

C E L U L O Z Ă Ș I H Â R T I E

VOL.63

No. 4/2014

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

C U P R I N S

C O N T E N T S

<p>VALENTIN I.POPA <i>Începuturile educației și industriei în domeniul celulozei și hârtiei în România</i></p>	3	<p>VALENTIN I.POPA <i>Romanian pulp and paper industry and education (pages of history)</i></p>	3
<p>DAN GAVRILESCU, ADRIAN CĂTĂLIN PUIȚEL, TEOFIL CÂMPEAN, FLORIN GRAD <i>Amidonul în industria hârtiei. Proprietățile aplicative</i></p>	5	<p>DAN GAVRILESCU, ADRIAN CĂTĂLIN PUIȚEL, TEOFIL CÂMPEAN, FLORIN GRAD <i>Starch in paper industry. Applicative properties</i></p>	5
<p>VALENTIN I.POPA <i>Nanoceluloză și nanotehnologii</i></p>	14	<p>VALENTIN I.POPA <i>Nanotechnology and nanocellulose</i></p>	14
<p>PETRONELA NECHITA, FLORIN SLOATĂ <i>Metodă magnetică de separare a poluanților din apele uzate</i></p>	24	<p>PETRONELA NECHITA, FLORIN SLOATĂ <i>Magnetic separation method of pollutants from wastewaters</i></p>	24
<p>PROIECTE DE CERCETARE</p>	29	<p>RESEARCH PROJECTS</p>	29
<p>TEZE DE DOCTORAT</p>	42	<p>DOCTORAL THESIS</p>	42

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

Sponsored by THE ROMANIAN OWNERSHIP OF PULP AND PAPER INDUSTRY

ISSN: 1220 - 9848

EDITORIAL STAFF

Angels Pelach - University of Girona, Spain

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

Naceur Belgacem - INP- Pagora Grenoble, France

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

Elena Bobu - “Gheorghe Asachi” Technical University of Iași, Romania

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

Paul Obrocea - “Gheorghe Asachi” Technical University of Iași, Romania

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

Emanuel Poppel - “Gheorghe Asachi” Technical University of Iași, Romania

Teodor Măluțan - “Gheorghe Asachi” Technical University of Iași, Romania

Florin Ciolacu - “Gheorghe Asachi” Technical University of 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

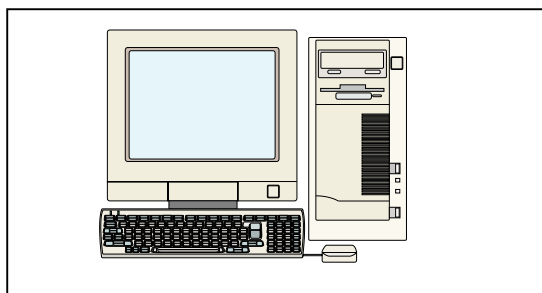
Nicoleta Gherghe – SC VRANCART SA Adjud, Romania

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 ; rompap@msn.com

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

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



ÎNCEPUTURILE EDUCAȚIEI ȘI INDUSTRIEI ÎN DOMENIUL CELULOZEI ȘI HÂRTIEI ÎN ROMÂNIA

(file de istorie)

Începuturile educației în domeniul celulozei și hârtiei se confundă cu apariția acestei industrii pe teritoriile Principatelor Române și cu primii muguri de învățământ superior iviți la Academia Mihăileană din Iași, fondată la 14 iunie 1835.

Anticipând parcă ceea ce avea să se întâmple la nivel industrial, la 14 ianuarie 1843, direcția de învățământ a Academiei Mihăilene, solicită profesorului Alexandru Costinescu, titular al catedrei de geometrie analitică și descriptivă și al celei de inginerie civilă să pregătească pentru expoziția publică prilejuită de examenul semestrial de iarnă mai multe planuri printre care și cel al unei fabrici de hârtie.

Referitor la fabricarea hârtiei, iată un tablou făcut de istoricul C.G. Giurescu în "Istoria pădurii românești din cele mai vechi timpuri pâna astăzi", Ed. Ceres, București, 1974, p.157.

"Structurarea învățământului tehnic în Principatele Române, la mijlocul secolului trecut a fost impulsionată și de spiritul progresist al tinerilor formați în universități europene, impresionați de realizările științifice și tehnice ale epocii în domeniile gazului de iluminat, zahărului din sfeclă, coloranților sintetici, chibriturilor, fotografiei, generatoarelor și mașinilor electrice etc. În plus, dezvoltarea micii industrii în Țările Române (morăritul, tăbăcăritul, fabricarea cherestelei, hârtiei, postavului etc.) impunea un învățământ specializat".

Fabricile de hârtie și mucava se semnalează în secolele XVI-XVIII în Transilvania și XVII-XVIII în Muntenia și utilizau ca materie primă cârpele de cânepă, in și bumbac. În secolele XIX-XX apar fabricile care folosesc lemnul. În "Descrierea Transilvaniei" din 1867, E.A. Bielz arăta că existau atunci 14 "fabrici de hârtie și mori de hârtie", dintre care două cu mașini pentru hârtie continuă la Orlat și Cârța de Sus și douasprezece de hârtie de mână și de mașină. Nu se precizează care dintre ele foloseau lemnul, dar se bănuiește că erau cele din Sibiu, Brașov, Cluj și Făgăraș. În anul 1857 se înființează două fabrici moderne: una la Petrești, finanțată de comercianții din Sibiu și preluată în 1871 de capitaliștii austrieci, și alta la Zărnești, fondată de românii din Brașov. Aceasta a utilizat la început ca

materie primă tot cârpele, apoi din 1864 s-au adăugat paie, iar din 1872 lemnul, instalându-se primul defibrator, după care au urmat în 1880, altele două. În "Gazeta Transilvaniei" se oferă informații despre fabrica de la Zărnești, care avea mașini aduse din Belgia. În ziarul din București se arată că "fabrica de hârtie mecanică de la Zărnești... se recomandă cu tot felul de hârtie de tipar și de scris albă și vânătă, cu prețuri cumpătate". Depozitul fabricii e la Brașov. În "Gazeta de Moldavia" apar două anunțuri: fabrica are de vânzare orice fel de hârtie cu prețuri "oricât de ieftine" și la Iași s-a deschis un depozit al fabricii. În sfârșit "Telegraful Român" din Sibiu subliniază că la Zărnești și-a început activitatea fabrica de hârtie "într-o zidire foarte mareșă" cu o mașină adusă din Anglia.

În 1881, ianuarie 17, se promulga legea de încurajare a industrii de hârtie și în același an se hotărăște înființarea fabricii de hârtie "Letea" de la Bacău, care în 1885 începe producția în mare, cu mașini moderne. În 1813 frații Carol și Samuel Schiel construiesc la Bușteni o fabrică de mucava și carton, materia primă fiind lemnul. În 1906 fac același lucru și la Piatra Neamț; pe lângă fabrica de cherestea ia ființă o fabrică de hârtie. Iar la Scăeni în Prahova încă din 1883 lucra o nouă fabrică de cartoane și mucava; celuloza, la început importată, e fabricată din 1883 înainte, de fabrica din Cheia pe Teleajen.

Pentru a nu-și face concurență pe piața internă, încă din 1903 se constituie sindicatul de producție și desfacere a hârtiei "Biroul de vânzare a hârtiei", care în 1931, în plină criză, se transformă în "Oficiul de vânzare a hârtiei" produse în țară. A fost un organism cu caracter monopolist, unul din acele organisme care funcționa alături de "Distribuția" pentru petrol și derivatele lui. Împreună cu Oficiul zahărului, cel al tablei etc. au dominat piața internă impunând prețurile lor și apărându-le împotriva importului prin legi protecționiste.

În 1900 la Expoziția universală de la Paris organizată pe Champs-de Mars, în Place de la Concorde și la Bois de Vincennes, este reprezentată și industria hârtiei din România (Ioana Pârvulescu, În intimitatea secolului 19, Humanitas, 2013, p.317).

Hârtia ca obiect de studiu apare în Laboratorul de Chimie Tehnologică (Director prof. dr. Cristea Niculescu Otin, asistent I. Hanganu, preparator Gh. Alexa. Celuloza era tratată în cursul de Chimie Tehnologică. În Programa cursurilor pentru anul școlar 1918/1919 de la Universitatea din Iași, republicată în 1918 se întâlnește o prezentare a laboratorului de Chimie Tehnologică. "Oferea posibilitatea absolvenților să-și apropie toate cunoștințele generale și să se familiarizeze cu cât mai multe probleme industriale".

Începând din anul 1923 durata cursurilor la Institutul de Chimie Tehnologică (a apărut ca urmare a legii nr.133 din 13 sept. 1923) era de 4 ani și în cadrul cursului domeniului Chimie industrială se preda de fapt un curs de Chimie tehnologică specială la care Gheorghe Alexa, numit conferențiar suplinitor la 1 noiembrie 1921 preda capitole speciale de Tehnologie Chimică Organic (celuloza, hârtie, fibre textile artificiale, zahăr, grăsimi, uleiuri, tăbăcărie, explozivi, gaze de luptă, distilarea uscată a lemnului, lacuri și vopsele).

Practica era de trei luni, iar pentru efectuarea laboratorului se percepeau taxe.

În paralel se desfășoară cercetări în domeniul produselor naturale concretizate în lucrări științifice sau teze de doctorat. (C.C.Niculescu Otin, M.Dima, Chemische Technische Untersuchungen Über Die Aus Traubenkernen Ausgehen Oele Verschiedener Weigegenden Rumäniens,- Cercetări chimico-tehnice asupra uleiului extras din sâmburi de struguri din diferite regiuni viticole din România-publicată în Allgemeine Oel-und Fett-Zeitung, 1933, Heft 2, p.71-77 și Heft 3, p.135-144; Einige Datten Über Des Traubenöls- Câteva date asupra comportării uleiurilor din sâmburi de struguri-publicată în Allgemeine Oel-und Fett-Zeitung, 1934, Heft 3, p.107-115). Caracterizarea ca materie tanantă a cojii de molid românesc și noi contribuții la îmbunătățirea extractului respectiv (Gh. Huidovici, teză de doctorat, 1931). În 1935, Haralamb Vasiliu, profesor al catedrelor de Chimie agricolă și Chimie alimentară, cu contribuții deosebite la implementarea învățământului de inginerie chimică la Politehnica ieșeană, publică variante pentru structurile moleculare ale celulozei și amidonului.

În perioada 1946-1948, cadrele didactice ale Institutului Politehnic Iași au acordat consultații pentru refacerea după război a industriei de celuloză și hârtie din România.

Legea de reformă a învățământului din 1948 a permis crearea de secții de specializare. În 1949 facultatea de Chimie industrială din Iași a fost reorganizată pe două secții de specializare: secția de industrii anorganice și secția de industrii organice. La secția de industrii organice s-au propus 3 grupe de specializare, și anume: grupa sinteze organice, grupa celuloză și hârtie și grupa de pielărie și extracte tanante. Răspunderea pentru organizarea specializării în domeniul celulozei și hârtiei a revenit lui Cristofor I. Simionescu, la vremea respectivă conferențiar, căruia i s-au alăturat Vasile Diaconescu, Elena Calistru și Emanuel Poppel.

În 1955 secția de celuloză și hârtie își extinde profilul devenind Tehnologia celulozei, hârtiei și fibrelor artificiale. Ulterior, prin contribuția fondatorilor și a urmașilor lor s-a creat o valoroasă școală, recunoscută pe plan intern și internațional.

Valentin I.Popa

Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

AMIDONUL ÎN INDUSTRIA HÂRTIEI. PROPRIETĂȚILE APLICATIVE

Dan Gavrilescu^{)}, Adrian Cătălin Puișel^{*)}, Teofil Câmpean^{**)}, Florin Grad^{**)},*

^{)}Universitatea Tehnică „Gh.Asachi” din Iași, ^{**)}RONDOCARTON SRL, Apahida/Cluj,
Romania*

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

Rezumat

Lucrarea prezintă proprietățile aplicative ale amidonului, ca materie primă importantă pentru fabricarea hârtiei și cartonului ondulat. Aplicațiile amidonului includ: aditiv introdus în pasta de hârtie, agent pentru tratarea la suprafață, liant în pastele de cretare și adeziv pentru lipirea cartonului ondulat. Cele mai importante proprietăți care influențează modul de utilizare a amidonului sunt considerate viscozitatea, gelifierea și încărcarea electrică. Viscozitatea pastelor de amidon depinde de concentrația amidonului, de temperatură și de gradul de depolimerizare a macromoleculilor. Valoarea viscozității se monitorizează cu atenție în cazul tratării la suprafață a hârtiei și la obținerea cleiului pentru lipirea cartonului ondulat. Gelifierea influențează negativ comportarea pastelor de amidon. În industria hârtiei, depolimerizarea amidonului urmărește limitarea sau stoparea procesului de gelifiere, astfel încât fluiditatea pastelor de amidon să se mențină la temperaturile și pe duratele de timp cerute de utilizările lor specifice. Amidonul este prelucrat prin metode selectate de modificare și de conversie prin care se urmărește conferirea unei anumite încărcări electrice, astfel încât acesta să poată interacționa cu componenții pastei de hârtie. Încărcarea electrică este importantă pentru că mărește stabilitatea pastelor, respectiv reduce tendința de gelifiere.

Cuvinte cheie: amidon, viscozitate, gelifiere, încărcare electrică

Abstract

This paper presents the applicative properties of starch, as an important raw material for manufacture of paper and corrugated board. Starch applications include: additives for paper furnish, products for surface treatment of paper, coating binders, glue for corrugated board. The most important properties of starch which influence its applications are viscosity, gel formation and electrical charge. Viscosity of starch pastes depends on starch concentration, temperature and depolymerization degree of macromolecules. Viscosity is carefully checked when starch is used for surface treatment of paper and for obtaining of glue for corrugated board. Gel formation negatively influences the behavior of starch pastes. In the paper industry starch depolymerization is made in order to limit or stop the gel formation process, so that the fluidity of starch pastes to keep constant at certain temperature and duration. Starch is processed through selected methods of modification and conversion that follow to confer it a certain electric charge, so that starch to be able to interact with paper furnish components. Electrical charge of starch is important since it enhances the pastes stability and reduces the gel formation tendency, respectively.

Key words: starch, viscosity, gel formation, electrical charge

INTRODUCERE

În anul 2012 s-au produs la nivel mondial aproximativ 75 mil. tone amidon, dintre care 50 % în SUA. În Europa s-au produs în același an 10 mil. tone amidon din porumb, cartofi și grâu. În tabelul 1 se prezintă principalele domenii consumatoare de amidon din Europa [1].

Tabelul 1 Distribuția consumului de amidon din Europa în anul 2012

Consumatorul	Consumul procentual, %
Industria alimentară	29
Produce de cofetărie și băuturi	32
Industria hârtiei și cartonului ondulat	28
Industria farmaceutică și chimică	6
Alte industrii	5

Din tabelul 1 se observă că peste 60 % din cantitatea de amidon se utilizează în alimentație, iar dintre domeniile nealimentare, industria hârtiei este consumatorul principal. În Europa, din cantitatea totală de amidon, 24 % s-a folosit sub formă de amidon nativ, 20 % amidon modificat și 56 % pentru obținerea îndulcitorilor. În industria hârtiei și cartonului ondulat, din cele 2,8 mil. tone, 1,7 mil. tone s-a consumat la fabricarea hârtiei și 1,1 tone pentru obținerea cleiului de amidon pentru lipirea cartonului ondulat [2]. Din cantitatea de amidon folosită la fabricarea hârtiei, 64 % s-a utilizat pentru tratarea la suprafață, 21 % pentru înclieirea în masă și 15 % ca liant în paste de cretare.

În industria hârtiei amidonul este al treilea component ca importanță după fibrele celulozice și materialele de umplere. Amidonul se folosește atât la fabricarea hârtiei cât și la prelucrarea ei ca aditiv de retenție, ca agent de creștere a energiei de legare interfibrilară, pentru înclieirea/tratarea la suprafață a hârtiei, ca liant în formulele de cretare și ca adeziv la fabricarea cartonului ondulat [3].

Amidonul nativ este rar utilizat în industria hârtiei, fiind preferate amidonurile tratate prin conversie sau prin modificare folosind procedee controlate de hidroliză, oxidare sau prin alte metode chimice. Conversia amidonului urmărește reducerea gradului de polimerizare în vederea îmbunătățirii curgerii pastelor de amidon. Conversia amidonului este necesară dacă urmează să fie folosit pentru tratarea la suprafață a hârtiei și ca liant pentru cretare. Modificarea amidonului se referă la prelucrarea pe cale chimică și presupune introducerea unor grupe funcționale noi în structura amidonului prin reacții de oxidare, esterificare sau eterificare. Procesul se poate

desfășura cu amidonul simplu dispersat în apă, cu amidonul în stare gelifiată sau cu amidonul în stare solidă. Amidonurile modificate se utilizează mai ales ca agenți de retenție în partea umedă a mașinii de fabricație. În continuare se trec în revistă principalele tipuri de amidon folosite în industria hârtiei.

Amidonul depolimerizat prin hidroliză acidă formează soluții cu viscozitate redusă și este rar utilizat la fabricarea hârtiei, uneori doar ca agent de înclieiere la suprafață.

Amidonul oxidat este folosit pe scară largă pentru tratarea la suprafață a hârtiei și ca liant pentru cretare. Oxidarea amidonului se realizează cu hipoclorit de sodiu sau de calciu sau cu peroxizi (peroxidul, persulfatul de sodiu sau de amoniu), în condiții controlate de temperatură, durată, pH și adaos de agent oxidant. Prin oxidare se produc scindări ale catenelor și se formează grupări carbonilice și carboxilice, gradul de substituție fiind cuprins între 0,01-0,20. Oxidarea cu hipoclorit este influențată puternic de valoarea pH-ului, fiind rapidă la pH 7 și lentă la pH mai mare de 10. Cel mai utilizat oxidant este hipocloritul de sodiu pentru că este ieftin, ușor de folosit și are capacitate de oxidare ridicată. Oxidarea cu peroxid necesită prezența unui catalizator, obișnuit sulfatul feros, Fe_2SO_4 și determină formarea mai ales a grupărilor carbonilice. Între amidonul oxidat cu hipoclorit și cel oxidat cu peroxid există diferențe importante privind proprietățile fizico-chimice. Spre exemplu, amidonul oxidat cu peroxid are temperatura de gelifiere mai mare decât cel oxidat cu hipoclorit [4]. Amidonul oxidat se aprovizionează de la producătorii de amidon, dar se poate obține și în fabrica de hârtie din amidon nativ.

