunctional properties – a review of recent developments</i>	13
DAN BUTEICĂ, MARICICA BURLACU, ARGENTINA RADU, M.M.CODESCU, R.ERDEI, E. MANTA, E.A. PĂTROI		DAN BUTEICĂ, MARICICA BURLACU, ARGENTINA RADU, M.M.CODESCU, R.ERDEI, E. MANTA, E.A. PĂTROI	
<i>Cercetări preliminare pentru realizarea unor compozite celulozice inteligente</i>	23	<i>Preliminary research regarding to obtain the advanced cellulose composite materials</i>	23
DAN GAVRILESCU		DAN GAVRILESCU	
<i>Cu privire la rezistența la stivuire a cutiilor din carton ondulat</i>	35	<i>On stacking strength of corrugated board boxes</i>	35
SIMPOZIOANE, CONFERINȚE	44	CONFERENCES, SYMPOSIA	44

*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

ISSN: 1220 - 9848

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

Florin Ciolacu - “Gheorghe Asachi” Technical University of Iasi, 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

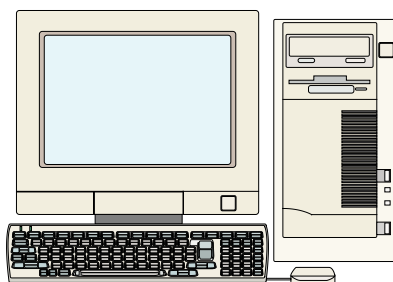
Nicoleta Gherghe – SC VRANCART SA Adjud, Romania

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

Aknowledged in Romania, in the Polymer Materials Sciences field, by the **National Council of the Scientific Research from the Higher Education** (CNCSIS), C group. **Indexed in PaperBase Abstracts, PIRA International** (www.paperbase.org, www.piranet.com)





IN MEMORIAM

Prof.dr.ing. CONSTANTIN STANCIU

1946 - 2013

Născut pe plaiuri moldovene, la 25.07.1946 în orașul Botoșani, profesorul Constantin Stanciu a absolvit școala elementară și o parte din Liceul Real “George Bacovia” la Bacău, pentru ca în 1964 să fie absolvent al Liceului Real din Buhuși, ca șef de promoție. Cunoscând încă din copilărie fabrica de hârtie “Letea” Bacău, în perioada 1964 -1969 este student al Facultății de Chimie Industrială din Iași, specializarea: Tehnologia Celulozei, Hârtiei și Fibrelor Artificiale.

Ca inginer “celulozar” a fost repartizat la Combinatul de Celuloză și Hârtie Brăila, unde a ocupat diverse funcții cum ar fi: inginer tehnolog, șef secție, șef serviciu tehnic. A fost șeful Serviciului Tehnic al centralelor industriale care au funcționat la Brăila până în anul 1989: Centrala Industrială de Celuloză și Hârtie, Centrala Industrială de Celuloză, Hârtie și Fibre Artificiale, având contribuții notabile la: modernizarea mașinii de carton duplex, a electrofiltrelor și cazanelor de regenerare de la CCH Brăila, la

modernizarea instalației de fierbere Kamyra în vederea trecerii de la materia primă stuf la lemn, la valorificarea complexă a prehidrolizatului de la fabricarea celulozei chimice (drojdie furajeră, metanol, furfural) și mai ales în domeniul dezvoltării producției de hârtii tehnice în România.

Din 1989 până în 2001 a coordonat activitatea de Cercetare și Microproducție a Institutului de Cercetare și Proiectare pentru Celuloză și Hârtie – CEPROHART SA din Brăila, perioadă în care a fost mereu preocupat de realizarea unor proiecte de cercetare de perspectivă, de îmbunătățirea infrastructurii de cercetare și mai ales de formarea unui nou nucleu de cercetători tineri. În colaborare cu echipa de cercetare a contribuit la implementarea unor noi tehnologii și realizarea unor produse papetare care se fabrică în prezent în sectorul de celuloză și hârtie din România.

Ca recunoștință pentru întreaga activitate desfășurată în acest domeniu, la data de

25.07.2011, Asociația Tehnică pentru Industria Celulozei și Hârtiei din România și Institutul de Cercetare și Proiectare pentru Celuloză și Hârtie SC CEPROHART SA Brăila i-au acordat dlui profesor Stanciu Constantin, ***Distincția de Onoare*** pentru contribuția adusă la promovarea și dezvoltarea activității de cercetare în domeniul celulozei și hârtiei.

Ca urmare a experienței acumulate în producție și cercetare, din anul 2001 ocupă postul de conferențiar universitar și apoi de profesor și conducător de doctorat (2007) la Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați - Facultatea de Inginerie Brăila, unde a susținut cursurile aferente specializărilor „Utilaje pentru industria celulozei și hârtiei” și „Ingineria sistemelor biotehnice și ecologice”, și a dezvoltat noi cursuri, pentru licență și masterat dintre care remarcăm: Tehnologia fabricării foliilor celulozice, Tehnologia ambalării produselor alimentare, Procese terțiare pentru epurarea apelor uzate industriale.

A iubit și a fost iubit de colegi și studenți, lăsând în urmă o operă remarcabilă care aduce contribuții deosebite în plan academic și științific domeniilor: inginerie chimică (celuloză, hârtie) și ingineria mediului, concretizată în: 14 cărți și îndrumare de laborator, 168 de lucrări științifice publicate în țară și în străinătate; 80 de comunicări susținute la simpozioane interne și internaționale; coautor la 7 invenții dintre care una a fost premiată cu medalia de argint la EUREKA 2009; membru în colectivele redacționale ale revistelor „Celuloză și Hârtie” și „GeoGebra”.

Atașat de colegi și studenți, cu spirit de echipă și mult optimism și perseverență a reușit să creeze o atmosferă de lucru propice studiului și

creației. A iubit și a susținut domeniile Inginerie Chimică și Ingineria Mediului fiind un conducător și referent de excepție pentru tezele de doctorat din aceste domenii.

Comunitatea academică și toți ceilalți care l-au cunoscut sunt profund îndurerăți de dispariția sa prematură. Ne exprimăm întreaga compasiune pentru familia îndurerată, pentru greaua și de neînlocuită pierdere.

Suntem triști alături de familie pentru pierderea unui OM și specialist de valoare. Noi cei care l-am cunoscut și i-am fost aproape suntem datori să ducem mai departe ceea ce Domnia sa a început păstrându-i vie memoria și rostind doar vorbe frumoase despre un OM DEOSEBIT.

Dumnezeu să-l odihnească !

Colegiul de redacție

RECOVERED PAPER AS RAW MATERIAL FOR PACKAGING PAPERS

Iftimi Viorel^{*)}, Roxana Vlase^{**)}, Dan Gavrilescu^{***)}

^{*)}ISO Project SRL, Alexandru cel Bun Str. 22, Suceava, Romania

^{**)}VRANCART Paper Mill, Teodoroiu Str. 17, Adjud, Romania

^{***)}“Gheorghe Asachi” Technical University of Iasi, Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection

Author correspondence: “Gheorghe Asachi” Technical University of Iasi, Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, 71 Mangeron Blvd., 700050, Iasi, Romania, Phone: +40-232-278680 ext.2137, e-mail: gda@ch.tuiasi.ro

Rezumat

Hârtia reciclată și-a întărit poziția la nivel mondial de materie primă valoroasă pentru industria hârtiei. Prețul atractiv al hârtiei reciclate constituie motivul principal pentru care aceasta se utilizează la fabricarea hârtiei și cartonului. Deasemenea, hârtia produsă din hârtie reciclată reduce cererea de lemn, folosește mai puțină energie, apă și chimicale, generează mai puține substanțe toxice și reduce emisiile de dioxid de carbon. Practica arată că există două tendințe privind utilizarea hârtiei reciclate: creșterea conținutului de fibre reciclate în compoziția sortimentelor de hârtie care se fabrică în prezent și lărgirea gamei sortimentale de hârtie și carton fabricată pe bază de fibre reciclate. Sortimentele de hârtie și carton de ambalaj reprezintă cel mai bun exemplu privind utilizarea maculaturii. Cu mici excepții (hârțile de saci și pungi), hârțile pentru ambalare și hârțile pentru cartonul ondulat sunt fabricate din fibre reciclate. În același timp, folosirea hârtiei reciclate este însoțită de dezavantaje cum sunt contaminarea și numărul limitat de reciclări a fibrelor celulozice. Scopul acestei lucrări este de a evalua avantajele și dezavantajele folosirii durabile a hârtiei reciclate în sectorul fabricării hârtiei. Se prezintă unele consecințe ale utilizării hârtiei reciclate la fabricarea sortimentelor de hârtie pentru cartonul ondulat.

Cuvinte cheie: Hârtia reciclată, Hârtia de ambalaj, Fabricarea hârtiei, Mediul, Resursele

Abstract

Recovered paper strengthened its position as a valuable raw material for paper industry at global level. The attractive price of recovered paper is the main reason for using of this raw material in producing paper and board. In addition, paper made from recovered paper reduces the demand on wood, uses less energy, water and chemicals, produces less toxic releases and reduces carbon dioxide emissions. Mill practice shows that there are two trends regarding the use of recovered: increasing of recycled fibers content of paper grades currently manufactured and enlarging the paper and board grades produced on recycled fiber basis. Packaging paper and board grades are the best examples of using recovered paper. With minor exceptions (sack and bag papers), wrapping papers and papers for corrugated board are made from recycled fibers. In the same time, using of recovered paper is associated with drawbacks such as its contamination and the restricted number of recycling of cellulosic fibers. The goal of this paper is to evaluate the advantages and barriers for sustainable use of recovered paper in papermaking sector. Some consequences of using of recycled fibers in obtaining paper grades for corrugated board are presented.

Key words: Recovered paper, Packaging paper, Papermaking, Environment, Resources

1. INTRODUCTION

The limits in availability of wood along with encouraging environmental policies towards alternative sources of raw materials have forced paper industry to shift towards recycled paper and other fiber sources such as non-wood and agro-residues. The usage of raw materials is a domain in which the paper industry sustainability is closely linked with competitiveness. Paper mills need fibrous raw materials in a sufficient quantity and at a competitive price, to produce profitably the products that will satisfy the needs of their clients.

Europe is the world leader regarding collection and use of recovered paper as raw material, [1]. Paper and board production was 94.97 mil. tones in 2011 and represents 27.8 % of the total paper and board production in the world, [2]. The European pulp and paper industry is one of the most modern in the world, and it has ensured that this production growth has been taking place with a clear focus on sustainability.

Recycled cellulosic fibers play an important role in the global paper industry as a substitute for virgin wood pulps. Today 51 % of the paper industry's raw material comes from recovered paper and board. Paper is the most recycled product in Europe, the recycling rate of recovered paper already reached 70.4 % in 2011, [3]. According to the European Declaration on Paper Recycling 2011-2015, paper collection must remain at current high levels in countries where it already reached levels

of above 70% and should still increase in countries where it is below 60%, [4].

There are two tendencies regarding the use of recovered paper in producing paper and board grades: (I) increasing of recycled fibers content of paper products that are currently manufactured, (II) enlarging the paper and board grades produced on recycled fiber basis.

Today, at European level, packaging paper and board grades are produced mainly using recycled fibers. Utilization rate in 2011 was more that 94 % in producing boxes from corrugated board and 53 % in producing wrappings and other packaging papers. On the

whole, the utilization rate of recycled fibers in producing paper and board packaging grades was more that 74 % in 2011, [1]. A further increase of utilization rate of recycled fibers in producing packaging paper grades is a difficult task due to the restrictions regarding collection and properties of recovered paper.

This paper aims to present the driving forces and limitations of using recovered paper as raw material for production of packaging paper grades.

2. ADVANTAGES OF RECOVERED PAPER

The most important driving force of using recovered paper as raw material in papermaking is its acquisition cost. The price of recovered paper is 4-6 times lower compared to the price of chemical pulp. According to FOEX, the price of unbleached softwood kraft pulp was around 600 Eur/tonne in the middle of January 2013. In the same period, the average price of recovered paper was 105 Eur/tonne for old corrugated containers and 128 Eur/tonne for old magazines and newspapers, [5]. Due to the cost discrepancy between chemical pulp and recovered paper, the paper production in Europe in the last decades shifted to the grades based on recovered paper. On the other hand, some European chemical pulp mills were closed in the last years due to the increasing price of pulp wood and environmental restrictions. Evolution of consumption of chemical pulp and recovered paper in European paper sector is presented in Table 1.

Table 1 Consumption of chemical pulp and recovered paper in European paper sector (modified from [1])

Parameter	Year of production				% Change 2011/2000
	2000	2005	2010	2011	
Paper and board, mil. tones	92.6	100.0	96.6	94.9	+ 2.5
Chemical pulp, mil. tones	40.2	41.8	38.8	38.8	- 4.0
Recovered paper utilization, mil. tones	42.0	47.6	48.9	48.4	+ 15.2

Table 1 shows that during the last decade, the European paper and board production increased by 2.5 % only. In the same period, the production of chemical pulp diminished by 4.0 %, while recovered paper utilization increased by 15.2 %. The ratio between quantities of recovered paper and chemical pulp used in European paper sector changed from 1.05 (2000) to 1.25 (2011). It is obvious that the interest of papermakers in using recovered paper continuously increased in the last years.

Many years of paper manufacture have provided that recycled fibers can be used in composition of main grades of paper as presented in Table 2, [6]. Except for some hygienic and printing grades, the most common paper grades contain up to 100% recycled cellulosic fibers.

Table 2 Recovered paper pulp content of most produced paper grades

Paper and board grade	Recovered paper pulp content, %
Hygienic	0-100
Liner/fluting	100
Cartonboards	80-100
Packaging	40-100
Printing	0-100

Recovered paper gained a special attention in producing papers for corrugated board. Table 2 shows that liner and fluting papers are obtained exclusively from recycled fibers. This reality is particularly important due to the fact that these are among the most produced paper grades in Europe. In 2011 more than 40 mil. tones of packaging papers in Europe, representing 43 % of total paper production. Papers from corrugated board totaled 24.8 mil. tones in the same year (62 % of packaging papers). The contribution of chemical pulp and of recovered paper in manufacturing costs of paper mainly depends on the paper grade. Table 3 shows the structure and percentage of variable costs in production of some

corrugated paper grades in Romanian paper mills.

Table 3 Examples of manufacturing cost structure in producing corrugated paper grades in Romania

Structure of variable costs	Variable costs, %	
	Kraftliner 120 g/m ²	Testliner, 120 g/m ²
Recovered paper	0	53.0
Chemical pulp	42.5	0
Chemicals	4.0	5.0
Thermal energy	18.0	18
Electrical energy	28.0	17.5
Process water	2.0	1.0
Sludge processing	4.0	4.0
Used water treatment	1.5	1.5

Table 4 illustrates that fibrous raw materials dominate the variable costs in producing corrugated grades and the cost percentage of recovered paper is higher than that of chemical pulp. However, the acquisition cost of recovered paper in producing one tone of paper is lower, if compared with chemical pulp, due to the huge difference between the prices per tone of recovered paper and chemical pulp, respectively. Table 3 also shows that cost with energy (thermal and electrical) is higher in producing kraftliner using chemical pulp.

The second driving force of using recovered paper in papermaking is technology. Obtaining pulp from recovered paper is less complicated than producing virgin chemical pulp from wood. A pulp mill includes complex processes and expensive equipments such as pulp digesters and recovery boilers. Pulp manufacture uses corrosive and pollutant chemicals, high pressure steam and large volumes of process water. By contrast, recovered paper processing consists from fewer and less complicated technological stages and requires cheaper equipments. Figure 1 compares the flow sheets of chemical pulping of wood and of recovered paper processing.

