

# CELULOZĂ ȘI HÂRTIE

**VOL.63**
**No. 1/2014**


---

**MANAGEMENT BOARD**

G. Balogh, D. Buteică (Chairman), C-tin Chiriac (Vicechairman), I.Ciucioi, 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

---

**CUPRINS**
**CONTENTS**

VALENTIN I. POPA <i>Biorafinarea și industria de celuloză și hârtie</i>	3	VALENTIN I. POPA <i>Biorefining and the pulp and paper industry</i>	3
NARCISA MARCELA MOISEI, ADRIAN CĂTĂLIN PUIȚEL, DAN GAVRILESCU, BOGDAN MARIAN TOFĂNICĂ <i>Fibre și energie din paie</i>	18	NARCISA MARCELA MOISEI, ADRIAN CĂTĂLIN PUIȚEL, DAN GAVRILESCU, BOGDAN MARIAN TOFĂNICĂ <i>Fibers and energy from straw</i>	18
IULIAN ANDREI GÂLCĂ, RĂZVAN PAUL BULZAN, ADRIAN CĂTĂLIN PUIȚEL, VALENTIN I. POPA <i>Caracterizarea unor component rezultați prin biorafinarea puzderiilor de cânepă</i>	27	IULIAN ANDREI GÂLCĂ, RĂZVAN PAUL BULZAN, ADRIAN CĂTĂLIN PUIȚEL, VALENTIN I. POPA <i>Characterization of some components resulted in hemp woody core biorefining</i>	27
BOGDAN MARIAN TOFĂNICĂ, DAN GAVRILESCU <i>Caracterizarea tulpinilor de rapiță (Brassica napus). 1. Morfologia și anatomia</i>	34	BOGDAN MARIAN TOFĂNICĂ, DAN GAVRILESCU <i>Characterization of rapeseed stalks. 1. Morphology and anatomy</i>	34
MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE	48	SCIENTIFIC EVENTS	48

*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 PATRONIZING ORGANIZATION FOR THE ROMANIAN 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 Gavrilesco** - “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 Iași, Romania

**Petronela Nechita** – “Dunărea de Jos University” of Galați, 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

---

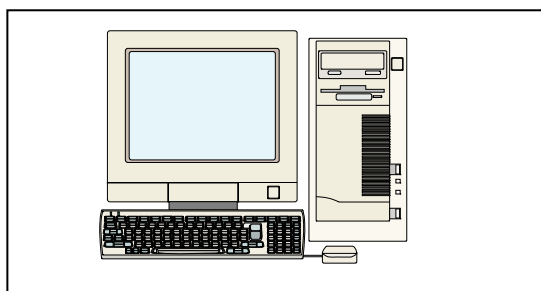
The foreign readers may subscribe by TECHNICAL ASSOCIATION FOR ROMANIAN PULP AND PAPER INDUSTRY, (ATICHR), Walter Mărăcineanu Square no.1-3, Entry 2, Fl. 2, Room 177-178, Land 1, Bucharest, RO-78101, phone: + 40 21 315 01 62, + 40 21 315 01 75, Fax: +40 21 315 00 27, E-mail: [rompap@pcnet.ro](mailto:rompap@pcnet.ro)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

The articles, information, advertising can be sent on “**CELULOZĂ și HÂRTIE**” editorial office address: A.II.Cuza Blvd, no.3, 810019, Braila, Romania, phone: +40 239 619 741, fax: +40 239 680 280, e-mail: [petronela.nechita@ugal.ro](mailto:petronela.nechita@ugal.ro), or Walter Mărăcineanu Square, no. 1-3, land 1, Bucharest, phone: + 40 21 315 01 62, + 40 21 315 01 75

---

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

---



## BIOREFINING AND THE PULP AND PAPER INDUSTRY<sup>\*)</sup>

Valentin I.Popa

*“Gheorghe Asachi” Technical University of Iasi  
71 Mangeron Blvd. 70050, Iasi, Romania*

Author correspondence: *“Gheorghe Asachi” Technical University of Iasi  
71 Mangeron Blvd. 70050, Iasi, Romania, e-mail: [vipopa@tuiasi.ro](mailto:vipopa@tuiasi.ro)*

### Abstract

The US Department of Energy (1997) defined the term biorefinery as: “an overall concept of processing plant where biomass feedstock is converted and extracted into a spectrum of valuable products.” Biorefinery concept offers an opportunity to revitalize the pulp and paper industry producing high value chemicals and biofuels developing new technologies and penetrating new markets. This situation explains the different proposals at world level concerning the implementation of biorefinery in the pulp and paper industry or to create and develop a new technology. In this paper the existing opportunities will be discussed along with our concept concerning complex biomass processing. Such evaluation could be useful to establish what directions can be finding for practical applications of biorefinery.

**Key words:** *Biorefining, Pulp and Paper Industry, Cellulose, Hemicelluloses, Lignin, Extractives, Biobased products*

### Rezumat

Departamentul de Energie al SUA (1997) a definit termenul de bio-rafinare ca fiind: "un concept general de prelucrare a plantelor, în care materia primă – biomasa - este convertită și extrasă într-un spectru de produse valoroase." Conceptul de bio-rafinare oferă o oportunitate de a revitaliza industria celulozei și hârtiei, prin producerea de substanțe chimice de valoare și de biocombustibili, prin dezvoltarea de noi tehnologii și pătrunderea pe noi piețe. Acest studiu explică diferitele propuneri la nivel mondial referitoare la implementarea bio-rafinării în industria celulozei și hârtiei sau la crearea și dezvoltarea unei noi tehnologii. În această lucrare vor fi analizate oportunitățile existente, împreună cu conceptul nostru referitor la prelucrarea complexă a biomasei. O astfel de evaluare ar putea fi utilă în vederea stabilirii aplicațiilor practice ale bio-rafinării.

**Cuvinte cheie:** *Biorafinare, Industria de Celuloză și Hârtie, Celuloză, Hemiceluloze, Lignină, Substanțe Extractibile, Bio-produși*

<sup>\*)</sup>Lucrare prezentată la Al VII lea Simpozion Internațional Tehnologii Avansate pentru Industria Celulozei, Hârtiei și Cartonului Ondulat, 3 – 6 septembrie 2013, Brăila, România

## 1. INTRODUCTION

According to the American National Renewable Energy Laboratory (NREL) a biorefinery is a facility that integrates biomass conversion processes and equipment to produce fuels, power and chemicals from biomass [1]. Biorefining aims for a complete valorization of the biomass source by performing the overall processes with a minimum energy and mass and to maximize the overall value of the production chain. It consists of an efficient fractionation of biomass into various value-added products and energy using physical separation processes in combination with (bio-) chemical and thermochemical conversion steps. In that sense, the biorefinery concept has similar objectives as today's oil refineries. A plant for the fractionation and refining of biomass and to use of its entire components, a "biorefinery" plant, will have to display a high level of process integration and optimization to be competitive in the near future. Forest products companies may increase revenue by producing biofuels and chemicals in addition to wood, pulp and paper products in a so called **Integrated Forest Biorefinery (IFBR)**. The concept of an **IFBR** is being advanced by a number of investigators who envision converting cellulose, hemicelluloses, and lignin from woody biomass, dedicated annual crops and municipal waste in bioenergy and basic chemicals [2].

A pulp mill has excellent prerequisites to be the base for a biomass based biorefinery: large flow of raw materials (wood and annual plants), existing process equipment and good process knowledge. The key strength of the pulp and paper industry are the wood and biomass sourcing and logistic infrastructure, sustainability existing base of production integrates and the high efficiency and experience in combined heat and power generation. The industry has unique capabilities in handling very large volumes of biomass and the synergies in logistics and energy integration are significant. Therefore, biorefining and bioenergy fit well into the integrated business model of forest products companies.

Current chemical pulp process use approximately 50 % of the organic raw material in the production of paper pulp. The remaining 50 % is burned in the recovery boiler to produce steam. A modern energy-optimized pulp mill has a substantial excess of energy/steam. This excess can be utilized in several different ways:

- the first is to produce electrical power;

- the second is to replace the recovery boiler with a black liquor gasification unit to produce syngas;
- the third is to extract some lignin from the black liquor and sell it as a new product to be used as fuel or raw materials for bio-based products.
- the fourth is to attract the other external sources of biomass or wastes and to process them with the aim to obtain fuels and chemicals [3].

In the pulp mill of tomorrow, also the hemicelluloses, and extractives dissolved in process streams, could be extracted and used as chemical raw materials. As a consequence the chemical pulp mill could be transformed into an integrated biomass biorefinery producing different chemicals besides traditional pulp and papers [4]. At the same time, the utilization of biomass as a renewable raw material may have the following advantages: (1) Reduced dependence on imported fossil oil; (2) Reductions in greenhouse gas emissions; (3) Building on the existing innovation base to support new developments; (4) A bio-industry that is globally competitive; (5) The development of processes that use biotechnology to reduce energy consumption and the use of non-renewable materials; (6) Jobs and wealth creation; (7) The development of new, renewable materials; (8) New markets for the agriculture and forestry sectors, including access to high-value markets; (9) Underpinning a sustainable rural economy and infrastructure; (10) Sustainable development along the supply chain from feedstocks to products and their end-of-life disposal.

## 2. POSSIBILITIES OF BIOREFINING IMPLEMENTATION INTO THE PULP INDUSTRY

Examples of fractionation technologies are the several biomass pulping processes that are common practice in the pulp and paper industry (e.g. kraft pulping, sulfite pulping, soda pulping, organosolv pulping etc.). Here, the biomass is essentially fractionated into cellulose (for paper) and black liquor, a waste stream that predominantly contains residual carbohydrates and their degradation products (e.g. from the hemicelluloses), partly degraded lignin and inorganics from the pulping process. The main application to date of this black liquor is combustion for heat. In addition, lignin and lignin containing residues are large side streams from

the pulp - and paper industry and from biorefineries that use the carbohydrate fraction of the biomass, e.g. for the production of bio - ethanol. Globally ~ 50 Mt per year of lignin originates from the pulp and paper industry, predominantly from kraft-, soda- and sulfite-pulping of softwood, hardwood and agricultural residues such as straw, flax and grasses. Only 1 Mt is used for commercial purposes including lignosulfonates from sulfite pulping and 0.1 Mt as (chemically modified) kraft lignins from kraft pulping.

At present, most of these sulfur containing lignin-streams are combusted for generating power and / or heat, an application with very limited added-value. These sizable amounts of lignin are in principle available for valorization into chemicals and performance products. New developments in soda-pulping technology have resulted in sulfur free lignins from herbaceous types of biomass such as straw and grass [5,6].

Furthermore, large amounts of (hydrolysis) lignin will be produced from future bio-ethanol based biorefineries by processes such as steam explosion and organosolv-pulping. The first is a thermo-mechanical treatment that uses sulfuric acid for the hydrolysis and steam-explosion for breaking-up the fibrous biomass structure. Organosolv-pulping of hardwood, grasses and straw leads to a high-quality lignin that is essentially sulfur-free. The biomass is fractionated into lignin, cellulose and a hemicelluloses containing side stream. Generally, the hydrolysis lignins are the main fraction in the side-stream that originates from the processing of wood and agricultural residues for transportation fuels and chemical building blocks.

Taking into account the utilization of different biomass sources as raw materials in a complex integrated pulp mill producing bioproducts and biomaterials, after our opinion we have to consider the following aspects:

(1) all kinds of vegetable biomass contain almost the same main compounds;

(2) the macromolecular compounds existing in the biomass incorporate biosynthesis energy, and their conversion to useful products seems to be economical;

(3) the complex and total processing technology may be modulated depending on the chemical composition of the biomass sources, as well as on the utilization of the obtained chemical compounds [7].

Thus the specific objectives of this proposal have to be the following:

1. Identification, quantification and characterization of resources from chemical composition point of view;
2. Separation and establishing of optimal conditions for fractionation using an original scheme which allow isolating chemical compounds as a function of their structure and raw material accessible to be processed (Figure 1). Conventional and nonconventional extraction procedures will be used.

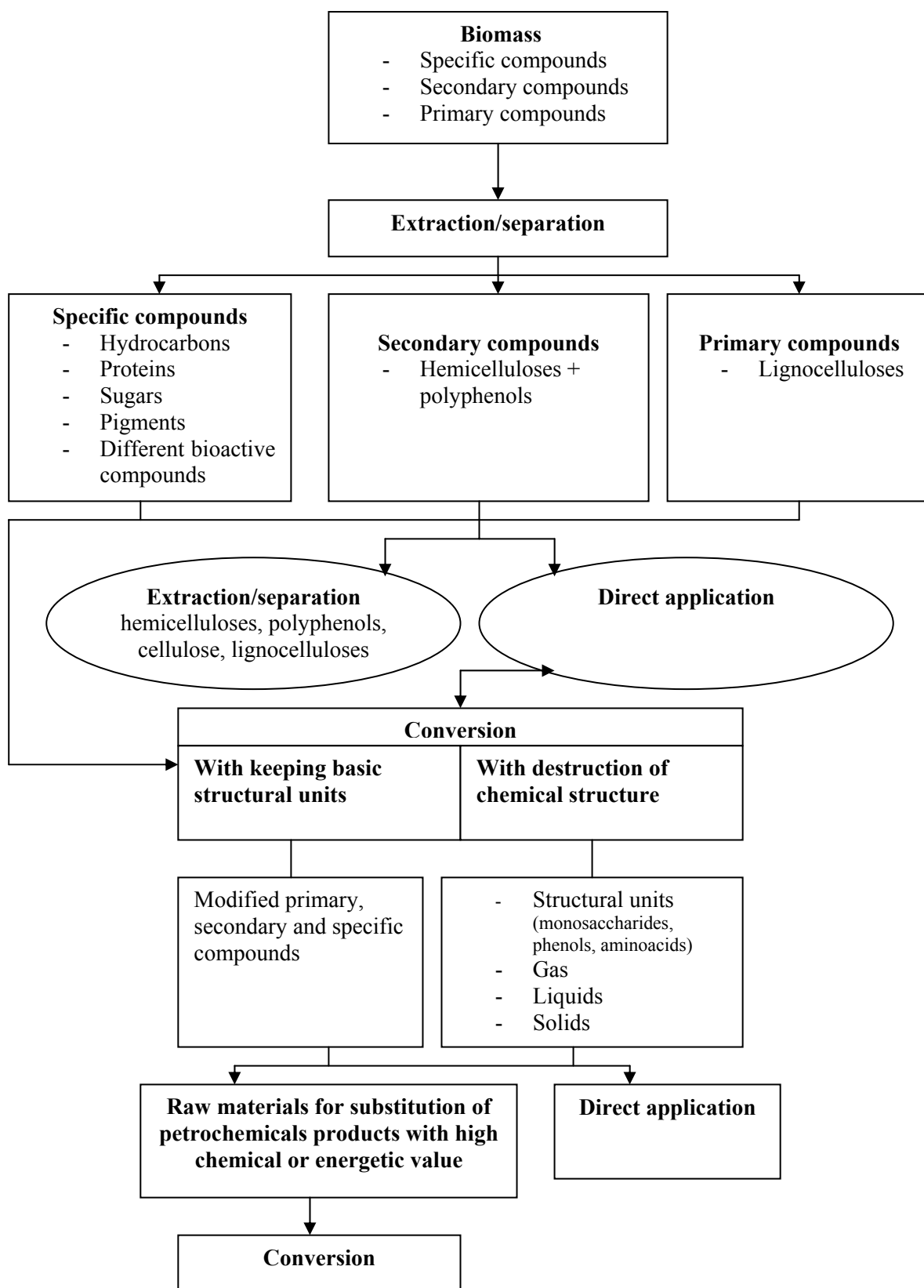


Fig. 1 Flow sheet of integral and complex processing of phytomass

3. Characterization of isolated products; comparative studies of extraction methods will be carried out; correlation of the characteristics with the possibilities to utilize the obtained products; the establishing of potential applications;
4. The elaboration of sequential technological procedures to recover separated compounds with the aim to transfer them to the pilot scale level;
5. Evaluation of the results obtained in technological transfer from the efficiency, economical and social points of view;
6. The evaluation of the economical feasibility of applications of proposed technologies; analysis of cost-benefit ratio.

The world distribution of phytomass evidences huge quantities still unexploited by man (about 89 %), together with significant forest, agricultural, industrial and urban wastes.

**Wood phytomass** is still being incompletely exploited (important amounts are used as fuel (about 50 %) for local energetic requirements and, only to a certain extent, for chemical ones).

**Agricultural phytomass** is now being confronted with a new problem: "limited grounds against an ever increasing number of people", a situation which could not assure by any means

new stocks (wastes excepted); consequently, there is no reason of taking out from usual consumption such valuable food products as wheat, sugar beet, sugar cane-to be converted into liquid fuels (e.g. ethanol). In such circumstances, mention should be made of the efforts of obtaining-on soil inadequate for agriculture- energetic culture of fast growing plants, species with high content of biological compounds, or hydrocarbons. At the same time, it is known that from processing of agricultural products and plants containing biological compounds results important quantities of wastes. These can represent raw material to separate and upgrade different components with energetic and chemical value using technology proposed by us. Thus from a pulp mill biorefinery the following products can be obtained beside of pulp and paper: phenols, adhesives, carbon fibers, activated carbon, binders, barriers, antioxidants, pharmaceuticals, nutraceuticals, cosmetics, surfactants, chelants, solvents, descaling agents, specialty polymers, biofuels (pellets, lignin fuel, methanol, DME, ethanol etc.).

The new or increased amounts of traditional products can be made from internal/or external biomass sources (Figures 2,3).

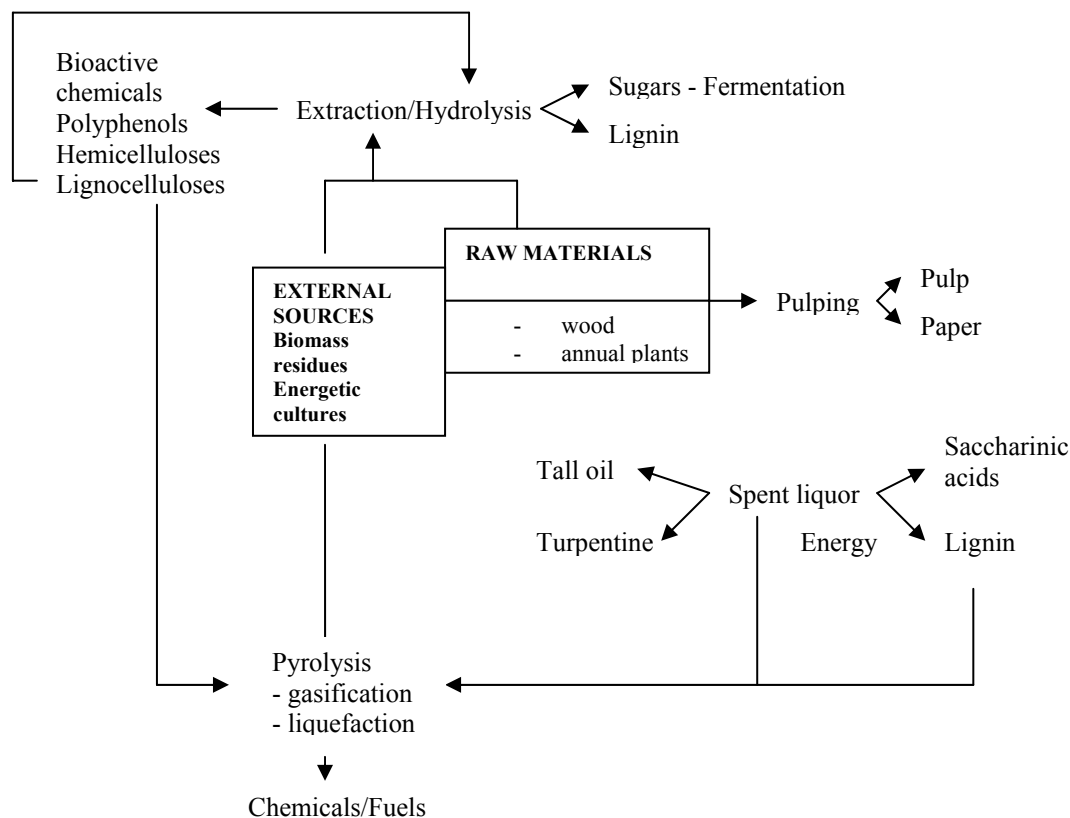


Fig.2 Flow sheet for biorefining technology application using internal and external biomass sources

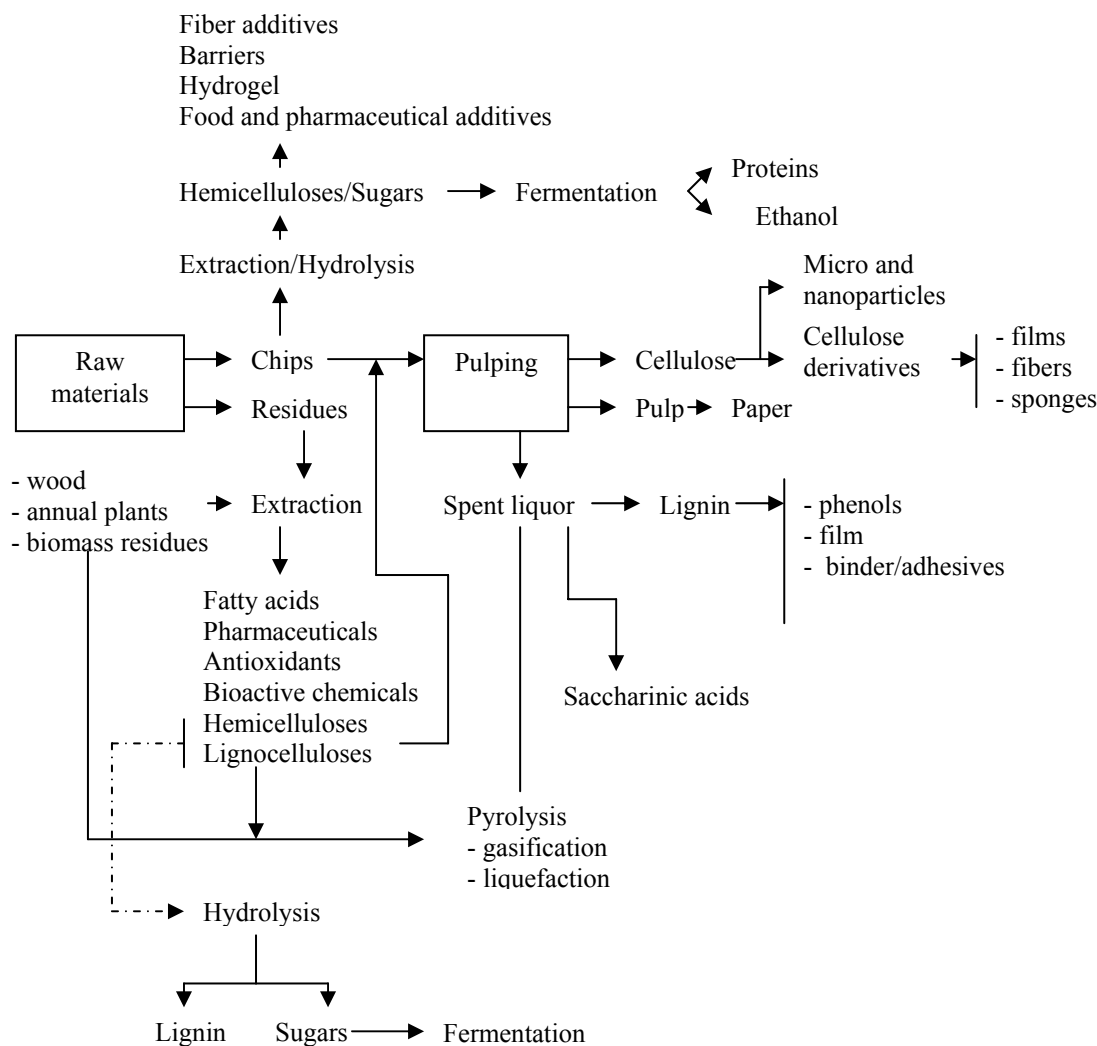


Fig. 3 A possible implementation of biorefining in the pulp and paper industry

Three different levels can be identified: (1) a high degree of energy saving in future mills, especially chemical pulp mill, will lead to large amount of excess internal biomass which can be transferred to products mentioned above; (2) components in e.g. the black liquor, forest residues and bark can be upgraded to more valuable ones and the energy balance of the mill is kept through fuel import, wholly or partly depending on the level of mill energy efficiency. The imported fuels can be biomass or other types; (3) external (imported) biomass (in some cases together with excess internal biomass) can be upgraded using synergy effects of docking this upgrading to a pulp mill.