Amidonul enzimatic se obține prin conversia amidonului nativ cu ajutorul enzimelor. Există patru grupe de enzime capabile să degradeze amidonul: endoamilazele, exoamilazele, enzimele pentru scindarea catenelor laterale (pentru deramificare) și transferazele. Endoamilazele sunt capabile să scindeze legăturile α ,1-4 glucozidice din macromoleculele de amiloză și amilopectină. Ca rezultat, se produce ruperea catenelor și scăderea accentuată a gradului de polimerizare. Exoamilazele acționează asupra unităților glucozidice de la capetele macromoleculelor cu formare de glucoză, caz în care, gradul de polimerizare al amidonului nu se reduce accentuat. Al treilea grup, enzimele pentru scindarea catenelor laterale (izoamilaza și pululanaza), acționează numai asupra legăturilor

α ,1-6 glucozidice ale amilopectinei, produce deramificarea și determină creșterea gradului de liniaritate a macromoleculor. Al patrulea grup de enzime, transferazele, scindează legătura α ,1-4 glucozidică a moleculei donoare și transferă o parte a moleculei donoare la un acceptor formându-se o nouă legătură glucozidică. Din această categorie fac parte amilomaltazele care induc reacții de transglicozilare cu formare de macromolecule liniare și ciclodextrin-glicoziltransferazele, care formează compuși ciclici [5].

Pentru conversia enzimatică a amidonului în industria hârtiei se folosesc enzimele din prima grupă, endoamilazele, deoarece se dorește reducerea controlată a gradului de polimerizare astfel încât viscozitatea soluțiilor de amidon să fie redusă dar fără scăderea accentuată a gradului de polimerizare. Cele mai utilizate enzime sunt cele din familia α -amilazelor, obținute din speciile de *Bacillus* (*Bacillus amyloliquefaciens*, *Bacillus stearothermophilus* sau *Bacillus licheniformis*). Aceste enzime prezintă activitate ridicată, care se menține pe un domeniu larg de pH și sunt termostabile [6].

Amidonul cationic se obține prin reacții de eterificare sau esterificare a amidonului, mai ales a celui din cartofi. Eterificarea se poate realiza cu amine terțiare (clorura de 2-dietilaminoetil) sau cu săruri cuaternare de amoniu (3-clor-2-hidroxi-propil-trimetilamoniu). Amidonul cationic comercial are gradul de substituție cuprins între 0,01-0,05, suficient pentru a dobândi încărcarea pozitivă necesară interacțiunilor din pasta de hârtie. Prin cationizare crește și capacitatea de dispersare și solubilizare a amidonului, unele sortimente de amidon cationic fiind solubile la temperatura camerei. Amidonul dialdehidic este un alt exemplu de amidon cationic și se obține prin oxidarea amidonului cu acidul periodic. Amidonul cationic este cel mai utilizat aditiv folosit pentru creșterea retenției și îmbunătățirea deshidratării pe sita mașinii. El determină și mărirea rezistenței în stare uscată a hârtiei [7].

PROPRIETĂȚILE APLICATIVE ALE AMIDONULUI

Amidonul are o largă utilizare atât la fabricarea hârtiei cât și la prelucrarea hârtiei pentru obținerea produselor papetare. Există patru direcții principale de utilizare a amidonului: aditiv introdus în pasta de hârtie, agent pentru tratarea la suprafață, liant în pastele de cretare și adeziv pentru lipirea cartonului ondulat. Amidonul prezintă numeroase avantaje: se obține din resurse naturale, este ieftin, simplu de utilizat și nu este toxic și poate fi modificat ușor sub formă de dispersii sau soluții la care se pot controla viscozitatea și alte proprietăți reologice. Sarcina electrică a amidonului poate fi adusă la valori precise prin introducerea grupărilor anionice, cationice sau amfoterice. Amidonul manifestă capacitate de reținere a apei, de formare a filmelor, de consolidare a structurii hârtiei. Deasemenea, amidonul prezintă excelente proprietăți adezive. Caracteristicile amidonului foarte importante pentru utilizările practice sunt: viscozitatea, gelifierea și încărcarea electrică.

Viscozitatea

Proprietățile amidonului nativ depind de materia primă din care se extrage (cartofi, porumb, grâu), iar în cadrul aceleiași materii prime ele depind de specie, varietate genetică și condițiile de creștere (calitatea solului și condițiile climaterice). Prin urmare, calitatea amidonului nu este uniformă, chiar dacă provine din aceeași materie primă, iar una dintre consecințe este variabilitatea caracteristicilor reologice ale dispersiilor și soluțiilor. De asemenea, modificarea și conversia amidonului sunt procese influențate de numeroși factori, iar produsele care rezultă diferă și în privința comportamentului reologic. Transformările amidonului în procesele de modificare și de conversie se apreciază mai ales prin intermediul viscozității. Există suficiente motive care să justifice controlul viscozității la prepararea și utilizarea pastelor de amidon, pentru ca acestea să rezulte cu viscozitățile dorite și să se minimizeze diferențele de viscozitate dintre șarjele preparate.

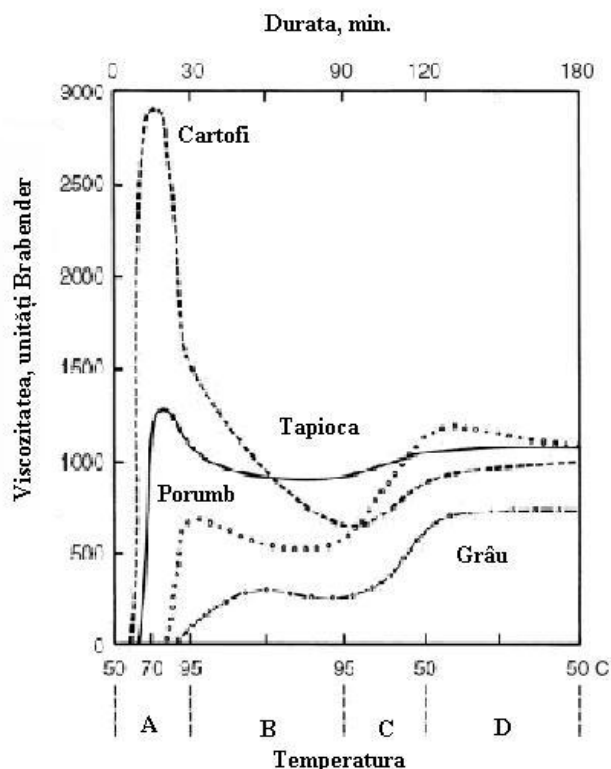


Fig. 1 Variația viscozității în timpul procesului de solubilizare a amidonului izolat din diferite materii prime [8]: A - încălzire de la 50 la 95 °C; B - menținere la 95°C; C - răcire la 50°C; D - menținere la 50°C

Evoluția viscozității pastelor din amidonul izolat din diferite materii prime în timpul procesului de gelifiere se prezintă în figura 1. Se constată diferențe mari între curbele de variație a viscozității, care sunt caracteristice fiecărui tip de amidon. Se consideră ca importante șase puncte din graficul de variație a viscozității:

- valoarea temperaturii la care începe procesul de gelifiere; din figura 1 se observă că cea mai scăzută temperatură se înregistrează la amidonul din cartofi și cea mai ridicată la amidonul din grâu;
- valoarea maximă a viscozității în momentul instalării stării de gel; din acest punct de vedere, amidonul din cartofi produce geluri cu viscozitatea cea mai mare, iar cel din grâu cu viscozitatea cea mai mică; Se mai observă faptul că în cazul amidonului din cartofi, starea de gel apare la temperatura cea mai mică;
- valoarea viscozității la temperatura de 95 °C, care arată capacitatea de transformare prin fierbere a amidonului;
- viscozitatea după o oră de menținere la temperatura de 95°C, prin care se apreciază stabilitatea pastei în timpul procesului de fierbere;
- viscozitatea la temperatura de 50°C care, comparată cu viscozitatea la 95°C, arată măsura în

care se instalează starea de gel, adică se produce gelifierea (retroversia) amidonului;

- viscozitatea după o oră de menținere la temperatura de 50 °C, prin care se apreciază stabilitatea gelului

În cazul utilizării amidonului ca aditiv introdus în pasta de hârtie, sunt preferate masele moleculare ridicate și, în consecință, valorile viscozității pastelor vor fi mari. Pentru tratarea la suprafață, amidonul trebuie depolimerizat pentru ca viscozitatea să se reducă și să se mențină constantă un anumit interval de timp. Viscositatea cleiurilor de amidon folosite la fabricarea cartonului ondulat trebuie să se încadreze în limite stricte.

Factorii principali care influențează viscozitatea pastelor de amidon sunt tipul amidonului, concentrația, temperatura și prezența unor aditivi. Având în vedere faptul că amidonul în apă formează lichide ne-Newtoniene, viscozitatea este influențată și de intensitatea forțelor de forfecare, precum și de timp.

Concentrația este factorul principal care influențează viscozitatea pastelor de amidon. Viscositatea se mărește accentuat cu concentrația, iar la valori mari se atinge limita de curgere a pastelor. În procesul de fierbere a amidonului, viscozitatea crește cu temperatura, pe măsură ce

progresează procesul de gelifiere. În figura 2 se prezintă influența concentrației amidonului

asupra viscozității pastei încălzite la diferite temperaturi [9].

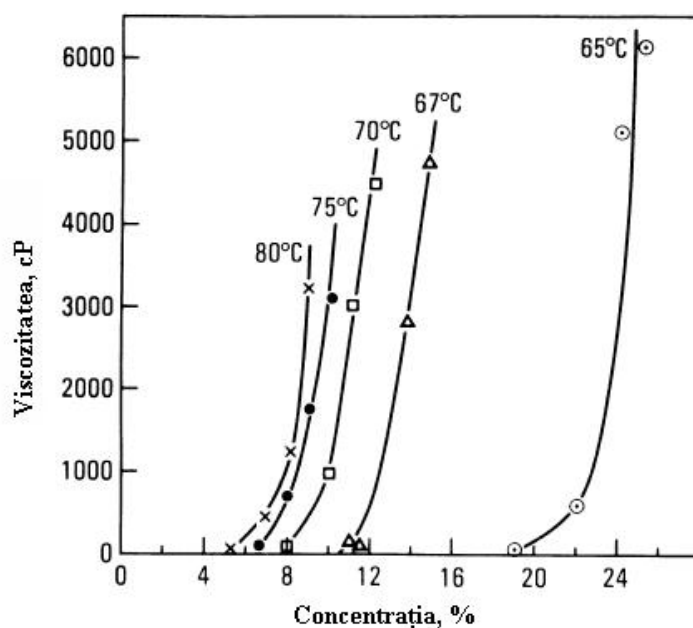


Fig. 2 Influența concentrației amidonului din porumb (procente de masă) asupra viscozității pastei la diferite temperaturi

Din figura 2 se observă că creșteri mici ale concentrației (câteva procente) determină mărirea viscozității pastei de amidon de câteva ori, indiferent de temperatură. Cu alte cuvinte, viscozitatea pastelor de amidon este foarte sensibilă la variațiile mici ale concentrației. O dată cu creșterea temperaturii, viscozitatea sistemului apă-amidon crește accentuat iar pentru a se obține paste fluide concentrația nu trebuie să depășească anumite limite. Din figura 2 se observă și faptul că paste cu aceeași viscozitate, de exemplu 2000 cP,

se pot obține și la concentrații mari, 24 % dar la temperatura de 65 °C; dacă temperatura se mărește la 80 °C, concentrația amidonului trebuie redusă la 8 %, pentru ca viscozitatea să se mențină la aceeași valoare. Explicația acestui comportament aparent contradictoriu constă în faptul că la 65 °C gelifierea amidonului este în curs de desfășurare, în timp de ca 80 °C ea se apropie de final. Creșterea concentrației determină și mărirea valorii efortului de curgere a pastelor de amidon, (vezi figura 3), dependența fiind liniară.

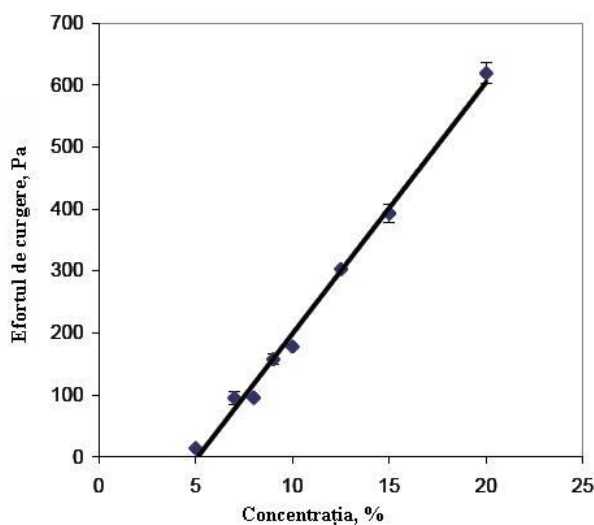


Fig. 3 Influența concentrației asupra efortului de curgere a pastei de amidon

Amidonul în apă formează lichide ne-Newtoniene, ceea ce înseamnă că valoarea viscozității nu depinde numai de concentrație și de temperatură, ci și de intensitatea forțelor de forfecare. Pastele de amidon manifestă caracter tixotrop ic adică viscozitatea lor scade odată cu creșterea efortului de forfecare, iar dacă forfecarea încetează, viscozitatea se mărește chiar până la

valoarea inițială. Acest efect este dependent și de timp. Pastele de amidon se comportă reologic așa cum se prezintă în figura 4. Se observă că viscozitatea scade dacă viteza de forfecare crește și apare fenomenul de histeresis, adică valoarea viscozității la o anumită forță de forfecare, depinde de sensul de evoluție a forței de forfecare, creștere sau scădere.

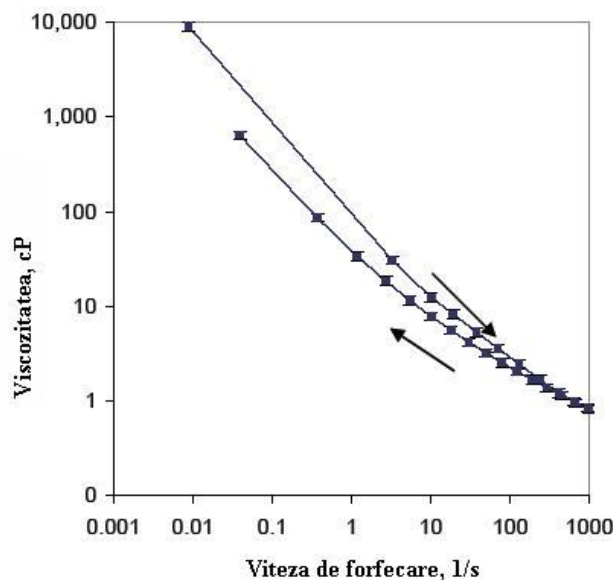


Fig. 4 Influența vitezei de forfecare asupra viscozității suspensiei de amidon cu concentrația de 8 %

Din figura 5 se observă că pe măsură ce durata de încălzire se mărește (procesul de gelifiere

avansează), caracterul tixotrop ic al dispersiei de amidon se accentuează [9].

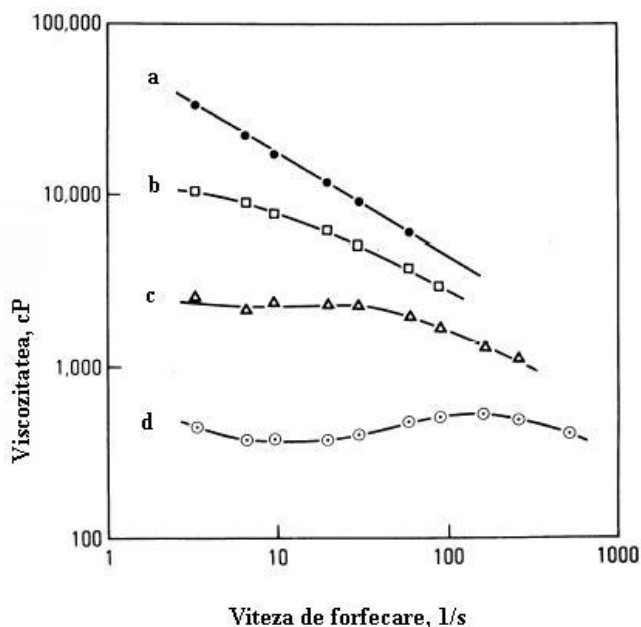


Fig. 5 Influența vitezei de forfecare asupra viscozității dispersiei în apă a amidonului nativ din porumb: concentrația amidonului 25 %; temperatura 65 °C; durata de încălzire: a-15 min, b-30 min, c-45 min, d-75 min

Viscozitatea se reduce odată cu creșterea vitezei de forfecare cu atât mai mult cu cât procesul de gelifiere este mai avansat, respectiv cu cât viscozitatea are valori mai mari. În practică, asupra pastelor de amidon se exercită forțe de forfecare constante sau variabile ca intensitate și ca durată, ceea ce modifică substanțial comportarea lor în procesele de agitare, pompare, filtrare, tratare la suprafața a hârtiei sau de lipire a cartonului ondulat.

Gelifierea

În urma procesului de fierbere, amidonul trece în stare amorfă, care nu este o stare de echilibru, adică amidonul fiert nu este stabil termodinamic. Dacă temperatura se reduce, se dezvoltă procese de asociere a macromoleculor și de cristalizare, cunoscute sub denumirea de gelifiere (retroversie) a amidonului. Gelifierea produce mai multe efecte asupra pastelor de amidon: creșterea viscozității, mărirea opacității, formarea de geluri, separarea de apă și

precipitarea amidonului. Acest proces este influențat de mulți factori: originea și concentrația amidonului, durată, temperatură, pH, prezența unor compuși [10].

Gelifierea se produce în etape, primele care se asociază fiind macromoleculele de amiloză care, fiind aproximativ liniare și mai mici, sunt mai mobile și se asociază mai ușor decât macromoleculele gigantice, imobile ale amilopectinei. Moleculele amilozei își modifică conformația (de la liniară la elicoidală), formează un mare număr de legături de hidrogen și se organizează în timp sub formă de cristalite. Macromoleculele de amilopectină se asociază mult mai lent decât cele ale amilozei. Amidonul cu conținut mai mare de amiloză, cum este cel din porumb (28 % amiloză) gelifiază mai repede decât amidonul din cartori (20 % amiloză). Recent, s-a arătat că ambele tipuri de macromolecule se asociază, formează legături de hidrogen intermoleculare și co-cristalizează, procesul fiind reprezentat în figura 6.