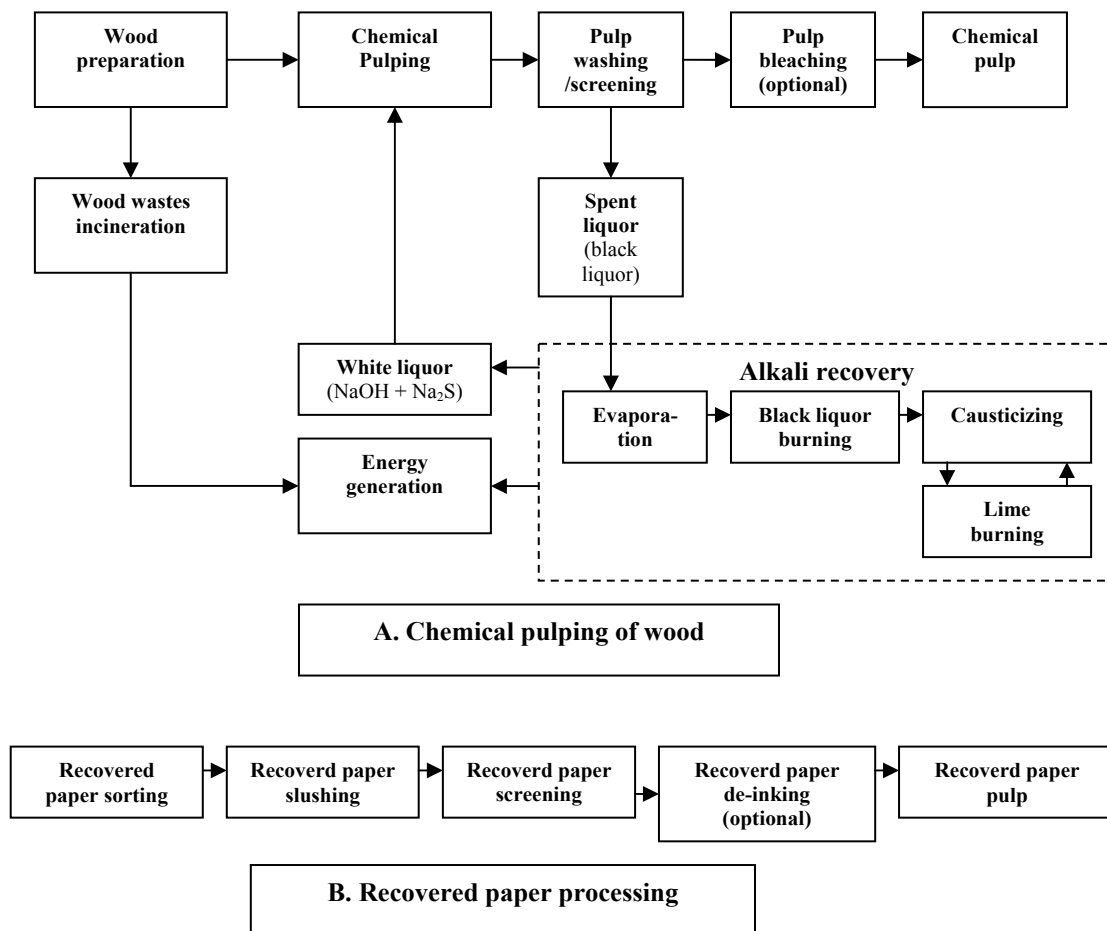


Fig. 1 Flow sheet of chemical pulping of wood (A) vs flow sheet of recovered paper processing (B)

During chemical pulping (scheme A, Figure 1), wood must be debarked and chipped before to entering in the cooking plant. Large quantities of logs, chips, bark and sawdust must be handled into the wood preparation yard. Wastes as bark and sawdust must be processed or incinerated in a suitable wood waste boiler. Large volumes of spent liquor (so called black liquor) are generated during chemical pulping. Black liquor is burned in a recovery boiler in order to recuperate the inorganic chemicals used as reagents and to valorize the heat of organic fraction, [7]. In opposition, recovered paper processing (scheme B, Figure 1) only consists in three main stages: sorting of recovered paper, slushing (converting the recovered paper into a suspension of individual fibers) and screening that aims to separate fibers from the nonfibrous materials which differ in composition, size and shape.

The third driving force of using recovered paper in producing packaging grade papers is environmental impact. Chemical pulping consumes between 4-6 m³ of wood per tone of pulp. The specific production of a forest is no more than 7-10 m³ wood per hectar and year and logging is not a sustainable process. There are many problems related to the cutting of wood: destruction of forest areas, desertification, water erosion, impact on landscape. In this respect, use of recovered paper as a substitute of chemical pulp saved large surface of forests, which was estimated for Europe at more than 0.5 million hectares during 2005-2010, [8].

Water consumption is a significant environmental parameter, as it indicates both the amount of fresh water needed in production and the potential impact of used water discharges. The withdrawal and return of large amounts of water from rivers and streams can have major ecological impacts.

The specific water consumption depends on many factors: paper grade, raw material (chemical pulp or recovered paper pulp), technological level of the paper mill etc. Table 4 shows the limits of consumption of process water in Romanian paper mills, [9].

Table 4 Specific consumption of process water in Romanian paper mills.

Paper grade	Consumption of process water, m ³ /t of paper
Paper made from chemical pulp ¹	20-50
Paper made from recycled fibers ²	10-25

¹obtaining of chemical pulp included;

²obtaining of recovered paper pulp included

As Table 4 shows, producing of paper from chemical pulp requires considerable much process water than paper made from recycled fibers.

Paper manufacture uses more or less purchased energy in the form of fossil fuels and electricity depending of the grade to be produced. Energy is needed to manufacture both paper from chemical pulp and paper from recycled fibers, but much less energy is needed to produce paper grades from recovered paper. Industry quotes for typical energy savings by replacing virgin chemical pulp with recycled fibers in paper manufacture range from about 28-70%, [10]. Specific energy consumption depends on paper grade, technological level of paper mill, management of energy conservation and on season (summer or winter).

Replacing chemical pulp with pulp made from recovered paper positively influences CO₂ emissions of the paper industry sector. Producing pulp from recovered paper saves large volumes of wood and reduces specific energy consumption. As a result, the intensity of carbon dioxide emission is drastically reduced for papers made from recycled fibers. Producing of paper from chemical pulp generates 0.9 - 1.5 t CO₂ / t of paper, while paper made from recovered paper pulp generated 0.15 – 0.4 t CO₂/ t of paper, [11].

Paper recycling recovers used paper from the waste stream, directly reducing the amount of paper landfilled. Unfortunately,

large quantities of recovered paper still end up in the landfills, where the decomposition of paper produces methane, a greenhouse gas with 21 times the heat-trapping power of carbon dioxide. Thus for recycled papers, any increase in greenhouse gas emissions during manufacturing is more than outweighed by reductions in emissions from landfills, [12]. Efforts must be made to increase the collection rate of recovered paper in all European countries and paper mills are the main actors involved in this action.

3. DRAWBACKS OF RECOVERED PAPER

There are some drawbacks of use of recovered paper in paper mills that can be divided into economic barriers and technical barriers. Economic barriers refer to price fluctuations and cost-competitiveness of recovered paper while technical barriers refer to the limits of paper recycling and to contamination level of recovered paper.

Recovered paper price undergo fluctuations that are determined by the relationship between supply and demand. Price of recovered paper strongly depends on market chemical pulp price, paper demand and on recovered paper amount on the market. With a periodicity of 0.5-1.5 years, macro-fluctuations of the price are registered and its level of magnitude can doubling or halving. Micro-fluctuations are frequently and depend on local conditions. At local level large increases in supply can drive prices down, while shortages have the opposite effect. Price of higher recovered paper grades can be 2-4 times higher compared with inferior grades, [13].

Processing of recovered paper involves costs associated with collection, sorting and transport. In some countries, collection and sorting costs can surpass prices of low-priced recovered paper grades, particularly in the case of household collection. The amount of recoverable material in household waste depends on its composition i.e. homogeneity, quality, paper

grades present, and level of waste contamination. It may be economically unfeasible to sort heterogeneous waste into usable components due to high sorting costs. The contamination may be too high to achieve quality standards for higher value uses, rendering recovered paper suitable only for low-grade papers. In addition, depending on the distances, transport expenses can double the price of recovered paper, [14].

There is a technical limit to the number of times a cellulose fiber can be recycled before its length and strength are degraded to an extent that it is of limited value for paper production. Paper can only be recycled 3-5 times as fibers shorten and weaken in each recycling cycle, becoming too weak for papermaking, and these are at this stage lost to the process as "fines". The generation of fines material is increasing with repeated recycling of cellulosic fibers, and the use of closed loop water systems, leading to a cycle of deteriorating stock quality. Reduction of endproduct quality can occur with increasing percentages of recycled fiber in the finished paper composition, [15].

As a result of repeated use of recycled fibers, the strength properties of packaging papers are lower, compared with papers made from chemical pulp. There are some packaging paper grades that cannot be manufactured from recycled fibers such as sack and bag papers. These papers are very pretentious regarding strength properties, and for this reason these grades are exclusively produced from chemical pulp (softwood kraft pulp). Sometimes, the top liner of corrugated board (kraftliner) is also made from kraft pulp in order to assure adequate strength, printing properties and appearance. However, the papers for corrugated board (testliner and fluting) and many other packaging papers are produced from recovered paper, [16].

Recovered paper contains contaminants and other detrimental substances such as additives used at the previous paper production process (fillers, coating components, functional and process chemicals), substances added according to application (printing inks, coatings, foil laminations, adhesives) and material mixed

with the paper during its life cycle and subsequent collection (wires and strings, sand and stones, paper clips and folders). Contaminants limit applications of recovered paper and lower pulp quality.

Contaminants have to be removed to meet manufacturer specifications concerning product quality. The level of pulp purity required will depend on the paper grade produced. High contaminated recovered paper is only suitable in producing of lower paper grades. Recovered paper processing can lead to low pulp yields, as a proportion of cellulosic material is lost due to the removal of contaminants and short fibers. In paper mills, large quantity of rejects is generated during screening and cleaning of recovered paper. Depending on the final product, the reject rate varies from 5 % for used corrugated containers to 25 % and even more for old magazines and newspapers. According to their composition rejects are incinerated or/and landfilled, [17].

The use of recovered paper in obtaining of food contact paper and board grades is a largely disputed topic since it is difficult to exclude exposure to traces of ink chemicals, varnishes, adhesives, and other potentially harmful substances in recycled fibres. The Framework Regulation (EC) No. 1935/2004 applies to all food contact materials, and contains general safety requirements such as not endanger human health, no unacceptable change in the food composition and no worsening of their organoleptic characteristics. However, the lack specific measures at European level for the paper and board intended to come into contact with food, is sometimes misinterpreted by the customers of paper and board packaging industry as lack of suitable standards. In the absence of a specific European Directive, the paper and board food packaging supply chain relies on the national legislation for paper and board adopted in many European countries. Existing regulations describe the chemicals that are allowed in the paper and board products and set limits for contaminants (heavy metals, polychlorinated biphenyls, phthalates, etc.) in finished products. Recently, CEPI published

an opportune industry guideline for the compliance of paper and board intended for food contact, [18]. The broad opinion is that some recovered paper grades, having a low level of contamination, can be use in production of food contact paper and board grades.

Due to increasing price for pulpwood, energy and labor, the competitiveness of the European paper industry is decreasing compared to other regions. In addition, wood shortage in Europe is becoming apparent. It is necessary to reduce the impact of these factors on European paper industry to avoid the risk of mills closing or relocating and the risk of job losses as companies attempt to restore productivity level. In these circumstances, the sustainable use of recovered paper represents a valuable solution for enhancing performances of the European paper industry.

4. CONCLUSIONS

1. The most important advantages for sustainable use of recovered paper in paper sector are manufacturing costs, technology and environmental impact; due to its advantages, recovered paper will continue to be the most used raw material for European paper industry;

2. Chemical pulp is used in producing a few packaging paper grades. The content of recovered paper composed of common grades of paper and board increases continuously. Papers for corrugated board are obtained exclusively from recycled fibers.

3. Main drawbacks of the sustainable use of recovered paper in producing packaging paper grades are economic barriers (price fluctuations and cost-competitiveness of recovered paper) and technical barriers (limits of paper recycling and recovered paper contamination).

4. The sustainable use of recovered paper represents a valuable solution for enhancing the competitiveness of the European paper industry.

5. REFERENCES

1. Confederation of European Paper Industries-CEPI, (2011a), *European Pulp and Paper Industry, Key Statistics*, Edited by CEPI, Brussels, 3.
2. Confederation of European Paper Industries-CEPI, (2011b), *Sustainability Report*, Edited by CEPI, Brussels, 12.
3. Confederation of European Paper Industries-CEPI, (2011c), *Paper Recycling Monitoring Report 2011*, Edited by CEPI, Brussels, 3.
4. Confederation of European Paper Industries-CEPI, (2011d), *European Declaration on Paper Recycling 2011-2015*, Edited by CEPI, Brussels, 2, online at: <http://www.paperforrecycling.eu>
5. FOEX, (2013), *FOEX Indexes, March 2013*, Helsinki, Finland, online at: <http://www.foex.fi>
6. Vlase R, Iftimi V., Gavrilescu D., (2012) Sustainable use of recovered paper – Romanian paper industry, *Environmental Engineering and Management Journal*, 11, 1657-1662.
7. Gavrilescu D., Craciun G., (2012), *Kraft Pulp Manufacture*, Ed. Texte, Dej, Romania, 38, (in Romanian).
8. United Nations Economic Commission for Europe - UNECE, (2011), *State of Europe's Forests*, published by: Ministerial Conference on the Protection of Forests in Europe, FOREST EUROPE Liaison Unit, Oslo, Norway, 197.
9. Gavrilescu D., (2012a), On water footprint of water, *Celuloză și Hârtie*, 61 no.1, 3-11.
10. Teodosiu C., Gavrilescu D., Ungureanu F., (2007), *Sustainable Water Management Practices in Paper Industry*, CERMI, Iasi, Romania, 66 (in Romanian).
11. Gavrilescu D., Puitel A.C., Dutuc Gh., Craciun G., (2011), *Environmental Impact of Pulp and Paper Mills*, The 6th International Conference of Environmental Engineering and

- Management, 1-4 September, Balaton, Hungary.
12. Skovgaard M., Hedal N., Villanueva A., (2008), *ETC/RWM working paper 2008/1 Municipal waste management and greenhouse gases*, Edited by European Topic Centre on Resource and Waste Management, Copenhagen, Denmark, 28.
 13. Bobu E., Iosip A., Ciolacu F., (2010), Potential Benefits of Recovered Paper Sorting by Advanced Technology, *Cellulose Chem. Technol.*, 44, 10, 461-471.
 14. Escabase J.-Y., (2009), *Why and how to improve recovered paper sorting?* The SORT IT Project, European Paper Recycling Conference, Brussels, Belgium, November 17-19.
 15. Sánchez, A., (2009), The limits of paper recycling, *COST Action E48: Proceeding of The Final Conference*, paper 05, May 6-7, Munich, Germany.
 16. Gavrilesco D., (2012b), Considerations regarding testing of corrugated board and packages, *Celuloză și Hârtie*, 61 no.3, 15-23.
 17. Matcasu V. and Botez M., (2012), Environmental issues related to incineration of waste from technological processes of VRANCART paper mill, Adjud, Romania, *Celuloza si Hartie*, 61, no.3, 24-32 (in Romanian).
 18. Confederation of European Paper Industries-CEPI, (2010), *Industry Guideline for the Compliance of Paper & Board Materials and Articles for Food Contact*, Edited by CEPI, Brussels, 9.

FIBER BASED PACKAGING WITH BIOFUNCTIONAL PROPERTIES - A REVIEW OF RECENT DEVELOPMENTS

Petronela Nechita^{*)}, Anca Mariana Axinte^{**)}

^{*)}*Dunărea de Jos University of Galati, Romania*

^{**)}*Pulp and Paper Research and Development Institute Ceprohart SA, Brăila, Romania*

Author correspondence: ^{*)}*Dunărea de Jos University of Galati, Romania, Engineering Faculty of Brăila, Călărași 29, Str., petronela.nechita@ugal.ro*

Abstract

This short review describes the state of the art of innovative fibres based products that include functionalities of selective reactions of bio-active molecules or compounds such as enzymes, antibodies or fluorescent markers. In this respect is highlighted that the cellulose fibres materials (i.e papers and boards) are suitable to develop of the innovative active/bioactive packaging products, according to the sustainable development principles, being a good support for incorporating and embedding in their structures or surface of bioactive compounds.

Key words: *Bioactive paper, Packaging, Bio-molecules, Cellulose fibres, Papermaking*

Rezumat

Lucrarea constituie un scurt studiu privind stadiul de dezvoltare și cercetare al produselor inovative pe bază de fibre care prezintă proprietăți funcționale selective date de reacțiile unor compuși organici/bio-molecule de tipul enzimelor, anticorpilor sau markerilor fluorescenți. În acest sens este evidențiat faptul că materialele din fibre celulozice (hârtii și cartoane) constituie materiale suport potrivite pentru obținerea ambalajelor cu proprietăți bioactive prin înglobarea în structura sau la suprafața lor a biomoleculelor sau biomarkerilor, respectând în același timp și principiile dezvoltării durabile.

Cuvinte cheie: *Hârtie bioactivă, Ambalaj, Biomolecule, Fibre celulozice, Fabricarea hârtiei*

1. INTRODUCTION

The fibres product that includes functionalities based on selective reactions of *bioactive compounds /molecules (medicines and antibodies)* generally is named **bio-active paper**. In this context the bioactive paper systems usually consist of a paperbased substrate and a bioactive compound attached onto this substrate.

This paper grades is low-cost and easy-to-use fibres-based product that can protect the public against increasing incidents by fast, easy and inexpensive detection of pathogens and/or toxins in food-, water- and air-borne illnesses.[1]

2. PROPERTIES AND APPLICATIONS

Applications ranging from protection and safety (purification of water and air, security against biological and chemical terrorism), diagnostics of health, food safety and quality (testing of microbial contamination and counterfeit prevention) are poised to become part of our society and human life. In this respect can be mentioned some applications [1,3]:

Protection

- Protective Clothing (hospital masks that detect and deactivate

harmful air-borne viruses such as SARS)



- Water Purification
- Air Filters
- Face Masks
- hygiene applications (toilet paper)

Security

- Anti-counterfeiting
- Brand Protection
- Authentication

Diagnosis

- Food Packaging (that signals the presence of E. coli and salmonella)
- Health Monitoring
- Biohazards (paper strips that can check for banned pesticides on produce)
- Bio-defense
- Water Quality (dip-sticks that can detect and purify unsafe drinking water);

	
<p>Image of <i>bioactive paper towel</i> that would change color to tell us when kitchen counter top was contaminated with dangerous bacteria</p>	<p>Image of <i>bioactive paper mask</i> which will warn the user of viral contamination and capture and deactivate the virus</p>
<p style="text-align: center;"><i>Fig. 1 Examples of bioactive paper grades [2]</i></p>	

Why bioactive paper instead of bioactive plastic? [11,12, 31]

Paper offers unique advantages over plastic including:

- paper is a competitiveness product, because is cheaper than current products, abundant from renewable and recyclable resources, biodegradable, and easy to use, store, transport and modify, which is important in terms of sustainable development.
- the porous structure facilitates lateral-flow assays, chromatographic separations and inexpensive microfluidics devices.