To develop and apply new technology we took into account the following considerations also resulted in our previous researches [7-9].

I. All categories of phytomass contain the same compounds, arbitrarily divided into three large groups:

- Primary compounds: cellulose and lignin;
- Secondary compounds: hemicelluloses and polyphenols
- Specific compounds: pigments, hydrocarbons simple sugars, alkaloids, polyphenols, other bioactive compounds, oils, proteins etc.

After the selective isolation of the specific and secondary compounds (performed in successive stages) the structural heterogeneity is being reduced. Thus, the residual material becomes lignocellulose (cellulose/lignin in variable ratios) characteristic of all higher plants. Consequently, any category of available vegetal biomass may constitute a source of raw materials in its complex and integral valorization.

II. *Compounds existing in phytomass store an important amount of energy as a result of their biosynthesis.* Thus, the biosynthesized macromolecular structures in phytomass require an amount of equivalent external energy for their cleavage into energetic or chemical compounds (e.g. glucose from cellulose and phenol from lignin). That is why, depending on the available raw materials, the investigations have not been restricted exclusively to the obtaining ethanol from cellulose, via "glucose" or only to phenol separation from lignin, aiming also at the modification of the micro- and macromolecular structures existing in nature, from which valuable products can be obtained. Thus, the main objective is that all specific, secondary and primary constituents isolated from phytomass, modified or not, should functionally substitute the classical chemical products or can represent materials with new properties.

III. *The technology of integral and complex valorization which has been proposed is to be performed on several stages and modules, depending on the chemical composition of the available resources and on the corresponding field of application for the obtained products as well.*

Prior to biomass harvesting, morphological elements meant to different valorization, are isolated. Then, the biomass (with different content of humidity) which has been ground is subjected to a stepwise processing. The technology we have thus imagined for the complex and integral processing and valorization implies two distinct stages: **extraction/separation (extraction of the specific compounds, extraction of the secondary compounds)** and **conversion (with or without maintaining the structural integrity of the initial compounds)** which may be modularly applied, depending both on the species and on the chemical compounds had in view. The raw material may run through certain sequences of this flow sheet (see Figures 1-3), which may be detached as single separated technology and may be applied depending on the available *amounts* and *composition* of phytomass. After the separation of the specific compounds from phytomass we can apply an **alkaline extraction**, when is possible to isolate a complex made up of from different compounds, especially from wood bark, what is not new. It was proposed many years ago, yet its development has been prevented thanks to phenol accessibility in petrochemistry. Lately, as a consequence of the newly created circumstances, the problem of extracting and utilizing phenolic compounds has been developed (Figure 4).

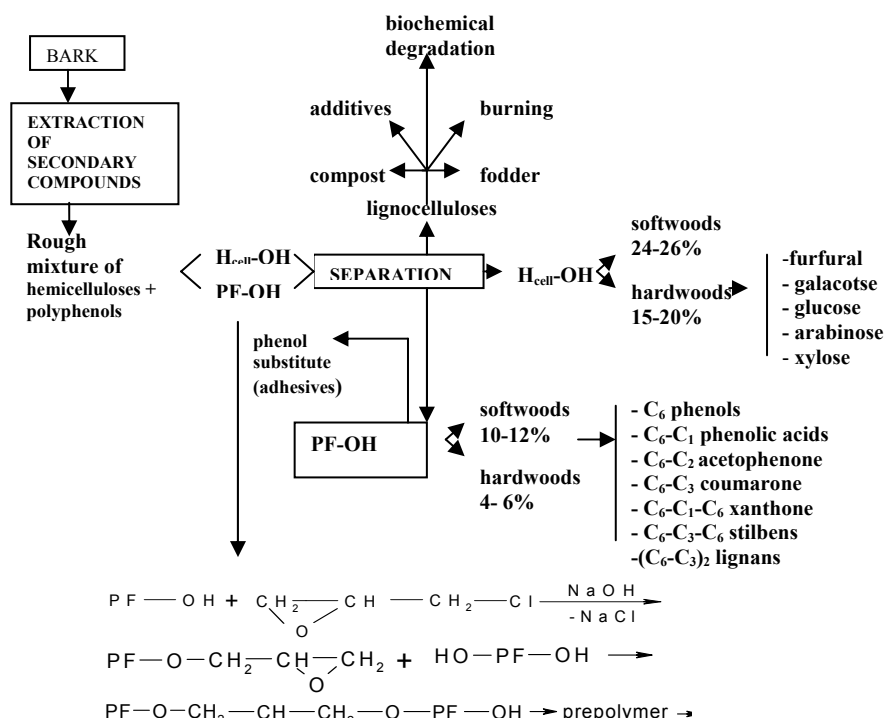


Fig. 4 Example of extraction and separation of secondary compounds (isolation of hemicelluloses and polyphenols from wood bark)

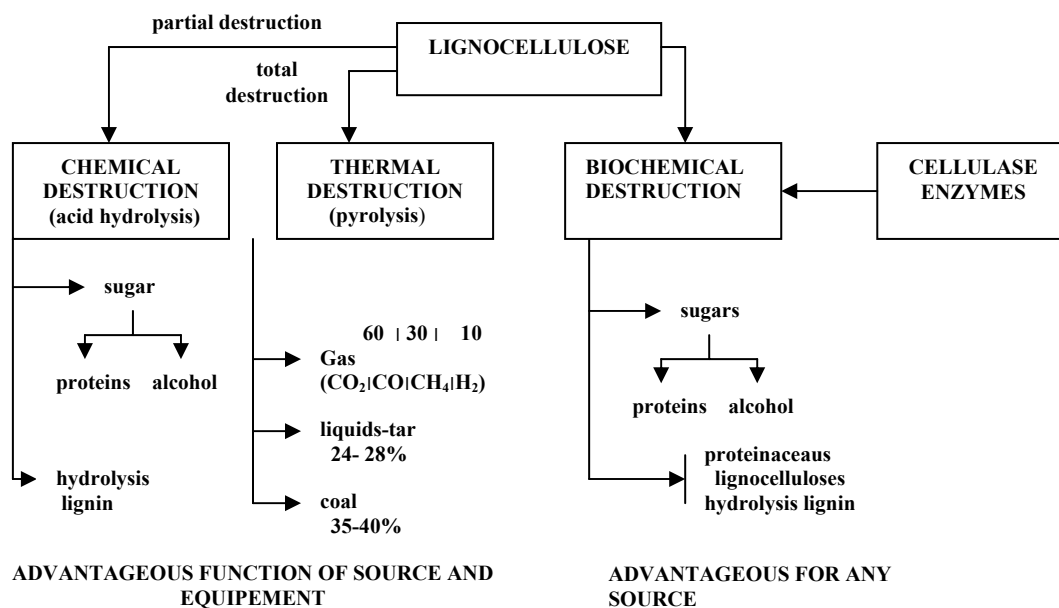


Fig.5 Possibilities of lignocellulose complex valorification

The European pulp mills produce large amounts of bark as by-products, about 5.5 Mt/y. Additional amounts of bark are produced in sawmills. To date the major use of bark is a fuel, although alternative use has been sought for a long time. Thus the bark can be used for extraction of useful chemicals and the process can be integrated in the production cycle, allowing them to be implemented industrially (instead of being only a matter of academic interest) [10]. The alkaline extracts were tested as phenol substituent in the synthesis of

phenolformaldehyde resins, bisphenol substituent in the synthesis of polyphenol epoxy resins or as phenolformaldehyde resin substituent [11]. The further conversion of resulted lignocelluloses could be performed by using chemical or biochemical procedures (Figure 5).

III. Products obtained by phytomass chemical processing, using above mentioned methods may structurally and/or functionally substitute certain raw materials of carbo- and petrochemical origin. Thus, hemicelluloses, cellulose and lignin can be used to obtain a lot of compounds (Figures 6-8).

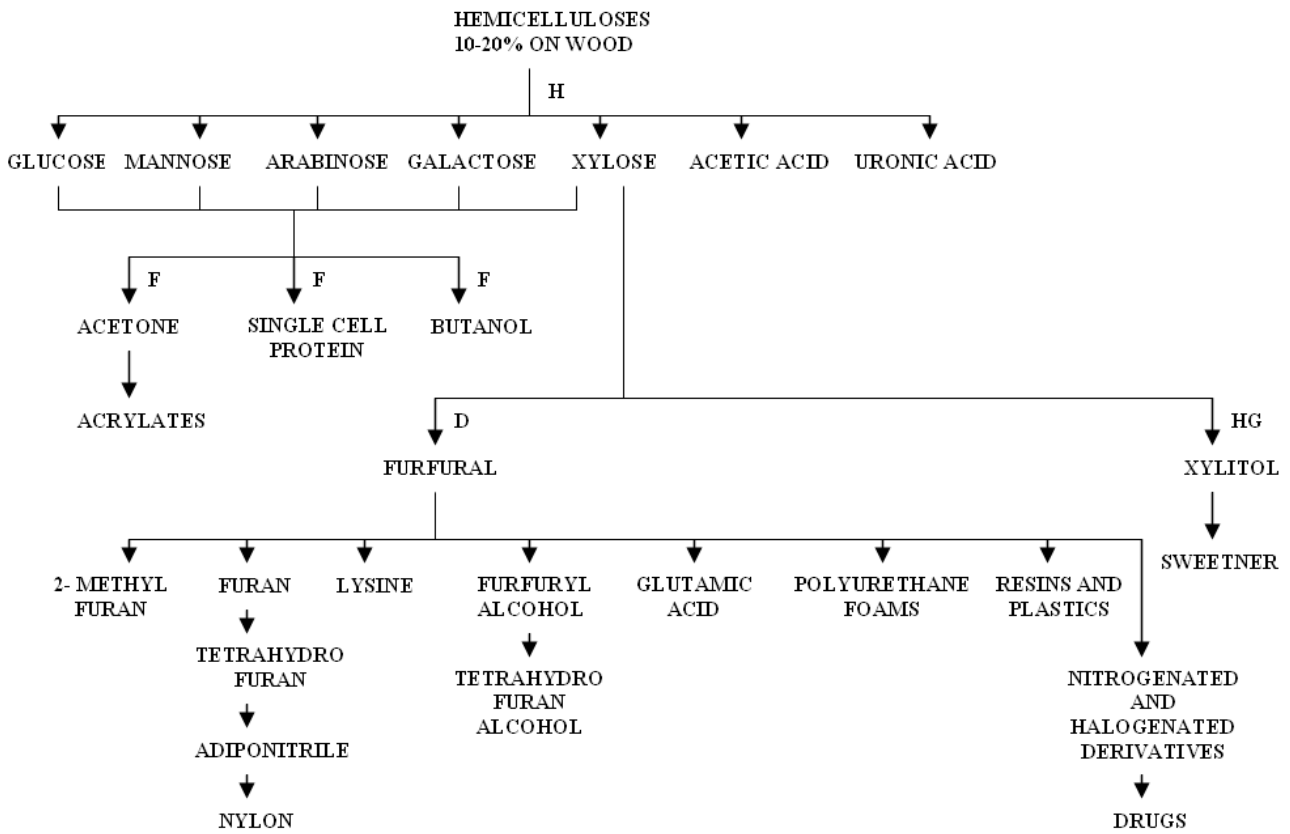


Fig. 6 Chemicals obtaining from hemicelluloses

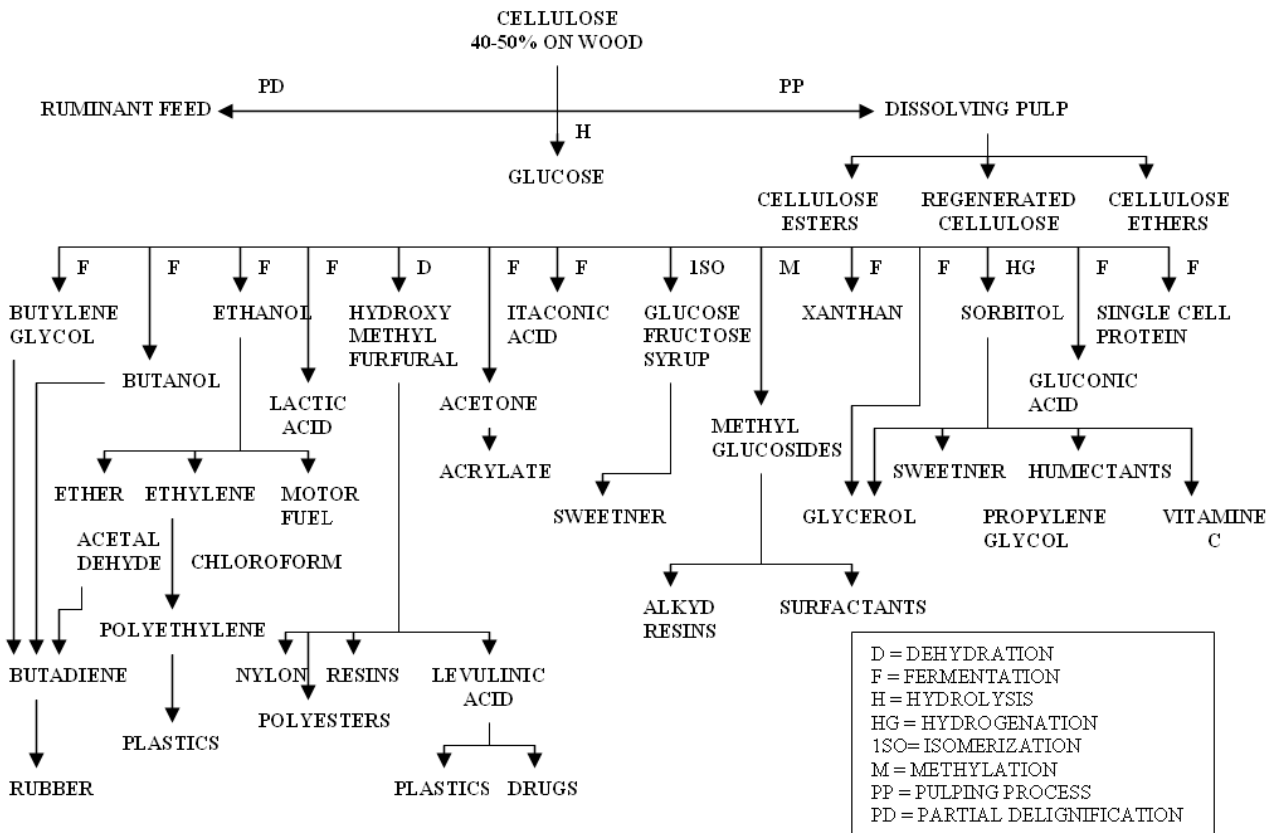


Fig. 7 Possibilities of cellulose valorization

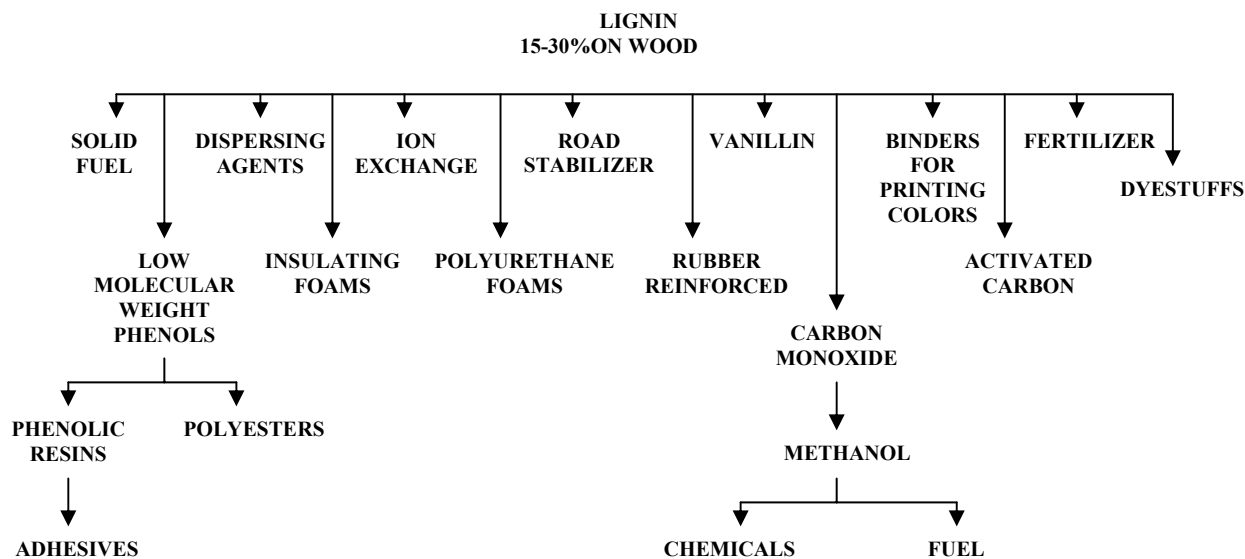


Fig. 8 Possibilities of lignin valorization

All these considerations will determine us to approach new directions of studies:

- a. separation and direct utilization of chemical compounds isolated from biosystems;
- b. chemical processing of biomass and or wastes in their components by destruction, thus assuring raw materials for synthesis of polymers and chemical energy sources;
- c. chemical or biochemical transformation of both components and integral biomass (functionalization or functionality) for specific uses;
- d. elucidation of structures and functions of natural compounds in different system aiming at utilizing them in structures with advanced properties (e.g. composites) and following their behaviors against physical, chemical and biological agents;
- e. *in vitro* and *in vivo* simulation the synthesis of natural chemical compounds.

Using our proposal of classification, cellulose and lignin can be considered as primary compounds in the pulp and paper industry. The main utilization of pulp (Figure 7) is to obtain paper and dissolving pulp (for cellulose derivatives, fibers, sponges and films). But recently, new preoccupations to find special uses for cellulose were appeared. Thus cellulose micro/nanofibril as a reinforcing material for composites is becoming more and more attractive to researchers in composite science because of its potential lightweight and high strength [12,13].

### Lignin

Today, wood is converted into pulp, and in chemical pulp mills, steam and electricity are generated in the recovery boiler. In the pulp mill of tomorrow, lignin, hemicelluloses and extractives dissolved in process streams, will be extracted and used as chemical raw materials.

### Separation of lignin

Black liquor from cooking process in kraft mills contains cooking chemicals and dissolved and degraded wood substances. About half of the wood organic material is dissolved into the black liquor. The liquor is incinerated with recovery of inorganic cooking chemicals and production of steam. The modern chemical pulp mill produces an excess of energy in relation to its own needs, but the surplus steam often has no user and is a waste product. Export of biofuels (bark, lignin etc.) from mill would very often be more efficient than on-site incineration of all internally fuels. The production of kraft black liquor lignin amounts to about 16 Mt/y in Europe [10]. The dissolved organics consisted primarily of lignin, hemicelluloses and degradation products of cellulose and hemicelluloses. Valuable chemical properties and fractions of highly polymeric lignin and hemicelluloses compounds are not used when the black liquor is simply burnt at the mill site for energy recovery. Many other options exist for energy production, whereas the chemical properties of the renewable lignin and

hemicelluloses material are unique. The spectrum of potentially interesting products from hemicelluloses and lignin is wide (see Figures 6 and 8), ranging from upgraded biofuels to high-value specialty chemicals. Furthermore, withdrawal of lignin and/or hemicelluloses would allow the production capacity of the pulp mill to be profitably increased if the recovery boiler is, as is often the case, the bottle-neck of the mill. One way of utilizing the energy surplus in a modern pulp mill is to extract lignin from black liquor. The extraction of lignin is very flexible; lignin is energy rich (26-27 Mj/kg) and can be used as fuel to replace coal or oil in combustion and/or gasification plants. This lignin may be used as internal fuel in the pulp mill (e.g. in the lime kiln) or sold either as fuel or raw material to be used for the production of various biobased materials/products (dispersants, various phenols, carbon fibers etc.). Many of these components have a high market value, implying that lignin renders a high market value. It should also be kept

A novel process known as the "LignoBoost" process was proposed few years ago and is the result of scientific investigation. This process has now been tested on pilot as well as demonstration scale and found to work very well: it is possible to produce lignin with a low ash content using the LignoBoost process. Although it lowers the pH of the black liquor to about 10, the separation stage, is however, quite different from the old process. The novel process starts with separation without washing. The filter cake from this stage is resuspended in low pH liquor and the lignin is filtered off and washed on a second filter. This particular procedure ensures that no noticeable amount of lignin amount will be dissolved and reprecipitated during the washing stage; as a result, the filtration resistance will be low throughout process. The yield loss during washing will also be low. Despite the fact that there are two filters, the total filter area is normally much smaller than of the older process [14,15].

Lignin does not possess a true repeating unit which can be selectively produced by degradation of the polymer, either chemically or enzymatically. Therefore, the future use of lignin (except as fuel) will depend on the possibilities of either its **degrading** or as **multi-functional macromolecule** [16].

A degradation of lignin can be obtained by **pyrolysis** under reductive conditions. Such methods have been tried for the production of phenols or aromatic hydrocarbons respectively. In the latter case, substituted benzene structures can

in mind that if lignin is used as raw material, the end-product will have a heat value, which, of course, should be utilized after the material has been used. Consequently, the extraction of lignin is not only a very flexible alternative, it is also sustainable, especially if the lignin is used as material before used as fuel. Extracting lignin is not, however, a new idea. It was proposed more than 50 years ago and a process for doing so has been used in a few pulp mills for many years already. In this process, the pH of this black liquor is lowered to about 10 and the lignin precipitates. The precipitated lignin is thereafter separated by means of filtration and a simple wash on the filter. Lignin produced in the older process was not very pure; the ash content could vary between 3 and 6 % which limited its use. Furthermore, some of the lignin was partly dissolved during the washing stage, which meant the remaining lignin was very difficult to dewater. This dissolution implies that total yield was reduced.

be obtained with properties suitable for **biodiesel ingredients**. Since very harsh conditions are employed in the degradation reaction, the structure of lignin seems to play a minor role, whereas the choice of reaction conditions must be done such that tar formation is minimized [17,18].

### Degradation products of polysaccharides

Various saccharinic acids and other monocarboxylic acids are formed from polysaccharides during alkaline pulping of wood and nonwood raw materials. Their formation depends on the cooking conditions and composition of raw materials, but typically up to 10 % of the charged raw materials are converted to these acids. In addition, varying amounts of volatile acids (formic and acetic acids) and different dicarboxylic acids are formed [19]. Although dozens of compounds have been identified so far, usually a few major compounds can be recognized. Among these, the most interesting compounds for the potential applications include glycolic, lactic, 2-hydroxybutanoic, 2,5-dihydroxypentanoic (3,4-dideoxypentonic), xyloisosaccharinic and glucoisosaccharinic acids. The isolated hydroxy acids or acid mixtures can find applications in many different fields. The simple hydroxy acids, glycolic and lactic acids are currently used as industrial chemicals with several applications. The higher homolog, 2-hydroxybutanoic (which is one of the main hydroxyacids in hardwood black liquors) could find uses in the manufacture of

resins and polymers; e.g. after conversion to crotonic or isocrotonic acids. It should also be noticed that lactic and 2-hydroxybutanoic acids in the black liquors are racemic nature.