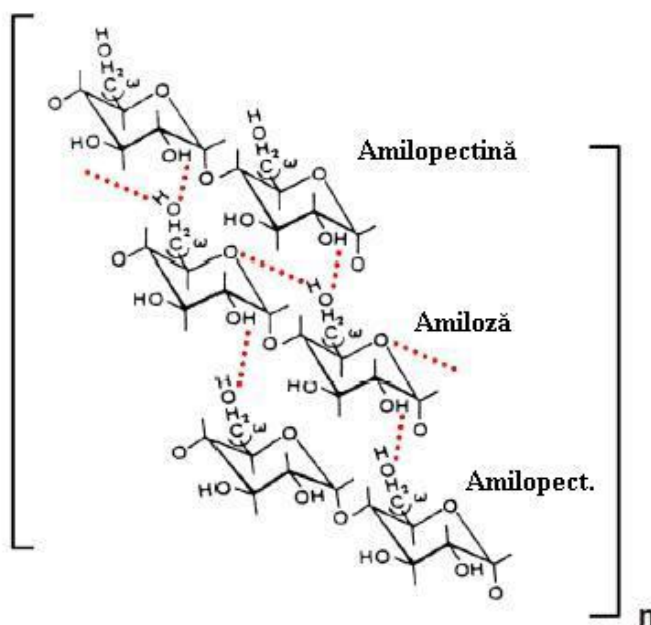


Fig. 6 Gelifierea amidonului prin formare de legături de hidrogen și asocierea amilozei și amilopectinei [11]

Gelifierea este influențată de temperatură și se produce numai dacă temperatura pastei scade sub valoarea de solubilizare. Reducerea temperaturii amidonului solubilizat nu determină gelifierea imediată. Procesul este de durată, (ore, zile) funcție de compoziția amidonului, temperatură, concentrație și este influențat și de prezența altor compuși. Gelifierea amilozei este rapidă (minute, ore), în timp ce gelifierea

completă a amilopectinei durează chiar câteva zile. Cu cât temperatura sistemului amidon-apă este mai mică, cu atât gelifierea se produce mai repede. Gelifierea este influențată și de pH-ul pastei; la valori ale pH-ului sub 6,5 procesul de gelifiere se intensifică, timp ce la valori peste 7,5, intensitatea procesului scade considerabil. Prezența ionilor de calciu sau aluminiu intensifică gelifierea. Lipidele prezente în amidonul nativ sau

cele introduse în procesul de prelucrare a amidonului (de exemplu la prepararea alimentelor), determină accentuarea gelifierii. Odată instalată, gelifierea se poate anula doar prin încălzirea pastelor de amidon la temperaturi ridicate, 115-120 °C, la care cristalitele de amiloză se dizolvă [12,13].

Din punct de vedere practic, gelifierea este importantă pentru că influențează, de regulă negativ, comportarea pastelor de amidon. Gelifierea se poate produce atât la prepararea și utilizarea pastelor cât și după încorporarea amidonului în diferite produse (alimente, hârtie) și influențează proprietățile acestora. În industria hârtiei, depolimerizarea amidonului urmărește limitarea sau stoparea procesului de gelifiere, astfel încât fluiditatea pastelor de amidon să se mențină la temperaturile și pe duratele de timp cerute de utilizările lor specifice.

Aprecierea gradului în care se produce gelifierea se realizează prin următoarea măsurători:

- determinări de viscozitate a pastelor de amidon; prin creșterea duratei de menținere a pastelor la temperatură constantă sau prin răcirea lor, viscozitatea se mărește progresiv, iar creșterea de viscozitate arată evoluția procesului de gelifiere. Este de menționat că procesul de gelifiere se poate produce și fără ca viscozitatea să se modifice semnificativ, mai ales la paste diluate de amidon;
- creșterea opacității pastelor arată indubitabil instalarea fenomenului de gelifiere; avansarea procesului se poate aprecia prin determinări de turbiditate;
- determinarea cristalinității prin măsurători de difracție a razelor X , apreciindu-se momentul instalării gelifierii, cât și evoluția procesului;
- determinări ale entalpiei procesului de gelifiere, fiind cunoscut faptul că tranzițiile de fază ale amidonului sunt însoțite de modificări ale entalpiei (procesele sunt endoterme). Gradul de gelifiere se determină prin raportul dintre variația entalpiei gelifierii și variația de entalpie care se produce la solubilizarea amidonului nativ.

Încărcarea electrică

Din punctul de vedere al încărcării electrice, polizaharidele se clasifică în patru categorii:

- cu încărcare anionică (negativă): celuloza, acidul alginic, pectinele, xantanul, guma arabică, acidul hialuronic;
- cu încărcare cationică (pozitivă): chitosanul;
- neionice: amidonul nativ, dextrinele, guma guar;

- amfoterice (derivați semi-naturali): unii derivați de chitosan, unii derivați de amidon

Se cunoaște faptul că majoritatea macromoleculilor izolate din produsele naturale au încărcare electrică slab negativă, datorită prezenței unor grupări cu caracter acid. Mărimea și stabilitatea încărcării depinde de natura și de numărul grupărilor cu caracter oxidant și a celor cu caracter acid din catena macromoleculară. În cazul amidonului, deși este clasificat în grupa polizaharidelor neionice, el conține grupe carboxilice și fosfat care disociază în apă și îi conferă încărcare slab negativă. Amidonul nativ din cartofi conține 0,06-0,09 % fosfor, în timp ce amidonul din porumb numai 0,015-0,02 % și de aceea amidonul din cartofi are încărcare negativă mai mare decât cel din porumb. Încărcarea slab negativă a amidonului nativ contribuie la stabilitatea soluțiilor datorită respingerilor intermoleculare. Amidonul nativ este utilizat rar la fabricarea hârtiei, tocmai datorită încărcării slab negative, de același semn cu încărcarea fibrelor celulozice. Amidonul sub formă de pastă se reține în hârtie cu randamente mici iar influența sa asupra caracteristicilor hârtiei este neînsemnată. Din acest motiv, amidonul este prelucrat prin metode selectate de modificare și de conversie prin care se urmărește realizarea a cel puțin următoarelor obiective:

- conferirea unei anumite încărcări electrice a amidonului, astfel încât acesta să poată interacționa cu componentii pastei de hârtie, mai ales cu fibrele celulozice;
- reducerea controlată a gradului de polimerizare pentru obținerea de paste fluide la mase moleculare ridicate ale amidonului;
- creșterea stabilității pastelor, inclusiv prin reducerea tendinței de gelifiere

Amidonul cationic este aditivul cu largă utilizare la fabricarea hârtiei și se obține prin reacții de eterificare cu amine terțiare sau cu săruri cuaternare de amoniu. Există mai multe variate de amidon cationic sau care conține grupări cationice:

- amidonul cationic propriu-zis (monocationic) obținut prin reacția cu un agent de cationizare care conține un singur tip de grupare cationică;
- amidonul policationic, obținut prin reacția de eterificare cu un agent care conține două sau mai multe grupări cationice diferite;
- amidonul amfoteric conține atât grupe cationice cât și anionice și se obține prin introducerea grupelor fosfat în amidonul cationizat;
- amidonul cationic cu grupe reactive care pot realiza legături covalente și conține grupe aldehydice (amidonul dialdehydic), acetalice sau substituenți silanici

Respingerea electrostatică dintre grupările cationice împiedică asocierea macromoleculilor de amidon în soluție și asigură stabilitatea pastelor. Amidonul cationic formează legături ionice cu grupările anionice ale celulozei, legături cu energie mai mare decât energia legăturilor de hidrogen. Prin cationizare, proprietățile reologice se îmbunătățesc, fluiditatea pastelor menținându-se la mase moleculare mari și la concentrații ridicate ale amidonului. Capacitatea de legare a amidonului cationic de către fibrele celulozice este net superioară față de aceea a amidonului nativ.

Cel mai utilizat amidon cationic se obține prin tratarea cu săruri cuaternare de amoniu cum sunt clorura de 2,3-epoxipropiltrimetilamoniu sau clorura de 3-clor-2-hidroxipropiltrimetilamoniu. În industria hârtiei se folosesc amidonuri cationice cu gradul de substituție redus, maxim 0,05, care conțin 0,1-0,4 % azot (Bobu și Popa, 1998; Radosta, 2004). Cationizarea produce modificări importante ale amidonului. Spre exemplu, temperatura de gelifiere scade odată cu creșterea gradului de substituție, iar la grade mai mari de 0,07, amidonul cationic se umflă chiar în apă rece. Amidonul cationic prezintă capacitate de dispersare și solubilitate superioare, iar pastele sunt mai stabile și au opacitate mai mică [14].

CONCLUZII

1. Amidonul este al treilea component ca importanță la fabricarea hârtiei după fibrele celulozice și materialele de umplere. Amidonul se folosește atât la fabricarea hârtiei cât și la prelucrarea ei ca aditiv de retenție, ca agent de creștere a energiei de legare interfibrilară, pentru înclieirea/tratarea la suprafață a hârtiei, ca liant în formulele de cretare și ca adeziv la fabricarea cartonului ondulat;

2. Principalele proprietăți ale amidonului care influențează utilizarea sa în industria hârtiei sunt viscozitatea, gelifierea și încărcarea electrică. Aceste proprietăți pot fi adaptate prin conversia și modificarea amidonului, în acord cu utilizările concrete.

BIBLIOGRAFIE

1. ISI-International Starch Institute, 2014: <http://www.starch.dk/isi/stat/rawmaterial.asp>
2. CEPI, 2013 Sustainability Report, www.CEPI.org
3. Holik H., 2013, Handbook of Paper and Board Edited by Herbert Holik, second edition, Wiley-VCH, Weinheim, Germany. p. 146.
4. Zhu, Q., Sjöholm, R., Nurmi, K., & Bertoft, E., 1998, Structural characterization of oxidized potato starch. Carbohydrate Research, 309, p. 213–218.
5. El-Fallal A., 2010, Starch and Microbial α -Amylases: From Concepts to Biotechnological Applications, <http://dx.doi.org/10.5772/51571>.
6. de Souza P.M., Pérola de Oliveira e Magalhães, 2010, Application of microbial α -amylase in industry - A review, Braz. J. Microbiol. vol.41, no.4, São Paulo, p. 41.
7. Bobu E., Popa V.I., 1998, Processe chimico-coloidale la fabricarea hârtiei, Ed. CERMI Iași, p. 220.
8. Biliaderis C. G., 2009, Structural Transitions and Related Physical Properties of Starch in: Starch: Chemistry and Technology, Third Edition, Elsevier, p. 304.
9. Christianson D.D., Bagley E.B., 1999, Apparent viscosities of dispersion of swollen cornstarch granules, Cereal Chem., 60, 2, p. 116-121.
10. Farhat I.A., J.M.V. Blanshard, J.R. Mitchell, 2000, The retrogradation of waxy maize starch extrudates: effect of storage temperature and water content, *Biopolymers*, 53, p. 411-422.
11. Tamaki Y., Teruya T., Takeda Y., 2014, The Principles of Starch Gelatinization and Retrogradation, *Food and Nutrition Sciences*, 5, p. 280-291.
12. Morrison, W. R., 1988, Lipids in cereal starches: a review. Journal of Cereal Science, 8, p. 1–15.
13. Nierle W., El Baya AW., 1990, *Starch/Stärke*, 42, p. 268.
14. Thomas, D.J. and Atwell, W.A. 1999, Starch modifications. In: D.J. Thomas and W.A. Atwell, eds. *Starch Chemistry and Technology*. St. Paul, MN: American Association of Cereal Chemists, p. 43–48.

NANOTECHNOLOGY AND NANOCELLULOSE

Valentin I. Popa^{*)}

^{*)} „Gheorghe Asachi” Technical University of Iași, Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, Blvd. Mangeron, no.71, Iași, 700050

Author correspondence: “Gheorghe Asachi” Technical University of Iasi, Romania , Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, Blvd. Mangeron, no.71, Iași, 700050, email: vipopa@ch.tuiasi.ro

Abstract

At present there is an increased interest for nanotechnology. This paper presents some general aspects of the field and the preoccupations concerning the possibilities to prepare nanocellulose. Nanocellulose can be obtained using different treatments such as physico-chemical, enzymatic and mechanical. For resulted nanocellulose a lot of applications were identified what will open large perspectives to develop its production at industrial scale in a short time.

Key words: *Nanotechnologies, Nanocellulose, Nanosciences, Nanomaterials, Nanocrystalline Cellulose*

Rezumat

În prezent există un interes tot mai mare pentru nanotehnologii. În această lucrare sunt prezentate câteva aspecte generale din domeniul posibilităților de obținere a nanocelulozei. Nanoceluloza poate fi obținută prin diferite tratamente cum ar fi fizico-chimice, enzimatic și mecanice. Pentru nanoceluloză au fost identificate multiple aplicații care vor deschide în scurt timp perspective de dezvoltare și de producție la nivel industrial.

Cuvinte cheie: *Nanotehnologii, Nanoceluloză, Nanoștiințe, Nanomateriale, Celuloză Nanocristalină*

INTRODUCTION

Technology is the major driving factor for growth at every level of an economy. Currently, most major governments around the world are investing heavily in Nanotechnology and many see it as fueling the next Industrial Revolution. At the 1 nanometer (nm) scale and below, quantum mechanics rules and at dimensions above 100 nm classical continuum mechanics, physics and chemistry dictate properties of matter. Between 1 and 100 nm, a hybrid exists, and interesting things can happen. Mechanical, optical, electrical, magnetic and a variety of other properties can behave quite differently, providing the opportunity to develop materials with higher strength, greater opacity and enhanced electrical and magnetic performances among many others.

Nanotechnology seeks to develop materials and structures that exhibit novel and significantly improved physical, chemical and tribological properties and functions due to their nanoscale size; while Nanoscience seeks to understand these new properties. As defined, Nanotechnology involves the manipulation of materials measuring 100 nm or less in at least one dimension. Recent developments in analytical techniques such as Atomic Force Microscopy have helped us understand the structures of materials in much greater detail. In addition to size, these nanomaterials must display unique and novel properties and characteristics that are different than the bulk material properties. Nanotechnology will fundamentally change the way materials and devices are produced. The ability to liberate and obtain nanoscale building blocks with precisely

controlled size and composition and assemble them into larger structures with unique properties and functions will revolutionize segments of the materials manufacturing industry. Nanotechnology can bring many benefits-lighter, stronger, and multifunctional materials, innovative devices based on new principles and architecture; and use of molecular/cluster manufacturing, which takes advantage of assembly at nanoscale level for a given end use. New structures not previously observed in nature are achievable. Nanotechnology has applications across nearly all economic sectors and allows the development of new critical enabling science with broad commercial potential, such as nanostructured materials, nanoscale-based manufacturing processes and nanoelectronics. It is expected that Nanotechnology will have the most significant impact soonest in traditional industries which will be able to leverage the large amount of fundamental research currently under way.

In the researches in the field of nanotechnology we operate with the following terms:

Nanoscience: is the study of phenomena and manipulation of materials at atomic, molecular and macromolecular scales, where properties differ significantly from those at larger scale.

Nanotechnologies: are the design, characterization, production and application of structures, devices and systems by controlling shape and size on nanoscale.

Nanomaterials: cross the boundary between nanoscience and nanotechnology and link two the two areas together.

The great interest is that below 100 nm. However, there are still many applications for which larger particles can provide properties of great interest. Therefore, for the practical purposes, we have taken nanoparticles to be discrete particles that have a diameter of 250 nm or less. Trying to convey what means in terms of scale has led to some awe-inspiring statistics. For example, 2 g of 100 nm diameter spherical Al nanoparticles contains sufficient particles to give every human on the planet 300 000 particle each, while nanosilicates have an interfacial area that is equivalent to cramming a football field within a raindrop.

In a painting or carpet, the surface coating thickness is only a few hundred microns or a few millimeters. Can we use this analogy on the nanometer scale to produce a "molecular paint" or a „molecular carpet”, in other words, design molecules that undergo self-assembly on a surface?

There are four generic routes to make nanoparticles: wet chemical, mechanical, form-in-place and gas-phase synthesis.

-wet chemical: colloidal chemistry, hydrothermal methods, self-gels and other precipitation processes;

Essentially, solutions of different ions are mixed in well-defined quantities and under controlled conditions of heat, temperature and pressure to promote the formation of insoluble compounds which precipitate out of solution.

-mechanical: grinding, milling, mechanical alloying;

-form-in-place processes: lithography, vacuum deposition processes-physical vapor deposition, chemical vapor deposition-spray coatings; Electrostatic spray assisted vapor deposition process.

-gas-phase synthesis: flame pyrolysis, electro-explosion, laser ablation, high temperature evaporation, plasma synthesis.

"Noncovalent" chemical forces are involved to drive the self-assembly of incredibly complex structures:

-how these processes occur?

-how can we harness these processes for technological application? Structures, processes, self-assembly.

The dry adhesion is used in biological organisms.

Van der Waals interactions are the dominant mechanism behind this adhesion.

The lotus leaf inspired an entire research area devoted to unlocking nature's tricks to create self-cleaning, superhydrophobic surfaces.

Molecular self-assembly is ubiquitous in nature and understanding how nature produces self-assembled systems will provide an enormous benefit for the assembly of nanoscale devices. By definition, self-assembly is the spontaneous organization of molecules under local thermodynamic equilibrium conditions into well-defined stable arrangements through noncovalent interactions (hydrogen bonds, ionic bonds and van der Waals interactions).

Molecular self-assembly involves mostly weak and noncovalent bonds which are individually quite insignificant. Collectively, however, these weak interactions, are: (i) hydrogen bonds, (ii) ionic bonds (electrostatic interactions), (iii) van der Waals interactions, (iv) hydrophobic interactions, (v) water-mediated hydrogen bonds, which play an indispensable role in all biological structures and their interactions.

Increasing attention has been given in recent years to "bottom-up" or "graft-form" approaches in which antifouling polymers are grown directly from surfaces with an adsorbed

chemical species capable of initiating polymerization. These approaches have the theoretical advantage of achieving thicker and higher-density layers of surface-bound polymer, owing to a higher density of initiation sites and growing chain ends. The basic requirement for this approach is a bifunctional molecule containing an initiating functional group coupled to a moiety capable of physical or chemical adsorption to surface of interest.

Bottom-up molecule-by-molecule

The molecules could be much more convenient building blocks than atoms to construct nanoscale devices and machines. This idea is based on the following points:

- molecules are stable species, whereas atoms are different to handle;
- nature uses molecules not atoms to construct the great number and variety of nanodevices and nanomachines that sustain life;
- most laboratory chemical processes deal with molecules not atoms;
- molecules are objects that already exhibit distinct shapes and carry device-related properties (e.g. properties that can be manipulated by photochemical and electrochemical inputs);
- molecules can self-assemble or can be connected to make larger structures.

A molecular machine is a particular type of molecular device in which the component parts can display changes in their relative position as a result of some external stimulus. Molecular-level devices and machines operate *via* electronic and/or nuclear rearrangements and like macroscopic devices and machines, need energy to operate and signals to communicate with operator. The extension of the concepts of a drive and a machine to the molecular level is of interest not only for basic research, but also for the growth of nanoscience and the development of nanotechnology.

It should be pointed out that nanoscale devices and machines cannot be considered merely as “shrunk” versions of macroscopic counterparts because physics is different at the nanoscale. **Several phenomena at the nanoscale are governed by the laws of quantum mechanics and most important, some intrinsic properties of molecular-level entities are quite different from those of macroscopic objects.** For examples: (i) molecules are in a state of constant random motion and are subjected to continual collisions (Brownian motion); (ii) in the nanoworld things are somewhat floppy or stick strongly to each other because of electromagnetic

interactions and (iii) the dimensions of molecules are much smaller than the wavelength of the light used to supply energy to obtain information.