Paper, also has the unique property of being able to move fluids by capillary action without the need for power and effect separation of components in mixtures. [3]

In this respect, the innovative products like bioactive paper present a new research direction targeting their mass production (in a

- paper has a long and successful history performing as filter media and barrier media, and can even function as sterile packaging;
- paper is easily printed, coated and impregnated;
- cellulose is particularly protein and biomolecule friendly;
- paper is a good filter;

typical modern high-speed paper machine by grafting a bio-active molecule to the pulp fibres or by surface treatments of paper: coating, spraying, surface sizing).

Up to day, this is still very challenging and requires an ambitious research and multidisciplinary know-how in many areas.

From the perspective of bioactive paper, critical properties include : [12]

- **surface chemistry** - influences biomolecule immobilization, non-

- specific binding and color expression in enzyme-catalyzed reporting assays
- **porosity** - together with surface chemistry, influences wet properties, which are important for bioactive-paper fabrication by printing or coating.

3. RESEARCH STAGE

Bioactive paper research has been attracting considerable attention for the past 10 years and is motivated by fundamental, biomedical and industrial interests. In Europe, the research in this field are limited to:

- paper food packaging that embedded (during printing process) the markers with signal at humidity and temperature changes;
- anti-microbial papers and clothing like announced by the Finnish VTT Technical Research Centre.

Other international research (like SENTINEL Bioactive Paper Network in Canada) are developing the bioactive paper products like test strips that can detect and deactivate airborne pathogens like SARS and could signal the presence of bacteria such as E. coli or salmonella from water and foods.

However, bioactive paper products need to be manufactured with mass production methods to make their price affordable, and this aspect is still in its infancy. [1, 40]

The permanent immobilization of bio(recognition) molecules on paper surfaces or in their fibrous structure is a crucial step in the development of any sort of biosensor and biofunctional materials or devices (figure 2). With this aim, several processes (as printing, coating, grafting, spraying) and new materials (like nanocellulose) must to be identified and developed. Although individual technologies are already available as building blocks for bioactive paper innovations, there are still huge challenges in how to integrate them with functional components and devices, how to manufacture them at low cost, and how to take usability into account. [2]

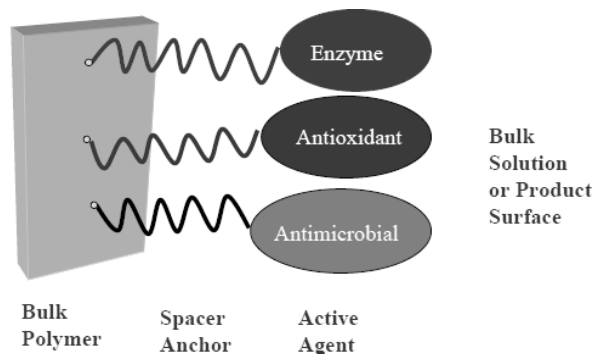


Fig. 2 Immobilised functional biologically active molecules [7,39]

Recent successes have been published with creation of toxin-detecting dipstick (detects organophosphate pesticides used in the developing world on agricultural crops).

Up to day there are several ways to produce bio-active paper, and most of the time bio detection agents or bioactive molecules can be applied to cellulose fibres before papermaking process, by coating or by printing on paper. [2,35]

4. BIOACTIVE COMPOUNDS/ MOLECULES

Among the functional/biofunctional substances which are thought most suitable for their incorporation in the package wall are:

Phytochemicals are non-nutritive plant chemicals that contain protective, disease-preventing compounds. Many phytochemicals are polyphenolic compounds with antioxidant activity. The antioxidative effect of phenolics in functional foods is due to a direct free radical scavenging activity and an indirect effect arising from chelation of prooxidant metal ions. [6,15,39]

The prebiotics identified thus far are non-digestible carbohydrates including lactulose, inulin, and a range of oligosaccharides that supply a source of fermentable carbohydrate for the beneficial bacteria in the colon. Some starches also escape complete digestion during passage through the small intestine and arrive in the colon as fermentable carbohydrate sources for intestinal bacteria.

Other biopolymers such as chitosan and some chitosan derivatives can also have a prebiotic character and can be used as micro- or nanofibers or as encapsulating means of other components. [8]

Silver-based and triclosan-based antimicrobial additives have already been introduced in commercialized films in Japan and the United States. Those films have applications in paper and plastic containers intended for food technology.

Another group of compounds that is also receiving a great deal of attention in the development of active packages is that of the molecules with ability to act as **oxygen or radical scavengers**. The contact of small amounts of oxygen with sensitive foodstuffs might produce their oxidation, the development of rancidity, colour changes and off-flavours. The incorporation of oxygen or radical scavengers in the packaging represents an active packaging solution able to eliminate residual oxygen in the headspace and/or prevent the contact of food with atmospheric oxygen entering the package. Commercial oxygen scavengers are usually highly oxidizable substances, as iron powders, incorporated to the packaging inside individual sachets. [9, 36] Oxygen scavengers offer advantages for the packaging of lots of different products and new approaches are being successfully commercialized, included in the label or directly in the food contact side of the packaging.

Enzymes - The incorporation in the packaging of certain enzymes can increase the value of a foodstuff during storage, and also makes it match the necessities of target consumers with health problems. Many enzymes are currently being used in several food transformation processes; however, more recently there is a number of trials reported in which these enzymes are also being immobilized in packaging materials. *Soares and Hotchkiss (1998)* immobilized naringinase in a plastic package. The results indicated that the grapefruit juice reduced its bitterness by hydrolysis of naringine, a bitter principle of citrus juices. Another enzymatically bioactive packaging concept consists the binding of β -galactosidase and

cholesterol reductase in the package walls for the hydrolysis of lactose and cholesterol, respectively. The use of this type of packages would allow the production of a value-added food without modifying the manufacturing procedure. For example, UHT milk produced by a conventional process, could be packaged in a β -galactosidase-bioactive package and during storage, the product would transform into a low-lactose or free-lactose product. [10, 34]

In the last years, the attention of researchers was focused on **nitrogen heterocycles compounds and aminoglycosides**, that can be used as antimicrobials or biomarkers in food packaging.

- **Pyridinium quaternary salts** attract the attention of scientists because they can be used as electron carriers, model systems in photosynthesis, cardiovascular agents, hypotensive, neuromuscular agents and they are also effective as phase transfer agents and catalyst, initiators of cationic polymerization, acylating agents, wide range antimicrobials, enzyme inhibitors, dyes and cationic surfactants. Considering the recent results on the low cytotoxic effect of some antimicrobial from bis-quaternary pyridinium salts group on human cells, may expected that pyridinium and bispyridinium salts are potential agents recommended for use in composition of hygiene products, in food industry, in catering units, hospitals. [14,19,20,21,22]

- **The aminoglycosides** – there are another class of antibiotics among which some of them are well known approved antibiotic agents recognized for their good tolerance (neomycin, tobramycin, gentamicin and amikacin for example). Due to their large activity spectrum and their rapid and strong bactericidal effects, the use of aminoglycosides was limited to the hospital environment, as last rampart against severe infections. As all antibiotics, aminoglycosides suffer from a decrease in efficacy due to emerging multi-resistant bacteria. Their antibiotic activity is due to their ability to bind the bacterial ribosomal RNA and thus interfere with protein synthesis. Recently, a novel family of

aminoglycosides derivatives with remarkable antibiotic activities on both Gram+ and Gram- resistant strains and a new mode of action for aminoglycosides has been identified. [4, 5, 33]

4. MANUFACTURING METHODS

Paper or fibres based products can be functionalized at different levels of manufacture:

- functional chemicals can be added to the paper during and after the web forming and
- functional components can be added to the finished paper product during converting processes or be printed on the paper surface.

There are now several ways to produce bioactive paper, an “intelligent” paper that could detect, capture and disable bacteria and other water or air-borne pathogens. Biodetection agents can be applied to cellulose fibres before papermaking process, by coating and by printing on paper. [2]

It is also well established that several bioactive agents, aptamers, enzymes or bacteriophage can be attached to paper such that they retain their biological functions and activity. Nevertheless, to take full advantage of the commercial possibilities opened by using a paper-based material (mass production at low cost), it is important to develop methods that deposit and immobilize bio-agents on paper with “industrial” equipments such as high speed printing presses or coaters. [16]

Mass manufacturing of bioactive paper is a relatively unexplored territory. It seems as though the bioactive paper solutions are typically niche products, and their mass manufacture is still in its infancy. [1,6]

The types of modification that can be made at the paper machine level can be divided into:

I. To fibers before papermaking process Activation of paper components in web forming

- **introduction to chemical activation of lignocellulosic fibres** which have advantage

that bioactive material can be evenly distributed throughout the whole paper structure and bioactive agents are efficiently immobilized. Functionalization of fibres can also be carried out with the aid of enzymatic treatment. The bonds between the fibres and the active substances can be chemical or electrostatic bonds.

- **Grafting of fibres** - is a process aimed at introducing some branches of polymers or functional groups into the main polysaccharide chain in order to confer specific additional properties on the cellulose itself, without destroying its intrinsic characteristics. The chemical principles of cellulose grafting are free radical polymerisation, anionic polymerisation, cationic polymerisation, ring opening polymerisation, polyaddition, polycondensation and coupling of macromolecules onto cellulose [17,18,29,41] (figure 3).

- **Chemo - enzymatic fibers modification** - exploiting the power of enzymes capable of directly introducing new substituents to fibres by covalently bonding can be considered as a more specific and targeted modification method than the traditionally used methods, such as sorption or chemical coupling of functionalized components to the fibres. Due to their surface specificity, the benefit of enzyme-based methods over purely chemical methods is in the retention of important chemical and physical fibre properties, such as strength. [23, 30]

- **Immobilisation of active components in the paper web** – Porous structure of paper (pores between the paper’s components and pores inside the raw materials) can be utilized as points where bioactive agents can be stored and released later. [1,2]

- **Embedding of active components** – as chip or sensors [33]

- **Spraying** – material is added to the paper surface as liquid droplets or mist. In this literature study no applications were found in which spraying is used to add bioactive components to paper.

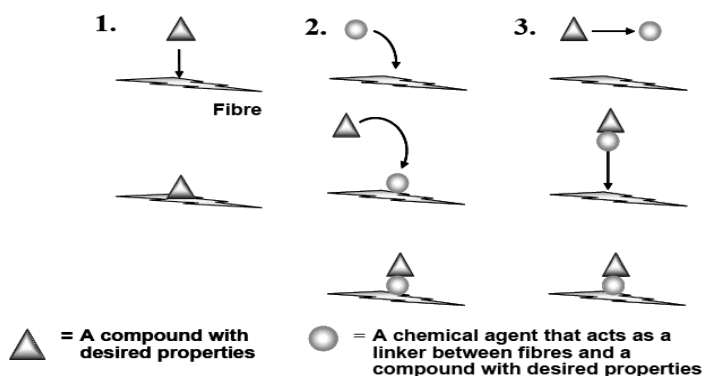


Fig. 3 Methods for functionalizing fibres [1]

II. Addition of bioactive materials by coating and/or converting

Coating - a process in which the fibre network (base paper) is covered with material that contains inorganic pigments, binders and a wide variety of materials such as optical brighteners, dispersing agents and other special materials that serve to fulfil different kinds of specific purposes. The bioactive compound that can be added to the paper machine can be added as part of the coating as well. If a bioactive molecule can be grafted onto a component of a paper web, it can probably be grafted onto a coating component. The coating can be transform a non-conductive surface – in this case, paper – into a luminescent display. Paper could also

be coated with substances that react when exposed to certain pathogens or chemicals. The reaction would act as a switch to turn on the luminescent message printed on the paper’s surface. The message might warn consumers that the food is contaminated. There are many coating methods, such us blade coating, and curtain coating, in regular use in paper making, using for deposition of one – fours coating layers on paper surface that confer tailored functions. In this respect, **Multilayer or Layer by Layer technique** self-assembly based on electrostatic theory is a simple, practical and versatile method for deposition of oppositely charged polyelectrolyte on substrate surfaces, which results in surface charge reversal after each deposition. The modified substrates can have embedded bioactive components and demonstrated special functions along with preserving their originals structure. [24, 25, 31]

Using this method can be obtained a multilayer bioactive structure with appropriate controlled release of active components to packaged product. (a control layer/matrix layer/barrier tie layer). The modified substrates can have embedded bioactive components and demonstrate special functions along with preserving their originals structure. (figure 4)

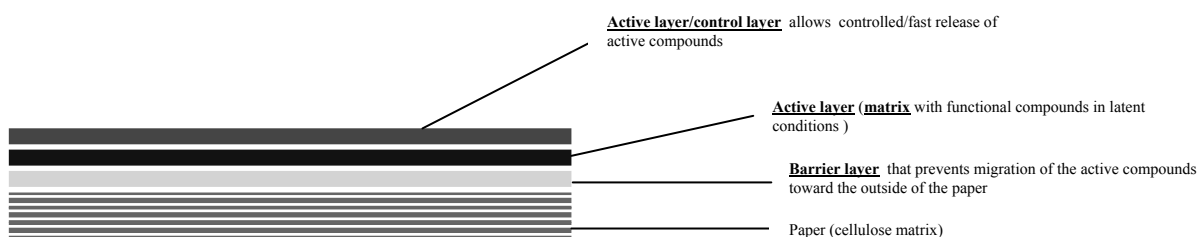


Fig. 4 A multilayer bioactive structure

Surface sizing - unit operation in which polymeric materials (typically, natural water-soluble) such as starch are added to the paper surface in an attempt to alter the porosity of the paper surface and by this influence the adsorption properties of the paper. The literature study did not reveal any current applications where a process similar to surface sizing is used to add bioactive materials to paper. This method has several advantages: the materials are deposited on the surface of the paper, the transferred amount can be varied from a couple of grams per square meter to even hundreds of grams per square meter, and the size formulation (pH, solids content, components.) can be varied to great extent. [24,25,26]

Plasma treatment - plasma is typically generated by leading a carrier gas through a high voltage electric field. This results in the formation of “mist”, which consists of ions and electrons and excited and radicalized molecules. The plasma treatment can be used in the manufacture of bioactive paper products in two ways. It can be used to treat the surface to have optimal adhesion properties for the addition of bioactive molecules (activation) or cold temperature plasma modification can be used to add the bioactive molecules directly onto the surface by leading them into contact with the surface together with the carrier gas. [24]

Hybrid sol-gel coatings - Sol-gel hybrid coatings are promising new materials consisting of organic-inorganic components with a nanoscale structure. By tailoring and optimizing the composition the properties of a sol-gel thin coating can be directed in a certain direction and the integration of active nanoparticles such as photocatalytic TiO_2 or anti-microbial particles within the sol-gel network offers many possibilities to create smart functionality in the coatings. [1, 2]

III. Printing of functional substances on package

Printing techniques enable easy disposition of different kinds of active and functional substances in patterns having a specified size and shape. Properties such as accessibility and dissolution rate of these bioactive patterns can be modified by changing these factors.

For example, the patent by Figueroa *et al.* (2004) describes how ink-jet printing can be utilized to create bioactive patterns that represent certain dissolution rates. This means that the dissolution of printed substances from the substrate can be controlled. Each printing technique has its own characteristics with regard to how printing ink is transferred.

The principle of an indicator printing ink is to expose a reactive substance to conditions the intended reaction occurred which then becomes visible or observable due to colour change accompanied with the reaction. (figure 5)



Fig. 5 Oxygen indicator detecting leak [30, 31]

5. CONCLUSIONS

Cellulose fibres materials (i.e papers and boards) are suitable to develop of the innovative active/bioactive packaging products, according to the sustainable development principles, and being a good support for incorporating and embedding in their structures or surface of bioactive compounds.

These innovative products will become invisible helpers in our ordinary lives, will be embedded in our natural surroundings, will be present whenever we need them, will be enabled by simple and effortless interactions attuned to all our senses, and will act autonomously with a flavour of biomolecular activity.

Embedded systems of bioactive paper are going to impact on the way we live, without constraining our ordinary lives but instead making them easier and safer. Applications ranging from *protection and safety*

(purification of water and air, security against biological and chemical terrorism), *diagnostics of health, food safety and quality* (testing of microbial contamination and counterfeit prevention) are poised to become part of our society and human life. Due to some crises and events that have affected the society (i.e. bird flu, SARS, mad cow, the 9/11 events), a lot of research has recently accelerated driven by fears of health, terrorism and bio-warfare.

The identification, evaluation and testing techniques **for immobilisation of bioactive** compounds on compatible substrates with papermaking parameters (adsorption, covalent bonding, bioaffinity attachment and entrapment in various polymers or nanocellulose) present a real challenge for papermakers. It will allow obtaining the bioactive paper based products with high characteristic performances with possible utility in food packaging and hygiene applications.