The studies carried out have demonstrated strong complexing capabilities of saccharinic acids, especially for many radionuclides and other materials. They have also been used for the preparation of various fine chemicals and as energy sources for aerobic and anaerobic bacteria [20,21].

### **Black liquor as a feedstock for synthesis gas**

An opportunity for bio-based synthesis gas processes is integration of biofuel production with pulp and paper manufacture. For many of today's mills, this would enable the high-grade by-product energy of the biofuel plant to be fully exploited in the paper mill. The biofuel plant would also benefit from the existing infrastructure of the paper mill, in particular from that pertaining to feedstock procurement and handling. Black liquor is a by-product from pulping that is used today for steam and power production in the pulp mills. The black liquor is pumpable liquid which is a significant advantage when the goal is to produce a clean syngas for use in catalytic processing. The challenge with black liquor as a fuel is that it is highly corrosive and that the cooking chemicals in the black liquor must be recovered in a form that is compatible with the pulping process.

Black liquor, the spent liquor of kraft mill pulping, is a major potential bio-feedstock for synthesis-gas production. However, gasifiers developed for solid biomass can not be applied, as such, to black liquor. Significant efforts are currently being made to develop the required specialized technology. Synthesis-gas production from black liquor has the potential of being somewhat more economical than synthesis-gas production from solid biomass residues. On the other hand, the latter technology has a greater market potential, poses a smaller availability risk for a pulp mill, and is technically more certain at the present time [22]. In the gasification process, black liquor is atomized by a gas-assisted nozzle and sprayed into the reactor where it is directly gasified. Gasification of lignin offers a smart option also for other biomass sources use which can be included in pulp mill allowing as a broad range of different feedstocks to be converted into one homogeneous synthesis gas. This product can be used for electricity generation (CPH gas engine, gas turbine) as well as for chemical synthesis (production of hydrogen, ammonia,

methanol, methane from remethanisation, hydrocarbon formation using Fischer-Tropsch reactions etc.) by conventional technologies.

Wood biomass can be also transformed into a liquid product through pyrolysis. Other products from this process are a solid biomass residue called char and non-condensable gases mainly CO, CO<sub>2</sub> and light hydrocarbons. The liquid product, which is highly oxygenated, can be upgraded by removing oxygen. Application of zeolites in the upgrading removes the oxygen as water at low temperatures, and as CO and CO<sub>2</sub> at higher temperatures, changing the yield of the produced phases. The major products in the resulted bio-oil, besides water, were 1-hydroxy-2-propanone, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-phenol, 2-methoxy-4-methyl-phenol and acetic acid. The phenolic products are formed in the pyrolysis of lignin while the two other are formed of the wood carbohydrates [23].

### **Secondary compounds: hemicelluloses and polyphenols**

#### **Separation of hemicelluloses**

The flow of kraft black liquor carbohydrates derived by-products (including degraded sugar acids) amounts to about 12 Mt/y in Europe. In spite of the large amounts available, hemicelluloses have not yet been utilized commercially to any longer extent. The main obstacle is the difficulty to extract them in their native form, since they are intimately associated to cellulose and lignin in the wood structure [24].

In the kraft pulping most of the hemicelluloses are degraded and dissolved as monomeric and oligomer sugars or sugar acids, in the black liquor. However, xylans-the main constituent of hemicelluloses in e.g. birch and eucalyptus-are preserved in a more native form to a certain extent. When isolated, the hemicelluloses have many potentially valuable properties. They could be used as paper additives, thickeners, food additives, emulsifiers, gelling agents, adhesives and adsorbents. Some hemicelluloses have shown cholesterol-lowering effects and even antitumor effects [25].

The **hemicelluloses** which normally end up in the black liquor of a hardwood kraft mill can be extracted prior to kraft pulping and used for the production of ethanol and acetic acid. The extracted liquor undergoes evaporation, hydrolysis, separation, fermentation and distillation for the production of acetic acid and ethanol. During extraction process acetyl groups, which are side chains on the xylan hemicelluloses,

are cleaved to give dissolved sodium acetate which will be converted to acetic acid in the hydrolysis stage of the plant.

The hardwood biorefining uses green liquor with addition of AQ for wood extraction prior to modified kraft cooking to preserve both pulp yield and quality. During extraction about 10 % of the wood goes into solution. The extract contains mostly hemicelluloses derived organic compounds and has a near-neutral pH. The extracted chips require a 3 % lower (as Na<sub>2</sub>O on original oven dry wood) of white liquor and a lower H factor in the subsequent kraft cook.

**Galactoglucomannan (GGM)** is dominating softwood hemicellulose. During refining of mechanical pulp, part of the GGM is dissolved in the process water. This GGM can be recovered from waters by ultrafiltration. The molar mass of GGM depends on the filtration methods, but is typically 20-30 kDa. GGM has been found to stabilize colloidal pitch by forming a hydrophobic layer on the surface of the pitch particles, thus reducing the risk for deposit formation in papermaking. Other possible uses of GGM can be also found, when their property for sorption can be utilized together with fillers, cellulosic and mechanical fibers. GGM can be modified by grafting it with other types of functional groups than hydroxyl groups. It is also an interesting polysaccharide as food additive, as it may be used as so-called dietary fibers. GGM has also been studied also as film-forming constituents [24].

**Specific compounds: pigments, hydrocarbons simple sugars, alkaloids, polyphenols, other bioactive compounds, oils, proteins etc.**

#### **Fine and speciality chemicals**

Black liquor contains compounds of potential value. Roughly half of the dissolved organic material is lignin and the rest is mainly sugar acids, other organic acids and methanol.

Tall oil and turpentine products from kraft pulping were developed in the beginning of last century and have been produced all since. Distillation technology has been improved during the last decades and very pure rosin and fatty acids products are produced today. Tall oil fatty acids and tall oil rosin have found a wide variety of applications. The fragrance industry is largely utilizing turpentines both sulfate turpentines and turpentines distilled from tapped oleoresin. A new use of tall oil fatty acids could be production of conjugated linoleic acids (CLAs). Nordic tall oil fatty acids are rich in linoleic acid (9,12-18:2), typically containing 40-50 % linoleic acid. It is

possible to make CLAs with the aid of heterogeneous catalysts and in the absence of solvents. Various antioxidant and antitumor properties have been attributed to CLAs and such preparations are marketed as dietary supplements [26].

In addition to naturally occurring constituents, chemical modification of isolated wood compounds provides new options. For example, new physiologically active compounds can be derived from wood using heterogeneous catalysis; **sitostanol** can be produced by catalytic hydrogenation from **sitosterol**, conjugated **linoleic acids** can be synthesized *via* isomerization of **linoleic acid**, and other lignans can be obtained from hydroxymatairesinol hydrogenolysis [27].

#### **Bioactive compounds**

Some ideas concern new high-added value applications in the medical field, where these raw materials have not been used before, the driving force being to replace polymers/materials obtained from non-renewable feedstocks.

Health-promoting products from wood are xylitol and sitosterol/sitostanol. Both of them have found their own special niche; xylitol promotes the hygiene of mouth and sitosterol/sitostanol has a lowering effect on the cholesterol level in human coronary flow.

However, wood constituents offer still additional new opportunities for health-promoting products, as well as for raw material of chemicals. Knots in spruce, i.e. inner parts of the branches, have been found to contain extremely high concentration of polyphenols compared to the stem. Generally, these polyphenols are strong antioxidants. The dominating lignan, **hydroxymatairesinol** (HMR) has been documented to carry favorable properties in the fight against cancer and also coronary heart diseases. The HMR lignan is extracted from spruce knots that are separated from chips of spruce trees grown in Northern part of Finland. After purification and formulation of HMR lignan product is since 2006 marketed as a health-promoting food supplement.

Stilbenes are also interesting bioactive constituents in trees; these can be found in the bark of spruce, up to the level of 10 %. **Piceatannol**, which is the main spruce bark stilbene, is an efficient antioxidant. The same group of antioxidants is found also in grapes and in red wine [28].

In our studies different lignins and polyphenols extracted from phytomass sources

have been used in model experiments to follow their actions as allelochemicals [29]. Polyphenols extracted from spruce wood bark have been tested as plant growth regulators and the results showed that the isolated compounds exhibited similar effects to the endogenous hormones cytokinin and auxine [30]. Based on the obtained results, lignin and polyphenols were used in seeds germination, plants tissue culture, plants cultivation, bioremediation or as substrate for microorganisms development [31,32].

### 3. CONCLUSIONS

Plant cell wall biomass is composed of cellulose, hemicelluloses, lignin, protein, lipids and several small molecular weight components with different ratio depending on the raw materials. The key issue for a successful valorization of biomass to chemicals is efficient fractionation into hemicelluloses, cellulose, lignin and the other compounds. Thus, a plant for the fractionation and refining of biomass and for the utilization of all its components, a “biorefinery” plant, will have to display a high level of process integration and optimization to be competitive in the near future. A biorefinery is an installation that can process biomass into multiple products using an array of processing technologies. By integrating **Forest Biorefinery (FBR)** activities in an existing plant, pulp and paper mills have the opportunity to generate significant amounts of bio-energy and bioproducts and to drastically increase their revenues while continuing to produce wood, pulp and paper products. A new generation of technologies based on thermochemical, biochemical and chemical pathways is likely to enable the development FBR. Manufacturing new value-added by products (e.g. fuels, bulk and specialty chemicals, pharmaceuticals etc.) from biomass could represent for some forestry companies an unprecedented opportunity for revenue diversification. At the same time, biorefineries in the pulp and paper sector will integrate several biomass raw materials. In addition to process technology development, product development will be essential for identifying successful new market for biorefining products and their supply chain management. Therefore, incorporating new products in addition to existing pulp and paper product portfolio is a complex problem-and perhaps the key to a company’s success in diversification.

Biorefinery technology development will typically implemented in retrofit and must be accompanied by careful process systems analysis

in order to understand the impact on existing processes.

### 4. REFERENCES

1. National Renewable Energy Laboratory (NREL), <http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html>
2. H.Mao, J.M.Genco, A.van Heiningen and H.Pendse, *Near-neutral pre-extraction before hardwood kraft pulping; a biorefinery producing pulp, ethanol and acetic acid*. Proceedings of Nordic Wood Biorefinery Conference, Stockholm, Sweden, March, 11-14, 2008, p.16-29.
3. H. Theilander, *Withdrawing lignin from black liquor by precipitation, filtration and washing*. Proceedings of Nordic Wood Biorefinery Conference, Stockholm, Sweden, March, 11-14, 2008, p.36-42.
4. B.Kamm, M.Kamm, P.R. Gruber and S.Kromus in *Biorefineries-Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions* Volume 1, Editors, B. Kamm, P.R.Gruber and M. Kamm, Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
5. T. Malutan, R.Nicu, and V.I.Popa, *BioResources*, 2008, **3**, 1, 13.
6. T. Malutan, R.Nicu and V.I.Popa, *BioResources*, 2008, **3**, 4, 1371.
7. C. I.Simionescu, V.Rusan and V.I.Popa, *Cellulose Chemistry and Technology*, 1987, **21**, 1
8. *V.I.Popa and I.Volf*, Environmental Engineering and Management Journal, 2006, **6** 4, 545.
9. V.I.Popa and I. Volf, *Contributions to the complex processing of biomass*, Proceedings of Nordic Wood Biorefinery Conference, Stockholm, Sweden, March 11-14, 2008, p.229
10. B. Backlund and P. Axegård, EU-project WACHEUp, *New uses of by-product streams in pulp and cork production*, Proceedings of Nordic Wood Biorefinery Conference, Stockholm, Sweden, March 11-14, 2008, p.50-55.
11. C.I.Simionescu, J.Bulacovschi, V.I.Popa, M.Popa, V.Nuta and V.Rusan, *Holzforschung und Holzverwertung*, 1988, **40**, 6, 136.

12. F.W.C. Herrick, R.L. Hammilton and J.K. Sandberg, *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposia*, 1983, **37**, 797.
13. T.H.Wegner and P. E.Jones, *Cellulose*, 2006, **13**, 2, 115.
14. F. Ohman, H. Wallmo, and H. Theiliander, *Filtration*, 2007, **7**, 4, 309.
15. P.Tomani, P. Axegård, N.Berglin, A.Lovell and D.Nordgren, *Cellulose Chemistry and Technology*, 2011, **45**, 7-8, 533.
16. V.I.Popa, *Cellulose Chemistry and Technology*, 2007, **41**, 9-10, 591.
17. S.B. Alpert and S.C.Schuman, 1970, *Production of chemicals from lignin*, Can.Pat.841708.
18. J.S.Schabtai, W.W. Zimierczak, E. Chornet, and D. Johnson, 2003, *Process for converting lignins into a high octane blending component*, US Pat Appl. 0115792 AI.
19. K. Niemelä and R. Alén R.in *Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking*, Editors. S.Sjöström and R. Alén, Springer, Berlin, 1999.
20. J.Tits, E. Wieland and M.H. Bradbury, *Applied Geochemistry*, 2005, **20**, 11, 2082.
21. S.E.Strand, J.Dykes and V.Chiang, *Applied and Environmental Microbiology*, 1984, **47**, 2, 268.
22. P.McKeough and E.Kurkela, *Production and conversion of biomass-derived synthesis gas*, Proceedings of Nordic Wood Biorefinery Conference, Stockholm, Sweden, March 11-14, 2008, p.10-15.
23. A. Aho, K.Eränen, N. Kumar, T. Salmi, M. Hupa, J.-P. Mikkola and D. Y. Murzin, Catalytic upgrading vapours in a dual-fluidized bed reactor, Proceedings of Nordic Wood Biorefinery Conference, Stockholm, Sweden, March 11-14, 2008, p.184.
24. K. Mikkonen, P. Madhav, P. Yadav, S. Willför, K. Hicks and M. Tenkanen, *BioResources*, 2008, **3**, 1, 178.
25. V.I.Popa in *Polysaccharides in medicinal and pharmaceutical applications*, Editor V. Popa, Smithers Rapra, UK, 2011.
26. B. Holmbom, *Bioactive extractives from wood and bark*, Proceedings of Nordic Wood Biorefinery Conference, Stockholm, Sweden, March 11-14, 2008, p.105-110.
27. M. Hupa, M. Auer and B. Holmbom, Abo Akademi Biorefinery-Chemistry in Forest Biorefineries, Proceedings of Nordic Wood Biorefinery Conference, Stockholm, Sweden, March 11-14, 2008, p.79-82.
28. B.Holmbom, S.Willför, J. Hemming, S. Pietarinen, L. Nisula L., P. Eklund and R. Sjöholm, in *Materials, Chemicals and Energy from Forest Biomass*, Editor. D.S. Argyropoulos, ACS Symposium Series 954, 2007.
29. V.I.Popa, M.Dumitru, I.Volf and N.Anghel, *Industrial Crops and Products*, 2008, **27**, 2, 144.
30. A.Balas and V.I.Popa, *Romanian Biotechnological Letters*, 2007, **12**, 3, 3209.
31. A. Stingu, I.Volf, V.I.Popa and I.Gostin, *Industrial Crops and Products*, 2012, **35**, 1, 53.
32. A.R.Hainal, A.M.Capraru, I.Volf and V.I.Popa, *Cellulose Chemistry and Technology*, 2012, **46**,1-2, 87.

## FIBRE ȘI ENERGIE DIN PAIE

Narcisa Marcela Moisei, Adrian Cătălin Puițel, Dan Gavrilescu, Bogdan Marian Tofănică  
„Gh Asachi” Technical University of Iași, Romania

Correspondența autor: *Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași, email:*  
[gda@ch.tuiasi.ro](mailto:gda@ch.tuiasi.ro)

### Abstract

The complex valorization of vegetal biomass has become a theme of world-wide interest, due to the global reduction of raw material sources. Bioeconomy is more and more promoted at European Union level, as a factor of sustainable development. The processing of biomass according to eco-chemistry principles for food, biofuel and chemical products is considered an essential way of development. In this context, nonwood plants offer attractive possibilities of capitalization in many domains. The paper approaches two fields of interest concerning the use of agricultural wastes, referring to Romania. The potential of wheat straw as feedstock for pulp production is discussed. It is shown that straw have been used before and therefore experience exists in this domain. Wheat straw and other nonwood plants can substitute wood in obtaining chemical pulp and high yield pulps. The agricultural sector is already producing the required quantities. In this paper, the pulping processes are presented, being focused on those processes used at industrial scale. In the same time, due to the pronounced increasing of natural gas price, this paper treats the option of using vegetal biomass to obtain biofuels. This tendency also manifests in Romania where agricultural wastes are processed by pelletizing. Capitalization as fuel of vegetal biomass represents an adequate alternative for the reduction of natural gas consumption of industrial and household consumers.

**Key words:** *Biomass, Straw, Pulping, Energy*

### Rezumat

Valorificarea complexă a biomasei vegetale a devenit o temă de interes la nivel mondial, odată cu scăderea resurselor de materii prime. Bioeconomia este din ce în ce mai mult promovată la nivelul Uniunii Europene, ca factor al dezvoltării durabile. Prelucrarea biomasei conform principiilor chimiei verzi pentru producerea alimentelor, biocombustibililor și chimicalelor este considerată un factor esențial de dezvoltare. În acest context, plantele anuale oferă posibilități atractive de valorificare în multe domenii. Lucrarea abordează două domenii de interes ale folosirii deșeurilor agricole, cu referire la România. Se discută potențialul paielor de grâu ca materie primă pentru fabricarea celulozei. Se arată că paiele și stuful au fost folosite în trecut și că există experiență în acest domeniu. Paiele de grâu și alte plante anuale pot substitui lemnul la fabricarea celulozei și a pastelor de mare randament, sectorul agricol producând cantitățile necesare. În lucrare se prezintă procedeele de dezincrustare, insistându-se pe cele folosite la scară industrială. În aceeași timp, pe fondul creșterii accentuate a prețului gazelor, lucrarea tratează și varianta folosirii biomasei vegetale la obținerea biocombustibililor. Această tendință se manifestă și în România unde deșeurile vegetale agricole sunt prelucrate din ce în ce mai mult pe linia peletizării și brichetării. Valorificarea drept combustibil a biomasei vegetale reprezintă o alternativă viabilă pentru reducerea consumului de gaze naturale a consumatorilor casnici și industriali.

**Cuvinte cheie:** *Biomasă vegetală, Paie, Delignificare, Energie*

## 1. INTRODUCERE

Economia bazată pe materiale regenerabile (biomateriale) este din ce în ce mai mult promovată la nivelul Uniunii Europene, ca factor important al dezvoltării durabile. Din biomaterialele vegetale se pot obține alimente, produse industriale și energie [1].

După lemn, plantele anuale reprezintă a doua sursă majoră de materie primă pentru fabricarea celulozei. Unele plante anuale (bumbacul, inul, cânepa) sunt principalele resurse de materie primă pentru industria textilă, dar sunt utilizate și la fabricarea unor sortimente speciale de hârtie. Dintre plantele anuale, paietele și stuful au fost și sunt folosite pe plan mondial la fabricarea celulozei, ca alternativă la rezervele tot mai scăzute de lemn. În ultimile decenii și plantele tehnice și-au dovedit potențialul de a fi utilizate la fabricarea celulozei. În România, paietele și stuful au fost utilizate în anii 1960-1980 la fabricarea celulozei, după care s-a renunțat la folosirea lor din motive economice și de mediu. În prezent, la nivelul Uniunii Europene există deficit de materie primă fibroasă. În anul 2012, la nivelul țărilor membre CEPI, s-au importat 5 mil. tone de celuloză și 20 mil. m<sup>3</sup> lemn pentru celuloză și s-au exportat peste 9 mil. tone de maculatură [2].

Pentru a acoperi acest deficit și a asigura baza de materie primă pentru dezvoltarea sectorului, se impune tot mai acut ideea valorificării superioare a plantelor, fiind vizate mai multe direcții, bazate pe principiile chimiei verzi. Ideea de bază este valorificarea paietelelor cerealiere pe linia fabricării pastelor fibroase. În acest domeniu există experiență, dar sunt necesare investiții în linii de fabricație a celulozei.

Creșterea suprafețelor cultivate cu plante tehnice și mai ales cu cele din care se pot obține biocombustibili (rapița, floarea soarelui) pune problema găsirii unor metode eficiente de valorificare a tulpinilor. Această problemă va apărea și în România, odată cu încadrarea în cotele atribuite de Uniunea Europeană pentru cultivarea plantelor tehnice. Este de așteptat ca în viitorii ani, suprafețele cultivate cu plante tehnice să crească apreciabil. Odată cu aceasta vor apărea cantități mari de tulpini și alte reziduuri agricole, fără valorificare pe linia dezvoltării durabile. Folosirea acestor resurse ca materie primă pentru fabricarea hârtiei devine o soluție viabilă și imperativă [3].

## 2. PAIELE DE GRÂU CA SURSĂ DE FIBRE

Fabricarea celulozei din paiete de grâu și din stuf a fost o temă intens studiată și în țara noastră, la institutul departamental de profil (fostul ICPC, actualul CEPROHART Brăila) și la catedra de specialitate de la Universitatea Tehnică din Iași. S-au stabilit tehnologiile de prelucrare ale paietelelor și stufului pentru obținerea celulozelor înălbite. Implicațiile folosirii acestor celuloze la fabricarea diferitelor sortimente de hârtie sunt de asemenea elucidate.

În ce privește alte specii de plante anuale care se cultivă în România, sunt necesare studii pentru a se stabili oportunitatea folosirii lor ca materii prime pentru industria celulozei și hârtiei. Se au în vedere inul, cânepa, rapița și tulpinile de floarea soarelui, plante tehnice, dintre care unele se cultivă tradițional pe mari suprafețe. Ele se recomandă pentru obținerea fibrelor celulozice prin producția ridicată la hectar și conținutul însemnat de celuloză, după cum rezultă din tabelul 1.

*Tabelul 1 Potențialul de fibre celulozice al unor specii de plante din România*

Sursa de fibre celulozice	Producția medie la hectar, tone/an	Cantitatea medie de fibre celulozice pe hectar, (randament 40-50%), tone/an
Paie de grâu	2,0	0,80
Stuf	10	4,0
Cânepă	15	6,7
In	6,0	3,0
Tulpini floarea soarelui	8,0	3,2
Rapiță	3,5	1,40
Lemn de molid	3,5	1,60
Lemn de plop	12	5,0

Datele din tabelul 1 arată că plantele anuale și, în particular, cele tehnice dau producții la hectar comparabile sau superioare lemnului, iar cantitatea de fibre care se poate obține este cuprinsă între 30-50 % din masa vegetală. În aceste condiții, din punctul de vedere al obținerii celulozei, un hectar cultivat cu plante anuale suplinesește cantitatea de lemn care se recoltează anual de pe un hectar de pădure.

Din punct de vedere calitativ, plantele anuale sunt comparabile cu lemnul, după cum se prezintă în tabelul 2.

Tabelul 2 Principalele caracteristici ale unor plante anuale și specii lemnoase din România

Sursa de fibre celulozice	Conținut de celuloză, %	Conținut de lignină, %	Lungimea medie a fibrelor, mm
Paie de grâu	34-40	16-21	1,50
Stuf	44-46	20-24	1,20
Câneapă	57-77	9-13	25,0
In	60-68	8-10	33,0
Tulpini floarea soarelui	33-42	5-8	1,1
Rapiță	40-45	8-13	1,8
Lemn de molid	50-57	27-33	3,3
Lemn de plop	46-50	16-24	1,0

Se observă că plantele anuale conțin cantități mai mici de celuloză decât lemnul dar și mai puțină lignină și de aceea se pretează mai bine pentru obținerea celulozei, deoarece necesită o cantitate mai mică de reactivi și condiții mai blânde de lucru. Lungimea medie a fibrelor din plante anuale se încadrează între lungimea fibrelor de foioase (plop) și din rășinoase (molid).