It is now expected that the (chemical) bottom –up approach will move science and technology not only from the micro- to nanoscale, but also from electronics to photonics and chemionics since light and chemical inputs are convenient ways to power molecular devices and to exchange information at the molecular level. Furthermore, the bottom-up approach, taking inspiration from natural nanoscale devices, could displace the interest of scientists from the solid state to solution and soft matter.

Molecular devices and machines are chemical systems and therefore operate by means of chemical reactions that broadly speaking implies both electronic and nuclear rearrangements. In some cases, however, the function performed is essentially based on the transfer of electrons or electronic energy without substantial nuclear rearrangements. In other cases, the operation is based on the occurrence of more or less extensive nuclear displacements caused by electronic rearrangements. As in the macroscopic world, molecular-level devices and machines need energy to operate and signals to communicate with the operator. The energy needed for the operation of a molecular device or machine can be supplied in the form of (i) a chemical reagents, (ii) an absorbed photon, or (iii) addition or subtraction of an electron. In view of the shortage of chemical fuels and increasing environmental problems **the ideal primary energy source is sunlight** and the worthiest processes are those that do not form waste products. **Indeed, even in a knowledge-based society the consumption of nonrenewable energy resources and accumulation of waste will continue to pose very difficult problems.**

In order to control and monitor the operation of a molecular device or machine, **a suitable signal is needed.** Since at least one molecular component of the system changes its state on performing the required function any signal related to such component changes can be used. In this regard, a variety of chemical and physical techniques can be valuable. Most frequently, control of the state of the system is performed by a spectroscopic method (nuclear magnetic resonance or NMR, ultraviolet-visible absorption, luminescence etc.). For some systems, e.g. those based on donor-acceptor interactions, electrochemistry can be profitably employed.

Since a device and a machine have to work by repeating cycles, an important requirement is reset. This means that any chemical reaction involved in the operation has to be

reversible. Although no chemical reaction is fully reversible, this requirement is met reasonably well by energy transfer, electron-transfer (redox) and proton-transfer (acid-base) processes and by some types of photoisomerization and metal ligand coordination reactions.

The operation time scale of molecular device and machine can range from less than picoseconds to days, depending on the nature of the processes involved. Energy-, electron-, and proton-transfer processes, and isomerization reactions can be very fast, but large and complex movements of component parts may be much slower. Information on rate constants can be obtained by conventional kinetic methods in the case of slow processes, by electrochemistry and stopped flow techniques for relatively fast processes and by flash spectroscopy (on different time scale) for very fast processes.

The functions that could be performed by molecular devices and machines are various. They may be related to signal transfer (in the form of energy, electrons, protons etc.), information processing (e.g. by molecular-level logic gates), energy conversion (e.g. conversion by light into an electrochemical potential, or chemical fuel), and a wide range of mechanical-like aspects (e.g. transportation of cargo through a membrane).

Nanocellulose

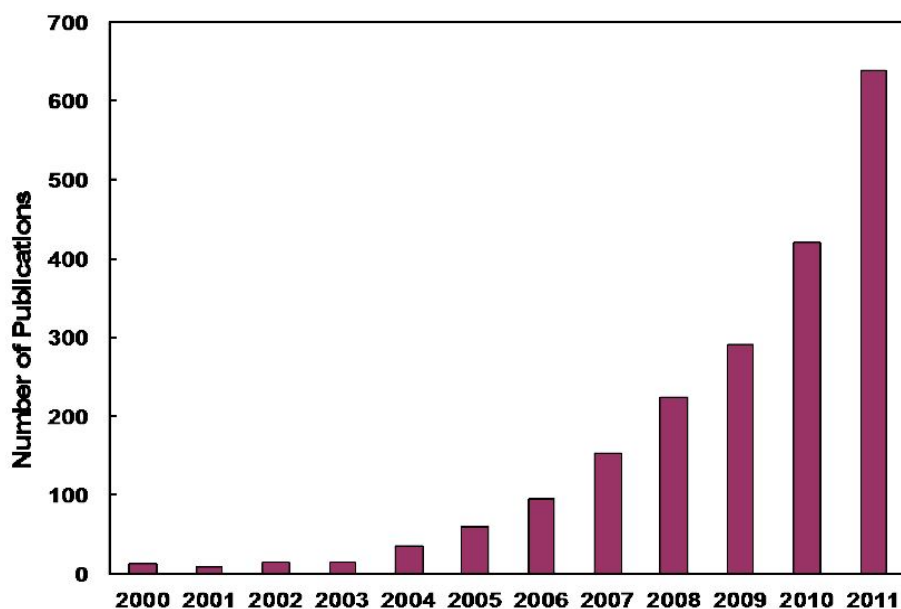


Fig.1 Research and technical publications on nanocellulose (Source: IPW Magazine)

Cellulose would appear to have great potential as a nanomaterial. Cellulose is one of our most abundant biological raw materials, has a nanofibrillar structure and self-assembles into well-defined architectures at multiple scales ranging from the nanoscale to the macroscale. Cellulose has the potential to be source for renewable materials which can be made multifunctional and self-assembling and could displace many non-renewable materials including metals and ceramics.

However, to fully exploit cellulose nanotechnology, research and development investment must be made in the science and engineering that will fully determine the properties and characteristics of cellulose at the nanoscale, develop the technologies to manipulate cellulose self-assembly and multifunctionality within plants, and develop these new technologies to the point where industry can produce much more advanced and cost-competitive cellulose-based products. Because many of the findings on nanostructures and nanoprocesses are not yet fully measurable, replicable, or understood, it will take substantial investments to develop corresponding technologies.

The interest for nanocellulose is proved by the number of papers published in this field (Figure 1) and the number of countries which invest in the research activities (Figure 2).

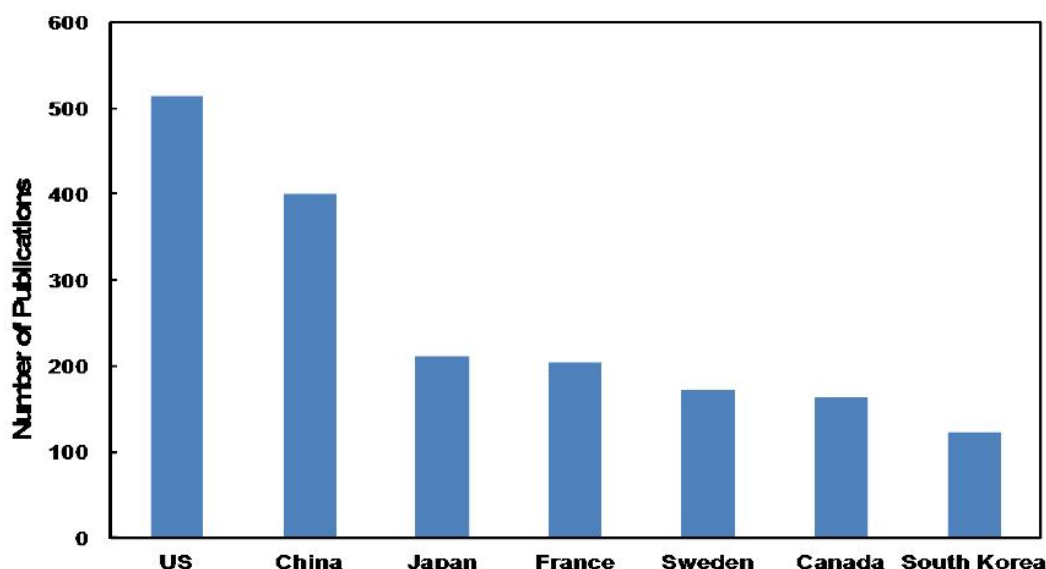


Fig.2 Top countries of origin of nanocellulose publications (Source: IPW Magazine)

There are two types of nanocelluloses: nanocrystalline cellulose (NCC) is akin to nanometric-sized rice grains, measuring 100 to 1,000 nanometres in length and 2 to 20 nanometres in diameter. It is obtained by destroying the amorphous zones of the cellulose

fibre with sulphuric acid. Microfibrillated cellulose (MFC) is a spaghetti-like element, 500 to 1,500 nanometres long and 10 to 30 nanometres in diameter, produced by abrasion of the fibre (Figure 3).

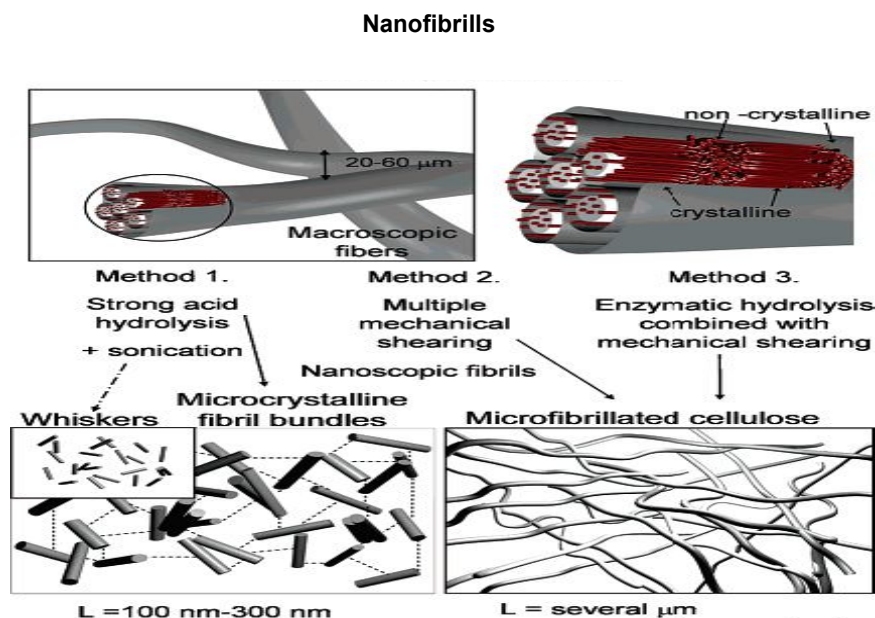


Figure 3 Aspects of different nanofibrillated cellulose

Nanocrystalline cellulose (NCC) obtained from acid hydrolysis of cellulose fibres, has been realised as a new class of nanomaterials. Compared to cellulose fibres, NCC possesses many advantages, such as nanoscale dimension,

high specific strength and modulus, high surface area, unique optical properties etc. These amazing physico-chemical properties and wide application prospects have attracted significant interest from both research scientists and industrialists.

Microfibrillar cellulose (MFC) has been known for almost 30 years. One of the major hurdles in the development of MFC has been the high energy use for delamination of cellulosic fibers in various types of homogenizers.

Recent development have brought down the energy requirements to a fraction of the energy required for delamination without any previous pre-treatments chemical, physico-chemical and enzymatic (Figure 4).

Two different approaches for cellulose nanomaterials

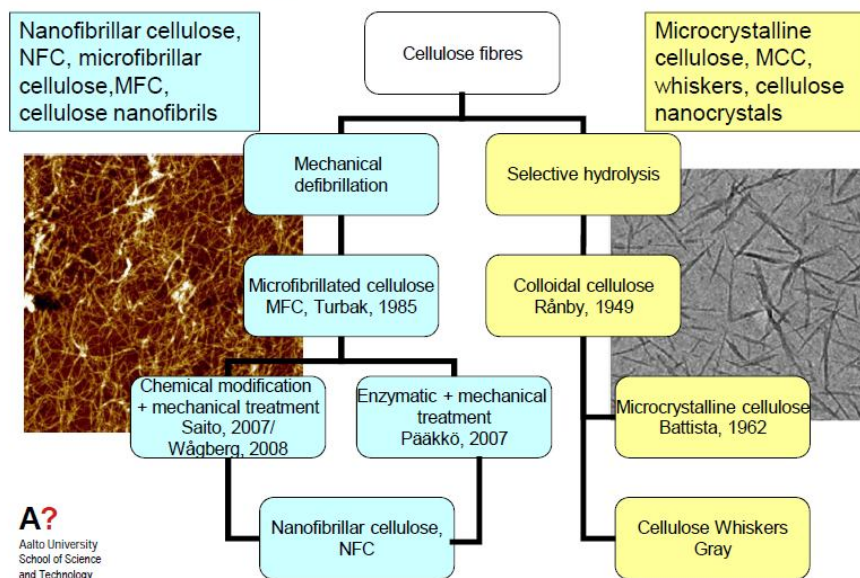


Fig. 4 Possibilities to obtain nanofibrillated celluloses

APPLICATIONS

The properties of nanocellulose (e.g. mechanical properties, film-forming properties, viscosity etc.) makes it an interesting material for many applications and the potential for a multi-billion dollar industry.

Composites

Nanocellulose is an interesting material for reinforcing plastics. Nanocellulose has been reported to improve the mechanical properties of, for example, thermosetting resins, starch-based matrixes, soy protein, rubber latex, poly(lactide), biocomposites combination of wood itself with plastics, mechanical mixtures in the form of fibers, blends or microcomposites at a hyperfine structural level, composites in which nanostructured cellulose is making in roads in search lighter, stronger transparent materials for military uses, including eye protection and face shields; a wide range of defense-related applications such as lightweight transparent arm, **coatings and films, paints, foams, packaging.** Uniform fibers composed of poly(methyl methacrylate) (PMMA) reinforced with progressively increasing contents of cellulose nanocrystals (CNCs), up to 41 wt% CNCs, have been successfully produced by electrospinning.

Transparent film made from cellulose nanofibrils has much lower thermal expansion coefficients. It was demonstrated the film’s potential by using the material to support working thin-film transistors. Organic solar cells fabricated on cellulose nanocrystals substrates can convert 3 % of sunlight to electricity. They are attractive because of their low cost. Nanocellulose-supported solar cells can be easily separated into their components and recycled with minimal energy input owing to nanocellulose’s biodegradability. Nanofibrillated cellulose (NFC) shows promising properties which make it favorable as reinforcing component in polymers : high strength and stiffness, low thermal expansion, transparency. They can be used in composite applications, such as reinforcing plastics to give strong, lightweight components for automobiles and aircraft. Polymer foams can be prepared based on cell walls from amorphous polysaccharides with nanocellulose reinforcement.

Paper and paperboard

There is potential of nanocellulose applications in the area of paper and paperboard manufacture. Nanocelluloses are expected to enhance the fiber-fiber bond strength and, hence, have a strong reinforcement effect on paper materials. Nanocellulose may be useful as a

barrier in grease-proof type of papers and as a wet-end additive to enhance retention, dry and wet strength in commodity type of paper and board products. Nanocelluloses hold promise as strengthening agents for paper and paperboard, and their low permeability makes them suitable as barrier coatings. Uses: waterborne coatings or adhesive to improve hardness, cohesive and adhesive strength, stiffness exploitation or thermal creep, electronic (LCD panels) where transparency of cellulose nanocomposites could be used, nanopapers for filters and membranes, combination of NFC with natural polymers (medical, food, packaging or transportation)- NFC + hydroxypropyl cellulose, PVA, PEO, functionalization with silans, PEO+NFC electrospinning, nanocomposites + PLA, extrusion PVAc +NFC.

Food

Nanocellulose can be used as a low calorie replacement for today's carbohydrate additives used as thickeners, flavour carriers and suspension stabilizers in a wide variety of food products and is useful for producing fillings, crushes, chips, wafers, soups, gravies, puddings etc. The food applications were early recognised as a highly interesting application field for nanocellulose due to the rheological behaviour of the nanocellulose gel.

Hygiene and absorbent products

Different applications in this field include: super water absorbents (e.g. for incontinence pads material), nanocellulose used together with super absorbent polymers, use of nanocellulose in tissue, non-woven products or absorbent structures, use as antimicrobial films.

Emulsion and dispersion

Apart from the numerous applications in the area of food additives, the general area of emulsion and dispersion applications in other fields has also received some attention. Oil in water applications were early recognized. The area of non-settling suspensions for pumping sand, coal as well as paints and drilling muds was also explored by the early investigators. Ultra light weight and flexible silylated nanocellulose sponges for the selective removal of oil from water; polyvinyl alcohol (PVA)-cellulose nanofibril (CNF) hybrid aerogels and their use as

superabsorbents (superhydrophobic and superoleophilic).

Oil recovery

Hydrocarbon fracturing of oil-bearing formations is a potentially interesting and large-scale application. Nanocellulose has been suggested for use in oil recovery applications as a fracturing fluid. Drilling muds based on nanocellulose have also been suggested.

Medical, cosmetic and pharmaceutical

The use of nanocellulose in cosmetics and pharmaceuticals was also early recognized. A wide range of high-end applications have been suggested: freeze-dried nanocellulose aerogels used in sanitary napkins, tampons, diapers or as wound dressing. The use of nanocellulose as a composite coating agent in cosmetics e.g. for hair, eyelashes, eyebrows or nails. A dry solid nanocellulose composition in the form of tablets for treating intestinal disorders. Nanocellulose films for screening of biological compounds and nucleic acids encoding a biological compound. Filter medium partly based on nanocellulose for leukocyte free blood transfusion. A buccodental formulation, comprising nanocellulose and a polyhydroxylated organic compound. Powdered nanocellulose has also been suggested as an excipient in pharmaceutical compositions; nanocellulose in compositions of a photoreactive noxious substance purging agent. Elastic cryo-structured gels for potential biomedical and biotechnological applications. Highly hydrated hydrogels, three-dimensionally porous materials which share several properties with biological tissue making them candidate for tissue engineering and drug delivery; injectable hydrogels based on carboxymethyl cellulose and dextran.

Other applications

Activate the dissolution of cellulose in different solvents, regenerated cellulose products, such as fibers films, cellulose derivatives, tobacco filter additive, organometallic modified nanocellulose in battery separators, reinforcement of conductive materials, loud-speaker membranes, high-flux membranes, flexible electronic displays, computer components, lightweight body armour and ballistic glass. Nanocellulose gels can also be converted to aerogels by different means, i.e. freeze-drying. They are interesting in themselves due to the low density (from 7 kg/ m³) combined with high specific surface area and mechanical

robustness and flexibility. Nanocellulose aerogel and hydrogels can be used as templates for chemical and physical modification.

As a conclusion we can appreciate that cellulose would appear to have great potential as a nanomaterial. Cellulose is one of our most abundant biological raw materials, has a nanofibrillar structure and self-assembles into well-defined architectures at multiple scales ranging from the nanoscale to the macroscale. Cellulose has the potential to be source for renewable materials which can be made multifunctional and self-assembling and could displace many non-renewable materials including metals and ceramics.