6. REFERENCES

1. Sanna Aikio, Stina Grönqvist, *et al.* *Bioactive paper and fibre products* - Patent and literary survey, VTT Working papers 51, Espoo, 2006
2. Shunxing Su, Razvan Nutiu et al. – *Nanoparticles with immobilized biosensors for bioactive papers* - 2009 International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry
3. Analytical Chemistry, Vol. 81, No. 21, November 1, 2009
4. ScienceDaily May 25, 2007
5. Press release from Canada's Sentinel Bioactive Paper Network of February 11, 2011
6. Shunxing et al., - *Nanoparticles with immobilized biosensors for bioactive papers* - 2009 International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry
7. Tarik Jabrane, Martin Dubé, Patrice J. Mangin, Proceedings of 8th World Congress of Chemical
8. Amparo L.R., Rafael G., Jose M.L., - (2006) *Bioactive packaging: tuning foods into healthier foods through biomaterials* - (DOI:10.1016/j.tifs.2006.04.012)
9. Veronique Coma - *Polysaccharide-based Biomaterials with Antimicrobial and Antioxidant Properties*- Polimeros, Overview, 2010
10. Imani et al. (2011) – Antibacterial filter paper – BioResources 6(1), 891-900
11. Robert Pelton – 2006 - Paper-supported Biosensors – Challenges and Opportunities
12. Robert Pelton - 2009 - Bioactive paper provides a low-cost platform for diagnostics
13. Cartiera Lucchese Spa – 2010 - Bio-Active is the first biologically active

14. 2011 - The New Face of the Canadian Forest Industry - *The Emerging Bio-revolution, The Bio-pathways Project*
15. Tarik Jabrane, Martin Dubé, Patrice J. Mangin - *Bacteriophage Activity On Paper Surface: Effect Of Paper Moisture* - Proceedings of 8th World Congress of Chemical Engineering 2009
16. G. Elegir et al. - *Development of antimicrobial cellulose packaging through laccase-mediated grafting of phenolic compounds* - Enzyme and Microbial Technology 43 (2008) 84–92
17. Tijana R., et al., - *Antimicrobial efficiency of functionalized cellulose fibres as potential medical textiles - Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances* – A.Mendez-Vilas (Ed.) – Formatex 2011
18. Belgacem, M. N., M. C. Salon-Brochier, M. Krouit and J. Bras (2011). "Recent advances in surface chemical modification of cellulose fibres." J. Adhes. Sci. Technol. 25: 661-684.
19. Burlacu M., Nechita P., Buteică D., Zapodeanu I, - *Elements and methods to secure document designed paper and products with high level of protection*– Proceed. of The 6th Intern. Symp. Advanced Techn. for Pulp and Paper Industry, 2011
20. Dinică, R., Furdui, B., Bahrim, G., Demeunynck, M. (2008) Precurseurs de nouveaux heterocycles d'intérêt biologique. Rev. Roum. Chim., 53(1).
21. Elegir G. et al. - *Development of antimicrobial cellulose packaging through laccase-mediated grafting of phenolic compounds* - Enzyme and Microbial Technology 43 (2008) 84–92
22. Furdui, B., Dinica, R., Druta, I. , Demeunynck, M. (2006) *Improved synthesis of cationic pyridinium-substituted indolizines*. Synthesis, 2640-2642.
23. Furdui, B., Bahrim, R. D., Druta, I., Demeunynck, M. (2008) *In vitro antimicrobial activity of new nitrogen heterocycles derivatives from 4,4'-bipyridine*. Romanian Biotechnical Lett. 12, 3073-3078.
24. Gundersen, L.-L., Charnock, C., Negussie, A. H., Rise, F., Teklu, S. (2006) *Eur. J. Pharmaceut. Sci.*
25. Nechita, P., et al – *Study regarding the influence of some surface treatments on paper ageing* – Proceeding of the 17th International Symposium in the Field of Pulp, Paper, Packaging and Graphics, 2011, Cigota, Zlatibor, Serbia,
26. Nechita P., - Doctoral thesis: *Researches regarding the relations between coating layer structure and paper product quality* (2006),
27. Nechita P., - *Assessment of coated papers structure and properties by the control of the base paper quality and drying conditions* - Paper in Printing Processes Symposium (COST E32 Action) Proceedings, October 4-5, 2007, Grenoble, France,
28. Siqueira, G., J. Bras and A. Dufresne (2010). "Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications." Polymers 2(4): 728-765.
29. WO 2009095588, Université de Grenoble/CNRS, *Nouveaux dérivés de la néamine, méthode de préparation et propriétés antibiotiques*. Decout, J.-L., Baussanne, I., Désiré, J., Paris, J.-M.
30. Yanchang, S., Yuming, Z. (2002) *Synthesis* 6, 714-716.
31. Johansson, C., Bras, J., Mondragon, I., Nechita, P., Plackett, D., Šimon, P., Svetec, D. G., Virtanen, S., Baschetti, M. G., Breen, C., Clegg, F., and Aucejo, S. "Renewable fibers and bio-based materials for packaging

- applications - A review of recent developments," BioRes. 7(2),(2012).*
32. L. Hochmannovaa, J. Vytrasova, *Photocatalytic and antimicrobial effects of interior paints - Progress in Organic Coatings 67 (2010) 1–5*
 33. José R. Siqueira Jr., Luciano Caseli, Frank N. Crespilho, Valtencir Zucolotto, Osvaldo N. Oliveira Jr., *Immobilization of biomolecules on nanostructured films for biosensing - Biosensors and Bioelectronics 25 (2010) 1254–1263*
 34. M.P. Guerrero, F. Bertrand, D. Rochefort, *Activity, stability and inhibition of a bioactive paper prepared by large-scale coating of laccase microcapsules, Chemical Engineering Science 66 (2011) 5313–5320*
 35. Tomas Bolumar, Mogens L. Andersen, Vibeke Orlien, *Antioxidant active packaging for chicken meat processed by high pressure treatment, Food Chemistry 129 (2011) 1406–1412*
 36. Véronique COMA, *Bioactive packaging technologies for extended shelf life of meat-based products, Meat Science 78 (2008) 90–103*
 37. Paula Judith Perez Espitia, Nilda de Fátima Ferreira Soares, Jane Sélia dos Reis Coimbra, Nélío José de Andrade, Renato Souza Cruz, and Eber Antonio Alves Medeiros, *Bioactive Peptides: Synthesis, Properties, and Applications in the Packaging and Preservation of Food, Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, Vol.11, 2012*
 38. Josefin Illergård, Ute Römling, Lars Wa°gberg, Monica Ek, *Biointeractive antibacterial fibres using polyelectrolyte, multilayer modification - Cellulose (2012) 19:1731–1741*
 39. Fanzhi Kong & Yim Fun Hu, *Biomolecule immobilization techniques for bioactive paper fabrication, Anal Bioanal Chem (2012) 403:7–13*
 40. Haralampos Gialamas, Kyriaki G. Zinoviadou, Costas G. Biliaderis, Konstantinos P. Koutsoumanis, *Development of a novel bioactive packaging based on the incorporation of Lactobacillus sakei into sodium-caseinate films for controlling Listeria monocytogenes in foods - Food Research International 43 (2010) 2402–2408*
 41. Márcia R. de Moura, Luiz H.C. Mattoso, Valtencir Zucolotto, *Development of cellulose-based bactericidal nanocomposites containing silver nanoparticles and their use as active food packaging, Journal of Food Engineering 109 (2012) 520–524*

CERCETĂRI PRELIMINARE PENTRU REALIZAREA UNOR COMPOZITE CELULOZICE INTELIGENTE

Dan Buteică^{*)}, Maricica Burlacu^{*)}, Argentina Radu^{*)}, M. M. Codescu^{**)}, R. Erdei^{**)}, E. Manta^{**)}, E. A. Pătroi^{**)}

^{*)} *Institutul de Cercetare Proiectare pentru Celuloză și Hârtie - SC CEPROHART SA Brăila, Romania*

^{**)} *INCDIE - ICPE-CA București, Romania*

Corespondență autor: *Institutul de Cercetare Proiectare pentru Celuloză și Hârtie - SC CEPROHART SA Brăila, Romania, Departament Cercetare, marinela_burlacu@yahoo.com*

Rezumat

Lucrarea prezintă cercetările experimentale și rezultatele obținute pentru prepararea și caracterizarea unor compozite inteligente, realizate prin înglobarea de microfibre feromagnetice într-o matrice celulozică (hârtie), care prin utilizarea lor ca elemente de securizare să permită validarea hârtiilor de valoare.

Cuvinte cheie: Hârtii securizate, Microfibre feromagnetice, Matrice celulozică

Abstract

The paper presents the experimental work and the obtained results for preparation and characterisation of composite materials, realised by the embedding of ferromagnetic glass-coated microwires in a cellulosic matrix (paper), functional materials which can be used as securing elements for value papers validation.

Key words: Security papers, Ferromagnetic microwires, Cellulose matrix

1. INTRODUCERE

Materialele magnetice reprezintă fără îndoială unul din cele mai atractive subiecte ale cercetării științifice contemporane. Cu o varietate de structuri și forme de organizare (la toate nivelele: macro-, mezo-, micro- și nanoscopic), capabile de o extraordinară varietate de proprietăți, magnetice sau și de alt tip, și oferind posibilități nelimitate de aplicare, aceste materiale au atras în egală măsură atenția fizicienilor și inginerilor.

Materialele magnetice sunt împărțite în mod tradițional în materiale moi și materiale dure. Materialele magnetice dure crează fluxul în întrefier, iar cele moi conduc acest flux spre întrefier. Materialele magnetice moi, numite astfel datorită legăturii ce există între slaba duritate mecanică (oțeluri obișnuite) și ușurința cu care își pot inversa magnetizarea, au calitatea de a putea concentra fluxul magnetic din piesele componente de orice formă ale circuitelor magnetice. Atenția permanentă ce le este acordată este justificată

atât de tendința de îmbunătățire continuă a performanțelor și, mai ales, a randamentului dispozitivelor și mașinilor electrice în componența cărora intră, cât și de dorința de a imagina și produce mereu noi aplicații, dispozitive și echipamente.

Aplicațiile electrotehnicii în care se utilizează materialele magnetice moi se pot împărți în două mari categorii:

a) conversia electromecanică reversibilă a energiei (mașinile electrice) și modificarea parametrilor de utilizare a energiei electrice (transformatoarele electrice de putere sau cele cu destinație specială). În acest caz, parametrii importanți pentru materialele magnetice utilizate sunt permeabilitatea magnetică, pierderile de energie și magnetizația de saturație. În diferitele sale variante, aliajul FeSi este de departe materialul cel mai reprezentativ în acest domeniu.

b) prelucrarea semnalului, domeniu mai restrâns din punctul de vedere al cantității totale de materiale magnetice produse și

utilizate, dar esențial pentru industria electronică și de telecomunicații, cu numeroase tipuri de materiale necesare în telefonie,

televiziune, instalații de microunde, traductoare, acceleratoare de particule, înregistrări magnetice, micromașini și mici transformatoare cu caracteristici speciale, etc. În cele mai multe din aceste aplicații, cantitatea de material magnetic ce intră în componența unui singur produs nu reprezintă decât o fracțiune infimă din cea care este necesară pentru realizarea unei mașini electrice puternice sau a unui transformator de mare putere, deși numărul de unități fabricate este de obicei extrem de ridicat. Materialele utilizate în aceste aplicații trebuie să fie de cea mai bună calitate magnetică posibilă.

În principiu, se recunosc cinci mari familii de materiale magnetice moi: (I) oțelurile electrice; (II) aliajele FeNi și FeCo; (III) feritele, (IV) metalele amorfe și, mai nou, (V) materialele moi nanocristaline.

Obținerea în ultimele decenii, a unor progrese remarcabile grație unor noi tehnologii de fabricație, cum ar fi de exemplu solidificarea rapidă, a permis obținerea unor materiale amorfe - așa-numitele *sticle metalice* - cu compoziții noi și chiar cu microstructuri surprinzătoare, datorită vitezelor de răcire de ordinul a 10^4 – 10^7 K/s [1].

Datorită unor remarcabile proprietăți, amorftele magnetice au înlocuit deja multe materiale moi convenționale, în tot felul de aplicații, de la cele de c.c. până la frecvențe de câțiva MHz.

Materialele feromagnetice au moment magnetic propriu, dar momentele magnetice ale atomilor vecini sunt orientate identic, formând domenii de magnetizare spontană. Diversele domenii sunt orientate diferit, însă, sub influența unui câmp magnetic exterior, se orientează în același sens, ceea ce se materializează la nivel microscopic prin valori foarte mari ale permeabilității magnetice și prin dependența liniară de histerezis a inducției B de intensitatea câmpului H.

Conform criteriilor ingineriei electrice, un bun material magnetic moale, supus acțiunii unui câmp magnetic relativ slab, trebuie să

prezinte o magnetizație cât mai apropiată de valoarea de saturație, din care să reprezinte circa 80%...90%. Această ușurință de magnetizare înseamnă o permeabilitate magnetică foarte ridicată. Apoi, dacă în cursul utilizării sale materialul trebuie magnetizat după direcții diferite, el trebuie să aibă, de obicei, o comportare asemănătoare după fiecare din direcțiile respective, ceea ce implică absența unei anizotropii magnetocristaline prea importante. Nici magnetostricțiunea sa nu trebuie să fie prea mare, pentru a evita apariția anizotropiei induse.

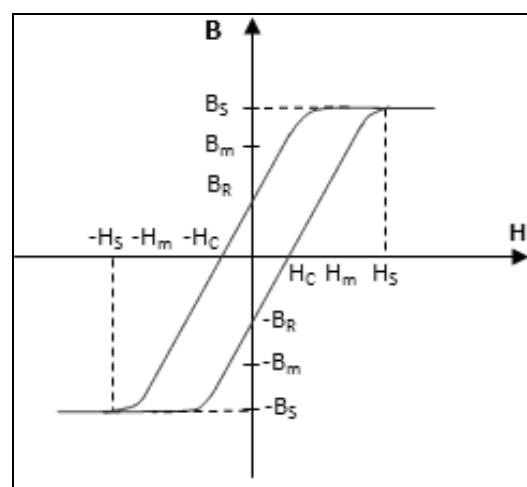


Fig. 1 Dependența $B=B(H)$ pentru materialele feromagnetice. Se definesc următoarele mărimi:

B_R – inducția remanentă; B_S – inducția la saturație;

H_S – intensitatea câmpului de saturație;

H_C – intensitatea câmpului coercitiv;

B_m, H_m - valorile medii ale inducției, respectiv intensității câmpului magnetic

Ciclul de histerezis al materialului, $B=B(H)$ sau $M=M(H)$, care sintetizează în modul cel mai fericit toate aceste proprietăți, cunoaște astfel o enormă varietate de forme, lucru care se datorează în principal neliniarității și caracterului disipativ al fenomenelor ce concură la apariția sa (figura 1). Acest fapt ridică mari dificultăți atunci când se încearcă exprimarea sa într-o manieră analitică coerentă, dar constituie totodată și sursa extraordinarei bogății și complexității a dispozitivelor ce utilizează aceste materiale. Un foarte mare număr de probleme ce vor trebui rezolvate în cadrul viitoarei evoluții a sectorului materialelor magnetice privește

tocmai obținerea unor cicluri de histerezis care să convină din punctul de vedere al aplicației căreia îi este destinat materialul. Răspunsul nu va putea fi obținut decât prin studierea corelată a proprietăților materialului disponibil (sau producerea unui nou material), a procedurilor termomecanice la care trebuie supus și a geometriei pieselor care se vor fabrica.

Evident, nu există material care să prezinte simultan ansamblul de proprietăți ideale mai sus enumerate. Dar, în același timp, în funcție de natura solicitării (magnetice) la care urmează a fi supus materialul, nici toate aceste cerințe nu prezintă aceeași importanță. Rolul principal în judecarea priorității diferitelor criterii îl joacă frecvența câmpului aplicat.

Astfel, în regim staționar, cel mai bun este, fără îndoială, materialul care prezintă cea mai ridicată magnetizație de saturație. În domeniul frecvențelor joase (de exemplu frecvența industrială), proprietățile cele mai importante sunt inducția de saturație și permeabilitatea, cât mai ridicate, și câmpul coercitiv redus. La frecvențe mai ridicate, condiția unei magnetizații de saturație ridicate este mai puțin restrictivă, deoarece pierderile prin histerezis sunt direct proporționale cu frecvența. În sfârșit, la frecvențe foarte înalte, pierderile prin curenți turbionari, proporționale cu pătratul frecvenței, devin predominante, așa încât ceea ce contează în primul rând va fi o rezistivitate cât mai ridicată a materialului.

Direcțiile de dezvoltare ale materialelor magnetice au fost impuse de nevoile industriei, la început cercetarea fiind orientată către obiective mai simple, cum ar fi: găsirea unor materiale caracterizate printr-o inducție de saturație și o permeabilitate din cele mai ridicate, un câmp coercitiv și pierderi cât mai reduse. Progresele realizate au permis reducerea dimensiunilor dispozitivelor și creșterea randamentului acestora. Prin tehnici de procesare de ultimă oră a materialelor s-a reușit în ultimul deceniu prepararea unor materiale feromagnetice compozite, așa cum este cazul microfîrelor feromagnetice izolate în sticlă. Caracteristicile celor două materiale ce formează microfîrele: miezul metalic și învelișul de sticlă, conferă acestora proprietăți

deosebite, ce deschid domenii de aplicații specifice;

- senzori magnetici cu microfîre magnetice cu proprietăți speciale (magnetostrictive, magnetocalorice, etc);
- ecrane electromagnetice în gamă de frecvențe extinsă (sute de kHz – 2 GHz);
- sisteme antifurt a produselor din magazine;
- autentificarea produselor și documentelor, protecția mărcii și sisteme de control al accesului;
- sistem de încălzire a pardoselelor;
- cabluri micro-conductoare pentru telecomunicații;
- mini-transformatoare.