În România se cultivă anual circa 2 mil. ha cu grâu, producția obținută depinzând de condițiile climatice, variind în limite largi de la un an la altul. Cantitatea anuală de paie este apreciată între 4-6 mil. tone, valoare importantă, care reprezintă jumătate din masa de lemn care se taie anual. În anul 2013 s-au recoltat 7,3 mil. tone de grâu, România fiind a patra producătoare de grâu din Uniunea Europeană. Se poate aprecia că în anul 2013 s-au obținut aproximativ 5 mil. tone de paie, iar dacă această cantitate s-ar folosi doar în proporție de 50 % la fabricarea celulozei, s-ar obține un milion tone celuloză. Aceste cifre, deși orientative, arată disponibilitatea ridicată al paielor de grâu ca materie primă pentru fabricarea celulozei [4].

În România a existat o bogată experiență privind utilizarea paielor la fabricarea celulozei. Din paie se obține celuloză înălbărită cu grad de alb ridicat destinată fabricării hârtiilor de scris-tipar și chiar hârtiei suport cretare, precum și alte sortimente de paste fibroase. În acest domeniu, s-au publicat numeroase lucrări atât privind obținerea celulozei din paie cât și cu privire la influența folosirii acesteia asupra fabricării hârtiei și proprietăților sale [5]. Deasemenea, pe plan mondial există un important volum de literatură privind valorificarea plantelor anuale pe linia fabricării pastelor fibroase și utilizarea lor la obținerea diferitelor sortimente de hârtie [6].

Folosirea paielor de grâu ca materie primă pentru fabricarea celulozei prezintă avantaje și

dezavantaje. Cele mai importante avantaje se referă la:

- prețul paielor este mult mai mic decât prețul lemnului de celuloză. Prețul paielor de grâu (baloturi) la recoltare a fost cuprins între 150-200 lei tona (2013) fiind de cel puțin trei ori mai mic decât prețul lemnului de celuloză; acesta este principalul avantaj al folosirii paielor ca materie primă pentru fabricarea celulozei, [7];
- paiele se dezincrustează mai ușor decât lemnul, sub aspectul consumului de reactivi, temperaturii și duratei procesului; din paie se pot obține și paste de mare randament, prin procedee chimico-mecanice;
- celuloza din paie aparține celulozelor cu fibră scurtă și conține mult material fin, putându-se folosi la fabricarea hârtiei în stare nemăcinată; introdusă în pasta de hârtie, ea îmbunătățește uniformitatea, netezimea, porozitatea și opacitatea hârtiei;

Cele mai importante dezavantaje sunt:

- caracterul sezonier al recoltării paielor impune constituirea unor depozite mari de paie la fabricile de celuloză sau la furnizorii de paie; în timpul depozitării, paiele se pot degrada ușor, mai ales prin dezvoltarea de floră microbiană;
- cheltuielile cu transportul paielor sunt sensibil mai mari decât în cazul lemnului din cauza densității scăzute; se apreciază că transportul paielor nu mai este rentabil pe o distanță mai mare de 100-120 km;
- paiele de grâu conțin multă cenușă (7-10%), în care predomină dioxidul de siliciu și silicații (4,5-5,5%); în timpul dezincrustării, compușii cu siliciu trec în soluția reziduală și provoacă greutatea la prelucrare în vederea regenerării reactivilor, [8].

În Europa, interesul pentru folosirea paielor de cereale la fabricarea celulozei a scăzut în ultimii ani. După cum rezultă din tabelul 3, în anul 2012 s-a consumat o cantitate de celuloză din

plante anuale de doar 377 mii tone, ceea ce reprezintă sub 1 % din cantitatea de celuloză din lemn și doar 0,4 % din cantitatea totală de materii prime folosite la fabricarea hârtiei. Se mai observă

că, față de anul 2000, cantitatea de celuloză pe bază de plante anuale consumată în sectorul de hârtie s-a înjumătățit în anul 2012, [2].

Tabelul 3 Evoluția consumului de materii prime pentru fabricarea hârtiei în țările membre CEPI (mil. tone).

Tip material	Anul					% din total
	2000	2005	2010	2011	2012	
Celuloză din lemn	45,6	46,8	43,5	43,2	41,9	40,0
Celuloză din plante anuale	0,76	0,63	0,31	0,39	0,38	0,40
Maculatură	40,9	46,7	48,1	47,3	46,8	44,7
Materiale nefibroase	15,5	16,5	16,2	16,0	15,6	14,9
Total	102,76	110,63	108,11	106,89	104,68	100

Producătorii de paste fibroase din plante anuale sunt concentrați în Spania, Franța și Italia. Fabricile de celuloză din paie sunt de capacitate mică, în Europa existând o singură fabrică cu capacitatea de 120 000 t/an, la Zaragoza în Spania. Pe plan mondial, China este cel mai mare producător de celuloză din paie de graminee, producția medie fiind estimată la aproximativ 9 mil. tone anual și realizându-se într-un număr foarte mare de fabrici cu capacități și performanțe reduse.

#### Procedee de obținere a materialelor fibroase din paie

Procedeele de obținere a materialelor fibroase din paie sunt adoptate după cele utilizate la prelucrarea lemnului. Din paie se pot obține atât celuloze normal dezincrustate destinate înălbirii, cât și celuloze de mare randament. Deasemenea, tot din paie se obțin și paste chimico-mecanice cu randamente mari. Procedeele de transformare a paielor în paste fibroase se clasifică în metode pentru obținerea celulozelor din paie și procedee de obținere a pastelor de mare randament [9].

#### Procedee alcaline

Pentru obținerea celulozei din paie destinate înălbirii se folosesc mai multe procedee, dintre care cele mai utilizate sunt cele alcaline care au comun faptul că reactivul principal este hidroxidul de sodiu. Astfel, *procedeul natron* folosește un adaos obișnuit de 16 % alcalii active (NaOH), la temperaturi de 140-170°C și durate de 30-60 min., funcție de temperatură. Celuloza are randamentul 45-46 % și indicele Kappa 18-20.

*Procedeul sulfat*, care utilizează hidroxidul și sulfura de sodiu este superior celui natron în privința performanțelor și calității

celulozei, dar este mai poluant datorită formării mercaptanilor. Deși este considerat cel mai folosit procedeu de fierbere, fierberea sulfat nu este potrivită pentru dezincrustarea paielor deoarece liniile de producție au capacități mici la care o fabrică de celuloză sulfat nu mai este rentabilă.

O problemă comună tuturor procedeelelor alcaline este dizolvarea silicaților din cenușa din paie și trecerea lor în faza lichidă, ceea ce complică prelucrarea leșiei negre. Silicații formează cruste deosebit de rezistente pe țevile corpurilor de evaporare și calorizatoarelor. Caracteristicile celulozei natron din paie se pot îmbunătăți dacă se adaugă la fierbere antrachinonă sau oxigen, sau ambele. Antrachinona, la un adaos de 0,05%, mărește viteza de dezincrustare și protejează polizaharidele contra degradării. În ciuda avantajelor certe, procedeul natron-antrachinonă nu se folosește în practică din cauza costului ridicat al antrachinonei. În schimb, fierberea natron-oxigen și-a găsit utilizare practică la obținerea celulozei pentru înălbire. Cea mai cunoscută variantă comercială este *procedeul NACO* (Natrium Carbonate Oxygen) prin care se obține celuloză din paie cu grade de alb scăzute, 72-75% [10].

Fierberea se defășoară într-un fierbător continuu special denumit turbopulper în care paietele sunt delignificate cu oxigen la presiunea de 6-7 bari. Procesul are loc în mediu alcalin realizat cu carbonat de sodiu. Înainte de delignificarea cu oxigen, paietele sunt tratate cu hidroxid de sodiu (1-2% față de paie) cu scopul îndepărtării cerurilor și scăderii conținutului de cenușă. Urmează delignificarea cu oxigen la temperatura de 135-140 °C, timp de 60 min. Materialul dezincrustat este transformat în fibre cu ajutorul unui rotor special profilat, iar pasta este extrasă prin placa perforată poziționată sub rotor. Adaosul de carbonat de sodiu este 20-25%, iar cel de hidroxid

de sodiu, până la 5% față de paie a.u. Celuloza din paie rezultă cu randamentul de aproximativ 45%, indicele Kappa 16 și gradul de alb 40-42%.

*Procedeu SAICA*, dezvoltat de firma cu același nume, se folosește curent pentru obținerea semicelulozei din paie destinate fabricării hârtiei strat ondulate pentru cartonul ondulat. Paiele tocate sunt impregnate cu leșie neagră și introduse într-un fierbător tubular prevăzut cu două șnecuri în contra-rotăție. Reactivul este hidroxidul de sodiu iar fierbătorul lucrează la presiune atmosferică, la temperatura de 94-97°C, durata de fierbere fiind de 2-4 ore. Materialul parțial dezincrustat este spălat parțial în fierbător, apoi este defibrat și spălat final. Randamentul în pastă spălată este 65-67% [12].

Procedeu sulfat alcalin folosește hidroxidul de sodiu și sulfatul de sodiu și este similar procedurii sulfat. Diferența principală este lipsa mercaptanilor urât mirositori. Celuloza este superioară calitativ celulozei natron, dar procedeu sulfat alcalin este mult mai costisitor din cauza prețului ridicat al sulfatului de sodiu. În tabelul 4 se prezintă o comparație între procedeele alcaline de dezincrustare a paielor de grâu.

Soluția reziduală se prelucrează în vederea regenerării chimicalelor [11].

### Procedee chimico-mecanice

După cum arată și denumirea lor, procedeele chimico-mecanice se desfășoară în două etape. În prima etapă (tratarea chimică) paie se tratează cu reactivi cu scopul slăbirii legăturilor interfibrilare prin modificarea chimică și prin dizolvarea parțială a ligninei. În a doua etapă (tratarea mecanică - defibrarea) paie parțial dezincrustate sunt prelucrate mecanic la cald pentru individualizarea fibrelor.

Aceste procedee sunt dedicate obținerii semicelulozelor din paie, folosite la obținerea hârtiei strat ondulate pentru cartonul ondulat. Hidroxidul de sodiu și, mai ales, sulfatul de sodiu sunt reactivii consacrați folosiți la tratarea chimică. În cazul sulfatului se introduce și carbonatul de sodiu pentru menținerea pH-ului final al fierberii în mediu alcalin (pH 10-11). Fierberea propriu-zisă se desfășoară la temperaturi de 140-160°C, timp de 10-30 min., timp în care se îndepărtează aproximativ jumătate din conținutul inițial de lignină din paie. Randamentul în pastă este cuprins între 60-70%. Se folosesc instalații similare cu cele folosite pentru obținerea semicelulozei din lemn de foioase.

Tabelul 4 Comparație între procedeele alcaline de dezincrustare a paielor de grâu.

Parametri	Procedeu sulfat	Procedeu natron	Procedeu natron cu AQ	Procedeu NACO	Procedeu SAICA
Alcalii active, (% NaOH)	18	18	18 + 0,05 % AQ	O <sub>2</sub> + 2 % NaOH	12
Temperatura și durata	160°C, 40 min.	160°C, 60 min.	160°C, 40 min.	140°C, 60 min.	97°C, 240 min.
Randamentul în celuloză sortată	45-46	45-46	45-46	42-44	65-67
Indicele Kappa	16-18	18-20	16-18	14-16	-

### Procedee cu solvenți organici

Procedeele cu solvenți organici se bazează pe proprietatea alcoolilor și acizilor organici inferiori de a dizolva lignina din țesuturilor vegetale. Deși delignificarea cu solvenți organici a fost intens studiată, tehnologiile nu au depășit faza pilot nici în cazul obținerii celulozei din lemn și nici în cazul plantelor anuale. Totuși, fierberile cu solvenți organici prezintă avantaje legate de selectivitate, celulozele având grade de dezincrustare ridicate și randamente mai mari decât celulozele clasice. Dintre numeroșii solvenți

organici care se pot folosi, criteriile tehnologice și economice au selectat două clase: alcoolii inferiori (metilic și etilic) și acizii inferiori (formic și acetic). Tehnologiile pentru delignificarea plantelor anuale cu solvenți organici au fost adoptate după cele folosite la dezincrustarea lemnului [12].

Procedeele cu alcoolii folosesc alcoolul metilic sau etilic, cu sau fără catalizator acid. *Procedeu ALCELL* utilizează o soluție de etanol în apă în părți egale, fără prezența unui catalizator. Fierberea se realizează la temperatură ridicată

(195°C), pH-ul mediului fiind în jurul valorii 4.

*Procedeu IDE* (Impregnation-Delignification-Extraction) folosește o soluție de etanol la care se adaugă cantități mici de antrachinonă și conține trei etape: impregnarea paielor cu soluție de carbonat de sodiu, modificarea chimică a ligninei în prezența sistemului apă-etanol-antrachinonă și extracția ligninei modificate cu soluție proaspătă de etanol-apă. Celuloza IDE din paie se remarcă prin conținut de lignină scăzut (2,5%) și randament ridicat (50%) [15].

Folosirea alcoolilor inferiori la fierberea paielor prezintă avantajul că alcoolii se pot recupera ușor prin distilarea soluției reziduale, dar dezavantajul presiunilor ridicate care se dezvoltă în fierbător. Deasemenea alcoolul metilic este foarte toxic iar toți alcoolii sunt inflamabili. Aceste realități au concurat la neutilizarea la scară industrială până în prezent a procedeelelor de delignificare cu alcoolii inferiori.

*Procedeele cu acizi organici* folosesc acizii formic și acetic, substanțe care au tensiuni de vapori mult inferioare alcoolilor. Din acest motiv, în fierbător se dezvoltă presiuni mult mai mici. Un alt avantaj al folosirii acizilor formic și acetic constă în faptul că pierderile inevitabile de reactivi sunt compensate prin deacetilarea și deformilarea hemicelulozelor din paie care determină apariția de cantități de acizi acetic și formic în timpul fierberii.

*Procedeu Chempolis* folosește acidul formic sau amestecul de acizi formic și acetic. Temperatura de fierbere este 110-125°C, iar durata 20-40 min [16]. Celuloza obținută este apoi înălbătită cu peroxid în mediu alcalin. Reactivii se separă prin distilare după care soluția reziduală se arde pentru producerea aburului necesar fabricii.

*Procedeu Acetocell* folosește acidul acetic cu concentrație ridicată la temperatura de 110°C și la presiune atmosferică. Pentru a se mări viteza de delignificare se folosește drept catalizator acidul clorhidric (0,1-0,2%) [17].

*Procedeu CIMV* (Compagnie Industrielle de la Matière Végétale) reprezintă o dezvoltare a procedeuului Acetocell și utilizează un amestec de acid acetic și formic (60%, respectiv 30%), restul fiind apă. Fierberea se desfășoară la 100°C și la presiune atmosferică iar în final celuloza este înălbătită cu peroxid [18].

*Procedeu Milox* folosește acizii performic sau peracetic obținuți *in situ* din acizii formic respectiv acetic și peroxid. Se folosesc trei extracții succesive, celuloza rezultând cu conținut redus de lignină și cu grad de alb ridicat [19, 20].

datorită scindării grupelor acetil din paie [14].

### Alte procedee

Pentru transformarea în fibre a plantelor anuale, în particular a paielor cerealiere, s-au imaginat procedee după principiul obținerii pastelor de mare randament. O primă etapă constă în impregnarea materialului vegetal cu reactivi care să determine slăbirea legăturilor interfibrilare, după care urmează defibrarea pe cale mecanică. Procedeele diferă funcție de reactivul folosit și de modul în care se produce transformarea în fibre. *Procedeu APMP* (Alkaline Peroxide Mechanical **Pulp**) realizează impregnarea paielor cu soluție reziduală care mai conține hidroxid de sodiu și peroxid, după care paietele se aburesc. Urmează a doua impregnare cu hidroxid de sodiu și peroxid (reactivi proaspeți), la temperatura de 85-95°C. Consumul de hidroxid este de 4% iar cel de peroxid 3%. Paietele se transformă în fibre cu ajutorul unui defibrator, la consistența de 25-40% și la temperatura de impregnare [21].

*Procedeu prin explozie cu abur* se desfășoară în mai multe etape: impregnarea paielor, fierberea, detenta și defibrarea. Paietele se impregnează cu hidroxid de sodiu, după care se introduce abur saturat cu presiunea de 10-14 bari (temperatura 185-210°C). După fierberea care durează aproximativ 5 min., urmează detenta (scăderea bruscă a presiunii) care transformă paietele în pastă fibroasă. Individualizarea fibrelor este definitivată prin defibrare la cald [22].

*Procedeu cu extrudare (procedeu Bivis)* utilizează pentru etapa de defibrare un extruder care conține două șnecuri aflate în contra-rotatie. În prima etapă paietele se impregnează cu hidroxid de sodiu la temperatură de 140°C și presiunea de 6-7 bari. Paietele impregnare se mențin 100 min. la 100°C, după care se alimentează în extruder. Defibrarea se produce ca efect al forțelor intense de forfecare și prin frecare, care se dezvoltă în extruder la consistențe ridicate, 20-40% [23].

## 3. PAIELE DE GRÂU CA SURSĂ DE ENERGIE

România s-a angajat în fața instituțiilor financiare internaționale să liberalizeze prețul gazelor și al energiei electrice atât pentru populație, cât și pentru consumatorii noncasnici care încă mai sunt alimentați în regim reglementat. În cazul gazelor naturale, gradul de convergență va crește de la 55% la 1 ianuarie 2014 la 100% la 1 octombrie 2014, ceea ce va determina creșterea accentuată a prețului.

Calendarul de eliminare a prețurilor reglementate în domeniul gazelor naturale pentru consumatorii noncasnici este următorul:

- 1 ianuarie 2014: grad de convergență (55%), preț producție internă (72 lei/MWh), creștere preț final (4%)
- 1 aprilie 2014: grad de convergență (71%), preț producție internă (89,4 lei/MWh), creștere preț final (5%)
- 1 iulie 2014: grad de convergență (91%), preț producție internă (109 lei/MWh), creștere preț final (5%)
- 1 octombrie 2014: grad de convergență (100%), preț producție internă (119 lei/MWh), creștere preț final (4%)

Conform acestui calendar, prețul gazelor din producția internă pentru consumatorii noncasnici va crește în anul 2014 cu 65% față de prețul la 1 ianuarie 2014. În cazul energiei electrice, tarifele reglementate au fost deja eliminate, gradul de convergență fiind 100% la 1 ianuarie 2014 [24].

În aceste condiții, consumatorii industriali de gaze trebuie să adopte măsuri fie de reducere a consumului de energie, fie de înlocuire a gazului natural cu alte surse de energie. În România, sectorul de hârtie și ambalaje folosește aproape exclusiv gazul natural ca sursă primară de energie pentru obținerea aburului tehnologic. Creșterea prețului gazelor va determina mărirea prețului hârtiei și ambalajelor, deci scăderea competitivității producătorilor.

Gazele naturale pot fi înlocuite cu combustibili lichizi, cărbune, lemn sau deșeuri agricole. La nivel european, sectorul de celuloză și hârtie folosește pentru obținerea aburului și energiei electrice gazele naturale în proporție de 36% și biomasa în proporție de 55%. Ponderea ridicată a biomasei în balanța energetică se datorează arderii leșiei negre în fabricile producătoare de celuloză sulfat. Aproximativ 60% din energia electrică consumată de sectorul european de celuloză și hârtie se produce în interiorul fabricilor [25].

La nivelul Comisiei Europene se are în vedere extinderea conceptului de bioeconomie, care să includă tot mai multe sectoare industriale, pe lângă cele deja tradiționale, dintre care face parte și cel de celuloză și hârtie. Planul de acțiune privind trecerea graduală la principiile bioeconomiei conține și prevederi care se referă la obținerea energiei, una dintre măsurile vizate fiind folosirea biomasei vegetale [26]. În acest sens, se are în vedere stimularea, inclusiv prin alocarea de mijloace financiare, a producției de energie din biomasa, fiind vizate extinderea culturilor energetice și valorificarea deșeurilor agricole.

Aceste prevederi sunt valabile și pentru România, țară în care sectorul agricol este bine reprezentat [27].

În România a crescut interesul pentru cultura plantelor energetice, fiind preferate salcia energetică și *Miscanthus*, care dau la maturitate producții anuale cuprinse între 30-50 t masă vegetală la hectar. Pentru cultivarea plantelor energetice se poate obtine finanțare în cadrul Programului Național de Dezvoltare Rurală. Măsura impune existența unei anumite dimensiuni a exploatației, pentru a se putea solicita sprijin financiar european. Totodată, în România rezultă an de an cantități mari de paie cerealiere și de tulpini de plante tehnice. S-a arătat că numai paiele de grâu reprezintă între 4-6 mil. tone anual. La acestea se adaugă 8-10 mil. tone tulpini de porumb și 1,5-2 mil. tone de știuleți de porumb. Tulpinile de floarea soarelui sunt estimate la cca. 1,5 mil. tone anual. În total, principalele culturi agricole din România produc anual 15-20 mil. tone de biomasa.

Odată cu mărirea constantă a prețului energiei a crescut interesul pentru valorificarea energetică a biomasei vegetale, în particular a paielor. Căldura de ardere a principalelor categorii de biomasa este prezentată în tabelul 5.

Tabelul 5 Căldura de ardere a principalelor categorii de biomasa

Biomasa	Căldura de ardere (stare a.u.) MJ/kg
Lemn	18,5-19,5
Myscanthus	17,6
Paie de grâu	17,2
Tulpini de porumb	16,0
Știuleți de porumb	17,4
Tulpini de floarea soarelui	17,0
Tulpini de rapiță	16,5
Coarde de viță de vie	18,0
Ramuri de măr	18,0
Cărbune energetic	25,0
Gaz natural	35,0 MJ/m <sup>3</sup>

Din tabelul 5 se observă că deșeurile agricole au căldurile de ardere apropiate de cea a lemnului și din acest punct de vedere ele reprezintă o sursă energetică valoroasă. Costul unitar al deșeurilor agricole este mult inferior lemnului, dar utilizarea lor drept combustibil necesită acoperirea unui traseu care include operații de balotare, transport, depozitare, uscare, peletizare sau brichetare. Deasemenea, deșeurile agricole și, în particular paielor, au un conținut de cenușă ridicat. Cu toate aceste neajunsuri, deșeurile agricole reprezintă o opțiune majoră pentru

obținerea de energie. Se poate calcula că o tonă de paie a.u. dezvoltă teoretic aceeași cantitate de căldură care rezultă prin arderea a 0,67 t cărbune energetic sau 490 m<sup>3</sup> gaze.

Este dificil de apreciat cantitățile de paie și alte deșeuri agricole care pot fi folosite în afara utilizărilor tradiționale (furaaj și așternut pentru animale), dar apariția în ultimii ani în România a instalațiilor de peletizare demonstrează că există cantități de paie care se pot sustrage circuitului tradițional și că există piață de desfacere pentru un asemenea combustibil [28].

În domeniul încălzirii locuințelor se renunță tot mai mult la gaz metan și la butan și se trece pe încălzirea cu lemne sau cu peleți din deșeuri agricole. Această tendință poate fi urmată și de consumatorii industriali mici și medii care doresc să renunțe sau să reducă consumul de gaz metan. Pentru fabricile de hârtie dotate cu cazane de ars deșeuri solide, folosirea peleților din paie și din alte deșeuri agricole poate fi o soluție pentru acoperirea necesarului de combustibil sau pentru îmbunătățirea condițiilor de ardere în cazan. Este însă necesar ca pe piață să existe cantități mari de peleți și biobrichete, la un preț competitiv. Se pot institui asocieri între producătorii de hârtie și marii producători agricoli pe linia exploatarea deșeurilor agricole, fie pentru fabricarea pastelor fibroase, fie pentru obținerea de biocombustibili.