Several pilot plants are now in operation, their main purpose being to generate sufficient quantities of the nanomaterials to permit applications to be further explored and developed. The U.S. Department of Agriculture Forest Service has funded construction of a \$1.7 million facility at the Forest Products Research Laboratory in Madison, Wisconsin and another at the University of Maine. Other pilot plants have been built in Canada (Celluforce and Alberta Innovates), Finland (UPM-Kymmene and Stora Enso), Sweden (Innventia) and Japan (Nippon Industries). Capacities are in the 1 – 1000 kg/day range.

An expert survey with 150 respondents from 21 different countries, together with other inputs, predicted biorefining to be the most profitable investment over the coming ten years. Nanotechnology will generate most attention in research, followed closely by biorefining and niche products. Nanocellulose can be produced by biorefining.

REFERENCES

1. L. Berglund, New Concepts in Natural Fibre Composites, Proceedings of the 22th Riso International Symposium on Material Science: *Polymer Composite Materials for Wind Power Turbine*, Editors: H. Lilholt, B.Madsen, T.L.Andersen, I.P.Mikkelsen, A.Thygesen, Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark, 2006, p. 1-9.
2. S. Wang, Q. Cheng, T. Rials and S.-H. Lee. 2006. Cellulose microfibril/nanofibril and its nanocomposites. Proceedings of the 8th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium, edited by M.N.M. Yusoff et al. Nov. 20-23, 2006. Kuala Lumpur, Malaysia. p. 301-308 (ISBN 983-2181-87-9).
3. T.H.Wegner and P.E.Jones, Advancing Cellulose-based Nanotechnology, *Cellulose*, 13, 115-118 (2006).
4. M. Jacoby, Nano from the Forest, Tiny cellulosic particles are poised to make big impact on materials technology, *Chemical & Engineering News*, 92 (26), 9-12 (2014).
5. Z. Zhang, G. Sèbe, D. Rentsch, T. Zimmermann and P. Tingaut Ultralightweight and Flexible Silylated Nanocellulose Sponges for the Selective Removal of Oil from Water, *Chem. Mater.*, 26 (8), 2659–2668 (2014)
6. Q. Zheng, Z. Cai and S. Gong, Green synthesis of polyvinyl alcohol (PVA)–cellulose nanofibril (CNF) hybrid aerogels and their use as superabsorbents, *J. Mater. Chem. A*, 2, 3110-3118 (2014)
7. Newsletter of the Center for Paper Business and Industry Studies, A Sloan Foundation Industry Center 500 Tenth Street NW. Atlanta, GA 30332 <http://www.cpbis.gatech.edu/Editor: Tom McDonough, Vol. XIII, No. 12 March 27, 2014>
8. T. Saitoa and H. Fukuzumia, Akira Isogai, TEMPO-oxidized Cellulose Nanofibers, *Nanoscale*, 3: 71-85 DOI: 10.1039/C0NR00583E (2011)
9. K. Abe and H. Yano, Cellulose Nanofibers from Plant Sources. Part I, Preparation and Characterization, COST Action E 50/ILI: Cell wall macromolecules and reaction wood; CH-Dubendorf, October, 27-29, 2008
10. K. Abe and H. Yano, Cellulose Nanofibers from Plant Sources. Part II, Comparison of the Characteristics of Cellulose Nanofibers of Wood, Rice Straw and Potato Tuber, COST Action E 50/ILI: Cell wall macromolecules and reaction wood; CH-Dubendorf, October, 27-29, 2008
11. B.L. Peng, N. Dhar, H.L.Liu and K.C.Tam, Chemistry and Applications of Nanocrystalline Cellulose and its Derivatives: A Nanotechnology Perspective, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 89 (5): 1191–1206. doi:10.1002/cjce.20554 (2011)
12. A.F. Turbak, F.W. Snyder, and K.R. Sandberg, Microfibrillated Cellulose, a New Cellulose Product: Properties, Uses and Commercial Potential, In A. Sarko (ed.). Proceedings of the Ninth Cellulose Conference. Applied Polymer Symposia, 37. New York City: Wiley. pp. 815–827. ISBN 0-471-88132-5 (1983).

13. F.W. Herrick, R.L. Casebier, J.K. Hamilton, and K.R. Sandberg, "Microfibrillated Cellulose: Morphology and Accessibility". In A. Sarko (ed.). Proceedings of the Ninth Cellulose Conference. Applied Polymer Symposia, 37. New York City: Wiley. pp. 797–813. ISBN 0-471-88132-5 (1983)
14. A.F. Turbak, F.W. Snyder, and K.R. Sandberg, U.S. Patent 4,341,807; U.S. Patent 4,374,702; U.S. Patent 4,378,381; U.S. Patent 4,452,721; U.S. Patent 4,452,722; U.S. Patent 4,464,287; U.S. Patent 4,483,743; U.S. Patent 4,487,634; U.S. Patent 4,500,546
15. A.F. Turbak, F.W. Snyder, and K.R. Sandberg, Microfibrillated Cellulose—A New Composition of Commercial Significance, Nonwovens Symposium, Myrtle Beach, SC, Apr. 16–19, 1984, pages 115–124./publisher = TAPPI Press, Atlanta, GA (1984)
16. L. Berglund, Cellulose-based Nanocomposite, In A.K. Mohanty, M. Misra, and L. Drzal (Eds). Natural fibers, biopolymers and biocomposites. Boca Raton, Florida: CRC Press. pp. 807–832. ISBN 978-0-8493-1741-5 (2005)
17. M.M. Pääkkö, Ankerfors, H. Kosonen, A. Nykänen, S. Ahola, M. Österberg, J. Ruokolainen, J. Laine, P.T. Larsson, O. Ikkala, and T. Lindström, Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels, Biomacromolecules 8 (6): 1934–1941. doi:10.1021/bm061215p. PMID 17474776 (2007)
18. L. Wågberg, G. Decher, M. Norgren, T. Lindström, M. Ankerfors, and K. Axnäs, The Build-up of Polyelectrolyte Multilayers of Microfibrillated Cellulose and Cationic Polyelectrolytes, Langmuir 24 (3): 784–795. doi:10.1021/la702481v. PMID 18186655 (2008)
19. W.J. Orts, J. Shey, S.H. Imam, G.M. Glenn, M. E. Guttman and J.-F. Revol, Application of Cellulose Microfibrils in Polymer Nanocomposites, J. Polym. and the Environ. 13(4), 301-306 (2005), DOI:10.1007/s10924-005-5514-3 (2005)
20. J.I. Moran, A. Vazquez and V.P. Cyras, Bio-nanocomposites Based on Derivatized Potato Starch and Cellulose; Preparation and Characterization, J. Mater. Sci., 48: 7196-7203, DOI: 10.1007/s10853-013-7536-x (2013)
21. A.G. Dumanli, G. Kamita, J. Landman, et al., Controlled, Bio-inspired Self-Assembly of Cellulose-Based Chiral Reflectors, Adv. Optical Mater., DOI: 10.1002/adom.2001400112 (2014)
22. Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, T.M. Khan, et al. Recyclable Organic Solar Cells on Cellulose nanocrystal substrates, SCIENTIFIC REPORTS, 3:1536, DOI:10.138/sep)1536 (2013)
23. B.L. Peng, N.D. Har, H. L. Liu and K.C. Tam, Chemistry and Applications of Nanocrystalline Cellulose and its Derivatives: A Nanotechnology Perspective, Can. J. Chem. Eng. 9999:1-16, DOI: 10.1002/cjce.20554 (2011)
24. Y. You, S.Y. Fu, L.M. Zheng and H.Y. Zhan, Effect of Nanocellulose Isolation Techniques on the Formation of Reinforced Poly(vinyl alcohol) Nanocomposite Film, eXPRESS Polymer Letters, 6(10), 794-804, DOI: 10.3144/expressplymlett.2012.85 (2012)
25. I. Siro and D. Plackett, Microfibrillated Cellulose and New Nanocomposites Materials: A Review, Cellulose, 17:459-494, DOI: 10.1007/s10570=010-09405-y
26. A. Mautner, K.-Y. Lee, P. M. Hakalahti, et al., Nanopapers for Organic Solvent Nanofiltration, Chem. Commun., 50, 5778-5781 (2014)
27. G. Siquera, J. Bras and A. Dufresne, Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications, Polymers, 2: 728-765, DOI: 10.3390/polym2040728 (2010)
28. S.J. Eichhorn, A. Dufresne, M. Aranguren et al., Review: Current International Research into Cellulose Nanofibres and Nanocomposites, J. Mater. Sci., 45:1-33, DOI:10.1007/s10853-009-3874-0 (2010)
29. J.Y. Zhu, R. Sabo and X. Luo, Integrated Production of Nano-fibrillated Cellulose and Cellulosic Biofuel by Enzymatic Fractionation of Wood Fibres, Green Chemistry, 13, 1339 (2011)
30. J.P.S. Morais, M. de Freitas Rosa, M. De sa Moreira de Souza Filho et al. Extraction and Characterization of Nanocellulose Structures from Raw Cotton Linter, Carbohydrate Polymers, 91, 229-235 (2013)
31. P. Nechita and D. M. Panaitescu, Improving the Dispersability of Cellulose Microfibrillated Structures in Polymer Matrix by Controlling Drying Conditions

- and Chemical Surface Modifications, *Cellulose Chem. Technol.*, 47 (9-10), 711-719 (2013)
32. S. Karimi, A. Dufresne, P. Md. Thair et al., Biodegradable Starch-based Composites: Effect of Micro and Nanoreinforcements on Composite Properties, *J.Mater.Sci.*, Doi:10.1007/s10853-014-8151-1 (2014)
33. My A.S.A. Samir, F. Alloin, J.-Yves Sanchez and A. Dufresne, Nanocomposites Polymer Electrolytes Based on Poly(oxyethylene) and Cellulose Whiskers, *Polymeros: Ciencia e Tecnologia*, 15(2), 109-113 (2005)
34. G. Chinga-Carrasco, Cellulose Fibres, Nanofibrils and Microfibrils: The Morphological Sequence of MFC Components from plant physiology and Fibre Technology Point of View, *Nanoscale Research Letters*, 6: 417 (2011)
35. K.Singh, J. K. Arora, T.J.M.Sinha and S. Srivastava, Functionalization of Nanocrystalline Cellulose for Decontamination of Cr(III) and Cr (VI) from Aqueous system: Computational Modeling Approach, *Clean Techn. Environ. Policy*, 16:1179-1191 DOI: 10.1007/s10098-014-0717-8 (2014)
36. P.B. Filson, B.E.Dawson-Andoh and D. Schwegler-Berry, Enzymatic-mediated Production of Cellulose Nanocrystals from Recycled Pulp, *Green Chem.* DOI: 10.1039/b915746h (2009)
37. H.Dong, K. E. Strawhecker, J. F.Snyder et al., Cellulose Nanocrystals as Reinforcing Material for Electrospun Poly(methyl methacrylate) Fibers: Formation, Properties and Nanomechanical Characterization, *Carbohydrate Polymers*, 87:2488-2495 (2012)
38. S. Kalia, S. Boufi, A.Celli and S.Kango, Nanofibrillated Cellulose: Surface Modification and Potential Applications, *Colloid. Polym. Sci.*, 292:5-31 DOI 10.1007/s00396-013-3112-9 (2014)

METODĂ MAGNETICĂ DE SEPARARE A POLUANȚILOR DIN APELE UZATE

Petronela Nechita^{*)}, Florin Sloată^{*)}

^{*)} *Universitatea Dunărea de Jos Galați, Facultatea de Inginerie și Agronomie din Brăila, Departament Mediu, Inginerie Aplicată și Agricultură, Calea Călărași nr. 29, Brăila, România*

Correspondența autor: Universitatea "Dunărea de Jos" Galați, Facultatea de Inginerie Brăila, Calea Călărași nr. 29, e-mail: petronela.nechita@ugal.ro, tel: +40744704928

Rezumat

În lucrare sunt prezentate rezultatele obținute prin aplicarea metodei magnetice indirecte la separarea poluanților din apele uzate. Pentru a evalua eficiența de separare a poluanților a fost realizată instalația de separare care constă dintr-un tub de plastic, în care s-au introdus fire feromagnetice de diferite dimensiuni, plasat într-un câmp magnetic creat de un electromagnet. Apa uzată tratată cu particule coloidale de magnetită și coagulanți minerali de tipul FeCl_3 este trecută prin filtrul de fire feromagnetice. În urma proceselor electro-chimice care au loc, poluanții din apa uzată aderă pe particulele magnetice formând agregate cu proprietăți magnetice suficient de mari pentru a putea fi captate în filtrul magnetic creat.

Cuvinte cheie: *Epurare, Ape uzate, Nanoparticule magnetice, Poluanți, Metoda magnetică indirectă*

Abstract

This paper presents the results obtained by applying the indirect magnetic method to retain of pollutants from wastewater. In order to assess the efficiency of pollutants removing a separation system which consists of a plastic tube with ferromagnetic wires of different sizes placed in a magnetic field created by an electromagnet was carried out. Firstly, wastewater was treated with colloidal particles of magnetite and inorganic coagulants such as FeCl_3 , then it is passed through filter of ferromagnetic wires. Based on electro-chemical processes, the wastewater pollutants adhering to magnetic particles to form large aggregates with magnetic properties that will be easy retained on the settled magnetic filter.

Key words: *Wastewaters treatment, Magnetic nanoparticles, Pollutants, Indirect magnetic method*

INTRODUCERE

Multe tehnologii convenționale, cum ar fi schimbul ionic, filtrarea cu membrană, filtrarea și osmoza inversă au fost propuse de către diferiți cercetători pentru eliminarea poluanților și a ionilor metalici din efluenți (de ex. Ni prezent în apele uzate din galvanizare sau producția de oțel etc.). Cu toate acestea, cele mai multe dintre aceste tehnologii necesită costuri mari de exploatare și de întreținere și generează cantități mari de nămol toxic.

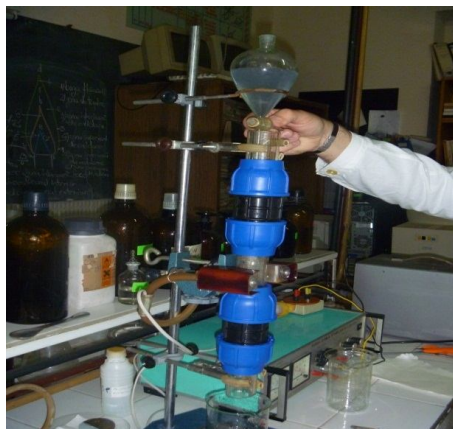
Metodele magnetice de epurare a apelor uzate au atras atenția cercetătorilor, datorită avantajelor pe care acestea le prezintă comparativ cu procesele convenționale de epurare: siguranță ridicată și costuri reduse de exploatare, eficiență crescută de reținere a poluanților din apele uzate.

Fezabilitatea și eficiența aplicării acestor metode în procesele de epurare a apelor uzate au fost raportate în numeroase studii și cercetări, cele mai multe rezultate obținute indicând faptul că eficiența de îndepărtare a materiilor solide în suspensie este cu atât mai mare, iar turbiditatea

scade, pe măsură ce intensitatea câmpului magnetic utilizat este mai mare. Conform studiilor de specialitate, câmpul magnetic are rolul de a îmbunătăți formarea flocoanelor în scopul obținerii unei mai bune îndepărtări a impurităților solide prezente în apă. Primele încercări au arătat că filtrarea magnetică directă a apelor poate concura cu succes metodele de filtrare clasice, atât în ce privește calitatea apei cât și eficacitatea metodei. În plus, această metodă este nepoluantă neimplicând folosirea reactivilor chimici. [1,2]

Majoritatea poluanților din apele reziduale industriale au proprietăți magnetice și astfel pot fi reținuți direct în instalații de separare cu filtre magnetice. În cazul în care particulele din suspensie sunt slab magnetice, aglomerarea și captarea lor este înlesnită prin adăugarea de floclanți. [3,4]

Metoda magnetică indirectă numită și metoda cu însămânțare magnetică, constă în introducerea în apa poluată a unei cantități de particule coloidale, pulberi de fier, oxizi de fier etc., împreună cu anumiți floclanți chimici. În urma proceselor electro-chimice care au loc, poluanții (particule diamagnetice, substanțe organice, etc.) aderă pe particulele magnetice formând împreună agregate cu proprietăți magnetice suficiente de mari pentru a putea fi captate în filtre magnetice. [5]



Obiectivul acestei lucrări constă în aplicarea metodei magnetice indirecte la îndepărtarea materiilor solide în suspensie din apele uzate industriale.

PROGRAM EXPERIMENTAL

Programul experimental de aplicare a metodei magnetice indirecte s-a realizat în două etape:

- realizarea instalației de separare magnetică;
- efectuarea testelor de filtrare magnetică în diferite condiții

Instalația de separare magnetică a poluanților din apele uzate

Pentru a evalua eficiența de separare a poluanților a fost realizată instalația de separare care conține un filtru HGMF (high gradient magnetic filter) cu gradient magnetic de separare ridicat, ce constă dintr-un tub de plastic, în care s-au introdus fire feromagnetice de diferite dimensiuni, plasat într-un câmp magnetic creat de un electromagnet (figura 1). Legătura dintre vasele cu probe și filtrul magnetic s-a făcut prin intermediul unui racord din material plastic.

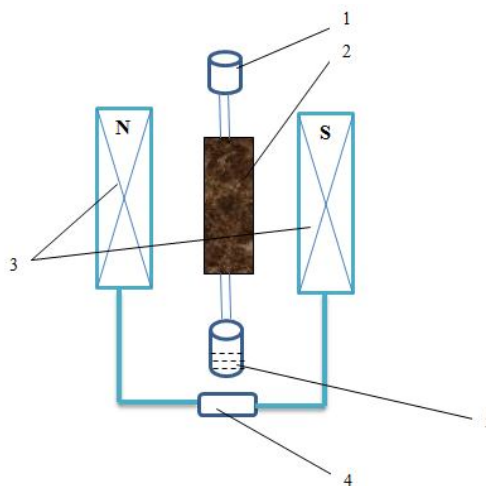


Fig.1 Instalația de separare magnetică cu filtru HGMF (high gradient magnetic filters)
 1.vas de alimentare apă uzată; 2.filtru HGMF; 3.electromagnet; 4. bloc de alimentare; 5. vas colectare apă filtrată

Firele de lână feromagnetică din care a fost confecționat filtrul magnetic s-su încadrat în trei domenii de finețe. (figura 2).



a) fină (0)

b) foarte fină (00)

c) extrafină (000)

Fig.2 Fire cu proprietăți feromagnetice

Teste de filtrare magnetică în diferite condiții

Apa uzată a fost tratată cu coagulanți minerali de tipul FeCl₃ și cu particule nanocoloidale de magnetită (Fe₃O₄) și apoi a fost trecută prin filtrul HGMF. Rolul coagulanților este de a neutraliza sarcinile electrice negative de la suprafața particulelor de impurități aflate în apa uzată, facilitând astfel agregarea lor în aglomerate de dimensiuni mai mari, ușor de reținut. În urma proceselor electro-chimice care au loc, flocoanele de poluanți din apa uzată aderă pe particulele magnetice formând agregate cu proprietăți magnetice suficient de mari pentru a putea fi captate în filtrul magnetic creat. [4]

Înainte și după tratament calitatea apei uzate a fost evaluată prin determinarea conținutului de materii totale în suspensie (MTS) și a pH-ului.