Avantajele securizării cu microfîre constau în:

- posibilitatea identificării de la distanță;
- proprietățile magnetice sunt stabile chiar și la temperaturi înalte și medii corozive;
- gamă mare de temperaturi funcționale;
- stabilitate la ecranare – codurile ecranate cu panouri metalice pot fi citite;
- stabilitate la acțiuni mecanice;
- dimensiuni și consum mic, iar pentru microfibrele cu proprietăți speciale, de ultimă generație (ce permit și înscrierea informației):
- cantitatea de coduri create foarte mare;
- informația poate fi citită atât de la o sursă staționară, cât și de la o sursă în mișcare;
- codarea este imposibil de distrus, atât în câmp magnetic continuu, cât și variabil (codare fiabilă);
- posibilitatea de a citi informația de pe orice cod aleator orientat în spațiu.

2. PARTEA EXPERIMENTALĂ

În partea experimentală se vor studia preliminar condițiile în care, într-o matrice fibroasă celulozică, poate fi înglobat un anumit compozit inteligent sub formă de microfîre/microfibre feromagnetice.

Prin înglobarea microfiredelor feromagnetice se urmărește obținerea unui nou element de securizare a hârtiei care va fi detectat și validat electronic cu ajutorul unui senzor de câmp. De asemenea, se intenționează, ca în aceste microfiredele să fie depozitate anumite informații pe baza cărora să se asigure un nivel ridicat de securizare a hârtiilor destinate obținerii documentelor de valoare.

MATERIALE ȘI METODE

1. Obținerea microfiredelor magnetice

Microfiredele este format dintr-un miez de metal (un cilindru subțire din metal, aliaj, semimetal, semiconductor sau alte combinații ale acestora) și un strat de izolație continuă din sticlă. Acesta este obținut cu ajutorul unei instalații de turnare a firelor, folosind metoda Ulitovsky–Taylor [2,3].

În figura 2 este prezentat un aspect din timpul operației de tragere a microfiredelor metalice. Se poate observa prezența topiturii metalice în tubul de sticlă, plasat în centrul inductorului de cupru, prin a cărei parte inferioară se trage microfiredele metalic împreună cu învelișul de sticlă topită, microfiredele care mai departe se încarcă pe mosoare (figura 3).



Fig. 2 Aspect din timpul operației de topire și obținere a microfiredelui

Pentru îmbunătățirea calității microfiredelui, în timpul procesului de tragere, acesta se trece printr-un jet de lichid pentru răcire (apă sau ulei).

Instalația permite să se obțină microfiredele cu lungimea de până la 1 km (condiții de laborator), iar în procesul continuu de tragere se pot obține microfiredele cu lungimi de până la 10 km (condiții industriale). Diametrul miezului de metal poate fi obținut în domeniul 1 ... 50 μm cu grosimea izolației de sticlă cuprinsă între 1 și 20 μm, funcție de materialul metalic folosit. În figura 4 se prezintă structura și grosimea unui microfiredele, observate prin microscopie.

La efectuarea experimentărilor preliminare de laborator s-au folosit mai multe variante de microfiredele cu proprietăți magnetice din aliaje din sistemul ternar Fe-Si-B, din care, luând în considerare criteriul comportării la tragere, s-a selectat aliajul cu compoziția chimică Fe₇₇B₁₃Si₁₀. Datorită izolației de sticlă, aceste microfiredele oferă o rigiditate dielectrică ridicată și permit folosirea lor în diverse domenii cu o gamă largă de temperaturi: de la - 80 până la + 250°C.

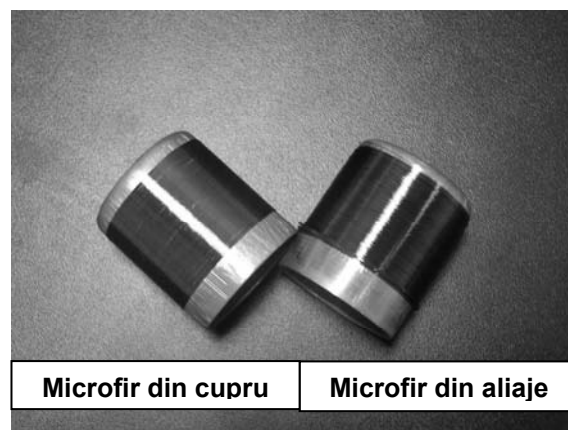


Fig. 3 Mosoare cu microfiredele din Cu și din aliaje Fe₇₇B₁₃Si₁₀

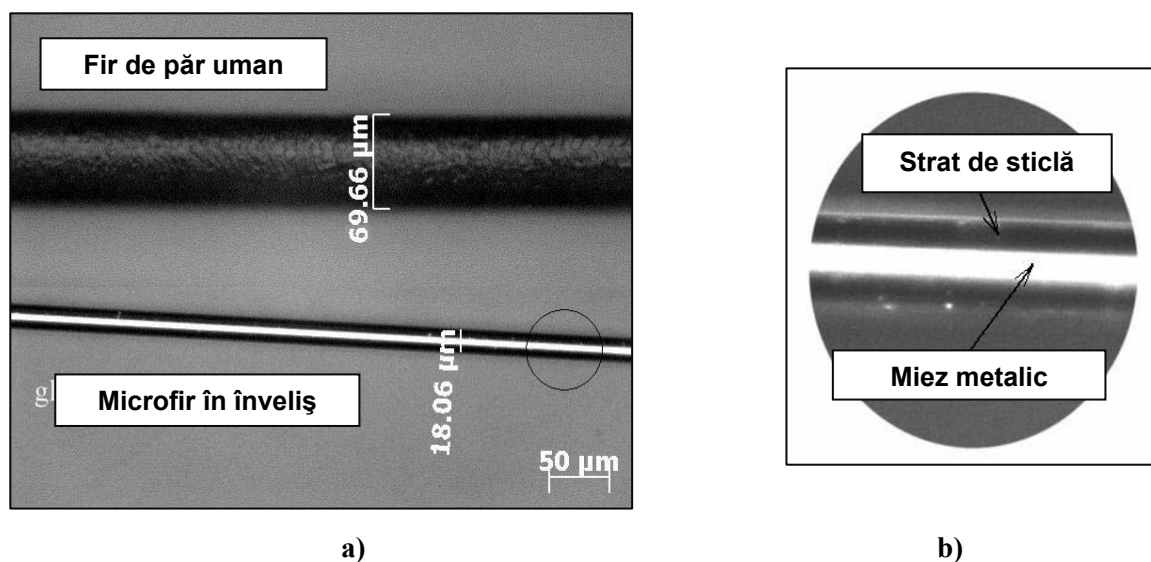


Fig. 4 Micrografie optică a unui microfibr din $Fe_{77}B_{13}Si_{10}$ comparativ cu un fir de păr a) și detaliu b) în care este vizibilă structura microfibrului din care se poate observa miezul metalic și stratul de sticlă

2. Caracteristicile specifice ale microfibrelelor feromagnetice

Procesul de solidificare ultrarapidă care are loc în procedeul de tragere a microfibrelelor din topitură conduce la apariția unei structuri quasiamorfe, pusă în evidență prin difracție cu raze X. În figura 5 este prezentat spectrul de difracție al miezului metalic al unui microfibr feromagnetic de compoziție $Fe_{77}B_{13}Si_{10}$. Proba prezintă o structură cristalină de Fe_3Si

în sistem cubic, structură care este foarte asemănătoare cu cea a α -Fe, dar cu o celulă elementară mai mică, cu parametrul de rețea $a = 2,837 \text{ \AA}$ față de $a = 2,866 \text{ \AA}$ în cazul α -Fe. Alături de această fază apare și o fază amorfă, de tip $Fe_{82}Si_5B_{13}$, care cristalizează în sistem tetragonal.

Dimensiunea medie de cristalit a fazei de Fe_3Si , calculată cu ajutorul formulei Debye-Scherrer pe baza spectrului de difracție prezentat în figura 5 este de 5,4 nm.

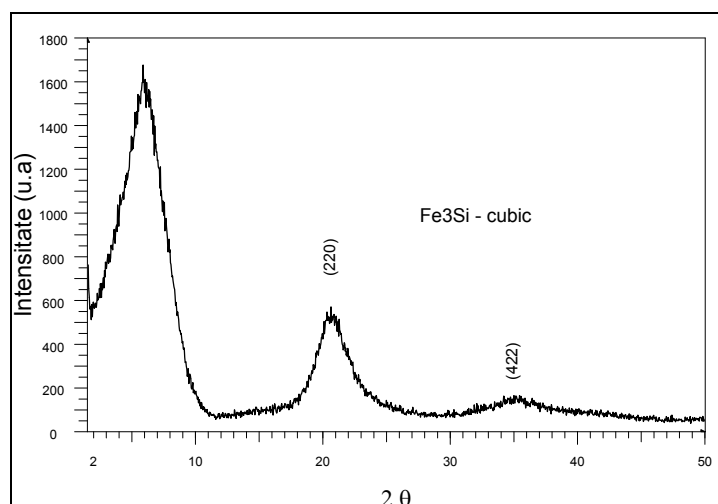


Fig. 5. Spectrul de difracție al microfibrelelor de aliaj $Fe_{77}B_{13}Si_{10}$

3. Pregătirea microfibrilor feromagnetice pentru a fi înglobate în matricea fibroasă a hârtiei

3.1. Dimensiunile microfibrilor

În vederea înglobării materialului feromagnetic în matricea celulozică a hârtiei, microfibrul de aliaj a fost transformat în „microfibre” printr-o

operație simplă de secționare a firului la dimensiuni de 5 – 8 mm. În tabelul 1 se prezintă dimensiunile microfibrilor din aliaj feromagnetic comparativ cu cele ale fibrelor celulozice [4]. Din datele prezentate rezultă că microfibrele feromagnetice au diametrul mai mic decât cel al fibrelor celulozice nemăcinate.

Tabelul 1 Dimensiuni comparative: fibre din specii lemnoase / fibre din aliaj feromagnetic

Natura lemnului	Lungimea fibrelor, mm			Diametrul fibrelor, mm		
	minimă	maximă	medie	minimă	maximă	medie
Specii de rășinoase						
Pin	2,6	4,4	3,5	0,03	0,075	0,05
Brad	2,6	3,8	3,2	0,025	0,069	0,047
Molid	2,6	3,5	3,05	0,024	0,045	0,035
Specii de foioase						
Plop	0,78	1,68	1,15	0,020	0,046	0,030
Mesteacăn	0,78	1,63	1,15	0,014	0,042	0,025
Fag	0,70	1,72	1,13	0,015	0,029	0,022
Fibre din aliaj						
Fe _x B _y Si _z	5 - 8			0,007 – 0,023		

3.2. Determinarea densității

Pentru a cunoaște comportarea în suspensie a microfibrilor feromagnetice, comparativ cu fibrele celulozice, s-a determinat densitatea acestora prin măsurarea creșterii volumului de apă datorat scufundării unei anumite cantități de microfibre (t = 20°C). Determinarea s-a efectuat folosind un sortiment de microfibre cu diametrul de 14 μm (diametrul mediu al microfibrilor realizate pentru efectuarea

experimentărilor preliminare). În tabelul 2 se prezintă densitatea microfibrilor feromagnetice, comparativ cu densitățile cunoscute ale altor materiale [5-7]. Densitatea microfibrilor feromagnetice apare ca rezultată a densităților celor două materiale componente ale microfibrului, respectiv cea a aliajului feromagnetic și cea a sticlei. Se evidențiază diferența foarte mare de densitate care există între microfibre și hârtie (3.200 față de cca. 1.300 kg/m³).

Tabelul 2 Densități comparative

Nr. crt.	Specificație	Densitatea, kg/m ³
1	Fier (oțel)	7.850
2	Bor	2.340
3	Siliciu	2.330
4	Sticlă	2.500
5	Microfir din aliaj feromagnetic – Fe _x B _y Si _z	3.200
6	Fontă	7.250
7	Aluminiu	2.700
8	Hârtie	700 – 1.300
9	Carton presat	1.350

3.3. Determinarea vâscozității

La determinările de vâscozitate s-au folosit probe de pastă de hârtie a cărei compoziție o imită pe cea realizată într-o fabricație industrială. Acesteia i s-au adăugat cantități

crescătoare de fibre feromagnetice de 0,002 g, 0,003 g și respectiv 0,005 g, la un volum de pastă de 700 ml cu un conținut de 2,4 g material a.u. (c = 0,34%). Rezultatele determinărilor sunt prezentate în tabelul 3. Prin creșterea adaosului de microfibre

feromagnetice de la 0,083% la 0,208% (față de materialul fibros a.u.), vâscozitatea

Brookfield a pastei de hârtie se modifică cu $1 \div 2$ cP.

Tabelul 3 Determinări de vâscozitate – pastă de hârtie cu adaosuri crescătoare de microfibre feromagnetice

Nr. crt.	Specificație	Viscozitatea Brookfield, LVT, cP (23°C, fus nr.1)
1	Pastă de hârtie fără adaos de microfibre feromagnetice	15 – 16
2	Pastă de hârtie cu adaos de 0,002 g microfibre feromagnetice pentru fiecare foaie de laborator (2,4 g material a.u.)	15 - 16
3	Pastă de hârtie cu adaos de 0,003 g microfibre feromagnetice pentru fiecare foaie de laborator (2,4 g material a.u.)	16 – 16,5
4	Pastă de hârtie cu adaos de 0,005 g microfibre feromagnetice pentru fiecare foaie de laborator (2,4 g material a.u.)	17 - 18

3.4. Compatibilitatea microfibrilor feromagnetice cu materialele componente ale hârtiei

În compoziția aliajului feromagnetic există și un anumit conținut de Fe, care ar putea genera o anumită vulnerabilitate a aliajului la coroziune. De aceea, se impune ca microfibrele feromagnetice să fie testate și din punct de vedere al rezistenței la coroziune în contact cu diverși auxiliari care se folosesc frecvent la prepararea pastei de hârtie. În mod normal, microfibrele fiind înglobate în învelișul de sticlă nu ar trebui să existe probleme de coroziune. Fenomenul de coroziune poate să apară în urma operației de scurtare a microfibrului, deoarece este posibil ca la

secționare, o parte din învelișul de sticlă să sufere anumite deteriorări.

În vederea efectuării testelor de coroziune, din componentele folosite la fabricarea hârtiei s-au preparat mai multe soluții și suspensii cu concentrații crescătoare, până la concentrația maximă a produsului comercial. Microfibrele feromagnetice au fost introduse în aceste preparate, timpul de contact fiind bine delimitat: 15, 30, 60 și 180 de minute. Rezultatele obținute la aceste teste sunt prezentate în **tabelul 4**. În vederea evitării fenomenului de coroziune a microfibrilor feromagnetice, formarea foilor de hârtie se va realiza imediat după dozarea și omogenizarea acestora în pasta de hârtie.

Tabelul 4 Interacțiunea microfibrilor feromagnetice cu materialele componente ale pastei de hârtie

Nr. crt.	Componenții pastei de hârtie	Specificații	Observații
1	Celuloză a.u.	- este un hidrat de carbon din grupa polizaharidelor cu o structură de macromoleculă și grad ridicat de polimerizare;	- nu interacționează cu microfibrele feromagnetice.
2	Material de umplere	- pulbere - carbonat de calciu; - este un material anorganic; - în suspensie apoasă are pH-ul alcalin.	- prezintă o ușoară tendință de oxidare a microfibrilor feromagnetice la durate de contact mai mari de 30 minute.
3	Agent de retenție	- are ca substanță activă rășina cationică poliamid-poliamin-epiclorhidrină; - pH-ul soluției concentrate este acid.	- nu oxidază microfibrele feromagnetice.
4	Agent de înclieiere	- emulsie apoasă albă, conținând ca substanță activă un dimer de alchilcetenă modificat; - pH-ul acid	- nu oxidază microfibrele feromagnetice.
5	Înălbitor optic	- are ca substanță activă un derivat organic pe bază de stilben; - pH-ul alcalin.	- prezintă o ușoară tendință de oxidare a microfibrilor feromagnetice la durate de contact mai mari de 30 minute.
6	Agent de tratare a hârtiei la suprafață	- amidon oxidat din porumb sau cartofi; - pH-ul soluției neutru;	- nu interacționează cu microfibrele magnetice.
7	Apă grasă extrasă din suspensia pastei de hârtie.	- pH-ul ușor alcalin.	- în contact cu apa grasă, microfibrele manifestă tendința de oxidare la durate de contact mai mari de 30 de minute.

3.5. Pregătirea pastei de hârtie și obținerea foilor de hârtie în laborator

Hârtia reprezintă o structură fibroasă care adeseori înglobează și materiale auxiliare și are anumite proprietăți impuse de domeniul de utilizare [4].

Procesul în care semifabricatele fibroase celulozice, împreună cu adaosul unor materiale auxiliare, sunt transformate într-o pastă, din care se obține ulterior pe mașină foaia de hârtie, poartă denumirea de prepararea pastei de hârtie [8].

Pasta poate fi constituită dintr-un singur sort de fibre sau dintr-un amestec de semifabricate fibroase. Natura și proporția semifabricatelor care intră în compoziția pastei de hârtie, depind de caracteristicile lor calitative și de proprietățile ce se cer produsului finit.