#### 4. CONCLUZII

1. Fabricarea celulozei din paie de grâu și din stuf a fost o temă intens studiată în țara noastră, la institutul departamental de profil (fostul ICPC, actualul CEPROHART Brăila) și la catedra de specialitate de la Universitatea Tehnică din Iași. S-au stabilit tehnologiile de prelucrare a paielor și stufului pentru obținerea celulozelor înălbite. Implicațiile folosirii acestor celuloze la fabricarea diferitelor sortimente de hârtie sunt deasemenea elucidate. În România există expertiza necesară în domeniul valorificării biomasei vegetale pentru obținerea celulozelor și a altor sortimente de materii prime fibroase;

2. În Europa, interesul pentru folosirea plantelor anuale la fabricarea celulozei a scăzut în ultimii ani, odată cu creșterea consumului de maculatură. În Asia, în particular în China, se produce o cantitate mare de celuloză din plante anuale, în instalații mici, cu nivel tehnologic scăzut și poluante;

3. În ultimii ani a crescut interesul pentru folosirea plantelor anuale la obținerea biocombustibililor. Această tendință este încurajată la nivelul Uniunii Europene și în România prin programe de finanțare pentru

investiții în instalații de peletizare și brichetare a biomasei vegetale.

#### 5. BIBLIOGRAFIE

1. European Commission, Bio-based economy in Europe: state of play and future potential, <http://ec.europa.eu/research/consultations/bioeconomy/bio-based-economy-for-europe-part2.pdf>.
2. CEPI, *Preliminary statistics 2013*, <http://www.cepi.org/topics/statistics>.
3. Beurskens, L.W.M., M. Hekkenberg and P. Vethman (2011), *Renewable Energy Projections as Published in the National Renewable Energy Action Plans of the European Member States, ECN and EEA*, at <http://www.ecn.nl/docs/library/report/2010/e10069.pdf>.
4. Institutul Național de Statistică, *Producția agricolă vegetală la principalele culturi, în anul 2013*, [http://www.insse.ro/cms/files/statistici/comunicate/com\\_anuale](http://www.insse.ro/cms/files/statistici/comunicate/com_anuale).
5. V. Diaconescu, P. Obrocea, *Tehnologia Celulozei și Hârtiei*, vol. 1, Ed. Tehnică, 1974, p. 17.
6. P. Rousu, P. Rousu, J. Anttila, *Sustainable pulp production from agricultural waste*, Resources, Conservation and Recycling, 35, (2002) 85–103.
7. Agro-Biomasa, <http://www.agropower-energy.ro/index>.
8. P.Obrocea, D. Gavrilesu, *Bazela fabricarii celulozei*, 1992, Ed Rotaprint, Iasi
9. Paavilainen, L – *European prospects for using nonwood fibers*, Pulp Pap.Int. 40 (6):63-64, 66 (1998).
10. Fiala, W. and Nardi, F. - *The Naco Process*, Pap. Technol. Ind., 26 (2), 75-79 (1985).
11. Paul, D – *The technical and logistic challenges in establishing a straw base pulp mill in Australia using the Naco process*, Non wood fibres and crop residues, Amsterdam, Netherlands, 6 p. (2001).
12. Lora, J H and Escudero, E – *Soda pulping of agricultural fibres for boardmaking applications*, Pap.Technol. 41(4):37-42 (2000).
13. Sunquist, J – *Organosolv pulping*, In Gullichsen, J and Fogelholm C-J (Eds.)

- Chemical Pulping, Papermaking Science and Technology Book 6B, Fapet Oy, Finland, p. 411-427 (2000).
14. Pye, E K and Lora, J H – *The Alcell Process, Papex '91*: PITA Annual Conf., Manchester, UK, p. 7, (1991).
  15. Hultholm, T, Lonnberg, B, Laxen, T and El-Sakhawy, M – Alkaline pulping of cereal straw, *Cellul. Chem. Technol.*, 31(1-2):65-75 (1997).
  16. Rousu, P P and Rousu, P – *Method of producing pulp using single-stage cooking with formic acid and washing with performic acid*. Pat. US6156156 (2000).
  17. Nimz, H H – *Pulping and bleaching by the Acetosolv process*, *Papier* 43(10A):V102-108 (1989).
  18. Kham, L, Le Bigot, Y, Benjelloun-Mlayah, B and Delmas, M – *Bleaching of solvent delignified wheat straw pulp*, *Appita J.* 58(2):135-137 (2005).
  19. Poppius-Levlin, K – *Milox pulping with acetic acid peroxyacetic acid*, *Pap.Puu* 73(2):154-158 (1991).
  20. Muurinen, E, Jurva E: Lahtinen, I and Sohlo, J – *Peroxyacid pulping and recovery*. 7<sup>th</sup> International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Beijing, China, p. 195-200,(1993).
  21. Xu, E C – *APMP pulps from non-wood fibres. Part 1: kenaf and straw*, *Appita J.*, 54(2001)5, p. 444-448 (2001).
  22. Westenbroek, A P H – *Extrusion pulping of natural fibre: relation between process conditions, fibre properties and paper quality*, *Pap. Technol.* 45(3):37-52 (2004).
  23. Westenbroek, A P H and van Roekel, G J – *The flow behaviour of vegetable fibres in extrusion pulping*. 4th European workshop on lignocellulosics and pulp, Stresa, Italy, p. 133-140 (1996).
  24. ANRDE - *Autoritatea Națională de Reglementare în Domeniul Energiei*, <http://www.anre.ro/>.
  25. CEPI, 2012 *European Paper Industry Statistics*, <http://www.cepi.org/topics/statistics>
  26. *Innovating for Sustainable Growth. A Bioeconomy for Europe*[http://www.gppq.fct.pt/h2020/bioeconomycommunicationstrategy\\_b5\\_brochure\\_web.pdf](http://www.gppq.fct.pt/h2020/bioeconomycommunicationstrategy_b5_brochure_web.pdf)
  27. EU (2012-c), (COM(2011) 809 final), *Proposal for a Regulation of the European Parliament and of the Council establishing Horizon 2020 – The Framework Programme for Research and Innovation (2014-2020)*.
  28. I. Gorașov, C. Bordeianu, D. Țurcanu, *Ghid pentru furnizorii de bio-combustibil*, Ed. Bons Offices, Chișinău, 2012.

## CARACTERIZAREA UNOR COMPONENTE ÎN REZULTAȚI PRIN BIORAFINAREA PUZDERIILOR DE CÂNEPĂ<sup>\*)</sup>

Iulian – Andrei Gâlcă, Răzvan Paul Bulzan, Adrian Cătălin Puișel, Valentin I. Popa  
“Gheorghe Asachi” Technical University, Faculty of Chemical Engineering and  
Environmental Protection, Department of Natural and Synthetic Polymers, Blvd. Mangeron  
No 73, Iasi-700050

Corespondența autor: “Gheorghe Asachi” Technical University, Faculty of Chemical  
Engineering and Environmental Protection, Department of Natural and Synthetic  
Polymers, Blvd. Mangeron No 73, Iasi-700050, Romania  
[undo\\_4you@yahoo.com](mailto:undo_4you@yahoo.com)

### Abstract

Biorefining is defined as sustainable biomass conversion into marketable products and energy. Thus, using biorefining is possible to obtain a variety of feedstock from agricultural and forestry wastes. In the last times, these wastes became attractive raw materials for companies processing biomass, since they are characterized by a low price and are not in direct competition with conventional crops. It is known that hemp woody core resulted as by-product in the bast fibers processing are usually used for energy, but it possible to be used in the pulp manufacture for paper products. The pulp obtaining supposes hemp woody core fractionation in order to separate cellulose and lignin as main components, using organosolv procedures. In this paper are presented the results obtained in the procedures based on glycerol utilization. First, the raw material was characterized from chemical composition point of view. After that isolated pulp was evaluated as raw material for paper products obtaining. From resulted delignification solutions, the lignin was recovered and it was characterized in terms of molecular mass distribution by gel permeation chromatography and spectral characteristics using <sup>31</sup>P NMR-spectroscopy.

**Keywords:** *Biorefining, Hemp wood core, Organosolv delignification, Pulp, Lignin, <sup>31</sup>P-RMN*

### Rezumat

Biorafinarea se definește ca fiind conversia biomasei în produse comercializabile și energie. Folosind biorafinarea, se poate obține o varietate de precursori din deșeurile agricole sau forestiere. În ultima vreme aceste deșeuri au devenit materii prime atractive pentru companiile care prelucrează biomasa datorită prețului scăzut și a faptului că nu intră în competiție directă cu culturile agricole tradiționale. Se știe că în prelucrarea fibrelor liberiene, puzderiile care rezultă ca produse secundare se utilizează în scopuri energetice, însă în același timp este posibilă utilizarea acestora în scopul obținerii de celuloză papetară. Obținerea de celuloză presupune fracționarea deșeurilor de cânepă în vederea separării componentelor principali, celuloza și lignina folosind procedee organosolv. În lucrare sunt prezentate rezultatele obținute în urma fierberilor organosolv cu glicerină. În primă fază materialul utilizat a fost caracterizat din punct de vedere al compoziției chimice. După separare, celuloza a fost analizată privind proprietățile sale papetare. Totodată lignina a fost recuperată din reactivul de fierbere și caracterizată pentru a stabili distribuția masei moleculare și cu ajutorul spectroscopiei RMN.

**Cuvinte cheie:** *Biorafinare, Cânepă, Puzderii, Delignificare Organosolv, Celuloză, Lignină, <sup>31</sup>P-RMN*

<sup>\*)</sup>Lucrare prezentată la Al VII-lea Simpozion Internațional Tehnologii Avansate pentru Industria Celulozei, Hârtiei și Cartonului Ondulat, 3 – 6 septembrie 2013, Brăila, România

## 1. INTRODUCERE

În ultimii ani s-au efectuat cercetări menite să dezvolte noi tehnologii de obținere a pastelor fibroase. Principalele obiective avute în vedere au fost: creșterea calității celulozei, minimizarea cantității de lignină, dar și a impactului pe care îl au procedeele convenționale de obținere a materialului fibros, asupra mediului înconjurător. Gradul de poluare crește odată cu creșterea cantității de lignină separată din materia primă. Acest lucru se poate corela cu necesarul de agenți utilizați la înălbire. Se apreciază că procedeul sulfat va continua o perioadă de timp relativ îndelungată să domine producția mondială de celuloză deoarece se poate aplica oricărei materii prime fibroase, pasta obținută are calități foarte bune și sistemul de regenerare a alcaliilor asigură independența energetică a fabricii. Marele neajuns al procedeei sulfat este poluarea intensă a mediului datorită evacuărilor de substanțe organice clorurate și a altor poluanți proveniți de la înălbirea celulozei, cea ce a pus mereu sub semnul întrebării existența fierberii sulfat [1].

Ca urmare a problemelor de mediu pe care le crează procedeul sulfat în ultimii ani s-a accentuat studiarea *procedeelor organosolv*. Solvenții organici au stat la baza celor mai vechi procedee de fracționare a componentelor biomasei vegetale. În ultimii 20 de ani s-a reușit obținerea de material fibros cu proprietăți apropiate de cele ale celulozelor rezultate în urma delignificării sulfat.

Aceste progrese au determinat extinderea la scară pilot a câtorva metode de dezincrustare pe bază de solvenți organici chiar dacă proprietățile fizico-mecanice ale fibrelor obținute sunt inferioare celor rezultate în urma procedeelor alcaline. O serie de neajunsuri caracteristice acestor metode (temperaturi ridicate necesare recuperării solvenților utilizați, condițiile de solubilizare ale ligninei, substanțele extractibile) continuă să pună bariere în procesul de substituire a procedeelor convenționale. Principalii compuși organici folosiți în procedeele organosolv sunt: alcoolul etilic, alcoolul metilic, propanolul, izopropanolul, butanolul, acidul formic, acidul acetic, fenolul, crezoli, acetatul de etil, aminele și dioxanul [2]. Datele experimentale prezentate de diferiți autori [3, 4] au arătat că prin utilizarea procedeelor organosolv (fierberi cu glicerină) a fost posibilă obținerea de celuloză din plante anuale (paie de grâu, puzderii de cânepă) cu valori

ale cifrei kappa comparabile cu cele rezultate în urma aplicării procedeelor convenționale.

Celulozele astfel rezultate au fost testate din punct de vedere al proprietăților fizico-mecanice, acestea fiind comparabile cu cele ale celulozele obținute din lemn [4]. În același timp unii cercetători au folosit glicerina în tratamentul biomasei pentru a crește randamentul în cazul hidrolizei enzimatică. Procedeul constă în pretratarea autocatalitică a biomasei cu glicerina urmată de hidroliză [5]. Aproximativ 1/10 din producția mondială de hârtie se obține din materii prime provenite din agricultură. Cu excepția unei producții de masă cum ar fi cea a hârtiei care se fabrică din paie și bagasă, în țările cu resurse insuficiente de lemn, unele dintre hârtiile de calitate cum ar fi cea de țigarete și bancnote se obțin din fibre de bumbac sau liber de in (*Linum usitatissimum*) și din cânepă (*Cannabis sativa*).

În prezent se remarcă aducerea în actualitate a procedeelor organosolv, pentru posibilitățile oferite pentru fracționarea biomasei. Ligninele organosolv se deosebesc structural de cele rezultate în alte procedee, ceea ce presupune o abordare diferită din punct de vedere al utilizării. Lucrarea de față aduce contribuții privind caracterizarea principalilor componente (celuloză, lignină) rezultați în urma fracționării deșeurilor de cânepă ce provin din procesul tehnologic de obținere a fibrelor textile.

## 2. MATERIALE ȘI METODE

Materialele folosite în studiu au fost puzderiile rezultate ca produse secundare după separarea fibrelor liberiene din cânepă. Aceste materiale au fost analizate în vederea stabilirii umidității, conținutului de polizaharide și de lignină. Obținerea celulozei papetare din puzderii de cânepă s-a realizat prin fierberi organosolv cu glicerină și adaosuri de alcalii active exprimat în unități  $\text{Na}_2\text{O}$  variabile (6,8% și 20%), așa cum s-a arătat într-o lucrare anterior publicată [4]. După dezincrustare, celuloza obținută în condițiile unui adaos de alcalii de 20% a fost înălbită după o secvență de înălbire ECF de tipul D1(EP)D2, condițiile de înălbire fiind precizate în tabelul 1.

Pentru celulozele obținute s-au determinat indicii Kappa conform standardului ISO 302:2004 în vederea stabilirii gradului de dezincrustare. Ulterior s-a realizat măcinarea celulozelor rezultate și s-au obținut foi de hârtie conform standardelor: ISO 1924-2-2008, ISO 5269-1:2005(en), ISO 5264-3:1979.

Tabelul 1 Condițiile de înălbire a celulozei organosolv din puzderii de cânepă

Parametri	U.M.	Treapta D1	Treapta P	Treapta D2
Dioxid de clor	%	2	-	1
Acid sulfuric 1N	%	10	-	10
Peroxid de hidrogen	%	-	2	-
Hidroxid de sodiu	%	-	2	-
Timp	h	3	1	1 :30
Temperatura	°C	70	70	70
Consistentă	%	5	5	5

Pentru examinarea suprafeței fibrelor s-a utilizat microscopia electronică de baleiaj (Hitachi SU1510). Probele au fost depuse pe o bandă din carbon pe suporturi de aluminiu. Probele de lignină separate prin precipitare din soluțiile reziduale de fierbere au fost supuse analizelor prin cromatografie pe gel permeabil au fost dizolvate în soluție tampon (pH 11) și au fost injectate într-o coloană cromatografică de tipul TSK-gel GMPWxl (300x7,8mm) conform metodologie descrisă într-o lucrare anterioară [6]. Analizele RMN au fost realizate folosind un aparat Bruker 300, iar probele au fost derivatizate în prealabil conform procedurii propus de Argyropoulos [7].

### 3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

#### Caracterizarea celulozelor obținute

Celulele plantelor folosite ca materii prime pentru industria de celuloză și hârtie constau din polimeri biosintetizați și degradați de enzime în natură, motiv pentru care potențialul de aplicare a biotehnologiei în acest domeniu este foarte mare [8]. În acest sens biomasa vegetală reprezintă o sursă importantă pentru fabricarea unei game variate de produse. Stabilirea variantei de prelucrare necesită cunoașterea compoziției materiei prime. Astfel, pentru puzderiile de cânepă este caracteristică compoziția prezentată în tabelul 2.

Tabelul 2 Compoziția chimică a puzderiilor de cânepă

Nr.	Component, %		Metoda
1	Celuloză	54,5	Kurshner-Hoffer
2	Holoceluloză	75,7	Wise, Na <sub>2</sub> ClO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> COOH
3	Lignină	22,5	TAPPI T222 om-88

Hârtiile obținute din celuloze separate prin procedeul organosolv cu adaos diferit de alcalii au fost caracterizate cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj (SEM) (figurile 1,2). În cazul celulozelor rezultate folosind un adaos ridicat de alcalii (figura 2) se observă un grad sporit de individualizare a fibrelor și totodată o formare izotropă a foii hârtie. În figura 1 se

constată o formare mai neuniformă (mai puțin izotropă) a foii determinată de flexibilitatea mai redusă a fibrelor cu conținut mai ridicat de lignină în compoziția materialului fibros. Rezultatele prezentate anterior referitoare la gradul de dezincrustare și rezistențele fizico-mecanice (Gilcă et al. 2011) confirmă această ipoteză.

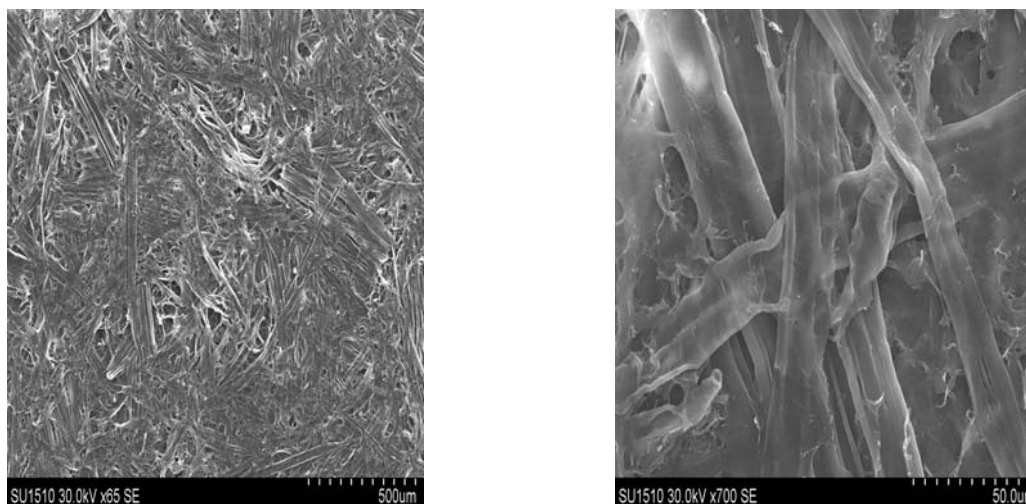


Fig. 1 Aspectele de microscopie electronică ale hârtiei rezultate din materialul fibros obținut prin procedeu organosolv cu adaos de alcalii 6,8%

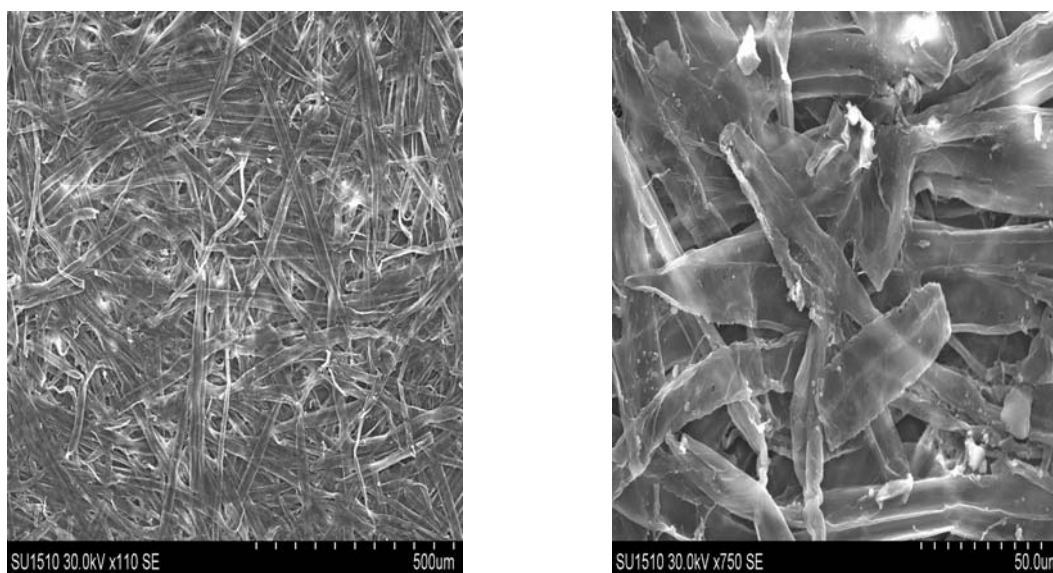


Fig. 2 Aspectele de microscopie electronică ale hârtiei rezultate din materialul fibros obținut prin procedeu organosolv cu adaos de alcalii 20%

Tabelul 3 Caracteristicile celulozei organosolv obținute cu un adaos de alcalii active de 20% Na<sub>2</sub>O

Caracteristici	Indice kappa	Grad de alb	$\eta$ cm <sup>3</sup> /g	GP
Celuloza naturală organosolv	22	29	1246	2633
Celuloza înălbită organosolv D1(EP)D2	-	74	1028,44	2130

În figurile 3 și 4 se prezintă evoluția gradului de măcinare în funcție de durata

măcinării și respectiv a lungimii de rupere funcție de gradul de măcinare.

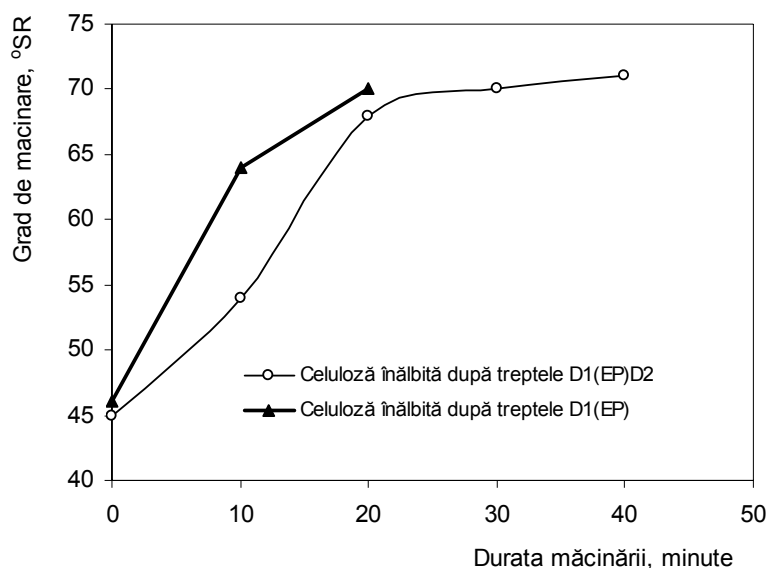


Fig. 3 Evoluția gradului de măcinare pentru celuloza înălbătită din puzderii de cânepă, obținută în urma fierberii cu un adaos de 20%  $\text{Na}_2\text{O}$

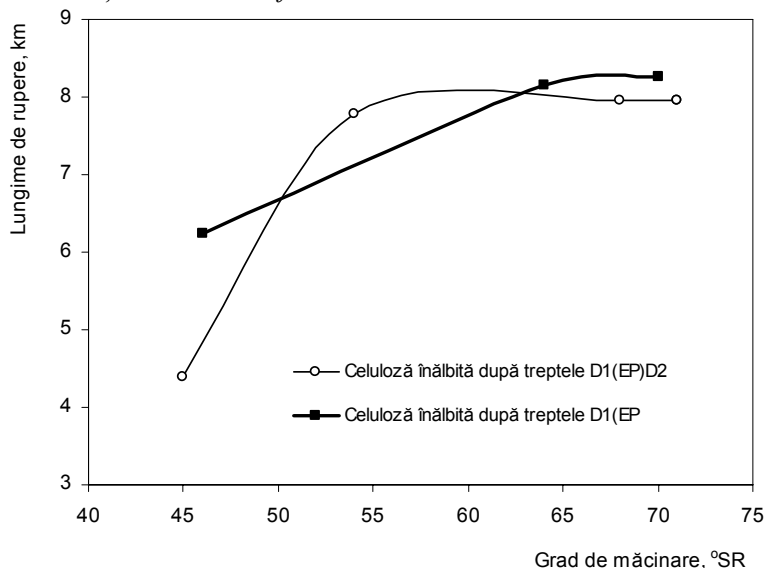


Fig. 4 Evoluția lungimii de rupere pentru celuloza înălbătită din puzderii de cânepă, obținută în urma fierberii cu un adaos de 20%  $\text{Na}_2\text{O}$

Analizând figura 3 constatăm evoluția rapidă a gradului de măcinare odată cu durata măcinării în prima fază a procesului de măcinare. Acest lucru este caracteristic celulozelor obținute din plante anuale datorită conținutului ridicat de fibră scurtă. Viteza de măcinare este mai ridicată în cazul celulozei înălbătită după secvența D1(EP) datorită conținutului de lignină mai ridicat al fibrelor. Utilizarea unei trepte secundare de înălbire cu dioxid de clor, D2, conduce la creșterea gradului de îndepărtare a ligninei. Prezeța ligninei influențează și capacitatea de uflare și de legare a fibrelor în timpul formării foii, acest aspect este confirmat și de evoluția proprietăților de rezistență (lungime de rupere) - figura 4 odată cu creșterea gradului de măcinare în sensul că la același grad de măcinare (55°SR) se

constată o lungime de rupere mai ridicată pentru celuloza înălbătită după secvența D1(EP)D2.