Eficiența de îndepărtare a poluanților s-a calculat cu formula:

$$\epsilon = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100, \%$$

în care:

C_i – concentrația inițială de poluant;
C_f – concentrația finală de poluant rămasă după tratament.;

REZULTATE ȘI DISCUȚII

În tabelul 1 sunt prezentate condițiile de desfășurare a testelor și rezultatele obținute în urma separării magnetice. Proba martor reprezintă proba de apă filtrată numai prin filtrul magnetic fără adaos de nanocoloid magnetic și floculant mineral.

Tabelul 1 Condiții de lucru și rezultate obținute în urma testelor de separare magnetică

Denumirea probei	Caracteristici	Indicatori urmăriți
Filtru lână de oțel 0	Lungime filtru = 4 cm	
Proba martor (separare magnetică directă)	Debit: 6,5 ml/s T = 24 V I = 0,8 A	MTS = 95,8 mg/l, pH = 7,5
Proba 1 (separare magnetică indirectă)	330 mg/l FeCl ₃ ; 0,1 g/l coloid magnetic Debit: 5,8 ml/s T = 24 V I = 0,8 A	MTS, = 19 mg/l, pH = 7,5
Filtru lână de oțel 00	Lungime filtru = 4 cm	
Proba martor (separare magnetică directă)	Debit: 6,8 ml/s T = 24 V I = 0,8 A	MTS = 54,8 mg/l, pH = 7,5
Proba 100 (separare magnetică indirectă)	330 mg/l FeCl ₃ ; 0,1 g/l coloid magnetic Debit: 5,5 ml/s T = 24 V I = 0,8 A	MTS = 13,2 mg/l, pH = 7,5

Tabelul 1 (continuare)

Denumirea probei	Caracteristici	Indicatori urmăriți
Filtru lână de oțel 000	Lungime filtru = 4 cm	
Proba martor (separare magnetică directă)	Debit: 6,2 ml/s T = 24 V I = 0,8 A	MTS = 100 mg/l, pH = 7,5
Proba 1000 (separare magnetică indirectă)	330 mg/l FeCl ₃ ; 0,1 g/l coloid magnetic Debit: 2,5 ml/s T = 24 V I = 0,8 A	MTS = 11,9 mg/l pH = 7,5

Caracteristicile inițiale ale apei uzate au fost: MTS = 2899 mg/l și pH = 7,65. În figurile 3 și 4 este prezentat nivelul MTS rezultat în urma procesului de separare magnetică și eficiența de separare în

funcție de tipul de metodă folosit și finețea filtrului feromagnetic.

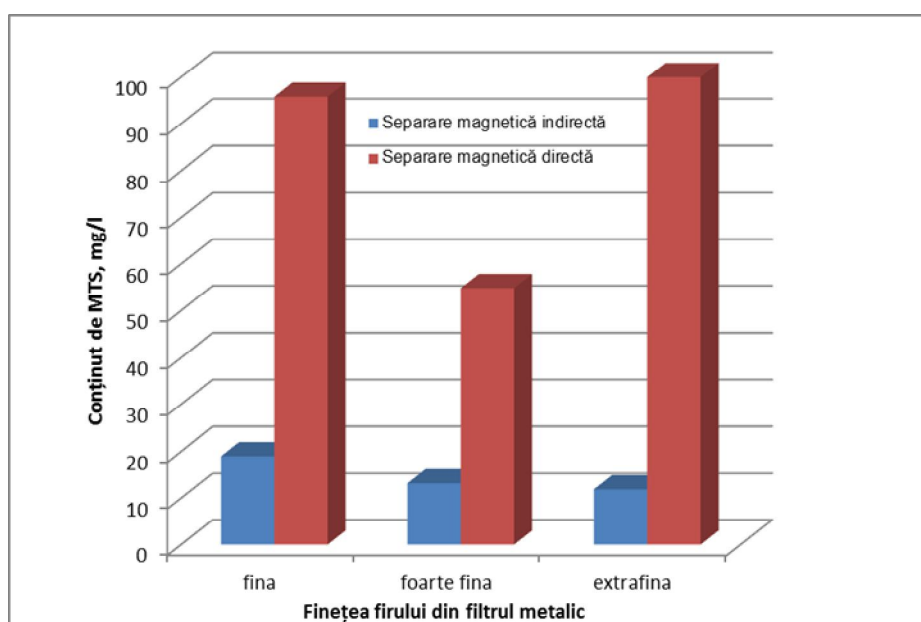


Fig. 3 Evoluția conținutului de MTS în funcție de metoda magnetică de separare și de finețea filtrului magnetic

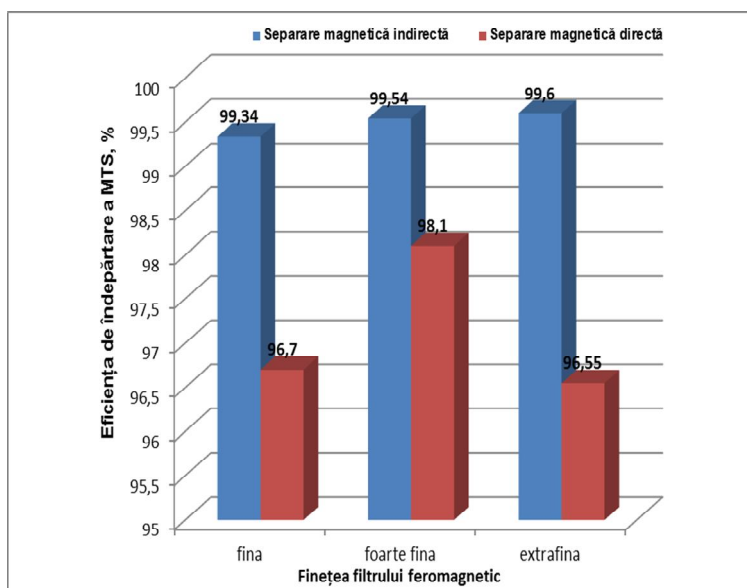


Fig. 4 Eficiența metodelor de separare magnetică în funcție de finețea filtrului magnetic

Analizând rezultatele obținute se poate observa că eficiența de separare a materiilor solide în suspensie este mult influențată de tipul metodei magnetice utilizată. Astfel, prin metoda magnetică indirectă se observă o reducere a MTS de 99,34% comparativ cu 96,7 % cât s-a obținut prin metoda magnetică directă. În plus, eficiența de separare este cu atât mai mare cu cât finețea filtrului feromagnetic este mai ridicată. pH-ul apei uzate nu a fost modificat în urma tratamentelor de separare magnetică.

CONCLUZII

- metodele de separare magnetică pot fi utilizate cu rezultate bune pentru îndepărtarea poluanților din apele uzate și pot constitui o alternativă la metodele convenționale de epurare;
- eficiența de separare este mai mare în cazul metodei magnetice indirecte, unde un rol esențial îl are cuplajul electrochimic între sămânța magnetică (particulele coloidale de magnetită) și particulele solide în suspensie, calitatea și cantitatea coagulantului folosit;
- un rol important îl are și finețea firelor din care este confecționat filtrul magnetic; este recomandat ca dimensiunile acestora să fie adaptate la dimensiunea agregatelor de impurități formate în apa uzată;
- metoda poate fi optimizată prin evaluarea efectului și a altor factori de influență: doza de sămânță magnetică, respectiv coagulant; variația intensității câmpului magnetic aplicat, viteza de curgere prin matricea filtrului magnetic.

BIBLIOGRAFIE

1. Mohmood, I., et al., - “*Nanoscale materials and their use in water contaminants removal – a review*”, *Environ Sci Pollut Res* (2013) 20:1239–1260
2. Xu, P. et al. - “*Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review*”, *Science of the Total Environment* 424 (2012) 1–10
3. Giacomo, M., - “*Theoretical and experimental study of the magnetic separation of pollutants from wastewater*” – Ph.D Thesis, University of Bologna, (2009)
4. Navratil, J.D., Akin, A.C., - *Mine water treatment using magnetite and iron ferrites*, *Proceedings of International Mine Water Conference*, (2009), Pretoria, South Africa
5. Rezlescu, N., et al., *Unele observații privind depoluarea apelor prin însămânțare magnetică*. Conferința Națională de Fizică, Colocviul de Magnetism, Iași 1992.

PROIECTE DE CERCETARE**NanoMagSecurityPaper**

PN-II-PT-PCCA-2013-4

UNITATEA EXECUTIVĂ
PENTRU FINANȚAREA
ÎNVĂȚĂMANTULUI
SUPERIOR, A CERCETĂRII
DEZVOLTĂRII ȘI INOVĂRII

INOVARE ȘI CREATIVITATE

**NanoMagSecurityPaper: HÂRTIE SECURIZATĂ CU
NANOPARTICULE MAGNETICE**

Proiectul se derulează sub coordonarea Academiei Române Filiala Timișoara în parteneriat cu S.C. CEPROHART S.A., S.C. ROSEAL S.A, S.C. DATRONIC-NCIP S.R.L, Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Tehnologii Izotopice și Moleculare și Universitatea „Politehnica” din Timișoara. Este finanțat de UEFISCDI prin Planul Național II Parteneriate - PCCA 2013 - DIRECȚIA DE CERCETARE 8. SPAȚIU ȘI SECURITATE. Durata proiectului este de 24 luni și CEPROHART are un buget total de 340.036 lei

NanoMagSecurityPaper propune ideea obținerii de hârtie securizată magnetic prin dispersarea de nanoparticule superparamagnetice în pasta de celuloză. Hârtia superparamagnetică astfel obținută își îndeplinește funcția de hârtie securizată doar împreună cu metode și instrumente adecvate de validare.

În scopul îndeplinirii acestui obiectiv se impune o cercetare colaborativă interdisciplinară pe următoarele trei domenii: 1. fabricarea hârtiei, 2. sinteza nanoparticulelor și compozitelor magnetice, și 3. detectarea magnetică și validarea. În scopul de a satisface cele mai înalte standarde de securitate, metodele de autentificare trebuie să facă posibilă atât o validare de primă instanță prin metode fiabile, rapide și la îndemână, cât și o validare de nivel înalt de siguranță prin metode complexe și laborioase.

NanoMagSecurityPaper va elabora și testa metode pentru a produce hârtie securizată magnetic cu un grad înalt de securizare prin înglobarea în structura hârtiei a nanoparticulelor magnetice și, pentru hârtii de culoare albă, a compozitelor magnetice oxidice. Va fi dezvoltată și testată o metodă originală de autentificare de nivel înalt, folosind tehnica magnetogranulometriei bazată pe măsurători de magnetizare. Va fi dezvoltată o metodă și un instrument portabil de înaltă sensibilitate pentru validarea de primă instanță.

NanoMagSecurityPaper își va atinge obiectivele prin transferul de cunoștințe fundamentale și aplicate din domeniile magnetometriei, magnetogranulometriei, detectării magnetice și a sintezei nanoparticulelor și compozitelor magnetice, de la trei instituții academice din România spre trei parteneri industriali din România: SC CEPROHART SA - producător de hârtie securizată, SC ROSEAL SA - producător de nanoparticule și compozit magnetice, și SC DATRONIC - NCIP SRL - producător de echipamente electronice.

NanoMagSecurityPaper va crea valoare adăugată de înaltă tehnologie portofoliilor de produse ale partenerilor industriali, precum și, pentru partenerii din mediul academic, o expertiză aprofundată privind transferul cunoștințelor științifice aplicative și fundamentale spre domeniul tehnologiei industriale.

NanoMagSecurityPaper va crea de asemenea oportunitatea dezvoltării unor tehnici de securizare magnetică pentru o gamă largă de alte tipuri de materiale și produse cum ar fi textilele, vopsele sau rășinile polimerice și altele.

OBIECTIVELE ȘI REZULTATELE PROIECTULUI

Proiectul își propune să dezvolte tehnologii la scară de laborator pentru producția de hârtie securizată magnetic.

În scopul aprofundării cunoștințelor și controlului asupra viitorului proces de producție și calitate a produselor, vor trebui elaborate **metode de producție** iar apoi **produse** și caracterizate mai multe sortimente de hârtie:

- hârtie albă încărcată cu nanocompozite magnetice într-o matrice de silice,
- hârtie albă încărcată cu nanocompozite magnetice într-o matrice de dioxid de titan

Pentru a asigura cea mai bună calitate a hârtiilor magnetice, se vor efectua **studii** teoretice și experimentale în scopul de a: elucida mecanismele de retenție de nanoparticule magnetice și nanocompozite în pulpa și în structura fibroasă a hârtiei.

Pentru a obține sortimentele de hârtie magnetică, vor fi **produse**:

- nanocompozite magnetice într-o matrice de silice,
- nanocompozite magnetice într-o matrice de dioxid de titan.

Pentru ca hârtia magnetică să devină hârtie securizată magnetic, vor fi **elaborate metode pentru**:

- validare cu un nivel înalt de securitate,
- validare de primă instanță.

În scopul validării hârtiei magnetice, vor fi **dezvoltate** și **testate**: un model experimental pentru un detector portabil de validare de primă instanță a hârtiei magnetice.

Realizarea acestor obiective va **determina înlăturarea unui număr de bariere științifice și tehnice**. Pe partea științifică, proiectul va îmbunătăți cunoștințele în domeniul interacțiunilor coloidale lichide și solide dintre celuloză și nanoparticulele și nanocompozitele magnetice, ceea ce este important cu privire la

caracteristicile structurale și fiabilitatea hârtiei magnetice.

Din punct de vedere tehnologic, proiectul va crea mijloace de producție de hârtie magnetică, nanoparticule magnetice hidrofili și compozite magnetice într-o matrice de dioxid de silice și matricea de dioxid de titan la scară micropilot. Proiectul va contribui, de asemenea, pentru a genera și de a extinde aplicațiile tehnologice de magnetogranulometrie și respectiv a susceptometriei magnetice cu amestec de frecvență.

Cel mai important **rezultat** al proiectului va fi **tehnologia de produce a hârtiei securizate cu un nivel foarte ridicat de securizare**. Tehnologia va ridica cel puțin două bariere foarte înalte împotriva falsificării de lucrări de valoare și documente:

1. Este foarte dificil de reprodus amprenta superparamagnetică dată de o anumită dimensiune statistică de nanoparticule magnetice, fără a deține cunoștințe detaliate cu privire la parametrii procedurii de sinteză,

2. Va fi nevoie de eforturi științifice, tehnologice și financiare considerabile pentru a construi accesa sau a intra în posesia unei tehnologii și a unor echipamente de validare.

Mai mult decât atât, proiectul deschide calea pentru **viitoarele îmbunătățiri** în calitatea și nivelul de securizare a hârtiei securizată. **Un alt rezultat important** al proiectului este faptul că deschide posibilități de dezvoltare a tehnicilor de securizare pentru o gamă largă de materiale diamagnetice cum ar fi: vopsele, textile, compozite polimerice și așa mai departe. **În ceea ce privește rezultatele preliminare** prezentate în secțiunea anterioară, **rezultatele proiectului** vor fi:

1. Creșterea producției de hârtie magnetică,
2. Va rezolva problema de colorare hârtiei, datorită nanoparticulelor magnetice de culoare maro închis încorporate, prin folosirea compozitelor magnetice oxidice
3. Magnetogranulometria se va transforma într-o tehnică de validare de mare încredere
4. Transformarea unei metode foarte sensibile de detecție magnetică într-o tehnică de validare la distanță.

Responsabil proiect:

Constantin Constantin SC Cephohart SA Brăila,
email : cd64constantin@yahoo.com

HARTDETECT

Planul Național II

**Programul INOVARE - Dezvoltare Produse –
Sisteme – Tehnologii – Produse – Sisteme –
Tehnologii**



HARTDETECT: HÂRTII PENTRU TIPAR DE SECURITATE CU PROPRIETĂȚI MAGNETICE

Etapa 2: „ Experimentarea modelului funcțional – hârtie securizată cu microfibre feromagnetice discontinue – și demonstrarea funcționalității și utilității modelului. Realizarea producției experimentale de hârtie securizată cu microfibre feromagnetice discontinue „

Obiectivul principal al proiectului este realizarea unui concept inovativ de securitate cu ajutorul cărui hârtiile de valoare vor fi înalte protejate în fața manifestării atât a fenomenelor de contrafacere și falsificare, cât și a celor de furt și sustragere. Proiectul urmărește obținerea unor hârtii de valoare prin încorporarea în suportul de hârtie a unor microfibre feromagnetice (MF), în variantele fire continue și fire discontinue, ca elemente de securitate, care asigură o garanție superioară de autenticitate și un grad ridicat de securizare împotriva furtului și sustragerilor pe întreg traseul fabricant de hârtie – tipografie – utilizator final.

Acest sortiment reprezintă un **produs nou în premieră la nivel național** datorită:

- elementului de securizare conținut
- metodei de securizare folosită în procesul de obținere.
- aparatului de validare a elementului de securizare

Pentru a se ajunge la aceste rezultate în cadrul acestei etape au fost desfășurate o serie de activități necesare pentru realizarea obiectivului propus în cererea de finanțare și anume: „aplicarea la nivel industrial a unei tehnologii noi și inovative de securizare a hârtiilor de valoare prin încorporarea în suportul de hârtie a unui element de securitate - microfibră feromagnetică, în variantele fibră discontinuă și fibră continuă - care asigură atât o garanție superioară de autenticitate cât și un grad ridicat de securizare împotriva furtului și sustragerilor pe traseul: fabricant de hârtie – tipografie – utilizator final”.