Structura hârtiei este constituită din fibre, de obicei vegetale, consolidate între ele prin diferite tipuri de legături. Rezistența structurii depinde de numărul de fibre pe unitatea de volum, de uniformitatea distribuției elementelor structurale, de numărul de contacte interfibre, de valoarea forțelor de legătură, de rezistența proprie a fibrelor etc. În procesul de fabricație, hârtia trece consecutiv prin diferite faze de consolidare în decursul cărora își schimbă umiditatea și odată cu aceasta și valoarea forțelor de legătură dintre elementele structurale. Prin trecerea benzii de hârtie de la sită la prese și apoi la uscare structura trece treptat de la starea de coagulare la rețea în care deja acționează forțe Van der Waals și forțe de frecare slabe între suprafețele fibrelor în contact. Această structură la uscare trece în stare consolidată în care fibrele sunt puternic legate între ele, în principal prin punți de hidrogen, iar forțele de frecare ating valoarea maximă [4].

Prepararea pastei de hârtie cuprinde mai multe faze tehnologice, cele mai principale fiind: destrămarea, individualizarea și măcinarea materialelor fibroase, încleierea, umplerea, colorarea și epurarea pastei.

3.6. Destrămarea, individualizarea și măcinarea celulozelor.

Semifabricatele fibroase sunt furnizate, adeseori, în fabricile de hârtie, sub formă de foi, calupuri sau suluri cu consistență ridicată sau chiar în stare uscată. În acest caz se procedează la destrămarea și individualizarea materialului fibros. Totodată, în acest proces se realizează și hidratarea și umflarea fibrelor, ceea ce determină ca operația următoare – măcinarea, să decurgă în condiții mai bune, într-un timp mai scurt și cu un consum mai mic de energie [8].

Destrămarea materialelor fibroase trebuie să se realizeze fără scurtarea fibrelor, deoarece de lungimea acestora depind viteza de deshidratare a pastei pe sita mașinii de fabricație și proprietățile fizico-mecanice ale foii de hârtie.

Măcinarea materialelor fibroase constă în trecerea unei suspensii de fibre în apă printre organele lucrătoare ale utilajului de măcinare, constituite din cuțite fixe (montate pe platină sau stator) și cuțite mobile (fixate pe valț sau rotor). În acest proces fibrele celulozice suferă însemnate modificări dimensionale și ale proprietăților.

În laborator lucrările de destrămarea, individualizare și de măcinare a celulozelor s-au efectuat în conformitate cu prevederile următoarelor standarde [9]:

- înmuierea și dezintegrarea colilor de celuloză, STAS 6095-1:1995;
- măcinarea celulozelor în holendru Valley, SR ISO 5264-1:1997;
- determinarea gradului de măcinare cu ajutorul aparatului Schopper–Riegler, STAS 6095-4:1990.

În acest mod s-au prelucrat două sortimente de celuloză, respectiv:

- celuloză sulfat înălbită din lemn de rășinoase;
 - celuloză sulfat înălbită din lemn de foioase.
- Caracteristicile de calitate ale celor două sortimente de celuloză se încadrează în prevederile normelor de calitate ale furnizorilor (tabelele 5,6).

La celuloza sulfat înălbită din rășinoase s-a realizat un grad de măcinare de 28⁰SR, iar la cea de foioase 32⁰SR.

Tabelul 5 Celuloza sulfat înălbătită din rășinoase

Nr. crt.	Specificație	U.M	Valori prevăzute în normele de calitate
1	Lungimea de rupere (50 ⁰ SR)	min. m	8.000
2	Rezistența la plesnire (50 ⁰ SR)	kPa .m ² /g	5,3
3	Rezistența la sfâșiere (50 ⁰ SR)	mN.m ² /g	8,5
4	Gradul de alb	min. %	81
5	Nr. de impurități	max. nr./m ²	80
6	Uscăciunea,	min. %	60

Tabelul 6 Celuloza sulfat înălbătită din foioase

Nr. crt.	Specificație	U.M	Valori prevăzute în normele de calitate
1	Lungimea de rupere (50 ⁰ SR)	min. m	6.500
2	Rezistența la plesnire (50 ⁰ SR)	kPa .m ² /g	2,5
3	Rezistența la sfâșiere (50 ⁰ SR)	mN.m ² /g	4,5
4	Gradul de alb	min. %	82
5	Nr. de impurități	max. nr./m ²	100
6	Uscăciunea,	min. %	70

3.7. Umplerea și înclieirea hârtiei

Prin umplere [4, 8] se definește operația de înglobare în pasta de hârtie a unei cantități de substanțe minerale, fin divizate cu scopul de a îmbunătăți unele proprietăți ale hârtiei (proprietățile optice ale hârtiei - opacitatea și gradul de alb), iar termenul de înclieire definește operația tehnologică prin care se conferă hârtiei rezistență la penetrația apei și a soluțiilor apoase. De aceea, procesul se mai numește și hidrofobizarea hârtiei [4, 8].

Materialele de umplere (de șarjare) introduse în pasta de hârtie sunt parțial reținute în foaia de hârtie și parțial eliminate cu apele grase în partea umedă a mașinii de fabricație. Mecanismul de retenție a materialelor de umplere în hârtie este dependent de raportul dintre factorii mecanici și fizico-chimici, care au un rol important nu numai asupra căilor de reținere a particulelor de pigment în foaie, dar și asupra eficienței operației de umplere și a procesului de reciclare și prelucrare a apelor grase. Creșterea randamentului de retenție la fabricarea hârtiilor șarjate se realizează și prin folosirea unor aditivi chimici care se adaugă în pasta de hârtie.

În laborator, pentru realizarea acestor faze tehnologice s-au folosit ca material de umplere carbonatul de calciu (> 98% CaCO₃), iar ca agent de înclieire o emulsie de alchil – dimercetene. De asemenea, pentru creșterea

randamentului de retenție a materialului de umplere s-a utilizat un produs pe bază de poliamid-poliamin- epiclorigidrină cu un conținut redus de formaldehidă.

3.8. Stabilirea rețetelor și formarea foilor de hârtie în laborator

La realizarea foilor în laborator s-a avut în vedere, în principal, să se stabilească dacă la acest nivel de cercetare se pot obține foi de hârtie cu un anumit conținut de microfibre feromagnetice și mai puțin obținerea unor anumite caracteristici de calitate ale hârtiei. S-a urmărit totuși, să ne apropiem cât mai mult de o rețetă de fabricație care este posibilă de realizat și industrial, pe o mașină de hârtie. Astfel, s-a stabilit următoarea rețetă:

- conținut de celuloză sulfat înălbătită din rășinoase (28 °SR) – 40%;
- conținut de celuloză sulfat înălbătită din foioase (32 °SR) – 60%;

Față de acest amestec fibros se adaugă:

- material de umplere (carbonat de calciu) – 15 %;
- agent de înclieire – 1,5 %;
- retentor – 2,0 %;
- înălbitor optic – 0,3 %;

Formarea și uscarea foilor de hârtie s-a realizat în conformitate cu prevederile STAS 6095-3:1990, pe aparatul Rapid Köthen.

Programul de experimentări s-a desfășurat în două etape:

- foi de hârtie fără adaos de microfibre feromagnetice - proba martor (R1);
- foi de hârtie cu adaosuri crescătoare de microfibre feromagnetice, după cum urmează: R2–0,002g/foaia de hârtie de 2,4g, R3–0,003 g/foaia de hârtie de 2,4g și R4–0,005 g/foaia de hârtie de 2,4 g.

Cantitățile de microfibre au fost introduse direct în formatorul de foi. Pentru a se realiza un amestec omogen între fibrele celulozice și microfibrele feromagnetice, înainte de formare, pasta de hârtie este agitată intens. Astfel, microfibrele feromagnetice se așează haotic în structura foii de hârtie. În vederea îmbunătățirii caracteristicilor de suprafață, după uscare, foile de hârtie au fost tratate la suprafață cu o soluție de amidon oxidat.

Condiționarea foilor de hârtie s-a efectuat timp de 24 de ore (temperatura constantă de 23°C și o umiditate relativă a aerului de 50%), după care au fost supuse analizelor de determinare a caracteristicilor fizico-mecanice.

3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Prezența unei structuri quasiamorfe a miezului metalic al microfibrului, pusă în evidență prin spectrul de difracție raze X prezentat în **figura 5**, favorizează existența unor caracteristici magnetice favorabile aplicației, specifice materialelor magnetice moi: magnetizație ridicată și intensitate a câmpului scăzută. Coercivitatea probelor constituite din microfibre feromagnetice este de cca. 1250 Oe, adică 0,1 kA/m.

Datorită faptului că cele două cicluri de histerezis aproape se suprapun (**figura 6**), deși provin din două probe diferite, dar de mase egale, se poate estima că microfibrele prezintă reproductibilitate în ceea ce privește valorile caracteristicilor magnetice, caracteristică foarte importantă în procesul de fabricație în serie mare.

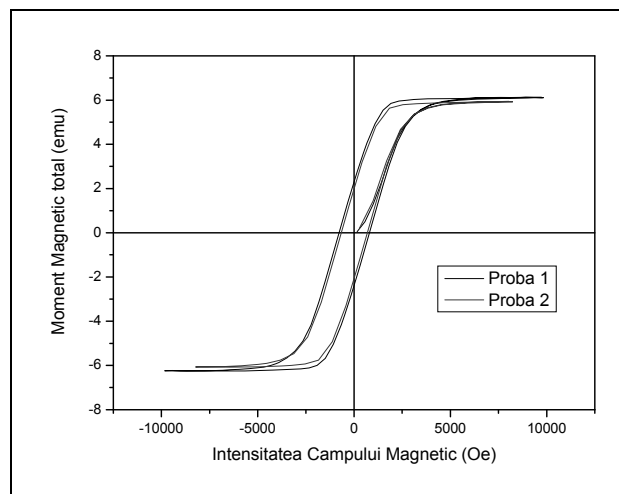


Fig. 6 Curbe de histerezis obținute pentru microfibrele pe bază de aliaj $Fe_{77}B_{13}Si_{10}$ prelevate din două epruvete diferite

Microfirul din aliajul feromagnetic, transformat în „microfibre” prin „secționare”, participă în compoziția hârtiei ca un **material de umplere**. În structura hârtiei, aceste materiale nu pot realiza forțe de tipul ioni – dipoli sau dipoli – dipoli specifice legăturilor van der Waals. De asemenea, datorită compoziției lor nu pot forma nici legături de hidrogen specifice unei structuri celulozice. În această situație, microfibrele feromagnetice nu participă la consolidarea structurală a matricei celulozice, iar retenția lor în foaia de hârtie se produce prin filtrare, adsorbție, și cofloculare cu diferite materiale introduse în compoziția hârtiei. Microfibrele metalice situate la suprafața hârtiei nu sunt puternic ancorate în structura acesteia și pot constitui un pericol pentru formele de tipar și calitatea tipăriturii (fenomen similar cu prăfuirea hârtiei din cauza materialului de umplere neînglobat). De aceea, pentru o mai bună fixare se impune tratarea la suprafață a hârtiei cu amidon oxidat și folosirea unor agenți pentru suplimentarea înclieirii de suprafață a hârtiei.

Diametrul microfivelor realizate experimental este comparabil sau chiar mai mic decât cel al fibrelor celulozice provenite din diferite specii de lemn – foioase sau rășinoase. Prezența acestora în structura hârtiei nu va „distanța” semnificativ

apropierea dintre fibrele celulozice care constituie sursa de rezistență pentru structura hârtiei.

Banda de hârtie trece prin mai multe zone ale mașinii de hârtie unde intervin forțe mari de presare (în special, zona preselor umede și în calandru de mașină). Având un diametru mic, în aceste zone ale mașinii de hârtie, microfibrele nu vor suferi deteriorări semnificative ale învelișului de sticlă.

Densitatea microfibrilor metalice este cu mult mai mare decât cea a unei hârtii care nu conține decât fibre celulozice și material de umplere (3200 față de 1300 g/cm³). Având în vedere că hârtia se obține dintr-o suspensie apoasă, microfibrele metalice vor avea tendința de a sedimenta. De aceea, pentru obținerea unei repartiții uniforme a microfibrilor în foaia de hârtie este necesar, ca pasta să fie sub o agitare continuă până la formarea foii de hârtie.

Datorită diferenței mari de densitate, este de așteptat ca foaia de hârtie să conțină o cantitate mai mare de microfibre metalice spre suprafața care vine în contact cu sita de formare. Pe de altă parte, lungimea microfibrilor fiind mai mare decât cea a fibrelor celulozice, acestea din urmă, în timpul procesului de deshidratare a pastei de hârtie vor manifesta o tendință de „rămânere în urmă”, chiar dacă au o greutate specifică mai mare.

Prin introducerea microfibrilor metalice în compoziția pastei, **proprietățile reologice** ale acesteia nu se modifică semnificativ. Prin urmare, procesul de deshidratare a pastei de hârtie în timpul formării nu va fi afectat.

În marea majoritate a instalațiilor, hârtia se fabrică după tehnologia de înclieiere în mediu neutru/slab alcalin (pH-ul pastei de hârtie 6,5 – 8,5). Adaosurile de aditivi în pasta de hârtie fiind foarte mici și consistența de lansare a pastei pe sita de formare fiind subunitară, pH-ul pastei de hârtie este practic pH-ul apei tehnologice. În acest mediu, **pericolul de**

oxidare a microfibrilor metalice vine numai din partea apei. De aceea, este de reținut faptul că timpul de contact al microfibrilor metalice cu pasta de hârtie trebuie limitat. Acest lucru va condiționa locul unde microfibrele metalice pot fi introduse în circuitul pastei de hârtie.

Valorile determinate pentru caracteristicile fizico-mecanice ale foilor de hârtie (tabelul 7) conduc la susținerea următoarelor afirmații:

- creșterea adaosului de microfibre metalice în compoziția foilor de laborator (de la 0,002g până la 0,005/foaie de 2,4g), nu modifică semnificativ grosimea și densitatea acestora. Prin urmare, microfibrele metalice nu au o contribuție substanțială la creșterea densității foilor de hârtie prin „surplusul” de densitate pe care îl aduc. De asemenea, microfibrele având o grosime chiar mai mică decât a fibrelor celulozice, nu contribuie la deformarea construcției matricei celulozice. Această constatare este susținută și de rezultatele obținute la determinările de porozitate care oscilează foarte aproape de valorile constatate la proba martor.
- tot din aceleași motive (neafectarea structurii fibroase celulozice) nu s-au constatat diferențe esențiale nici în cazul caracteristicilor de rezistență – lungimea de rupere, număr de duble îndoiri, sfâșiere sau plesnire.
- datele privind conținutul de cenușă nu se corelează cu creșterea adaosului de fibre, deoarece aici a intervenit calitatea apei folosite la formarea foilor de hârtie (apa contribuie prin propria încărcare de suspensii minerale).

Prin urmare, rezultatele obținute arată că adaosurile de microfibre folosite la experimentări, de la 0,083 la 0,208%, nu au o influență semnificativă asupra principalelor caracteristici fizico-mecanice ale foilor de hârtie de laborator.

Tabelul 7 Caracteristicile fizico – mecanice ale foilor de hârtie cu conținut de microfibre feromagnetice

Nr. crt.	Caracteristici	UM	Metoda de încercare	Rețeta martor R1	Rețete cu adaos de microfibre feromagnetice (la o foaie de 2,4 g de material a.u.)		
					R2 0,002g	R3 0,003g	R4 0,005g
1	Gramaj	g/mp	SR EN ISO 536:1997	80,4	80,4	79,8	79,8
2	Grosime	mm	SR EN 534:2005	0,126	0,129	0,128	0,127
3	Densitate aparentă	g/cm ³	SR EN 534:2005	0,64	0,62	0,62	0,63
4	Sarcina de rupere	N	SR EN ISO1924-2:2009	68,5	68,9	68,3	68,6
5	Lungimea de rupere	m	SR EN ISO1924-2:2009	5.770	5.794	5.757	5.758
6	Număr duble îndoiri	-	SR ISO 5626:1996	101	97	93	104
7	Rezistența la plesnire	kPa	SR ISO 2758:2004	242	252	261	236
8	Rezistența la sfâșiere	mN	SR EN 21974:1997	590	630	600	610
9	Porozitatea Gurley, F/S	s	SR ISO 5636-5:1996	28/25	24/24	25/24	26/25
10	Conținut de cenușă	%	SR ISO 2144:1999	9,26	9,06	9,32	9,18

4. CONCLUZII

Dezvoltarea tehnicilor de procesare a materialelor metalice a permis prepararea unor noi clase de materiale, și anume microfibrele metalice izolate în sticlă, cu aplicații deosebite în senzorială, ecranare magnetică, sisteme de securizare, elemente rezistive, etc.

Prin utilizarea procedurii Ulitovsky – Taylor de preparare a microfibrelelor feromagnetice de aliaj Fe₇₇B₁₃Si₁₀ izolate în sticlă se pot obține structuri metalice quasiamorfe, cu caracteristici specifice unui aliaj magnetic moale. Coercivitatea microfibrelelor feromagnetice este de cca. 1250 Oe, adică 0,1 kA/m.

Sistemele de detectare magnetică sunt destinate identificării contrafăcărilor în domeniul valutelor și al altor documente de valoare. Acuratețea sistemelor depinde de utilizarea de dispozitive mici, sensibile din punct de vedere magnetic. De aceea, prin realizarea unor materiale compozite, constituite din microfibre feromagnetice izolate în sticlă, înglobate în matricea celulozică, se pot crea elemente de securizare care permit validarea cu dispozitive de detecție special construite pentru acestea.

Cercetările preliminare de laborator au condus în final la ideea că hârtia în a cărei structură sunt înglobate microfibre feromagnetice poate fi obținută, urmând ca unele deficiențe constatate să fie rezolvate în cadrul cercetărilor care urmează.