#### Caracterizarea ligninei separate din leșia generată la fierbere

Caracterizarea din punct de vedere al distribuției maselor moleculare pentru ligninele separate din puzderiile de cânepă s-a efectuat folosind cromatografia pe gel permeabil, care a evidențiat faptul că utilizarea unor adaosuri diferite de alcalii în procesul de delignificare influențează atât masele moleculare medii gravimetrice ( $M_w$ ), cele medii numerice ( $M_n$ ) cât și indicele de polidispersitate (IP). Astfel, creșterea adaosului de alcalii are ca rezultat creșterea ponderii fragmentelor de lignină cu masă moleculară mică și scăderea  $M_w$ ,  $M_n$ ,

respectiv IP. Scăderea IP face posibilă obținerea unor lignine cu o distribuție mai uniformă a

maselor moleculare.

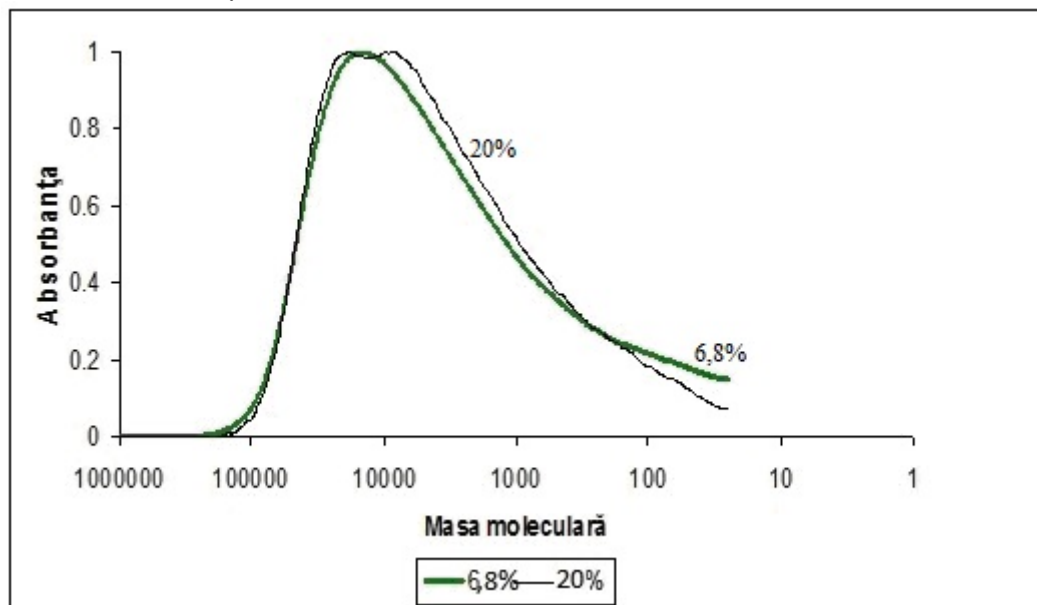


Fig. 5 Distribuția maselor moleculare pentru ligninele din plante anuale obținute prin procedeele organosolv 6,8% Na<sub>2</sub>O, și respectiv 20% Na<sub>2</sub>O)

Tabelul 4 Evoluția maselor moleculare pentru ligninele separate din puzderii de cânepă folosind glicerol cu adaos diferit de alcalii

Tipul de lignină separată din soluția reziduală de la fierbere cu adaosuri diferite de alcalii	Mw (masa moleculară medie, g/mol)	Mn (masa moleculară medie numerică, g/mol)	IP (indicele de polidispersitate)
6,8%	101691	14178	7,52
20%	33127	11835	2,79

Prezența fracțiunilor cu mase moleculare mari constatată în cazul ligninelor separate cu soluție de fierbere în care adaosul de alcalii a fost mai scăzut, poate fi pusă pe seama unei fragmentări mai reduse a polimerului aromatic. Nu poate fi exclus nici un fenomen de asociere moleculară a fragmentelor ligninice, care se eluează astfel de pe coloana cromatografică (figura 5, tabelul 4).

În prezent metodele de analiză bazate pe spectroscopia RMN sunt cele mai puternice instrumente folosite în elucidarea structurii ligninei. Fosfor-31 este un nucleu cu 100%

abundență naturală, sensibilitatea este de 15 ori mai mică decât a protonului, iar intervalul deplasărilor chimice caracteristice diferiților compuși ai fosforului este de aproximativ 1000 ppm. Într-o anumită măsură tehnica <sup>31</sup>P-RMN este apropiată de aceste cerințe ținând cont de abundența naturală și sensibilitatea izotopului. Obiectivul tehnicii <sup>31</sup>P-RMN este acela de a obține informații calitative și cantitative despre grupele funcționale. Astfel, lignina este modificată cu reactivi ce conțin fosfor, apoi este supusă analizei RMN (tabelul 5).

Tabelul 5 Conținutul de grupe funcționale alifaticе, condensate, fenolice și carboxilice determinate pentru ligninele din puzderii de cânepă izolate cu diferite adaosuri de alcalii active (6,8%, 20% )

Grupe funcționale, mmol/g	Probe	
	6,8%	20%
OH alifaticе	2.12	4.30
OH condensate	1.35	2.85
OH guaiacil	0.71	1.30
<i>p</i> -OH fenil	0.24	0.27
carboxilice	0.29	0.49

Comparând rezultatele spectroscopiei  $^{31}\text{P}$ -RMN pentru ligninele organosolv separate cu adaos diferit de alcalii se poate observa că odată cu creșterea conținutului de alcalii active din soluțiile de fierbere aproape se dublează numărul de grupe funcționale alifaticе și condensate. O creștere mai puțin însemnată se înregistrează în rândul unităților de tipul guaiacil și *p*-OH fenil, remarcându-se și o scădere a conținutului în grupe carboxilice.

#### 4. CONCLUZII

Deșeurile din cânepă rezultate în urma prelucrării fibrelor textile au fost caracterizate din punct de vedere al compoziției principalilor componenți și au fost folosite ca pentru separarea celulozei și ligninei pentru valorificări ulterioare. În acest scop s-a utilizat procedeul organosolv bazat pe utilizarea glicerolului. Celulozele rezultate au fost evaluate din punct de vedere al potențialului papetar. Caracteristicile chimice și structurale ale ligninelor (distribuția maselor moleculare, conținutul de grupe funcționale) separate depind de parametrii procesului de dezincrustare.

#### 5. MULȚUMIRI

Autorii doresc să mulțumească doamnei Dr. Cătălina Anișoara Peptu pentru suportul acordat în analizele SEM.

#### 6. BIBLIOGRAFIE

- Ekblad C., Petersson B., Zhang J., Jernberg S. and Henriksson G., *Enzymatic-mechanical pulping of bast fibers from flax and hemp*, Cellulose Chemistry and Technology, 30 (1-2), 95-103, 2005.
- Mailnen R., Pekkala O., 25th EUCEPA Conference, 4-6 octombrie, Viena, 1993.
- Muurinen M., *Organosolv pulping – A review and distillation study related to peroxyacid pulping*, Publishing House Oulu Yliopisto, Oulu, 70-71, 2000.
- Saberikhah E., Mohammadi-Rovshandeh J. and Rezayati-Charani P., *Organosolv pulping of wheat straw by glycerol*, Cellulose Chemistry and Technology, 45 (1-2), 67-75, 2011.
- Gilcă I. A., Puițel A. C., Popa V. I., *Possibilities of biorefining of some secondary products resultated from bast fibres processing*, The 6<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Technologies For The Pulp And Paper Industry, Braila, Romania, September, 2011 (publicată în Celuloză și Hârtie, 60, 3, 2011).
- Sun F., Chen H., *Organosolv pretreatment by crude glycerol from oleochemicals industry for enzymatic hydrolysis of wheat straw*, Bioresource Technology, 99, 5474–5479, 2008.
- Gilcă I. A., Ghițescu R. E., Puițel A. C. and Popa V. I., *Preparation of lignin nanoparticles by chemical modification*, Iranian Polymer Journal, 2014, (DOI) 10.1007/s13726-014-0232-0.
- Argyropoulos D.S., *Quantitative phosphorous-31 NMR analysis of six soluble lignins*. Journal of Wood Chemistry and Technology 14:45-63, 1994

## CARACTERIZAREA TULPINILOR DE RAPIȚĂ (*Brassica napus*) 1. MORFOLOGIA ȘI ANATOMIA

Bogdan Marian Tofanică, Dan Gavrilăscu

*Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Departamentul de polimeri naturali și sintetici, Str. Prof.dr.docent Dimitrie Mangeron, nr. 73, 700050, Iași, România, Telefon: +40-232278683, Fax: +40-232271311*

Correspondența autor: *Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași*, email:

[b.m.tofanica@gmail.com](mailto:b.m.tofanica@gmail.com)

### Abstract

Areas cultivated with technical crops and especially areas with rapeseeds in Romania totaled more than 537000 ha in 2010, and the amount of rapeseed stalks has been estimated at 1,2 million tonnes. Rapeseed stalks remain on the field for crop rotation or are set on fire to clear the land for the next crop. Thus, it is necessary to find ways of higher recovery of rapeseed stalks, one of which being chemically processed to separate the cellulosic material and obtaining fibrous materials, but also to isolate other valuable substances. Based on this, researches were aimed mainly on rapeseed stalks investigation in order to obtain cellulose fibers and their characterization in terms of morphology, anatomy, chemical properties and paper properties. This paper foccuses on studies regarding morphology and anatomy of rapeseed stalks.

**Key words:** *Rapeseed stalks, Fibers, Morphology, Anatomy*

### Rezumat

Suprafețe cultivate cu plante anuale tehnice și mai ales, suprafețele semănate cu rapiță în România pentru ulei au însumat peste 537 000 ha în anul 2010, iar cantitatea de tulpini de rapiță a fost estimată la peste 1 200 000 t. Tulpinile de rapiță rămân pe câmp pentru rotația culturilor sau li se dă foc pentru a elibera terenul pentru culturile din anul următor. Astfel, se impune găsirea unor direcții de valorificare superioară a tulpinilor de rapiță, una dintre acestea fiind procesarea pe cale chimică pentru separarea materialului celulozic și obținerea materialelor fibroase, dar și pentru izolarea altor substanțe valoroase. Pornind de la acest aspect, cercetările efectuate au avut ca obiectiv principal, investigarea tulpinilor de rapiță, cu scopul obținerii fibrelor celulozice, precum și caracterizarea acestora din punct de vedere morfologic, anatomic, chimic și a proprietăților papetare. În această lucrare se studiază morfologia și anatomia tulpinilor de rapiță.

**Cuvinte cheie:** *Tulpini de rapiță, Fibre, Morfologie, Anatomie*

## 1. INTRODUCERE

Sursa principală de materii prime pentru fabricarea celulozei și a fibrelor celulozice o constituie plantele superioare, la care complexul de hidrați de carbon, celuloza și hemicelulozele (holoceluloza), poate ajunge până la un conținut de 50-80% din totalul masei vegetale [1].

Importanța lemnului și plantelor anuale la fabricarea materialelor fibroase constă în faptul că reprezintă o sursă de materii prime vegetale practic inepuizabile, care sunt compensate anual prin regenerarea masei vegetale în procesul de fotosinteză [2].

Dintre speciile lemnoase o largă utilizare au esențele de rășinoase - molidul, pinul, bradul - și unele foioase - plopul, fagul, mesteacănul. După lemn, plantele anuale reprezintă a doua sursă majoră de materie primă vegetale pentru fabricarea celulozei și a semifabricatelor fibroase. Ca materie primă nelemnoasă se întrebuintează paie de graminee (grâul, secara, orzul, orezul), bagasa (tulpină de trestie de zahăr), bambus, stuf, kenaf, cânepa, bumbac, sorg papetar, etc. [3]. În România, una din ramurile importante ale industriei chimice în plină dezvoltare după cel de al II-lea război mondial a fost industria de celuloză și hârtie, o importanță deosebită acordându-se creșterii producției prin valorificarea plantelor anuale [4].

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

Astfel, pentru valorificarea speciilor nelemnoase au fost întreprinse ample studii a plantelor anuale autohtone și originare din alte regiuni geografice: cocenii de porumb [5], deșeurii de in și cânepă [6], iuta [7, 8], kenaf [9, 10], paiele de graminee – grâu, secară, orez, orz și ovăz [11-13], bagasa [14], stuful românesc [15, 16], stuful italian – *Arundo donax L.* [17], tulpini de floarea-soarelui [18], etc.

Cererea din ce în ce mai mare la nivel mondial de biocombustibili, reducerile fiscale, subvențiile acordate sectorului agricol și granturile pentru programele de cercetare pentru obținerea energiei din resurse regenerabile au încurajat creșterea producției de biocarburanți și de biolichide în întreaga lume [19]. Astfel, "febra biocombustibililor" a cuprins și România, însă numai la nivelul producției de materie primă pentru fabricarea lor, cultivarea culturilor vegetale cu potențial energetic destinate producerii biocombustibililor devenind o afacere profitabilă [20].

Este de așteptat ca în viitorii ani, suprafețele cultivate cu plante tehnice cu tulpină fibroasă să crească apreciabil și o dată cu acestea vor apărea cantități mari de tulpini și alte

Pentru a aprecia dacă aceste deșeurii agricole pot constitui o materie primă pentru fabricarea materialelor fibroase, s-au întreprins o serie de cercetări legate de cunoașterea însușirilor morfologice, anatomice și chimice ale plantei. Pentru o mai justă interpretare a acestor rezultate, s-a efectuat un studiu comparativ cu alte date din

reziduuri fibroase care, aparent, nu au utilizare. Se au în vedere inul, cânepa, tulpinile de rapiță și floarea soarelui care se cultivă tradițional pe mari suprafețe.

În România, caracterul preponderent cerealier al structurii culturilor a început să fie redimensionat, astfel încât în intervalul 2001-2010 se constată o scădere a suprafețelor culturilor tradiționale semănate: porumbul și sorgul cu aproape 700 de mii ha, grâul cu aproape 520 mii ha, orzul și orzoaica cu peste 20 mii ha. În schimb, au crescut suprafețele culturilor destinate producerii de biodiesel: rapiță (aproape 500 de mii ha), floarea soarelui și soia (aproximativ 20 de mii ha) [21]. Aceste date indică faptul că cel mai mare avânt în ultimii ani l-a cunoscut cultura rapiței. În perioada 2001-2010, ritmul de creștere a suprafeței cultivate cu rapiță a fost de circa 700%, de la 82 mii la 581 mii hectare, cu o producție constantă de 1800-1900 kg semințe la ha.

Folosirea acestor resurse ca materii prime pentru fabricarea materialelor fibroase devine astfel o soluție viabilă și imperativă pentru valorificarea lor pe linia dezvoltării durabile [22]. În acest sens, sunt necesare studii pentru a se stabili oportunitatea folosirii tulpinilor din plantele anuale la obținerea materiilor prime fibroase pentru industria hârtiei. Ele se recomandă la separarea fibrelor celulozice prin producția ridicată la hectar și conținutul însemnat de celuloză.

În cazul culturilor de rapiță, pentru exploatarea întregului potențial, rămâne de soluționat problema tulpinilor pentru a căror utilizare nu există soluții, deoarece, cantitativ, tulpinile de rapiță reprezintă 50-72% din totalul biomasei, iar în prezent nu au valoare economică. Din sinteza datelor existente în literatură referitor la principalele direcții de cercetare în utilizarea tulpinilor de rapiță, se rețin următoarele aplicații:

- obținerea etanolului [23-28];
- producția de zaharuri fermentabile [29-31];
- conversia termo-chimică, în hidrocarburi și reziduuri solide ce conțin carbon [32-38];
- utilizarea valorii combustibile pentru obținerea agentului termic și/sau a curentului electric [39-41];
- obținerea materialelor compozite [42-45];
- obținerea produselor papetare [46-52].

literatura de specialitate pentru alte materii vegetale.

## 2. PARTEA EXPERIMENTALĂ

### Materii prime - tulpinile de rapiță

Materialul vegetal care a fost folosit pentru determinările în faza de laborator a fost reprezentat de tulpini de rapiță, cu umiditatea relativă de 15%, rămase pe câmp după recoltarea semințelor în luna iunie. Înălțimea tulpinilor analizate a fost cuprinsă între 1 și 1,5 m. Diametrele la bază au avut variații mici, majoritatea tulpinilor având 20-30 mm. Măsurând



Fig. 1 Aspect macroscopic al segmentelor de tulpini de rapiță utilizate ca materie primă la obținerea celulozei

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

Dintre proprietățile fizice ale materiilor prime celulozice, densitatea materialului vegetal influențează în mod direct comportarea la delignificare. Tocătura de rapiță are greutatea volumetrică mult mai mică decât cea a tocăturii din lemn. Valorile sunt aproximativ 42 kg/m<sup>3</sup> pentru tulpini întregi și 75 kg/m<sup>3</sup> pentru tocătura de 5-7 cm lungime. Tocătura are la aceeași umiditate greutate volumetrică aproape dublă față de tulpinile normale.

### Analiza microscopică a structurilor morfologice și anatomice

În vederea caracterizării structurii morfologice și anatomice a tulpinilor de rapiță, s-au inițiat studii detaliate prin intermediul microscopiei optice, digitale și electronice, analizându-se elementele de structură ale țesuturilor vegetale.

grosimea secțiunilor în lungul tulpinii s-au constatat valori ale diametrelor de 15-25 mm la 0,5 m înălțime, de 10-20 mm la 1 m înălțime și 5-10 mm la vârf.

Tocătura obținută prin tăiere manuală a tulpinilor de rapiță (Figura 1), a fost caracterizată în laborator sub aspect fizic și chimic comparativ cu tulpinile mature. Pentru caracterizarea fizică a tocăturii s-a efectuat analiza dimensională a acesteia, în conținut de miez, coajă liberă și pleavă, precum și greutatea volumetrică a acesteia.

Pentru analiza morfologică s-au folosit: microscopul electronic cu scanare (Scanning Electron Microscopy - SEM) JSM 5500 Jeol, microscopul optic digital AXIO Imager.A1m Zeiss și STEMI 2000-C. Pentru analiza prin microscopie electronică cu scanare, probele au fost învelite în aur (gold-coated), iar pentru analizarea prin microscopie optică, fibrele au fost dispersate în apă și depuse pe lamele pentru microscop. Imaginile au fost înregistrate cu o cameră video Leica DC300 Camera ce permite capturarea imaginilor folosind o vizualizare *live* și focalizarea precisă a imaginii pentru salvare lor în format BMP, JPG sau TIFF. Obținerea rezultatelor optime privind datele biometrice ale fibrelor de rapiță s-a realizat prin interpretarea datelor cu programul software Optika Vision<sup>®</sup> Pro, special elaborate pentru achiziția, prelucrarea și analizarea imaginilor microscopice.

## 3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

### Morfologia și anatomia tulpinilor de rapiță

Aspectul general al tulpinilor, dimensiunile și proporția de țesut medular sunt caracteristici importante în procesul tehnologic de

prelucrare pentru obținerea celulozei sau alte destinații ale materialului fibros studiat.

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

Organografia prezintă părțile componente ale plantei, denumite organe, arătându-se morfologia, structura, originea și funcțiile acestora

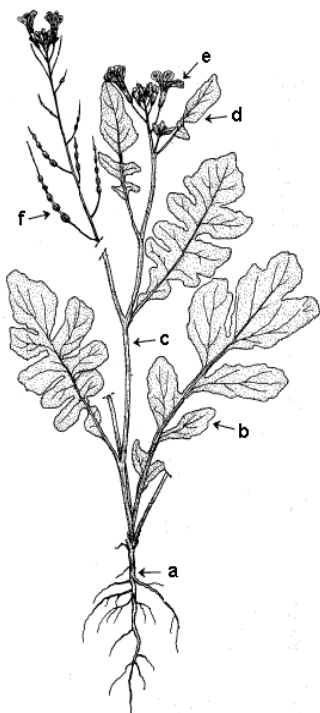


Fig. 2 Aspectul morfologic al rapiței:  
a – rădăcina; b – frunza bazală; c – tulpina; d –  
frunza de mijloc; e – inflorescența; f - silicve.

### Tulpina

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

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

Dimensiunile tulpinilor sunt variabile, funcție de soi, condiții agrotehnice, condiții pedoclimatice etc. și ocupă un loc însemnat în studierea plantei, deoarece sunt în strânsă legătură

[53,54]. Organele plantei sunt dependente unele de altele și nu pot trăi decât în strânsă legătură, formând astfel un tot unitar.

Histologia se ocupă cu studiul țesuturilor atât din punct de vedere al structurii acestora, cât și din punct de vedere al diferențierii și funcțiilor pe care le îndeplinesc.

În figura 2 este prezentat aspectul morfologic al rapiței, cu evidențierea organelor vegetative: rădăcina, tulpina, frunza, inflorescența, silicva.

### Rădăcina

Sistemul radicular al rapiței constă dintr-o rădăcină pivotantă slab ramificată cu peri absorbantți, care poate pătrunde în sol până la 70-100 cm adâncime. Capacitatea de pătrundere a rădăcinii variază mult, depinzând în primul rând de felul solului și de adâncimea la care se realizează semănatul. La rădăcina subterană normal dezvoltată, în cilindrul central se găsesc puține fibre și din această cauză nu prezintă nici o valoare din punct de vedere tehnologic de obținere a materialelor fibroase.

De asemenea, compoziția chimică a rădăcinii nu este identică cu aceea a tulpinilor de rapiță: conținutul în lignină și pentozane este mai ridicat în defavoarea conținutului în celuloză.

Rădăcina rapiței conține 18,3% celuloză (determinată prin metoda Kürschner–Hoffer), 26,5% lignină Klason (determinată prin metoda Tappi T222 om-06), 36,8% pentozane (determinate prin metoda Tappi T223 cm-01), 9,4% substanțe extractibile în solvenți (determinate prin metoda Tappi T264 cm-07) și 8,2% cenușă (determinată prin metoda Tappi T211 om-07), raportat la materialul inițial absolut uscat.

atât cu producția de biomasă, cât și cu randamentul în fibre celulozice la hectar. În acest sens, datele din literatură sunt insuficiente, deoarece nu s-a studiat decât foarte general morfologia și anatomia plantei, cercetările axându-se în special pe studiul semințelor și a calității acestora.