Activitățile desfășurate în cadrul acestei etape au avut drept scop realizarea acestui produs cu infrastructura existentă a CEPROHART și CN Imprimeria Națională la care au fost planificate și puse în practică modificările și modernizările necesare la costuri de investiții cât mai mici. În cadrul etapei 2 în planul de realizare au fost prevăzute un număr de 10 activități. Acestea au fost realizate astfel:

SC CEPROHART SA

Activitatea 1 - Evaluarea stării tehnice și adaptarea instalației industriale în vederea realizării transferului tehnologic

Activitatea 2 - Determinarea proprietăților magnetice ale microfibrilor feromagnetici și aprecierea performanțelor de detectare magnetică ale compozitului fibre celuloză - microfibră feromagnetică-materiale auxiliare

Activitatea 3 - Realizare loturi pilot de hârtie securizată cu microfibre feromagnetice cu diferite caracteristici funcționale și dimensionale (fibră cu diametrul de 15-50 micrometri, respectiv cu lungime 5-25mm)

Activitatea 4 - Demonstrarea funcționalității soluției propuse. Testarea loturilor de hârtie securizată în vederea stabilirii caracteristicilor fizico / mecanice și performanțelor de detectare magnetică

Activitatea 6 - Elaborarea referențialului pentru hârtia securizată cu microfibre feromagnetice discontinue

Activitatea 7 - Elaborarea documentației de execuție pentru hârtia securizată cu microfibre feromagnetice discontinue

Activitatea 8 - Realizarea producției experimentale de hârtie securizată cu microfibre feromagnetice discontinue

Activitatea 9 - Testarea hârtiei securizate în vederea stabilirii caracteristicilor fizico – mecanice și performanțelor de detectare magnetică

CN IMPRIMERIA NAȚIONALĂ

Activitatea 5 - Demonstrarea funcționalității soluției propuse. Testarea loturilor de hârtie securizată în vederea stabilirii caracteristicilor de tipărire

Activitatea 10 - Testarea hârtiei securizate în vederea stabilirii caracteristicilor de tipărire

Activitățile derulate în această etapă au următorii:

- evaluarea/monitorizarea instalației existente de fabricarea a hârtiei și identificarea problemelor existente
- identificarea poziției de montaj a echipamentelor achiziționate
- lucrări pregătitoare și montajul echipamentelor noi achiziționate în schema de flux tehnologic de fabricație
- analizarea materiilor prime celulozice folosite la fabricarea loturilor experimentale
- analizarea elementului de securizare folosit - microfir feromagnetic cu lungimea de 10 și 25 mm
- realizarea loturilor experimentale : lot 1, lot 2 și a producției experimentale
- analizarea loturilor 1 și 2 respectiv a producției experimentale din punctul de vedere al caracteristicilor fizico mecanice și al caracteristicilor de tipărire

Pe baza rezultatelor obținute și a analizelor efectuate s-au definit:

- schemă de flux tehnologic nouă,
- rețetă de fabricație nouă
- optimizarea parametrilor de funcționare pentru realizarea producției experimentale.

1. Evaluarea stării tehnice și adaptarea instalației industriale în vederea realizării transferului tehnologic

Industria hârtiei și cartonului este complexă și a evoluat continuu, permițând obținerea unei varietăți foarte mari de produse, folosind diferite tehnologii. Cu toată diversitatea produselor, între tehnologiile de fabricație există o similaritate de bază care se referă la procesele fundamentale de fabricare a hârtiei și cartonului. Aceste procese sunt comune tuturor produselor, dar sunt modificate în vederea obținerii unor anumite caracteristici de calitate. La realizarea acestora, care asigură specificitatea fiecărui produs, contribuie și anumite componente speciale legate de utilaj care trebuie introduse în instalația de fabricație. Nici la categoria materii prime, industria de celuloză și hârtie nu beneficiază de o gamă largă de produse. Toate

sortimentele de hârtie și carton se obțin practic dintr-un număr mic de materii prime fibroase, respectiv fibrele celulozice din lemn sau plante anuale.

Prin operațiile de bază din cadrul fazei de preparare a pastei se dezvoltă proprietățile papetare ale fibrelor celulozice și se asigură dozarea și omogenizarea aditivilor, astfel încât să se obțină hârtie de o calitate prestabilă, corespunzătoare domeniului de utilizare.

Configurația sistemului de preparare a pastei și a circuitelor de apă grasă poate varia foarte mult de la o mașină la alta în funcție de sortimentul de hârtie sau de gama de sortimente de hârtie fabricate și de asemenea, funcție de tipul de mașină utilizat. Mai mult, fiecare operație se poate realiza în diferite variante, cu utilaje diferite, dar, în principiu secvențele tehnologice sunt aceleași.

1.1 Date generale privind instalația de fabricație - profil și capacitate de fabricație

Instalația de fabricare a hârtiilor și cartoanelor de la S.C. CEPROHART S.A. Brăila a fost proiectată pentru a produce sortimente de hârtii și cartoane speciale de mic tonaj.

Instalația a fost pusă în funcțiune în anul 1989, utilajele de bază fiind livrate de firma FAMPOL Polonia.

În prezent, mașina de hârtie este utilizată pentru:

- efectuarea de experimentări pilot necesare elaborării unor noi tehnologii de fabricare a hârtiilor și cartoanelor speciale, urmând ca fabricația curentă a acestora să fie preluată de instalațiile de mare capacitate din sectorul de celuloză și hârtie;
- fabricarea hârtiilor și cartoanelor de mic tonaj în regim de Microproducție.

Capacitatea de producție a mașinii de hârtie a fost de 1350 t/an hârtii tehnice și speciale, ea fiind mărită prin adaptări și modificări până la 2000 t/an. Principalele caracteristici tehnice ale mașinii de hârtie sunt:

- capacitatea de producție – 1.350 t/an
- lățimea maximă de lucru la înfășurător – 1.650 mm;
- gama de gramaje, 50 – 1000 g/mp;
- viteze de lucru:
 - 1 – 10 m/min la fabricația plăcilor filtrante;
 - 10 – 100 m/min la fabricația de hârtii și cartoane.
- capacitatea de producție:
 - 6,0 t/zi, la fabricația de hârtii scrise – tipar de 50 g/mp;

- 2,0 t/zi, la fabricația de plăci filtrante.
- lansarea pastei pe sita de formare – cutii de tip deschis pentru lansarea materialului pe sită plană, respectiv pe sită înclinată;
- zona preselor – 3 prese (presa I – sugară cu două călcături, presa II – tip Venta Nip, presa III – tip offset);
- partea uscătoare – în două variante: uscarea pe cilindri uscători și uscarea cu aer cald în tunel uscător;
- presă de tratare la suprafață;
- calandru de mașină (4 valțuri) ;
- acționarea mașinii – motoare de curent alternativ cu turație variabilă;

- alimentarea cu abur: la cilindrii uscători – abur saturat de 2,4 bar, iar bateriile de aer cald pentru tunelul uscător – abur saturat de 11 bar.

Îmbunătățirile aduse ulterior, atât instalației, cât și tehnologiilor de fabricație au condus la creșterea capacității acestora (la fabricația de plăci filtrante, o producție de 2,8 – 3,6 t/zi, iar la fabricația de hârtii și cartoane 8 – 10 t/zi) precum și diversificarea în continuare a gamei de gramaje (35 ÷ 1.600 g/mp).

Astfel, spre deosebire de structura sortimentală prevăzută inițial a se fabrica pe mașina de hârtie, în prezent, portofoliul de produse cuprinde un număr important de sortimente asimilate prin cercetare proprie, după cum urmează:

SORTIMENTAȚIA INIȚIALĂ	SORTIMENTAȚIA ACTUALĂ
Hârtie pentru tipar offset, tratată la suprafață	Hârtie pentru tipar offset, tratată la suprafață (albă sau colorată)
Hârtie de scris, tratată la suprafață	Hârtie de scris tratată la suprafață (albă sau colorată)
Carton velin, tratat la suprafață	Carton velin tratat la suprafață (alb sau colorat)
Hârtii pentru copiere și imprimare	Hârtii pentru copiere și imprimare
Plăci filtrante pentru lichide alimentare și farmaceutice	Hârtii de filtru / Cartoane filtrante
	Hârtie rezistentă la grăsimi
	Hârtie electroizolantă
	Hârtii pentru diagrame
	Hârtii confecții
	Hârtii securizate
	Plăci filtrante pentru lichide alimentare și farmaceutice

1.2 Lucrări efectuate pentru adaptarea instalației

În vederea realizării:

- adaptării instalației de preparare și dozare a microfiredelor feromagnetice în pasta de celuloză a mașinii de hârtie
 - introducerii firului feromagnetic discontinuu și continuu
 - pentru realizarea detecției on-line a microfirului
 - stabilirea caracteristicilor fizico-mecanice ale hârtiei securizate
- au fost achiziționate următoarele echipamente.
- dispozitiv introducere fir continuu
 - senzor de consistență cu corp rotativ pentru domeniul 3.2-2.8% cu adaptor pentru conducte DN200.

- senzor de consistență cu lamă activă pentru domeniul 3.2-2.8% cu set de montaj inclus.
- senzor de consistență cu lamă activă pentru domeniul 4.3-3.8% cu set de montaj inclus.
- ventile automate cu bilă, DN25 PN10-25, complete cu actuator și poziționar, acționate de aer comprimat 3 bar – 3 bucăți
- Sistem de măsurare a debitelor și controlul dozării fluidelor vâscoase, compus din:
 - ✓ pompa Q - 6 m³/h, H - 5 m col H₂O - 2 bucată
 - ✓ pompa Q - 5,5 m³/h, H - 8 m col H₂O – 1 bucată
 - ✓ ventil automat cu bilă DN 25 PN 10-25, complet, cu actuator și poziționar (presiune – aer de acționare 3 bar) – 2 bucăți

Datorită noutății la nivel național a acestei tehnologii se impune folosirea unor echipamente unice și adaptate pentru a fi integrate în procesul tehnologic de fabricare a hârtiilor securizate cu fir feromagnetic

2. Realizare loturi pilot de hârtie securizata cu microfibre feromagnetice cu diferite caracteristici funcționale și dimensionale (fir cu diametrul de 15-50 micrometri, respectiv cu lungime 10-25 mm)

Pe baza rezultatelor obținute în cadrul etapei 1 – „Parametrii procesului tehnologic” s-a stabilit următoarea rețeta realizată în laborator pentru fabricarea hârtiei securizate cu microfibr feromagnetic:

- celuloză sulfat înălbită din rășinoase
- celuloză sulfat înălbită din foioase
- material de umplere, Carbonat de calciu
- agent de încliere Aquapel
- agent de retenție, Cartaretin F
- antispumant De Airex – 7061

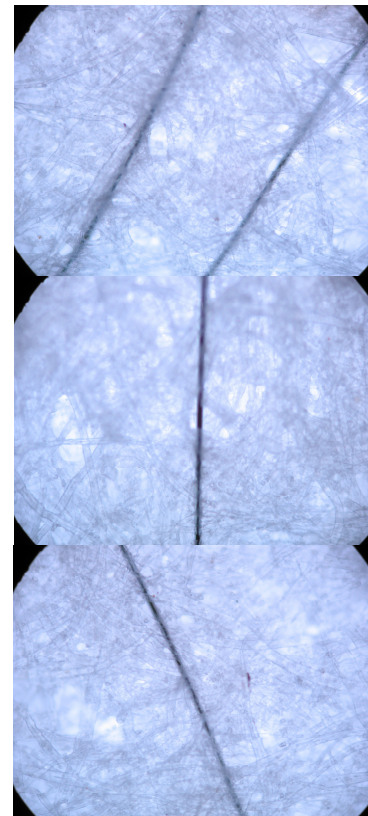
În cadrul acestei activități are loc transferul tehnologic al cercetărilor de laborator la scară pilot. Este cea mai importantă activitate, de reușita acesteia depinzând rezultatul final și atingerea obiectivelor proiectului.

Față de rezultatele obținute în laborator, implementarea la nivel pilot a avut următoarele particularități:

- alegerea sistemului de dozare microfibr feromagnetic în suspensia de hârtie
- completarea instalației pilot cu echipamentele necesare preparării suspensiei cu microfibr feromagnetic în compoziție
- stabilirea locului de dozare în schema de flux tehnologic
- mărirea gradului de securizare a hârtiei prin utilizarea și a altor elemente de securizare precum și influența acestora asupra proprietăților microfibrului feromagnetic.

Din analiza principalilor factori care influențează retenția microfibrului feromagnetic în structura celulozică a hârtiei au fost stabilite ca variante de lucru, securizarea hârtiei din loturile experimentale cu microfibre de 10 și 25 mm. Hârtia securizată cu microfibre feromagnetice obținută pe mașina S.C. CEPROHART S.A. nu a prezentat defecte vizibile de formare. Distribuția microfibrului s-a realizat pe toată suprafața hârtiei cu o densitate variabilă datorate dozării, orientarea microfibrului a fost paralelă cu direcția de înaintare a sitei, ușurând astfel detecția. Înglobarea microfibrului a fost

corespunzătoare, vizualizarea microscopică confirmând acest lucru.



Această tehnologie de securizare în masă, folosind ca element de securizare microfibrul feromagnetic îngreunează procesul de falsificare.

Pe mașina de hârtie a SC CEPROHART SA la care s-au făcut modificările necesare în circuitul tehnologic, s-au fabricat 2 loturi experimentale de hârtie specială securizată multiplu cu microfibr feromagnetic discontinuu cu lungimi de 10 și 25mm și fibră marcaj galbenă.

Hârtia fabricată în cadrul celor 2 loturi experimentale are următoarele caracteristici:

- gramajul de 80g/m²,
- tratată la suprafață cu amidon
- caracteristici fizico – mecanice corespunzătoare unei hârtii pentru tipar.

Hârtia fabricată experimental a fost finisată în bobine ambalată și expediată partenerului CNIN pentru a fi testată în procesul de tipărire, și a fost denumită astfel:

- ✓ Lotul nr. 1 / Hârtie securizată cu gramajul de 80 g/mp având următoarele elemente de securizare : microfibr feromagnetic discontinuu cu lungimea de 10mm și diametrul de 20 μm și fibre marcaj galbene vizibile în radiațiile UV
- ✓ Lotul nr. 2 / Hârtie securizată cu gramajul de 80 g/mp având următoarele elemente de securizare: microfibr feromagnetic discontinuu cu lungimea de 25 mm și

diametrul de 20 μm și fibre marcaj galbene vizibile în radiațiile UV

Funcție de rezultatele obținute din analizarea hârtiei securizate cu microfir feromagnetic discontinuu conținută în cele două loturi se va alege varianta pentru realizarea producției experimentale.

3. Demonstrarea funcționalității soluției propuse. Testarea loturilor de hârtie securizată în vederea stabilirii caracteristicilor fizico / mecanice și performanțelor de detectare magnetica

Hârtia reprezintă o structură fibroasă care, adeseori, înglobează și materiale auxiliare și are anumite proprietăți speciale impuse de domeniul de utilizare. Structura hârtiei este constituită din fibre, de obicei vegetale, consolidate între ele prin diferite tipuri de legături. Rezistența structurii depinde de numărul de fibre pe unitatea de volum, de uniformitatea distribuției elementelor structurale, de numărul de contacte interfibre, de valoarea forțelor de legătură, de rezistența proprie a fibrelor. Când o hârtie este solicitată la tracțiune, la sfâșiere sau la plesnire, ruperea se produce fie datorită desfacerii legăturilor dintre fibre fie ruperii unor fibre și smulgerii altora din punctele de legare. La cele mai multe hârtii rezistente calitatea fibrei de a rezista la deformare înainte de a se rupe începe să fie hotărâtoare după ce legarea dintre fibre a atins o valoare de saturare. Proporția fibrelor rupte crește în defavoarea celor smulse pe măsură ce procesul de măcinare avansează.

Proprietățile de rezistență ale hârtiei depind de mulți factori care pot fi grupați în trei categorii:

- rezistența, dimensiunile și flexibilitatea fibrelor;
- valoarea forțelor de legătură și suprafața pe care acestea acționează;
- distribuția fibrelor în foaia de hârtie, adică, gradul de orientare și de împachetare a fibrelor.

În condiții obișnuite, pasta de hârtie reprezintă un sistem coloidal, tixotrop în care microelementele – fibre, particule de materiale auxiliare, nu se mișcă liber ci intercondiționează între ele. Prin lansarea pastei de hârtie pe sita mașinii de fabricație, apa se filtrează, consistența crește continuu și între fibre se stabilesc legături, formându-se structura de rezistență a hârtiei. Modul de realizare a benzii de hârtie determină formarea unei structuri stratificate, fibrele fiind dispuse dominant în planul foii, în straturi paralele.

Structura foii de hârtie depinde în bună măsură de mașina de fabricație. Astfel, hârtia obținută pe mașinile cu sită cilindrică cu funcționare în echicurent se caracterizează printr-un

conținut scăzut de material fin și printr-o orientare neînsemnată a fibrelor în direcția longitudinală pe cele două fețe ale foii. La aceste hârtii, numai la o oarecare adâncime în grosimea benzii, se constată existența materialului fin în cantitate însemnată și orientarea fibrelor în direcția de mers a mașinii de hârtie.

În cazul formării pe mașini cu sită cilindrică cu funcționare în contracurent, orientarea fibrelor se produce pe toată grosimea benzii de hârtie, iar conținutul de material fin scade de la fața flaneli spre cea în contact cu sita.

Cu totul alta este structura hârtiei fabricate pe mașina cu sită plană. Aici se produce orientarea fibrelor pe fața foii în contact cu sita, unde și conținutul de material fin este mai scăzut. Pe măsura apropierii de fața flanelor orientarea fibrelor devine mai puțin vizibilă, iar conținutul de material fin crește.

Hârtia formată pe mașini cu site duble se caracterizează prin aceeași structură pe ambele fețe. La fabricarea hârtiei pe aceste mașini, datorită filtrării apei prin stratul de fibră, majoritatea particulelor solide din pastă se deplasează în direcția de curgere a lichidului. În consecință, materialul fin se distribuie la fețele benzii, iar fibrele mult mai mari și mai puternic legate între ele se găsesc la mijlocul foii.

La hârtia obținută în laborator pe formatorul de foi nu se produce nici un fel de orientare a fibrelor, iar dacă presarea și uscarea se realizează fără tensionări, atunci proprietățile hârtiei sunt aceleași în orice direcție. În condiții similare de formare, fibrele mărunte sunt mai concentrate în foile groase decât în cele subțiri.

În procesul de fabricație, hârtia trece succesiv prin diferite faze de consolidare în decursul cărora își schimbă umiditatea și odată cu aceasta și valoarea forțelor de legătură dintre elementele structurale. Prin trecerea benzii de hârtie de la sită la presele umede și apoi la uscare structura trece treptat de la starea de coagulare la cea de rețea în care deja acționează forțe Van der Waals și forțe de frecare slabe între suprafața fibrelor în contact. Această structură la uscare trece în stare consolidată în care fibrele sunt puternic legate între ele în principal prin punți de hidrogen, iar forțele de frecare ating valoarea maximă.