5. BIBLOGRAFIE

1. S. K. Das, L. A. Davis, Mater. Sci. Eng., (1988) 98, p. 1-6.
2. A. Zhukov *et al.*, Microwires coated by glass: a new family of soft and hard magnetic materials, J. Mat. Res 15, (2000), p. 2107-2113.
3. A. Zhukov *et al.*, Tailoring of magnetic properties of glass coated microwires by current annealing, Non-crystalline solids 287 (2001) p. 31-16.
4. Obrocea, P., Bobu, E., Bazele fabricării hârtiei, vol.I, Iași 1993, p. 18, 20, 46, 119, 189.
5. Pavlov, K. F., Romankov, P. G., Noskov, A. A., Exerciții și probleme de procese și aparate în tehnologia chimică, Ed. Tehnică București, 1972, p. 596
6. Manualul inginerului chimist, Ed. Tehnică, București, 1972 p. 744-1187
7. Raznjevic, K., Tabele și diagrame termodinamice, Ed. Tehnică, București, 1978, p. 14, 51.
8. Diaconescu, V., Obrocea, P., Tehnologia celulozei și hârtiei, vol II- Tehnologia hârtiei, Ed. Tehnică, București, p.122, 172, 204, 1976.
9. Institutul Român de Standardizare, SC Cephart SA Brăila, Celuloze, hârtie și cartoane, Culegere de standarde, Terminologie, metode de analiză și încercări, vol. I, II, 1997.
10. M.M. Codescu, E. Manta, E.A. Pătroi, W. Kappel, I. Zăpodeanu, M. Burlacu, P. Nechita, V. Midoni – Securing element with ferromagnetic microwires – Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communication, 4 (9), 1365, 2010, ISSN 1842 – 6573.

CU PRIVIRE LA REZISTENȚA LA STIVUIRE A CUTIILOR DIN CARTON ONDULAT

Dan Gavrilescu

Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” din Iași

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

Rezumat

Lucrarea abordează problema rezistenței la stivuire a cutiilor din carton ondulat sub aspectul modului de determinare și factorilor care o influențează. Deoarece rezistența la stivuire se apreciază indirect, prin intermediul rezistenței la compresiune a cutiilor, se prezintă modul de determinare în laborator și prin calcul a acestui parametru. Se subliniază faptul că rezistența la compresiune indică valoarea maximă a rezistenței potențiale a ambalajului. O atenție specială se acordă factorilor care influențează rezistența la stivuire: mărimea și durata de acțiune a sarcinii aplicate; modul de stivuire; umiditatea cartonului ondulat; prezența decupajelor. Fiecare factor este discutat privind măsura în care influențează rezistența la stivuire în condiții reale de exploatare a cutiilor. Influența cumulată a factorilor de influență se apreciază cu ajutorul coeficientului de siguranță la stivuire, care ține seama de pierderea de rezistență indusă de condițiile concrete de utilizare a ambalajelor. Se subliniază că pentru a se asigura rezistența la stivuire, sarcina preluată de cutie în condiții reale de exploatare trebuie să fie substanțial ori mai mică decât valoarea rezistenței la compresiune determinată în laborator,

Cuvinte cheie: *Carton ondulat, Cutii, Rezistența la compresiune, Rezistența la stivuire, Încercări*

Abstract

The paper deals with the stacking strength of corrugated cases, under the aspect of its testing and of factors of influence. Due to the fact that stacking resistance is indirectly quantified through the box compression resistance, its testing in the laboratory and the method of calculating of it are presented. It is underlined that box compression resistance represents the maximum value of potential resistance of a package. Special attention is paid to the factors affecting stacking strength: size and duration of compression load, stacking pattern, moisture of corrugated board, the presence of cuttings in the box walls. Each factor is discussed regarding its influence on stacking strength of boxes in real operating conditions. The cumulative influence of this factors is quantified using the stacking safety coefficient, that takes into consideration the resistance decrease induced by the real operating conditions. It is emphasized that to ensure the required stacking strength, the loading of box must be significantly lower compared with the value of compression resistance of box determined in the laboratory.

Key words: *Corrugated board, boxes, Compression resistance, Stacking resistance, Testing*

1. INTRODUCERE

Viața ambalajului include mai multe etape în care asupra sa se exercită solicitări extrem de complexe ca natură și intensitate. Ele se manifestă încă din faza de introducere a produsului și închidere a ambalajului

și continuă în timpul operațiilor de manipulare, depozitare, transport și desfacere. Solicitățile complexe, de natură

mecanică, termică, chimică, climatică și biologică duc la uzura ambalajului, care își reduce continuu valoarea de consum. Aceleași solicitări se exercită cu intensitate diferită și asupra produsului ambalat și de aceea, rolul ambalajului este să asigure protecția cantitativă și calitativă a mărfii, până ce aceasta ajunge la cumpărător. Cele mai importante categorii de factori agresivi la care sunt supuse ambalajele sunt: solicitările mecanice, chimice, biologice și climatologice.

Solicitările mecanice reprezintă categoria cu influența cea mai mare asupra ambalajului și sunt de mare varietate. Ele pot avea ca origine mediul exterior ambalajului sau pot veni din partea produsului ambalat. Solicitățile mecanice apar inevitabil în fazele de manipulare, depozitare și transport și diferă substanțial ca mod de exercitare a forțelor și ca intensitate. Astfel, în fazele de manipulare, cea mai frecventă solicitare este cea de impact violent, respectiv de cădere sau de proiectare pe un corp dur. La depozitare predomină solicitarea de compresiune, care se exercită cu intensitate maximă asupra cutiei de la baza stivei. Din acest motiv trebuie precizate înălțimea maximă de stivuire sau numărul de cutii care se pot suprapune, precum și modul de suprapunere. În timpul încărcării și transportului apar solicitări multiple care depind de sistemul de încărcare, tipul de transport, lungimea și durata transportului, condițiile climatice de micromediu sau exterioare. Deși proiectantul nu poate prevedea toate situațiile care apar în timpul transportului și operațiilor de încărcare-descărcare, el poate proiecta ambalajul astfel încât acesta să reziste satisfăcător chiar la solicitări complexe: compresiune laterală sau verticală exercitată simultan cu vibrații, stivuire neuniformă ca urmare a deplasării cutiilor în mijlocul de transport, căderea stivelor în mijlocul de transport sau a cutiilor de pe dispozitivele de transport intern, efectul creșterii umidității asupra acestor solicitări [1].

Solicitările de natură chimică se datorează unor factori agresivi care au ca origine mediul ambiant dar și produsul ambalat. Mediul ambiant conține gaze agresive (oxigen, ozon, vapori de apă, dioxid de sulf, vapori de acizi), umezeală sub formă

de micropicături, precum și particule solide. Produsul ambalat poate emana umezeală, gaze, solvenți, vapori corozivi sau substanțe lichide care să degradeze ambalajul dinspre interior. În toate aceste cazuri există posibilități de protecție suplimentară, fie exterioară prin tratamente de acoperire a cartonului ondulat la fața acestuia, fie interioară, prin ambalarea suplimentară a produsului înainte de a fi introdus în cutia de carton ondulat.

Solicitările climatologice sunt determinate de diferențele de climă dintre zonele terestre: polară și subpolară, temperată, tropicală umedă sau uscată, de deșert, între care există deosebiri mari de parametri climatici, temperatură și umiditate a aerului. Energia solară, care conține radiații infraroșii și ultraviolete, este un factor distructiv important al ambalajelor din carton ondulat. Iradierea îndelungată determină îmbătrânirea hârtiilor, adezivilor și a altor elemente constitutive ale ambalajelor.

Umiditatea aerului este parametrul cel mai important care afectează rezistența ambalajului. În zonele uscate și calde umiditatea cartonului ondulat scade accentuat și se produc contracții care determină curbarea cartonului, desprinderea benzilor adezive, deformarea clapelor de închidere etc. Dacă umiditatea este crescută se reduce rezistența cutiilor, mai ales la solicitările de compresiune sau apare pericolul desprinderii straturilor componente ale cartonului ondulat. Roua sau apa condensată din zonele unde umiditatea relativă a aerului ajunge la 100%, determină deformarea cutiilor, desprinderea lipiturilor și în general afectează major integritatea ambalajelor din carton ondulat. Ciclurile de îngheț-dezgeț la care sunt supuse cutiile cu alimente au efect puternic distructiv asupra ambalajului din carton ondulat. Parțial, aceste efecte negative se pot limita prin utilizarea unor hârtii miez și capac cu hidrozistență crescută sau prin tratarea la suprafață a cartonului ondulat cu materiale hidrofobe, tehnologii care însă ridică prețul de cost al ambalajului [2].

Solicitările biologice se referă la acțiunea microorganismelor (bacterii), ciupercilor și mușcăiurilor, în anumite condiții de temperatură, umiditate și

ventilație. Intensitatea acestor solicitări este puternic potențată de atmosfera umedă, temperatura ridicată, absența luminii, precum și un pH adecvat al hârtiei. Condițiile de depozitare și transport sunt hotărâtoare în privința apariției degradărilor biologice, mai ales dacă produsul ambalat este de natură organică: alimente, legume și fructe proaspete, etc [3].

Valoarea rezistenței la stivuire a cutiilor în condiții reale de exploatare este determinată de un complex de factori dintre care cel mai important sunt: mărimea sarcinii aplicate și durata de acțiune, umiditatea cartonului ondulat și modul de stivuire. Lucrarea de față își propune să analizeze rezistența la stivuire a cutiilor din carton ondulat sub aspectul modului de determinare și a factorilor care o determină.

2. DETERMINAREA REZISTENȚEI LA STIVUIRE

Rezistența la stivuire a cutiilor nu se poate determina în laborator sau pe teren, neexistând o metodă omologată și nici o unitate de măsură. Având în vedere că la stivele de cutii cea mai importantă solicitare este compresiunea, rezistența la stivuire se apreciază indirect, prin intermediul rezistenței la compresiune a cutiilor. Această caracteristică se determină în laborator sau se poate calcula cu ajutorul unor ecuații. Prin acest indicator se apreciază în mod direct

rezistența la stivuire a cutiei și se anticipează comportarea acesteia în condiții reale de stivuire, manipulare și transport. Este determinarea de bază prin care se apreciază rezistența ambalajelor din carton ondulat. Rezistența la compresiune a cutiilor trebuie să fie suficient de mare, încât să nu se producă stivuirea cutiei de la baza stivei, în condițiile în care beneficiarul ambalajelor a respectat cele convenite cu producătorul privind masa produsului ambalat, dimensiunile acestuia, modul de ambalare, numărul de cutii din stivă și metoda de stivuire, precum și condițiile de depozitare.

2.1. Determinarea în laborator a rezistenței la compresiune a cutiilor

Rezistența la compresiune a cutiilor (Box Compression Test – BCT) se determină conform standardelor FEFCO No 50 sau TAPPI T-804 și se exprimă în Newtoni (N). Metoda de determinare constă în comprimarea cutiei între plăcile perfect paralele ale preseii, care se apropie cu viteză constantă de 12,5 +/- 2,5 mm/min. Se înregistrează continuu valorile forței și ale deformației. Valoarea maximă a forței înregistrate reprezintă rezistența la compresiune a cutiei.

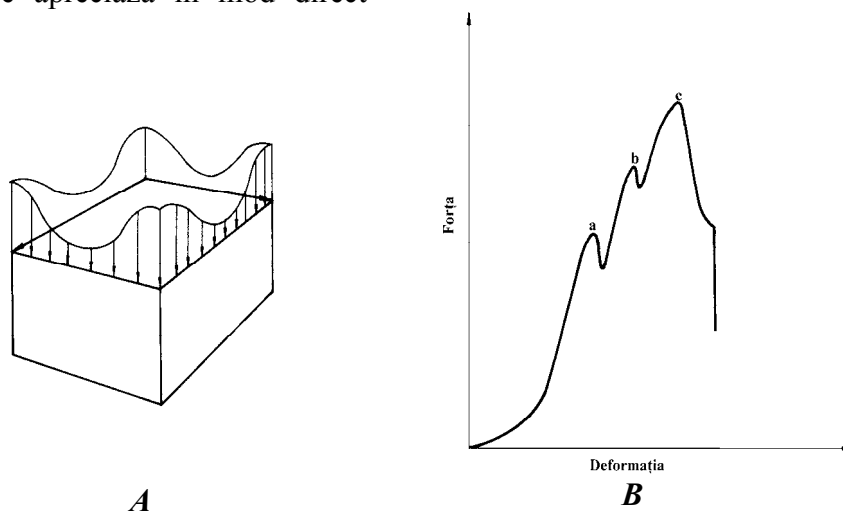


Fig. 1 Distribuția sarcinilor la solicitarea de compresiune pe direcția capac-fund a cutiilor din carton ondulat (A) și forma tipică a curbei efort-deformație (B) [4]

Întrucât valoarea BCT este foarte sensibilă la variațiile de umiditate, cutiile se condiționează la 23 °C și 50 % umiditate relativă, iar determinările se efectuează numai în atmosferă condiționată. Presele pentru determinarea BCT au forța maximă de 30 kN, dimensiunile plăcilor 600 x 1000 mm, înălțimea maximă a cutiei 1000 mm și viteza de lucru reglabilă, între 1-50 mm/min. În afară de obligativitatea condiționării, cutia trebuie pregătită pentru determinare prin închidere și lipire cu bandă adezivă.

Studierea mecanismului deformării cutiei sub influența sarcinilor uniform distribuite arată că în cazul exercitării unor forțe de compresiune scăzute, acestea sunt preluate aproximativ uniform pe întreg perimetrul cutiei. La creșterea sarcinii, se atinge un prim punct critic la care pereții cutiei se buclează elastic spre exterior, în timp ce colțurile cutiei rămân neafectate (punctul a, figura 1). Forțele de compresiune se concentrează spre colțurile cutiei, care vor fi solicitate mai mult decât fețele acesteia și la depășirea celui de-al doilea punct critic, b, se produce strivirea colțurilor în punctul de întâlnire dintre panourile verticale și orizontale.

În momentul atingerii valorii maxime a sarcinii aplicate, panourile se îndoaie și muchiile se strivesc, moment reprezentat de punctul c de pe diagrama efort-deformație. Prin urmare, rezistența cutiei este dată atât de rigiditatea cartonului ondulat care se opune buclării pereților, cât și de rezistența la compresiune pe cant, care se opune strivirii colțurilor. Colțurile cutiei contribuie cu aproximativ 80 % din valoarea BCT.

Este de menționat faptul că valoarea rezistenței la compresiune determinată în laborator este cea maximă pe care o poate suporta cutia. În condiții reale de exploatare, rezistența la compresiune a cutiilor se reduce în timp, principalele motive fiind:

- conținutul cutiei poate produce deformarea spre exterior a pereților;
- forțele acționează asupra cutiilor perioade lungi de timp (săptămâni-luni), apărând fenomenul de oboseală a cartonului;

- în timpul manipulării și transportului cutia este expusă vibrațiilor, șocurilor sau diferitelor lovituri;
- în timpul depozitării forțele de compresiune nu sunt distribuite uniform pe suprafața cutiei;
- parametrii aerului sunt variabili, astfel încât umiditatea la echilibru a cutiei se schimbă relativ frecvent;

Pentru a ține seama de influența cumulată a factorilor enumerați mai sus, se folosește coeficientul de siguranță la stivuire, prin care se majorează substanțial sarcina de compresiune pe care trebuie să o suporte cutia. Acest coeficient se obține prin însumarea coeficienților parțiali ai influenței factorilor care determină rezistența la stivuire. În tabelul 1 se prezintă valorile coeficienților parțiali și ale coeficientului de siguranță la stivuire și se observă că valorile acestui coeficient sunt cuprinse între 3-7, [5].

Tabelul 1 Valorile coeficienților parțiali și ale coeficientului de siguranță la stivuire

Factorul de influență	Valoarea	Factorul parțial de siguranță
Modul de stivuire	Suprapus	1,00 – 1,33
	Interpătruns	1,67 – 2,00
Umiditatea relativă a aerului, %	65	1,07 – 1,25
	75	1,25 – 1,67
	90	1,82 – 2,50
Depozitarea la 90 % umiditate a aerului timp de:	1 oră	1,11 - 1,40
	10 zile	1,33 - 2,00
	1 an	2,00- 2,55
Valoarea minimă / maximă		3,18 / 7,05

Aceasta înseamnă că, față de valoarea BCT determinată în laborator, sarcina preluată de cutie în condiții reale de exploatare trebuie să fie de 3-7 ori mai mică.

2.2. Determinarea prin calcul

Valorile rezistenței la compresiune a cutiilor se pot determina și prin calcul, cunoscând:

- rezistența la compresiune pe cant a cartonului ondulat, ECT (ECT-Edgewise Compression Test); kN/m

- rigiditatea cartonului ondulat, S_b , pe direcția mașinii și pe direcția transversală (S_{bMD} , respectiv S_{bCD}); Nm

- perimetrul cutiei, Z ; m.

Acești parametri compun binecunoscuta ecuație a lui McKee, care are forma generală:

$$BCT = k_1 \cdot ECT^b \cdot S_b^{1-b} \cdot Z^{2b-1}, N \quad (1)$$

În cazul cutiilor din carton ondulat, formula lui McKee se particularizează:

$$BCT = k_1 \cdot ECT^{0,75} \cdot S_b^{0,25} \cdot Z^{0,5}, N \quad (2)$$

în care :

$$S_b = (S_{bMD} \cdot S_{bCD})^{1/2}, N m \quad (3)$$

În formă simplificată, formula McKee devine:

$$BCT = k \cdot ECT \cdot T^{0,5} \cdot Z^{0,5}, N \quad (4)$$

S-a stabilit că valoarea constantei k , ce aproximează cel mai bine valorile calculate cu cele determinate în laborator este $k = 5,87$, astfel încât forma practică a ecuației McKee este [6] :

$$BCT = 5,87 \cdot ECT \cdot T^{0,5} \cdot Z^{0,5}, N \quad (5)$$

în care ECT este exprimată în N/m, T este grosimea cartonului ondulat (m), iar Z este perimetrul cutiei (m).