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

Principalul factor ce influențează dezvoltarea plantei este materialul genetic, deoarece soiurile sunt mult mai înalte decât hibrizii. Alți factori ce favorizează creșterea tulpinii

sunt fertilitatea și profunzimea solului, rația de îngrășăminte aplicate și de cantitatea de precipitații din sezon, putând ajunge până la 180-200 cm în înălțime.

De asemenea, densitatea semănatului influențează creșterea, plantele crescând mai înalte la distanțe mai mari între rânduri și între plante pe rând. Înălțimea medie a plantelor colectate a fost de 160 cm, măsurate de la baza tulpinii tăiate până la începutul ramificației cu silicve din vârful ei. La interiorul tulpinii se găsește măduva (țesut medular sau medula), ce nu are valoare tehnologică pentru obținerea fibrelor.

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

**Grosimea tulpinii** este în general direct proporțională cu înălțimea ei, fiind influențată în mare măsură de climă, sol și de condițiile de cultură, în special de densitatea semănatului. Astfel, la semănatul rar, cu distanțe mari între rânduri și între plante pe rând, tulpina crește mult mai groasă decât la semănatul des, putând ajunge și la 4 cm în diametru.

În culturi normale, tulpina rapiței are o grosime în medie de 5-15 mm diametru. Grosimea tulpinii variază pe toată lungimea ei, fiind mult mai groasă la bază (având până la 20-30 mm), apoi descrește uniform până în vârful tulpinii (5-10 mm în diametru). Tulpinile subțiri au o valoare tehnologică mai redusă decât tulpinile groase, deoarece proporția de țesut medular rămânând constantă, conțin un procent mai scăzut de fibre celulozice.

**Greutatea tulpinii** este influențată de condițiile de dezvoltare ale plantei. Astfel, greutatea tulpinii absolut uscată este direct proporțională cu lungimea și grosimea ei. O dată cu sfârșitul etapei maturării vegetale a plantei, tulpina se usucă și are loc scăderea în greutate datorită pierderii unor mari cantități de apă. Greutatea unei tulpini uscate de rapiță variază între 6 și 32 g, media unei tulpini normale fiind cuprinsă între 10-15 g.

**Zveltețea tulpinii**, care se exprimă prin raportul dintre înălțimea și grosimea tulpinii, este o însușire foarte variabilă. În cadrul aceleiași culturi, se întâlnesc frecvent plante cu aceiași înălțime dar cu grosime a tulpinii inegală, cât și

plante cu aceiași grosime, dar cu înălțime a tulpinii variată. Zveltețea tulpinilor este importantă deoarece este un indicator al procentului de fibre, de preferat fiind plantele cu o valoare mică a acestui raport. Cu cât tulpina este mai groasă, la aceiași înălțime a plantelor, procentul de fibre este mai mare, iar măduva are o pondere gravimetrică mai mică.

Factorii care influențează zveltețea sunt aceiași care influențează și lungimea și grosimea tulpinii: factorii genetici, pedoclimatici și de tehnologia culturii.

**Culoarea tulpinilor** de rapiță ajunse la maturitate, recoltate și uscate este alb-gălbuie și trebuie să fie uniformă pe întreaga lungime a lor. Această însușire depinde în primul rând de faza de maturitate a plantei, la care s-a făcut recoltarea. Astfel, dacă planta nu a ajuns la maturitate deplină și s-a recoltat prea devreme tulpinile vor avea o culoare verde închis, iar dacă planta s-a recoltat prea târziu, pe tulpină apar pete de culoare brună din cauza procesului de descompunere cauzat de atacul microorganismelor.

Culoarea este mult influențată și de atacul bolilor și dăunătorilor din perioade de vegetație și după maturizarea plantei, de poziția în care este în timpul uscării (în contact cu solul sau erectilă), de cantitatea de precipitații din timpul uscării. Toate aceste colorații anormale ale tulpinilor influențează nefavorabil cantitatea procentuală de fibre, deprecindu-le calitatea.

**Ramificațiile tulpinii.** O dată cu creșterea în înălțime a tulpinii, se dezvoltă ramificații laterale secundare și chiar terțiare, în care mugurul terminal se transformă într-o inflorescență.

Capacitatea de ramificare a plantei depinde în mare măsură de însușirile ereditare ale plantei și de densitatea semănatului. Avantajele ramificării sunt numărul mai mare de frunze care vor contribui la sintetizarea materiilor organice în cantitate mai mare și implicit în creșterea ritmului de dezvoltare și biomasa plantei. Numărul de ramificații pe plantă variază între 6 și 10.

În secțiune transversală prin tulpina de rapiță, pornind de la periferie spre centru, se disting următoarele zone anatomice: epiderma, scoarța și cilindrul central (Figura 3). În morfologia plantei se observă simetria radiașă prin axa longitudinală trasată prin centrul tulpinii.

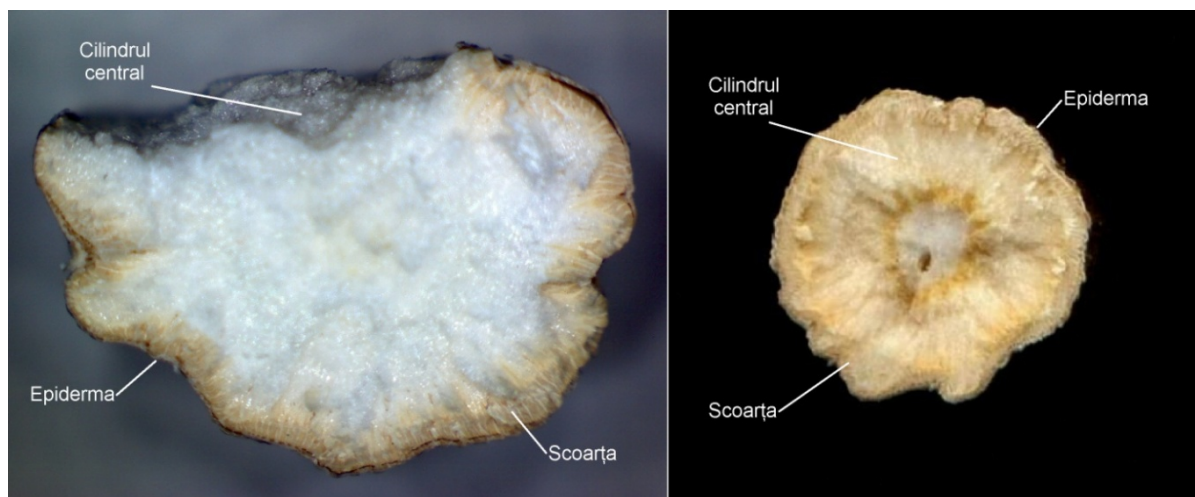


Fig. 3 Structura tulpinii de rapiță în secțiune transversală  
(stânga: baza tulpinii, dreapta: vârful tulpinii)

**Epiderma** este un țesut protector primar format dintr-un singur strat subțire de celule parenchimatice strâns unite între ele (fără spații aerifere), cu pereții îngroșați și bombați (Figura 4). Componentele generale ale epidermei sunt celulele epidermice (au contur poligonal -

dreptunghiular, dispuse în șiruri paralele și alungite în sensul creșterii tulpinii), stomatice, secretoare și perii epidermici. Pereții externi sunt modificați chimic, fiind acoperiți cu o cuticulă, pe care este așternut un strat de ceară.

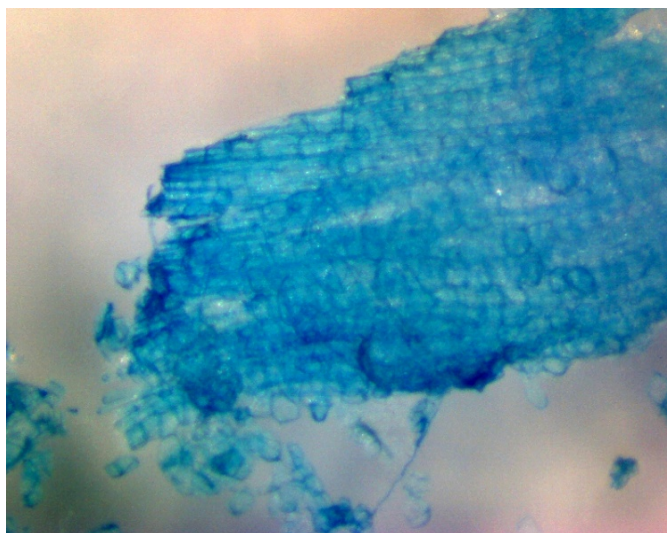


Fig. 4 Celule epidermice (200x)

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

Este constituită în general din două subzone:

- la exterior alcătuită din țesut parenchimatic asimilator ce se transformă în elemente mecanice, fie colenchimatice, fie sclerenchimatice;

- la interior alcătuită din țesut înmagazinator de materii de rezervă.

Grosimea scoarței variază de la aproximativ 1 mm la vârful tulpinilor până la 10 mm la baza tulpinilor. Pentru majoritatea exemplarelor analizate, valorile reprezentative al grosimii scoarței au fost de 4-6 mm.

**Cilindrul central** (Figura 5) este format din celule de natură parenchimatică, în care sunt dispuse fasciculele conducătoare libero-lemnoase. Țesutul parenchimatic ce se află între fasciculele vasculare alcătuiește razele medulare primare, iar

țesutul parenchimatic central, înconjurat de

fasciculele vasculare, alcătuiește măduva.

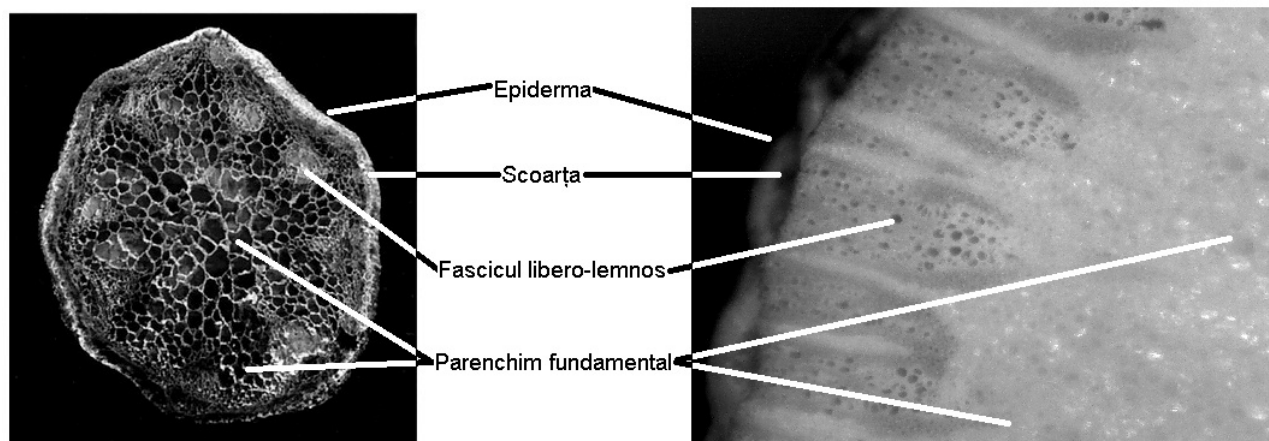


Fig. 5 Structura primară a tulpinii de rapiță (secțiune transversală și detaliu)

**Măduva** (Figurile 6 și 7) reprezintă zona interioară, centrală, spongioasă și moale a tulpinii plantelor de rapiță. Culoarea măduvei este de obicei alb-sidefiu, dar se pot observa și culori palide. După tăierea plantei, măduva se închide la culoare, iar uneori celulele se pot usca și se resorb, locul lor fiind luat de o lacună aeriferă, de forma unui canal în secțiune longitudinală la interiorul tulpinii.

Măduva este un țesut parenchimatic, constituit din celule mai mult sau mai puțin izodiametrice, cu pereți celulozici subțiri. Principalele funcții ale măduvei sunt de acumulare și de depozitare a substanțelor nutritive organice și a apei, și de transport a sevei în toată structura plantei (tulpina, ramuri, frunze și rădăcini).

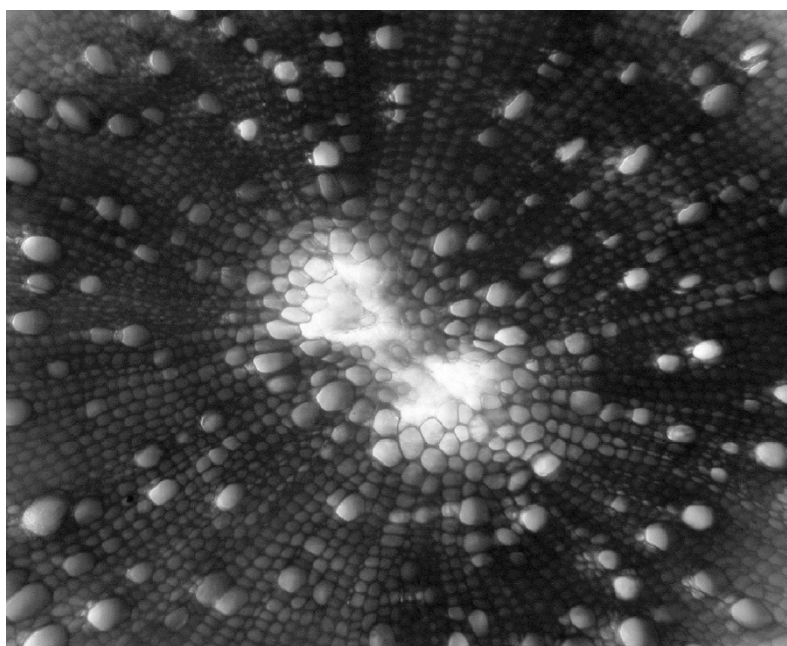


Fig. 6 Măduva tulpinii de rapiță

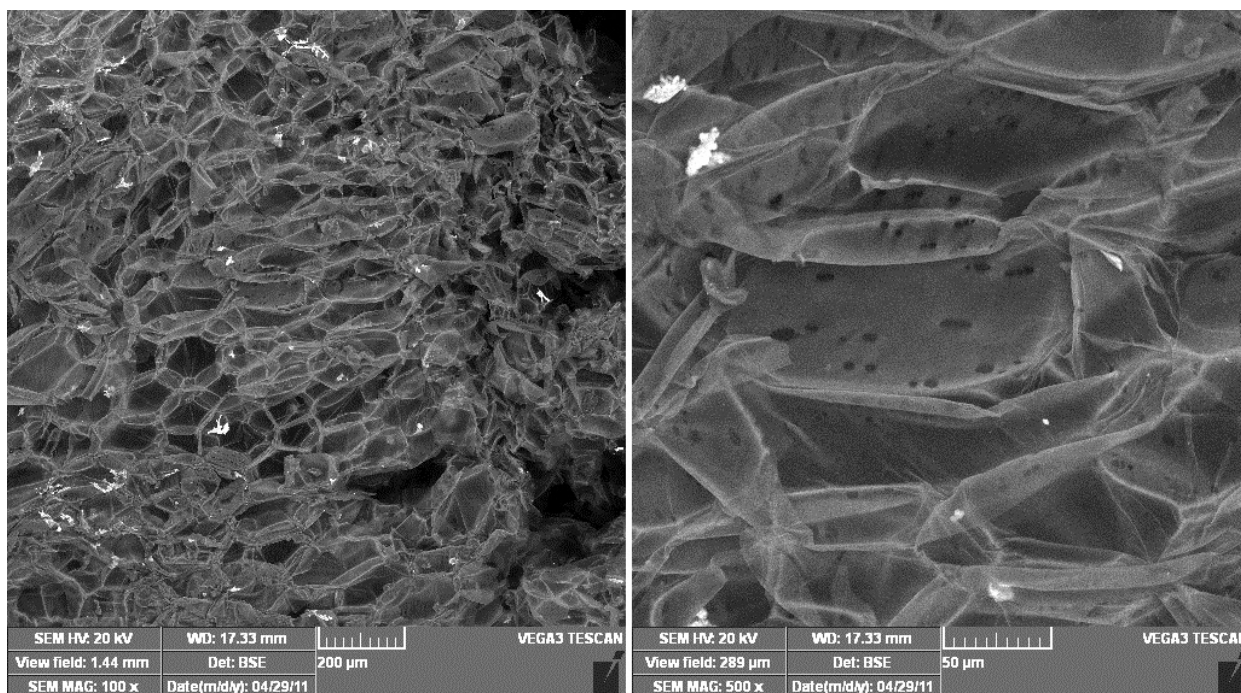


Fig. 7 Celule parenchimatice din măduva rapiței (secțiune transversală)

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

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

Proporția medie de 13% de țesut medular față de scoarță s-a determinat în raport cu greutatea absolut uscată. Din valorile obținute se constată că nu sunt variații mari între tulpinile analizate, proporția minimă fiind de 10-11% la vârful tulpinii și 17-18% la baza acesteia.

**Fascicule conducătoare.** Țesuturile conducătoare din tulpina rapiței, lemnoase și liberiene, sunt grupate într-un fascicul, denumit fascicul libero-lemnos (Figura 8). Ținând seama de elementele constitutive este de tip colateral deschis: liberul are o poziție periferică, iar între liber și lemn se află zona cambială (intrafasciculară). În secțiune transversală, fasciculele au formă ovală.

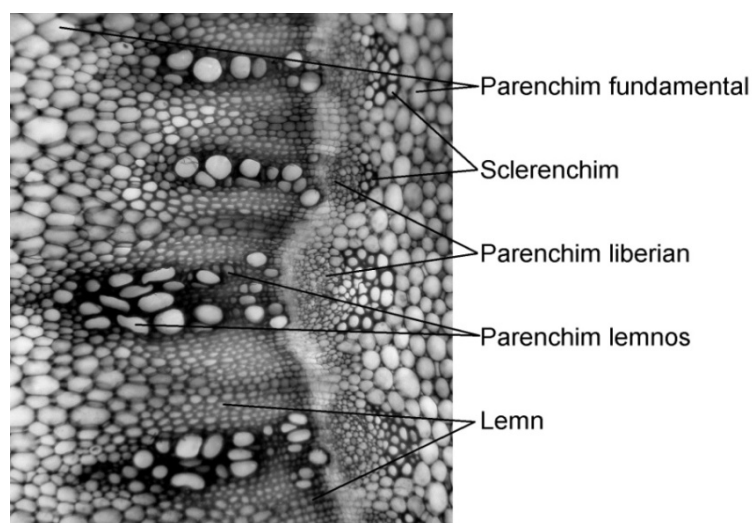


Fig. 8 Fascicul conducător din tulpina rapiței

**Frunzele** rapiței (Figura 9) au diferite forme: cele de la bază sunt pețiolate formate din 2-4 perechi de lobi mărunți, ovali sau triunghiulari și au formă lirată, penat crestate; cele din mijloc sunt lanceolate și sesile; iar cele de la vârf au forma alungit-lanceolată și sunt de asemenea sesile.



*Fig. 9 Frunze de rapiță*

Frunzele de rapiță sunt caduce, ele căzând la maturitatea, mai întâi cele situate în partea inferioară a tulpinii și apoi toate celelalte, astfel că tulpinile ajung în perioada culesului complet lipsite de frunze.

**Floarea**

Inflorescențele cresc și se dezvoltă la capătul tulpinii și a ramificărilor sub formă de raceme înflorate galben-aurii. Florile sunt alcătuite pe tipul patru. Durata înfloririi este de 25-30 de zile. Polenizarea la rapiță este entomofilă asigurată de albine, fiind o foarte bună plantă meliferă, dar deseori are loc și autopolenizarea.

**Fructul** (Figura 10) plantei de rapiță este

o silicvă. Fiecare plantă formează circa 120 fructe subțiri, lungi de 5-10 cm, dintre care jumătate sunt localizate pe tulpina principală. O silicvă conține 16-24 semințe așezate în două compartimente despărțite de un perete median, iar pe o plantă se pot forma până la 800 silicve. La maturitate deplină silicvele se deschid ușor, semințele putându-se scutura.



*Fig. 10 Silicve și semințe de rapiță*

La sfârșitul perioadei vegetative, după recoltarea semințelor, silicvele conțin 24,8% celuloză (determinată prin metoda Kürschner-Hoffer), 21,8% lignină Klason (determinată prin metoda Tappi T222 om-06), 29,9% pentozane (determinate prin metoda Tappi T223 cm-01), 11,4% substanțe extractibile în solvenți (determinate prin metoda Tappi T264 cm-07) și 11,2% cenușă (determinată prin metoda Tappi T211 om-07), raportat la materialul inițial absolut uscat.

**Sămânța** este mică, rotundă, de culoare

castaniu-negricioasă, cu suprafața fină și neregulat-reticulată. Masa a o mie semințe de rapiță (MMB) este de 3,5-5,6 grame, iar masa hectolitrică (MH) de 61-68 kilograme. Compoziția chimică a semințelor de rapiță diferă în funcție de soi, condițiile de vegetație și pedoclimatice.

Semințele recoltate cu planta întregă au un conținut de 4,4% celuloză (determinată prin metoda Kürschner-Hoffer), 11,8% lignină Klason (determinată prin metoda Tappi T222 om-06),

15,1% pentozane (determinate prin metoda Tappi T223 cm-01), 63,6% substanțe extractibile în solvenți (determinate prin metoda Tappi T264 cm-07), și 5,1% cenușă (determinată prin metoda Tappi T211 om-07), raportat la materialul inițial absolut uscat.

### Fibra

Elementul principal pentru obținerea materialelor fibroase utilizabile la fabricarea produselor papetare este fibra celulozică. În tulpina rapiței, ea provine din țesuturi definitive prozenchimatice, constituite din celule lungi (lungimea este de cel puțin câteva ordine de mărime mai mare decât diametrul), de regulă înguste și cu pereții îngroșați, ce caracterizează îndeosebi țesuturile mecanice și conducătoare [55]. Totuși, traheidele (vasele de lemn) joacă un dublu-rol, de conducere a substanțelor nutritive în același timp cu funcția de susținere a plantei.

**Țesuturi mecanice.** Rezistența necesară atât pentru greutatea organelor proprii (ramificații, frunze, flori, fructe), cât și față de agenți externi (vânt, ploaie) care exercită asupra plantei forțe de presiune, întindere, răsucire etc., este dată de interacțiunea dintre totalitatea celulelor și a țesuturilor ce alcătuiesc planta. Această rezistență este completată cu rezistența dată de țesuturi specializate în acest sens, care alcătuiesc țesuturile mecanice (numite și de susținere).

Tulpinile de rapiță sunt materiale lignocelulozice comparabile cu structura materialelor compozite în care armătura este alcătuită din fibrele țesuturilor de susținere, iar matricea (materialul de umplere) este alcătuit din celelalte țesuturi din plantă care alcătuiesc masa fundamentală. Ca și în cazul materialelor compozite, calitatea și arhitectura fibrelor determină solidaritatea, elasticitatea și flexibilitatea tulpinii de rapiță.

Elementele celulare ale țesuturilor de susținere sunt întotdeauna constituite din celule cu pereți

îngroșați, lignificați, cel mai adesea prozenchimatice și grupate mai multe la un loc, de regulă fără spații intercelulare, cu punctuații puține și mici.

După modul de îngroșare a pereților, celulele mecanice se grupează în două categorii de țesuturi: colenchimuri și sclerenchimuri.

Colenchimul este un țesut mecanic propriu dicotiledonatelor, prin excelență al organelor în curs de creștere al plantelor lemnoase. Colenchimul este un țesut viu, alcătuit din fibre alungite, ajungând până la 2 mm, cu punctuații și capetele neascuțite. Celulele de colenchim au pereții celulozici, bogăți în apă, îngroșați neuniform și centripet. Colenchimul este întotdeauna de origine primară și se află numai în organele vegetale cu structură primară.

Colenchimul este situat în scoarța tulpinii, imediat sub epidermă, sub forma unui mănunchi continuu în dreptul fasciculelor vasculare din tulpină.

Colenchimul este un țesut mecanic adaptat în special pentru funcția de susținere a plantei în creșterea ei. Strânsa legătură dintre celule, puternica îngroșare a pereților acestora și dispoziția longitudinală a mănunchiului fibros, conferă colenchimului o rezistență considerabilă la rupere, dar și elasticitate și flexibilitate în același timp. O dată cu maturizarea plantei, are loc transformarea colenchimului în sclerenchim.

Sclerenchimul (Figura 11) este un țesut mecanic format din celule strâns unite între ele, fără spații lacunare, cu pereții uniform și puternic îngroșați pe seama lignificării peretelui celular. Prin aceste trăsături, sclerenchimul se deosebește de colenchim, fiind mult mai rezistent.

După originea sa, sclerenchimul întâlnit la structura primară a tulpinii de rapiță este de tip primar, provenit din procambiu. După forma celulelor componente, sclerenchimul este de tip sclerenchim fibros, alcătuit din celule lungi, denumite și fibre sclerenchimatice.

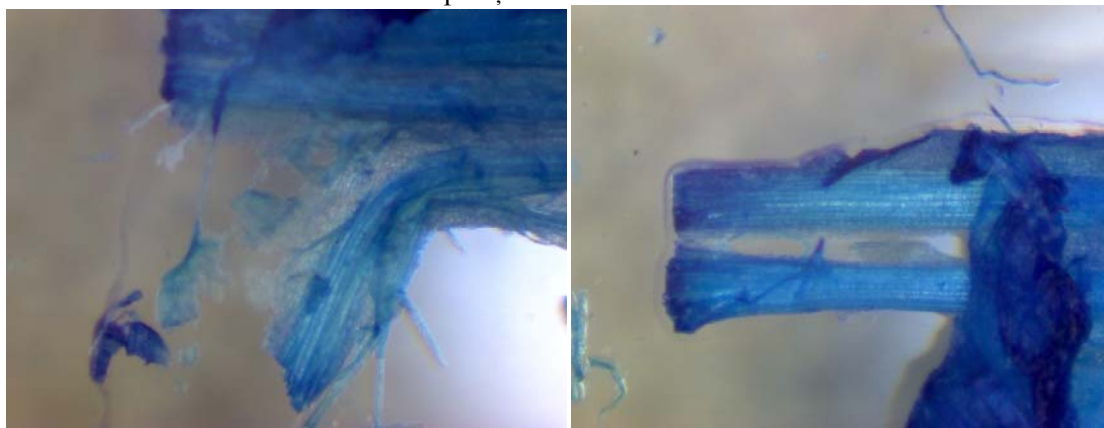


Fig. 11 Mănunchi de fibre de sclerenchim

Fibrele sclerenchimatice sunt celule alungite, de regulă fusiforme, cu contur poligonal, circular sau eliptic în secțiune transversală, cu pereții îngroșați și lignificați, străbătuți de punctuații simple și oblice. Pentru industria de celuloză, cea mai mare importanță o au aceste fibre care alcătuiesc țesutul sclerenchim fibros, localizat în jurul fasciculelor vasculare. Lungimea fibrelor este de 0,7-2 mm și prezintă lumenul gol, complet lipsit de conținut viu.

**Țesuturi conducătoare.** Funcțiile vitale ale unei plante sunt asigurate în primul rând de hrănire, iar ajungerea substanțelor hrănitoare în toate organele este asigurată de țesutul conducător sau mai corect aparatul conducător, deoarece acesta cuprinde două tipuri de țesuturi conducătoare distincte, țesutul lemnos și țesutul liberian.

Tulpina unei plante superioare este parcursă de un dublu curent de lichide, care constituie seva brută (o soluție de minerale luată din sol, circulă prin țesutul conducător lemnos până la țesuturi asimilatoare) și seva elaborată (o soluție de materii organice bogată în glucide, circulă prin țesutul conducător liberian de la țesuturile asimilatoare la organele plantei).

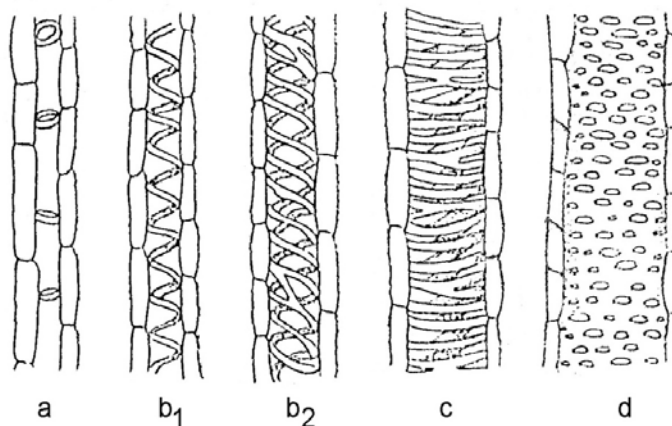


Fig. 12 Traheele – diferite tipuri de vase de lemn:  
a - inelate; b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub> – spirale; c – scalariforme (reticulate); d – cu punctuații simple.

Traheidele lemnului primar, inelate și spirale, sunt primele elemente conducătoare care se diferențiază în plantă, atunci când alungirea celulelor nu s-a terminat. Aceste celule se dispun cap la cap prin pereții transversali, elaborează lignina și o depune pe fețele longitudinale. Aceste vase, în care suprafețele celulozice apar mult impregnate cu lignină, sunt foarte permeabile și comunică ușor între ele, dar și cu celulele vecine. Vasele de lemn sunt întâlnite în organele cele mai tinere, iar cu înaintarea în vârstă a plantei

Țesutul conducător lemnos este format din vase de lemn, parenchim lemnos și fibre lemnoase dispuse în fascicule lemnoase, dar este însoțit și de țesuturi mecanice, sclerenchimatice. Elementele țesutului conducător lemnos sunt dispuse în șiruri radiare regulate, provenind din celulele născute din activitatea meristemelor apicale și apoi diferențiate în elemente lemnoase.

Vasele de lemn sunt celule alungite, cilindrice sau prismatice în secțiune longitudinală și rotunde sau poligonale în secțiune transversală. Sunt celule lipsite de conținut viu și suprapuse unele peste altele. Dacă pereții transversali persistă și devin oblici, vasul este închis și se numește *traheidă*, iar dacă pereții transversali dispar și mai multe celule suprapuse formează un tub deschis, atunci vasul este numit *trahee*. În tulpina rapiței, traheidele predomină în țesutul conducător lemnos.

Traheidele sunt elemente conducătoare unicelulare, caracterizate prin lungimea de până la 2 mm, lățimea până la 20 microni. Forma lor este cilindrică sau prismatică, capetele sunt ascuțite sau rotunjite, prezintă punctuații (Figura 12). Datorită pereților celulozici îngroșați și lignificați, traheidele îndeplinesc și funcția de susținere a plantei.

regresează ca urmare a dezvoltării celulelor vii ce le înconjoară.

Traheidele scalariforme apar în secțiune transversală poligonale și au extremitățile oblice. Fețele laterale sunt pereți celulozici și lignificați.

Traheidele cu punctuații au extremitățile oblice, pereții celulozici îngroșați neuniform și lignificați pe cea mai mare parte a suprafeței lor. De-a lungul pereților laterali ai traheidelor rămân porțiuni slab îngroșate, în dreptul cărora se formează o boltă în centrul căreia rămâne o punctuație. În cadrul unei traheide, punctuațiile sunt dispuse în șiruri.

Traheele, spre deosebire de traheide constituie un tip de vas mai perfecționat și se întâlnesc sub formă de tuburi continue (figura 13), formate din suprapunerea de celule prozenchimatice-cilindrice, moarte, mai largi decât traheidele, la care pereții transversali au dispărut, iar cel longitudinali prezintă îngroșări lignificate ce limitează suprafețele celulozice.

Traheidele și traheele sunt elementele principale conducătoare de la rapiță, fiind cel mai bine organizate pentru conducerea sevei brute și în același timp îndeplinind rolul de susținere.

Parenchimul lemnos este alcătuit din celule în care se depun substanțe de rezervă și însoțește vasele de lemn primar. Este format din celule vii, puțin alungite, cu perete subțire

celulozic îngroșat și lignificat, prevăzut cu punctuații simple.

Fibrele lemnoase reprezintă elemente mecanice ce însoțesc vasele conducătoare. Fac parte din grupa țesuturilor sclerenchimatice.

Țesutul conducător liberian este alcătuit din următoarele elemente: vase liberiene (tuburi ciuruite), parenchim liberian, fibre liberiene. Tuburile ciuruite sunt formate din celule vii cu

pereți celulozici, de contur circular sub forma unui sac. Dimensiunile sunt întotdeauna mai mici decât ale vaselor de lemn, de ordinul micronilor. Parenchimul liberian este constituit din celule de talie mică, cu rol în depozitarea substanțelor de rezervă. Fibrele liberiene sunt elemente de sclerenchim și au rol de susținere a plantei, constituind așa numitul liber tare.

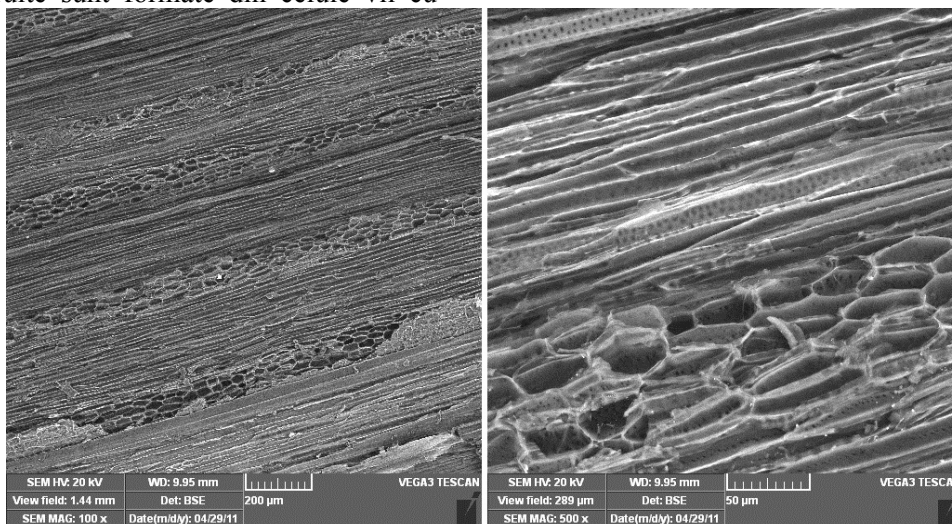


Fig. 13 Secțiune transversală prin tulpina de rapiță

#### 4. CONCLUZII

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

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

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

#### 5. MULȚUMIRI

Studiile prezentate fac obiectul unor cercetări realizate în cadrul programului doctoral BRAIN “Burse Doctorale - O Investiție în Inteligență”, POSDRU/6/1.5/S/9, ID 6681, proiect

cofinanțat din Fondul Social European prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane în perioada 2008 – 2011.

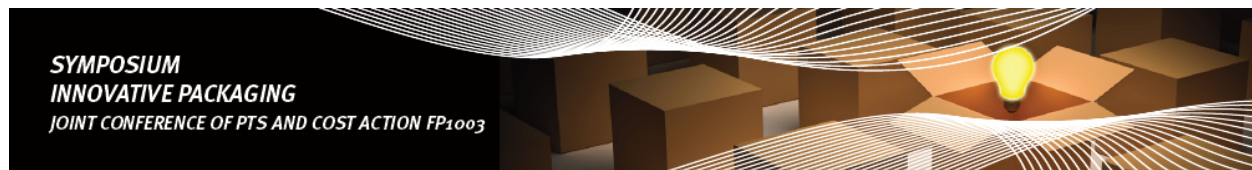
#### 6. BIBLIOGRAFIE

1. Alen R., *Structure and chemical composition of wood*, în *Papermaking Science and Technology - Forest Products Chemistry*, editor Stenius, P., Fapet Oy, Helsinki, Finland, 2000.
2. Simionescu Cr.I., Rozmarin Gh., *Chimia lemnului și a celulozei*, Editura Rotaprint Institutul Politehnic Iași, 1972.
3. Obrocea P., Gavrilescu D., *Bazele fabricării celulozei*, Editura Rotaprint Institutul Politehnic Iași, 1992.
4. Obrocea P., Popa V.I., Bobu E., Gavrilescu D., *Școala românească de celuloză și hârtie 1949-1999*, Editura Plumb, Bacău, 1999.
5. Popescu G., Banciu I., Încercări de valorificare papetară a cocenilor de porumb. I. Materia primă și aspectele depozitării, *Celuloză și Hârtie*, 16 (6), 193-200, 1967.
6. Popescu G., Constantinescu O., Deșeuri de in și cânepă din agricultură și de la prelucrarea primară în scopuri textile, ca bază de materie primă pentru industria papetară, *Celuloză și Hârtie*, 24 (4), 134-147, 1975.

7. Puiu M., Brăteanu N., Căușeș L., Unele aspecte privind utilizarea fibrelor din deșeuri de iută în industria hârtiei, *Celuloză și Hârtie*, 43 (2), 13-18, 1994.
8. Puiu M., Căușeș L., Unele aspecte privind utilizarea fibrelor din deșeuri de iută în industria hârtiei – Partea a II-a, *Celuloză și Hârtie*, 44 (3), 23-27, 1995.
9. Stanciu C., Gorceac A., Talașman C., Kenaful - Materie primă de perspectivă pentru fabricarea pastelor fibroase – Partea a II-a, *Celuloză și Hârtie*, 44 (4), 45-47, 1995.
10. Stanciu C., Gorceac A., Talașman C., Teodorescu G., Kenaful – Materie primă de perspectivă pentru fabricarea celulozelor, *Celuloză și Hârtie*, 44 (2), 10-15, 1995.
11. Bakk A., Popescu G., Contribuții la studiul anatomic și chimic al paielor, *Celuloză și Hârtie*, 9 (2), 33-36, 1960.
12. Esanu F., Popescu G., Petrea G., Herșcu O., Unele contribuții la utilizarea paielor ca materie primă în industria hârtiei, *Celuloză și Hârtie*, 10 (7), 249-258, 1961.
13. Talis F., Popescu G., Aspecte cu privire la influența calității paielor de grâu asupra randamentului și caracteristicilor celulozei obținute prin procedeul sulfat, *Celuloză și Hârtie*, 19 (9), 305-315, 1970.
14. Ahmed A.-E.-F., Obrocea P., Petrovan S., Simionescu Cr., A supra posibilităților de utilizare a celulozelor din paie de orez și bagasă în fabricarea unor sorturi de hârtii, *Celuloză și Hârtie*, 22 (1), 15-19, 1973.
15. Simionescu Cr.I., Rozmarin Gh., *Chimia Stufului*, Editura Tehnică, București, 1966.
16. Obrocea P., *Cercetări în domeniul dezincrustării sulfat a stufului – Teză de doctorat*, Institutul Politehnic Iași, 1970.
17. Simionescu Cr., Calistru E., Studiul comparativ al celulozelor chimice obținute din *Arundo donax* și *Phragmites communis*, *Celuloză și Hârtie*, 10 (7-8), 268-276, 1961.
18. Popescu G., Caracterizarea morfologică și anatomică a tulpinilor de floarea-soarelui (*Helianthus-annuus* L.), *Celuloză și Hârtie*, 21 (7), 377-387, 1972.
19. Mabee W.E., *Policy Options to Support Biofuel Production*, în *Biofuels*, editor Olsson L. (seria *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, volumul 108), Springer-Verlag, Berlin, 329–357, 2007.
20. Marinescu M., Culturile de rapiță - recolta de energie, *Magazin agricol*, 3 (35), 12-14, 2011.
21. Ministerul Agriculturii și Dezvoltării Rurale (MADR), Producția vegetală la principalele culturi de câmp, disponibil online la <http://www.madr.ro>, accesat la 1 Mai 2011.
22. IENICA - Summary Report for the European Union 2000-2005, Fifth Framework Programme of the European Commission, 2005.
23. Mathew A.K., Chaney K., Crook M., Humphries A.C., Dilute acid pre-treatment of oilseed rape straw for bioethanol production, *Renewable Energy*, 36, 2424-2432, 2011.
24. Wi S.G., Chung B.Y., Lee Y.G., Yang D.J., Bae H.-J., Enhanced enzymatic hydrolysis of rapeseed straw by popping pretreatment for bioethanol production, *Bioresource Technology*, 102, 5788–5793, 2011.
25. Lu X., Zhang Y., Angelidaki I., Optimization of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-catalyzed hydrothermal pretreatment of rapeseed straw for bioconversion to ethanol: Focusing on pretreatment at high solids content, *Bioresource Technology*, 100, 3048–3053, 2009.
26. Zabaniotou A., Ioannidou O., Skoulou V., Rapeseed residues utilization for energy and 2nd generation biofuels, *Fuel*, 87, 1492–1502, 2008.
27. Petersson A., Thomsen M.H., Hauggaard-Nielsen H., Thomsen A.-B., Potential bioethanol and biogas production using lignocellulosic biomass from winter rye, oilseed rape and faba bean, *Biomass and Bioenergy*, 31, 812–819, 2007.
28. Luo G., Talebnia F., Karakashev D., Xie L., Zhou Q., Angelidaki I., Enhanced bioenergy recovery from rapeseed plant in a biorefinery concept, *Bioresource Technology*, 102, 1433–1439, 2011.
29. Castro E., Díaz M.J., Cara C., Ruiz E., Romero I., Moya M., Dilute acid pretreatment of rapeseed straw for fermentable sugar generation, *Bioresource Technology*, 102, 1270–1276, 2011.
30. Jeong T.-S., Um B.-H., Kim J.-S., Oh K.-K., Optimizing dilute-acid pretreatment of rapeseed straw for extraction of hemicellulose, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 161, 22–33, 2010.
31. Díaz M.J., Cara C., Ruiz E., Romero I., Moya M., Castro E., Hydrothermal pretreatment of rapeseed straw, *Bioresource Technology*, 101, 2428–2435, 2010.
32. Sanchez M.E., Lindao E., Margaleff D., Martinez O., Moran A., Pyrolysis of agricultural residues from rape and sunflowers: Production and characterization of bio-fuels and biochar soil management, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, 142–144, 2009.

33. Zabaniotou A., Ioannidou O., Skoulou V., Rapeseed residues utilization for energy and 2nd generation biofuels, *Fuel*, 87, 1492–1502, 2008.
34. Karaosmanoglu F., Tetik E., Gollu E., Biofuel production using slow pyrolysis of the straw and stalk of the rapeseed plant, *Fuel Process Technology*, 59, 1–12, 1999.
35. Onay O., Kockar O.M., Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.), *Biomass and Bioenergy*, 26, 289–299, 2004.
36. Luo G., Talebnia F., Karakashev D., Xie L., Zhou Q., Angelidaki I., Enhanced bioenergy recovery from rapeseed plant in a biorefinery concept, *Bioresource Technology*, 102, 1433–1439, 2011.
37. Karaosmanoglu F., Tetik E., Charcoal from the pyrolysis of rapeseed plant straw-stalk, *Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 21, 503–510, 1999.
38. Yaman S., Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, *Energy Conversion and Management*, 45, 651–671, 2004.
39. Gokcol C., Dursun B., Alboyaci B., Sunan E., Importance of biomass energy as alternative to other sources in Turkey, *Energy Policy*, 37, 424–431, 2009.
40. Petersson A., Thomsen M.H., Hauggaard-Nielsen H., Thomsen A.-B., Potential bioethanol and biogas production using lignocellulosic biomass from winter rye, oilseed rape and faba bean, *Biomass and Bioenergy*, 31, 812–819, 2007.
41. Karaosmanoglu F., Tetik E., Charcoal from the pyrolysis of rapeseed plant straw-stalk, *Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 21, 503–510, 1999.
42. Yousefi H., Canola straw as a bio-waste resource for medium density fiberboard (MDF) manufacture, *Waste Management*, 29, 2644–2648, 2009.
43. Borysiak S., Paukszta D., Mechanical properties of lignocellulosic/polypropylene composites, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 484, 379–38, 2008.
44. Zou P., Tang S., Fu Z., Xiong H., Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of modified rape straw flour/high-density polyethylene composites, *International Journal of Thermal Sciences*, 48, 837–846, 2009.
45. Paukszta D., Investigations of lignocellulosic materials from rape for the purpose of producing composites with thermoplastic polymers, *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 13, 90–92, 2005.
46. Hosseinpour R., Fatehi P., Latibari A.J., Ni Y., Sepiddehdam S.J., Canola straw chemimechanical pulping for pulp and paper production, *Bioresource Technology*, 101, 4193–4197, 2010.
47. Ahmadi M., Latibari A. J., Faezipour M., Hedjazi S., Neutral sulfite semi-chemical pulping of rapeseed residues, *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 34, 11–16, 2010.
48. Enayati A.A., Hamzeh Y., Mirshokraie S.A., Molaii M., Papermaking potential of canola stalks, *BioResources*, 4, 245–256, 2009.
49. Papatheofanous M.G., Koullas D.P., Koukios E.G., Fuglsang H., Schade J.R., Löfqvist B., Biorefining of agricultural crops and residues: effect of pilot-plant fractionation on properties of fibrous fractions, *Biomass and Bioenergy*, 8, 419–426, 1995.
50. Ekhtera M.H., Azadfallah M., Bahrami M., Mohammadi-Rovshandeh J., Comparative study of pulp and paper properties of canola stalks prepared by using dimethyl formamide or diethylene glycol, *BioResources*, 4, 214–233, 2009.
51. Kasmani J.E., Samariha A., Kiaei M., Investigation on pulping potential of Iranian rapeseed residue in the paper industrial, *World Applied Sciences Journal*, 12, 1996–2001, 2011.
52. Potůček F., Milichovský M., Rapeseed straw as a possible source of non-wood fibre materials, *Cellulose Chemistry and Technology*, 45, 23–28, 2011.
53. Toma C., *Anatomia plantelor. II – Structura organelor vegetative și de reproducere*, Universitatea "Al.I. Cuza" Iași, Iași, 1977.
54. Șerbănescu-Jitariu G., Toma C., *Morfologia și anatomia plantelor*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1980.
55. Tofanica B.M., Cappelletto E., Gavrilescu D., Müller K., Properties of Rapeseed (*Brassica napus*) Stalks Fibers, *Journal of Natural Fibers*, 8 (4), 2011.

## SCIENTIFIC EVENTS



20 - 21 May 2014, Munich/Germany

“*Innovative Packaging*” is the name of an exquisite PTS Symposium. Installed in 2005, it has regularly attracted the attention of attendees both from industry and university.

The cooperation of PTS with COST Action FP1003 “*Impact of renewable materials in packaging for sustainability – development of renewable fibre and bio-based materials for new packaging applications*” provides the unique opportunity for the audience to learn about most recent research results from European research institutes as well as practical applications evaluated from an industrial point of view.

The symposium focusses on paper-based packaging materials and will cover recent developments in manufacturing, design and functionalization of packages.

The potentials of fiber based packages are illustrated in all steps of product development: starting with the selection of appropriate raw materials, the application of innovative processes to design new and functional materials and ending with their conversion to powerful packages e.g. via electronic printing.

We are looking forward to welcome an interested audience to discuss new approaches in packaging design!

Fee: € 990.00 (10% discount to members)

Fax registration: +49 89 1214636

E-mail: [academy@ptspaper.de](mailto:academy@ptspaper.de)

On-line: [www.ptspaper.com](http://www.ptspaper.com)



[www.ptspaper.com](http://www.ptspaper.com)