Formula (5) se folosește uzual determinarea prin calcul a valorii BCT a oricăror formate de cutii, fabricate din diferite tipuri de carton ondulat. Se observă că formula include doar un singur parametru de rezistență a cartonului ondulat, determinat în laborator, rezistența la compresiune pe cant (ECT). Formula McKee are și limite, de exemplu nu ține seama de înălțimea cutiilor, ori este cunoscut faptul că valoarea BCT scade cu înălțimea (la cutiile din același carton și cu același perimetru).

Exemplu de calcul al rezistenței la compresiune (stivuire):

Să se verifice dacă cutia de la bază rezistă într-o stivă de 6 cutii (1+5), cunoscându-se:
 - cutia este rectangulară cu perimetrul 1200 mm, din carton tip III cu ondulă C și masa de 420 g/m²;
 - valoarea ECT a cartonului: 3,7 kN/m;
 - grosimea cartonului: 4 mm;
 - masa cutiei și a conținutului: 10 kg;
 - coeficientul de siguranță la stivuire: 4,0

Rezolvare:

Cutia trebuie să reziste la: $10 \times 5 \times 4 = 200 \text{ kgf} = 2000 \text{ N}$,

(s-a considerat $1 \text{ kgf} = 10 \text{ N}$);

Se determină valoarea BCT cu ecuația McKee:

$$BCT = 5,87 \cdot ECT \cdot T^{0,5} \cdot Z^{0,5}, N$$

$$BCT = 5,87 \cdot 3700 \cdot 0,004^{0,5} \cdot 1,2^{0,5} = 1498 \text{ N}$$

Concluzie: Cutia de la baza stivei nu rezistă la sarcina de 2000 N. Cutia rezistă la limită dacă masa se reduce la 7,5 kg

3. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ REZISTENȚA LA STIVUIRE

Principalii factori care influențează rezistența la stivuire a cutiilor de carton ondulat sunt: - mărimea și durata de acțiune a sarcinii aplicate;

- modul de stivuire;

- umiditatea cartonului ondulat;

- prezența decupajelor

Cutiile trebuie să corespundă mai multor derivate de calitate, dintre care cele mai importante sunt:

- suprafața cutiei este curată, nu este scămoșată, nu prezintă rupturi, lovituri, crețuri; efectul de vâlurire nu este foarte vizibil;

- dimensiunile interioare corespund specificației;

- cutia asamblată este rectangulară la toate colțurile;

- liniile de big sunt drepte, suficient de adânci încât să permită pliarea fără distorsiuni;

- la pliarea clapelor nu apar plesniri ale hârtiei pe linia de biguire; clapele sunt rectangulare,

cele interioare se întâlnesc, iar cele exterioare lasă un spațiu de cel mult 2 mm;

- șlițurile sunt paralele și centrate și nu depășesc excesiv liniile de biguire;

- culoarea (nuanța) cutiilor din același lot este aceeași;

- elementele tipărite sunt în concordanță cu specificația, conturul este clar și sunt poziționate corect

În aceste condiții este de așteptat să nu apară probleme legate de rezistența cutiilor, dacă se respectă cele convenite cu beneficiarul privind masa produsului ambalat, dimensiunile acestuia, modul de ambalare, numărul de cutii din stivă și metoda de stivuire, precum și condițiile de depozitare.

3.1. Mărimea și durata de acțiune a sarcinii aplicate

Mărimea sarcinii se referă la masa produselor care poate fi ambalată în cutie și care stabilește sarcina de compresiune suportată de cutia de la baza stivei. Masa depinde de caracteristicile cartonului ondulat,

de tipul și de perimetrul cutiei. În multe țări s-au introdus reguli privind caracteristicile de rezistență ale cutiilor, corelate cu masa produsului ambalat. Spre exemplu, în Germania, standardul DIN 55468-1:2004-08 prevede valorile minime ale rezistenței la plesnire, rezistenței la străpungere și rezistenței la strivire pe cant ale cartonului din care se fabrică cutiile, funcție de masa conținutului [7]. În SUA, normativul Rule 41/Item 222, stabilește dependența dintre masa conținutului cutiei și caracteristicile cartonului ondulat și ale cutiei, după cum se prezintă în tabelul 2 pentru cartonul tip III. Sunt vizate rezistența cutiilor și stabilitatea stivelor în timpul transportului auto și feroviar. Se observă că cele mai importante caracteristici de rezistență care se iau în considerare la alegerea cartonului ondulat sunt rezistența la plesnire și rezistența la compresiune pe cant.

Tabelul 2 Dependența dintre masa produsului ambalat și caracteristicile cartonului tip III, conform legislației americane (Rule 41/Item 222)

Masa cutiei și conținutului, kg	Perimetrul cutiei, mm	Suma maselor hârtiilor capac (valoare minimă), g/m ²	Rezistența la plesnire minimă a cartonului ondulat, kPa	Rezistența la compresiune pe cant (ECT), valoare minimă, kN/m
9	1020	254	860	4,0
15	1275	322	1030	4,5
23	1530	366	1200	5,0
30	1910	410	1375	5,5
43	2420	674	1890	7,6

Odată cu creșterea duratei, rezistența cutiei aflată sub sarcină scade datorită fenomenului de oboseală, caracteristic oricărui corp din natură. Cartonul ondulat se comportă ca un material viscoelastic, în mod similar cu hârtiile care îl compun. Sarcina aplicată determină apariția fluajului, respectiv instalarea deformațiilor și creșterea lor cu o anumită viteză. Fluajul se produce atât la nivelul hârtiilor componente cât și al cartonului ondulat, ca structură de rezistență de bază. Viteza de reducere a rezistenței cutiei

depinde de valoarea sarcinii aplicate, respectiv de raportul dintre sarcina aplicată și rezistența la stivuire. De exemplu, dacă sarcina aplicată reprezintă 90 % din cea corespunzătoare rezistenței la stivuire, cutia cedează în câteva zile, iar dacă sarcina aplicată scade la 50 %, cutia cedează abia după câteva luni.

Determinările la oboseală a ambalajelor arată că există diferențe apreciable între modul de testare a rezistenței acestora, respectiv dacă încercarea s-a realizat prin stivuire un timp îndelungat sau dacă

rezistența s-a determinat cu presa din laborator. Aceste diferențe se explică prin modul de aplicare a efortului care în primul caz este static, iar în ultimul este dinamic, sarcina fiind crescătoare în timp. Valorile rezistenței sunt, în primul caz, în medie, de două ori mai mari, ceea ce probează că ambalajul rezistă mai bine dacă sarcina aplicată este constantă în timp și uniform distribuită. De asemenea, această constatare arată că prin determinarea rezistenței la compresiune a cutiilor în laborator, când

Tabelul 3 Influența duratei de acțiune a sarcinii asupra rezistenței la stivuire

Duratei de acțiune a sarcinii, zile	Rezistența la stivuire, valori relative, % (față de inițial, 100 %)
0	100
10	65
30	59
60	57
90	55
180	52
1 an	50
2 ani	47

3.2. Umiditatea cartonului ondulat

Un factor cu influență decisivă asupra rezistenței la stivuire a cutiilor este umiditatea cartonului ondulat care depinde de parametrii aerului din spațiul de depozitare. Creșterea umidității cartonului ondulat este întotdeauna însoțită de reducerea rezistenței la stivuire și determinările arată că, dacă umiditatea depășește 15 %, ambalajul își pierde aproape complet rezistența. Cauzele sunt legate de rolul apei la slăbirea legăturilor dintre fibrele celulozice și la reducerea rigidității fibrelor. Umiditatea scade accentuat și rezistența lipiturilor, amidonul comportându-se similar cu celuloza. Totodată, dacă umiditatea ambalajului revine la valorile normale, 7-8 %, rezistența la stivuire se reface aproape integral [8].

sarcina se aplică în condiții dinamice, se obțin valori care prezintă un coeficient de încredere ridicat, ambalajele comportându-se mai bine în condiții reale de solicitare, când, de obicei, sarcinile care acționează sunt statice. În tabelul 3 se prezintă influența duratei de acțiune a sarcinii asupra rezistenței la stivuire. Se observă că în primele 10 zile scăderea rezistenței este accentuată, după care reducerea rezistenței se atenuază, proporțional cu trecerea timpului.

Tabelul 4 Influența umidității relative a aerului asupra rezistenței la stivuire a cutiilor

Umiditatea relativă, %	Rezistența la stivuire, valori relative, %
30	110
40	105
50	100
55	96
60	90
70	79
80	65
90	45

În tabelul 4 se prezintă influența umidității relative a aerului din spațiul de depozitate asupra rezistenței la stivuire a cutiilor. S-a considerat că la 50 % umiditate relativă a aerului rezistența la stivuire este 100 %. Se observă influența deosebit de accentuată a umidității aerului; în timp ce aerul mai uscat rigidizează cartonul și pe această cale mărește rezistența la compresiune a cutiilor; aerul foarte umed determină scăderea pronunțată a rezistenței la stivuire. Beneficiarii de ambalaje trebuie să conștientizeze importanța deosebită a parametrilor aerului din spațiile de depozitate asupra rezistenței cutiilor.

De cele mai multe ori ambalajul este expus unor cicluri de variație a parametrilor aerului, umiditatea relativă și temperatura, care determină modificări ale umidității de echilibru a cartonului ondulat. S-a stabilit că variațiile de umiditate a aerului între 35 % și 90 % produc scăderi ale rezistenței la stivuire mai mari decât în cazul în care ambalajul ar fi menținut la 90 % umiditate constantă a aerului același interval de timp [9].

3.3. Modul de stivuire

Rezistența la stivuire depinde și de modul de stivuire a cutiilor, care poate fi suprapus sau întrepătruns, variante prezentate în figura 2.

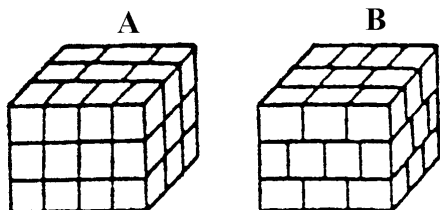


Fig. 2 Modurile de stivuire a cutiilor:
A-suprapus; B-întrepătruns

Dintre cele două modalități, stivuirea suprapusă, muchie la muchie, este mai avantajoasă, atât ca manoperă, cât și din punctul de vedere al rezistenței, deoarece sarcina este preluată de către colțurile verticale ale cutiilor, dispuse în prelungire, care formează adevărate coloane de rezistență ale stivei. Acest mod de stivuire valorifică mai bine și efectul portant al conținutului ambalajului.

În cazul stivuirii întrepătrunse, sarcina este preluată în măsură aproximativ egală de colțuri și de mijlocul laturilor cutiilor. În această situație nu se folosește la capacitatea reală rezistența superioară a colțurilor și se produce suprasolicitarea pereților cutiilor, a căror rezistență la compresiune este inferioară. Din aceste motive, stivuirea întrepătrunsă reduce semnificativ, uneori la jumătate, rezistența la stivuire a cutiilor. Singurul avantaj al stivuirii întrepătrunse este că asigură o mai mare stabilitate a stivei la răsturnare.

Trebuie menționat că și în cazul modului suprapus, orice abatere de la poziția corectă de stivuire, de la alinierea perfectă a cutiilor, determină scăderea rezistenței la stivuire. Așezarea unei cutii peste cealaltă cu o abatere de numai 1-2 cm are ca efect repartizarea neuniformă a sarcinii și, ca rezultat, unele zone ale cutiei vor fi suprasolicitate și se vor deforma. Suprapunerea cutiilor cu dimensiuni diferite determină cel mai mare risc privind stabilitatea stivelor. Experiența arată că stivuirea neglijentă este printre cele mai

importante cauze care determină scăderea rezistenței sau deteriorarea ambalajelor.

3.4. Prezența decupajelor

Valoarea BCT a cutiilor este puternic influențată de prezența orificiilor de ventilație sau a mânerelor decupate. Influențează atât numărul de decupaje, suprafața și forma lor, precum și poziția pe panourile cutiei. Cu cât suprafața decupată din panoul cutiei este mai mare, cu atât valoarea BCT este mai mică. În tabelul 5 se prezintă efectul decupajelor practicate în panouri asupra valorii BCT a cutiilor și se observă că chiar la valori mici ale suprafeței decupate (1 % din suprafața panoului cutiei), valoarea BCT se reduce accentuat.

Tabelul 5 Influența decupajelor practicate în panourile cutiei asupra rezistenței la compresiune, (BCT)

Forma decupajului	Valoarea BCT (%) la diferite procente ale suprafeței decupate din panoul cutiei				
	Fără decupaj	1 %	2 %	3 %	4 %
Circulară	100	87,0	84,0	81,1	78,3
Eliptică	100	84,0	73,4	66,0	61,3

Prezența decupajelor este utilă și inevitabilă la multe tipuri de cutii, dar trebuie să se țină seama de efectul acestora asupra rezistenței cutiilor.

4. CONCLUZII

1. Rezistența la stivuire a cutiilor nu se poate determina în laborator sau pe teren, neexistând o metodă omologată și nici unitatea de măsură corespunzătoare. Având în vedere că la stivele de cutii cea mai importantă solicitare este compresiunea, rezistența la stivuire se apreciază indirect, prin intermediul rezistenței la compresiune a cutiilor.

2. Valoarea rezistenței la compresiune determinată în laborator este cea maximă pe care o suportă cutia. În condiții reale de exploatare, rezistența la compresiune a cutiilor se reduce datorită operațiilor de ambalare, transport și depozitare.

3. Principalii factori care influențează rezistența la stivuire a cutiilor de carton ondulat sunt: mărimea și durata de acțiune a sarcinii aplicate; modul de stivuire; umiditatea cartonului ondulat; prezența decupajelor. Pentru a ține seama de influența cumulată a acestor factori, se folosește coeficientul de siguranță la stivuire care stabilește că sarcina preluată de cutie în condiții reale de exploatare trebuie să fie substanțial mai mică decât valoarea BCT determinată în laborator.

5. BIBLIOGRAFIE

1. Besen A. H: Design and Production of Corrugated Packaging and Displays, Jelmar Publishing Co, 1990, p.112.
2. Maltenford G.G: Performance and Evaluation of Shipping Containers, Jelmar Publishing Co, 1989, p. 30.
3. x x x TEGEWA: Germ Load on Packaging Paper and Board, Corrugated International, nr. 3, 1999, p. 35.
4. FEFCO – Testing methods for corrugated board, www.fefco.org.
5. Corrugated design factors, Module 5, Part 1, <https://www.msu.edu/course/pkg/322/>
6. Gavrilesco D., Toth S., Cartonul Ondulat, Editura 3T, Sf. Gheorghe, 2007, p. 193.
7. FCBM 37:06 International Rules for Corrugated Board and Cases, http://www.fcbm.org/pdf/fcbm_standards_37-06.pdf
8. x x x Note Tehnice – Cercetări noi privind rezistența la compresiune a lăzilor din carton ondulat, Celuloză și Hârtie, nr. 10, 1971, p. 462
9. A. Boonyasarn, B.R. Harte, D. Twede, J. L. Lee, Tappi J, nr. 10, 1992, p. 79



Pulp and Paper Research and Development Institute – CEPROHART SA Braila together with Patronizing Federation of Pulp and Paper Industry – ROMPAP, Bucharest and Gheorghe Asachi Technical University Iasi, Romania organise:

***The 7th International Symposium
on Advanced Technologies for the
Pulp, Paper and Corrugated Board
Industry,***

in Brăila, Romania, on 3 – 6 of September
2013

Under the coordination of a prestigious international scientific committee, the symposium objective is to bring together the representatives of academic, research and industrial communities for discussion on the new trends in pulp, paper, corrugated board and other adjacent fields.

The symposium program will be held on two sections and will cover the following topics:

1. Pulp, paper and corrugated board technologies

- Innovative processes and materials in pulp and paper industry

- New technologies and equipment for corrugated board industry
- Technologies and equipment for paper and board packaging
- Recycling of paper and board products
- Resources management in pulp, paper and corrugated board industry

2. Specialty papers and boards

- Paper and board securing technologies
- Securing elements with paper and board applications
- Systems and devices for detection and validation of security papers
- Specialty papers and boards with high fields application

The organizers invite the participants to submit proposals for papers and poster presentations. An abstract of about 300 words in English or Romanian (font TNR,10) should be sent to the address of the Symposium Secretariat no later than **May 15, 2013**. Authors will be informed on acceptance of their lecture by **June 1, 2013**. Full papers in English/Romanian will be sent until **July 20, 2013**. The papers will presented as: • plenary lectures – not exceed 30 minutes; • lectures - not exceed 15 minutes; • posters – 70 x 100 cm.

For the further information contact to:
3,Al.I.Cuza Blvd, 810019, Braila, Romania,
tel: +40239 619741; fax: +40 239 680
280; Contact person: Petronela Nechita,
Ph.D, phone: +40744 70 49 28, email:
pnechita@yahoo.com ,
petronela.nechita@ceprohart.ro