Structura hârtiei prezintă următoarele particularități:

- O compoziție eterogenă a elementelor structurale, determinată de prezența fibrelor de diferite lungimi și a materialelor de umplere și de încliere. Fibrele vegetale care constituie rețeaua de bază a mării majorități a tipurilor de hârtii se deosebesc între ele prin structură și proprietăți determinate de materia primă și procedul

de dezincrustare utilizat la obținerea materialului fibros;

- Distribuția anizotropă a elementelor structurale pe cele trei dimensiuni ca urmare a orientării și dimensiunilor diferite ale fibrelor și materialelor auxiliare. Anizotropia hârtiei este determinată în principal de metoda și utilajele utilizate în procesul de fabricație. La rândul ei anizotropia structurii determină variația proprietăților de bază ale hârtiei pe direcția longitudinală și transversală a benzii de hârtie. Anizotropia proprietăților hârtiei este influențată și de capacitatea de floclare a fibrelor.
- Caracterul capilaro – poros al structurii care condiționează unele caracteristici ale hârtiei cum sunt: capacitatea de absorbție, permeabilitatea la aer, higroscopicitatea, deformația la variația umidității aerului înconjurător, modificarea ireversibilă a unor proprietăți ca rezultat al uscării etc.
- Prezența forțelor de legătură între elementele structurale. Acestea determină valoarea rezistențelor mecanice ale hârtiei. În funcție de natura suprafețelor în contact acționează următoarele tipuri de forțe: de frecare, Van der Waals, legături electrostatice și legături de hidrogen. Ultimele sunt caracteristice pentru hârtiile din fibre celulozice măcinate avansat. La pasta mecanică, datorită conținutului ridicat de lignină și suprafeței rugoase a fibrelor, sunt determinante legăturile mecanice, de frecare.
- Pentru majoritatea sorturilor de hârtie este caracteristic fenomenul de dublă față provocat nu numai de anizotropia elementelor structurale, dar și de faptul că o față a hârtiei este în contact cu sita și alta nu. Fața sitei (inferioară) este mai puțin netedă și mai poroasă decât fața superioară a hârtiei.

Caracteristicile funcționale ale hârtiilor securizate sunt foarte diverse, unele dintre acestea interconținându-se, iar altele fiind chiar contradictorii. De aceea, la realizarea lor este necesar să se adopte o cale de mijloc, considerată a fi optimă, posibilă de realizat tehnologic într-un anumit context economic.

În general, hârtiile și cartoanele prezintă diferite proprietăți impuse de domeniul de utilizare. Aceste proprietăți pot fi grupate astfel:

- Proprietăți structural dimensionale: formatul, gramajul, grosimea, densitatea aparentă, formarea, orientarea fibrelor, dublă față, porozitate, netezime, stabilitate dimensională;

- Proprietăți de rezistență mecanică și deformații: rezistența la tracțiune, rezistența la sfâșiere, rezistența la plesnire, rezistența la îndoire, rezistența internă de legare – smulgerea, rigiditatea, alungiri și deformații, compresibilitatea;

- Proprietăți optice: culoarea, gradul de alb, opacitatea, luciul;

- Proprietăți capilar – higroscopice: conținutul de umiditate, capacitatea de absorbție, gradul de înclieiere, higroscopicitatea;

- Proprietăți speciale: proprietăți de barieră, termostabilitatea, durabilitatea, stabilitatea chimică, proprietăți electrice.

O mare parte dintre aceste proprietăți, precum și cerința de încadrare a acestora între anumite limite de variație, sunt specifice și hârtiilor securizate.

În comparație cu o hârtie obișnuită, la o hârtie securizată gama cerințelor la capitoulul proprietăți este amplificată, pe de o parte de faptul că obținerea documentului final presupune și parcurgerea operației de tipărire care, de asemenea, vine cu noi cerințe specifice, iar pe de altă parte, de acele caracteristici care țin de securizarea produsului.

Hârtiile securizate supuse operației de tipărire prezintă acele proprietăți care determină capacitatea lor de utilizare în condiții optime, în procesul de tipar pentru care sunt destinate.

Caracterizarea fizico-mecanică a hârtiilor securizate destinate tipăririi are desigur importanța ei, mai ales dacă ținem seama că, într-o măsură mai mare sau mai mică, ea condiționează caracteristicile funcționale ale hârtiilor în timpul procesului de tipărire, respectiv capacitatea de tipărire.

Capacitatea de tipărire a unei hârtii sau a unui carton pentru tipar trebuie percepută ca un complex de caracteristici și nu ca o caracteristică singulară. Cel mai adesea, termenul de capacitate de tipărire a unui suport (hârtie sau carton) este înlocuit cu cel de imprimabilitate.

Astfel, o hârtie care posedă o bună imprimabilitate trebuie:

- să aibă o cantitate corectă de cerneală,
- să nu întârzie procesul de uscare a cernelii,
- să posedă o netezime și o porozitate corespunzătoare,
- să aibă bune proprietăți optice (opacitate, culoare, grad de alb),
- să aibă bune proprietăți reologice (compresibilitate și plasticitate),
- să aibă bune proprietăți de rezistență mecanică, rezistență la smulgere și stabilitate la variațiile umidității

La fel de importante sunt și următoarele cerințe:

- proprietățile sale chimice nu trebuie să influențeze culoarea tiparului aplicat și nici să aibă consecințe asupra formei de imprimare.
- hârtia în coli trebuie să fie tăiată în unghi drept, iar hârtia în sul bine bobinată.
- suprafața hârtiei nu trebuie să prezinte fibre libere sau pulberi,
- nu trebuie să fie abrazivă
- nu trebuie să posede o tendință accentuată de a reține sarcinile electrostatice.

Capacitatea de tipărire a hârtiei reprezintă o stare de echilibru a mai multor proprietăți individuale și, ca orice stare de echilibru, modificarea uneia dintre proprietăți poate fi compensată prin variația altelei astfel încât, capacitatea de tipărire să nu se modifice.

3.1 Detectare magnetică

Pentru ca o hârtie să poată fi încadrată la sortimentul de hârtie securizată ea va conține elemente de securizare ce îi conferă această calitate.

Aceste elemente de securizare au o serie de proprietăți specifice ce pot fi identificate, măsurate iar prezența acestora este apoi pusă în evidență în banda de hârtie.

Hârtia obținută pe mașina de fabricație din dotarea SC Ceprohart SA în cadrul acestui proiect conține ca element de securizare - folosit în premieră mondială - microfîrul feromagnetic discontinuu la următoarele dimensiuni: 10mm și respectiv 25mm. În cadrul etapei 3 a proiectului se va obține și hârtie cu fir continuu.

Proprietatea magnetică pe care o deține acest element de securizare este utilizată pentru semnalarea prezenței microfîrului în coala de hârtie. Validarea prezenței acestuia ne ajută atât pe noi cât și pe utilizatorii de hârtie securizată cu microfîr feromagnetic să verifice originalitatea produselor marcate precum și pe autoritățile statului în combaterea fenomenului de contrafacere.

Aparatura utilizată evidențiază prezența microfîrului în coala de hârtie printr-un semnal optic sau sonor. Momentan dispunem de 2 tipuri de aparate care identifică prezența microfîrului prin măsurarea magnetizației remanente. Aceste tipuri de aparate semnalează acustic și luminos semnalul emis de microfîre magnetice.

Detectorul magnetic portabil folosit la testarea proprietăților magnetice ale hârtiei este același dispozitiv folosit și la detectarea semnalului magnetic global al microfîrelor individuale.

Atunci când se urmărește o caracterizare sumară a proprietăților magnetice ale hârtiei, se baleiază cu detectorul hârtia supusă testării pe diferite direcții, la o distanță de 0 - 5 mm de

suprafața acesteia. Apariția unui semnal optic și sonor pe detector, la fel ca în cazul microfîrului individual, indică prezența microfîrului magnetic în compoziția hârtiei. Acest lucru dă informații despre identitatea și uneori proveniența hârtiei și diferențiază hârtia securizată de cea fără elemente de securizare.

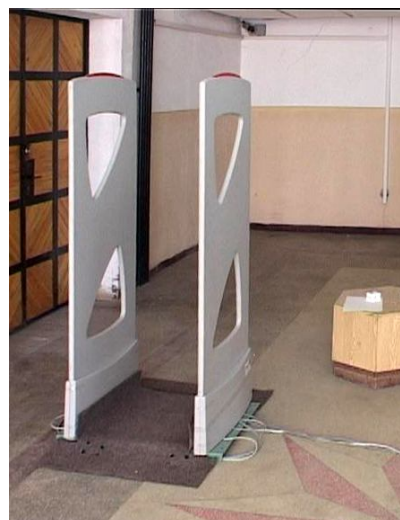
Pentru descrierea mai exactă a caracteristicilor hârtiei securizate se desenează un caroiaj pe suprafața unei mostre prelevate din producția de hârtie a mașinii în sectoare ale căror număr, formă și suprafață sunt funcție de utilizarea practică ulterioară a hârtiei și se baleiază separat fiecare sector cu detectorul portabil. Rezultatele se analizează individual și statistic.

Pentru o caracterizare și mai corectă se secționează mostra de hârtie conform caroiajului și se reia testarea, de data aceasta pe sectoarele individualizate. Rezultatele se prelucrează la fel ca în cazul testării pe caroiaj. Se compară cele două seturi de determinări.

Se redau mai jos rezultatele testării hârtiilor obținute pe mașina de hârtie cu microfîre din cele două loturi analizate anterior.

Această modalitate de detectare a prezenței microfîrelor cu detectorul magnetic portabil este o una de identificare microzonală, de proximitate, a hârtiei securizate.

Pentru altă serie de utilizări a hârtiei securizate este necesară decelarea prezenței și identității acesteia de la distanțe mai mari decât cele accesibile detectorului magnetic portabil. Acest lucru este posibil cu ajutorul unei porți de detecție magnetică, foarte prezentă la ușile de acces ale multor locuri publice (centre comerciale, biblioteci, aeroporturi, etc.).



Poartă de detecție magnetică

Poarta de detecție magnetică este constituită din minim două panouri verticale așezate paralel, față în față, care încadrează culoare de trecere

obligatorie printre ele. Fiecare panou are încorporată în interior o antenă de detecție magnetică. Unul dintre panouri este principal (master unit) iar celălalt(e) subordonat(e) (slave unit). Ele sunt intercorelate prin intermediul sistemului electronic global al porții și generează între ele un câmp magnetic, atunci când poarta este în funcțiune.

Atunci când acest câmp este traversat de un purtător de semnal magnetic propriu, cum este microfirul utilizat la obținerea hârtiilor securizate, poarta emite semnale optice și sonore avertizând asupra traficului de elemente purtătoare de semnal magnetic prin interiorul ei. În acest caz rolul porții este acela de sistem de protecție anti sustragere a componentelor cu purtător de semnal magnetic încorporat.

Pentru caracterizarea hârtiei securizate și în vederea acestei utilizări se trec prin poarta de detecție magnetică pachete de foi de hârtie cu număr variabil de constituenți și suprafață, funcție de aplicațiile practice vizate.

3.2 - Determinarea caracteristicilor fizico-mecanice ale hârtiei securizate – loturi experimentale

Caracteristicile fizico-mecanice ale hârtiei securizate, pot fi împărțite în patru grupe:

- ✓ proprietăți structural dimensionale,
- ✓ proprietăți de rezistență;
- ✓ proprietăți capilar–higroscopice
- ✓ proprietăți optice.

Programul experimental a constatat în determinarea caracteristicilor pentru toate variantele de hârtii fabricate în cadrul loturilor experimentale, respectiv:

Lotul nr. 1 / Hârtie securizată cu gramajul de 80 g/mp având următoarele elemente de securizare : microfir feromagnetic discontinuu cu lungimea de 10 mm și diametrul de 15 – 24 μm și fibre marcaj galbene vizibile în radiațiile UV, cu lungimea de 4 – 6 mm.

Lotul nr. 2 / Hârtie securizată cu gramajul de 80 g/mp având următoarele elemente de securizare: microfir feromagnetic discontinuu cu lungimea de 25 mm și diametrul de 15 - 24 μm și fibre marcaj galbene vizibile în radiațiile UV, cu lungimea de 4 - 6 mm.

În cadrul fiecărei grupe de proprietăți, s-au determinat în cadrul laboratorului următoarele proprietăți:

- din grupa proprietăților structural dimensionale:
 - gramajul,
 - grosimea,
 - densitatea aparentă,
 - porozitatea
 - netezimea.

- din grupa proprietăților de rezistență mecanică și deformații:

- sarcina și lungimea de rupere,
- rezistența la plesnire,
- rezistența la sfâșierea,
- rezistența la îndoire,
- rezistența internă de legare – smulgerea Dennison,
- rezistența la smulgere IGT
- deformația la umezire.

- din grupa proprietăților optice:

- opacitatea
- gradul de alb;

- din grupa proprietăților capilar higroscopice:

- gradul de înclieiere-metoda liniilor,
- absorbția apei - metoda Cobb
- umiditatea.

- din grupa proprietăților destinate tipăririi (proprietăți care vizează o stare de echilibru a mai multor proprietăți individuale și reflectă aptitudinea hârtiei la tipărire):

- gradul de prăfuire,
- conținutul de cenușă.

- punerea în evidență a elementelor de securizare conținute în loturile de hârtie 1 și 2:

- identificarea fibrelor marcate galbene vizibile în UV
- densitatea fibrelor marcate galbene vizibile în UV;
- verificarea densității și a semnalului magnetic a microfirului feromagnetic.

Prezentarea rezultatelor obținute și interpretarea acestora

Caracterizarea fizico – mecanică a loturile experimentale

Caracterizarea loturilor de hârtie (tabelul 1) s-a realizat în Laboratorul de Încercări Fizico – Mecanice al SC CEPROHART SA Brăila, acreditat RENAR conform ISO 17025:2011. Laboratorul este dotat cu echipamente etalonate pentru toate tipurile de încercări solicitate, iar pentru asigurarea calității rezultatelor se folosesc cu regularitate diagramele de control. De asemenea, se asigură participarea la schemele de comparații interlaboratoare cu laboratoare similare din Uniunea Europeană, pentru evaluarea performanțelor și controlul calității serviciilor furnizate.

Tabelul 1 Caracterizarea fizico-mecanică a loturilor experimentale

Caracteristica	UM	Loturi experimentale		Metoda de încercare
		Lot 1	Lot 2	
Gramajul	g/m ²	80,4 ± 1,28	80,9 ± 1,32	SR EN ISO 536 : 2012
Grosimea	μm	96,1 ± 0,78	97,2 ± 1,08	SR EN ISO 534 : 2012
Densitatea aparentă	g/cm ³	0,84	0,83	SR EN ISO 534 : 2012
Sarcina de rupere, • longitudinal • transversal	N	67,2 ± 4,68 32,7 ± 1,18	71,2 ± 4,15 31,9 ± 2,03	SR EN ISO 1924-2: 2009
Lungimea de rupere, • longitudinal • transversal	m	5680 ± 324 2764 ± 189	5983 ± 378 2681 ± 143	SR EN ISO 1924-2: 2009
Rezistența la plesnire	kPa	376 ± 43,1	389 ± 52,5	SR EN ISO 2758: 2004
Rezistența la sfâșiere, • longitudinal • transversal	mN	476 ± 132 521 ± 164	486 ± 141 548 ± 159	SR EN ISO 1974: 2012
Rezistența la îndoire • longitudinal • transversal	nr.	257 ± 67 139 ± 34	321 ± 79 158 ± 39	SR EN ISO 5626: 1996
Absorbția apei, Cobb ₆₀ , media F / S	g/m ²	25,7 ± 2,46	26,9 ± 2,58	SR EN ISO 535 : 2014
Gradul de încliere (metoda liniilor)	mm	2	2	STAS 4748: 1985
Netezimea Bekk, • față • spate	s	35 ± 1,57 33 ± 1,39	34 ± 1,62 33 ± 1,38	ISO 5627: 1995
Porozitatea Gurley, • față • spate	s	73 ± 5,17 68 ± 3,86	69 ± 4,50 61 ± 3,14	ISO 5636-5: 2003
Opacitatea	%	84,58± 0,77	83,58± 0,67	ISO 2471 : 2008
Gradul de alb ISO,	%	85,14 ± 0,48	85,62 ± 0,45	ISO 2470-1 : 2009
Rezistența la smulgere IGT,	cm/s	178	165	SR EN ISO 3783: 1996
Prăfuirea IGT (scală)	nr.	2	2	STAS 9074: 1984
Rezistența la smulgere Dennison	nr. tărie	18A	18A	STAS 9259: 1972
Deformația la umezire, • longitudinal • transversal	%	+ 0,325 + 1,175	+ 0,375 + 1,325	SR EN ISO 5635: 1999
Deformația remanentă, • longitudinal • transversal	%	0 0	0 0	SR EN ISO 5635: 1999
Gradul de impurificare	nr./m ²	58	67	SR ISO 5350-3:2000
Conținut de cenușă	%	10,6	10,9	SR ISO 2144:1999
Umiditatea	%	5,12	5,32	SR EN ISO 287 : 2009
Densitate fibre marcaj fluorescente galbene	nr./dm ²	87	84	SR ISO 5350-3:2000
Densitate microfir feromagnetic	nr. fire/dm ²	43	22	SR ISO 5350-3:2000
Semnal magnetic	deteție	prezent	prezent	Procedură specifică (acustic și vizual)

Caracterizarea funcționalității elementelor de securizare

Elementele de securizare conținute în loturile de hârtie 1 și 2 au o distribuție aleatoare, iar caracterizarea lor s-a efectuat după cum urmează:

- Densitatea a fost determinată prin vizualizare în conformitate cu standardul pentru determinarea impurităților din hârtie. Pentru punerea în evidență a fibrelor marcate fluorescente galbene s-a utilizat lampa cu radiații UV Betrachter – Camag la o

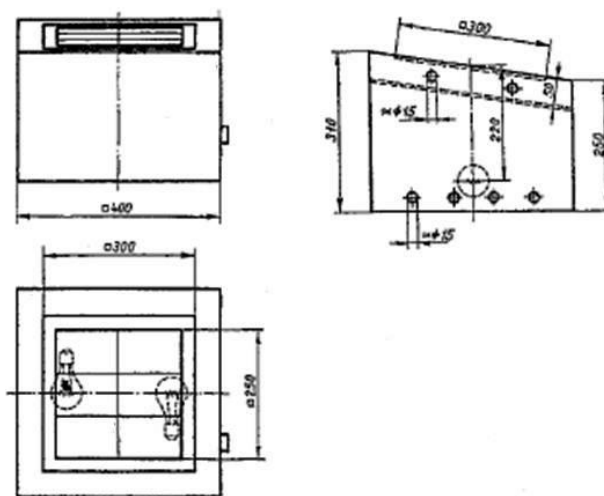
lungimea de undă a radiațiilor de 366 nm. Pentru identificarea microfirului feromagnetic s-a utilizat un pupitru, prevăzut cu o sursă de lumină de culoare albă.

- Validarea semnalului magnetic a microfirului feromagnetic s-a realizat prin detecție cu ajutorul senzorului de detecție, care funcționează pe baza prezenței semnalelor acustice și vizuale în momentul identificării microfirului feromagnetic.



Lampă cu radiații UV pentru vizualizarea efectului de fluorescență

PUPITRU



Pupitru pentru determinarea densității microfirului feromagnetic



Aparat pentru detecția magnetică

Interpretarea rezultatelor

Din analizele efectuate se poate observa că, hârtia securizată din loturile 1 și 2 nu prezintă variații de gramaj. Valoarea incertitudinii de măsurare calculată ne evidențiază o uniformitate a loturilor experimentale.

Comparativ cu o hârtie obișnuită de 80 g/m², hârtia securizată cu fir feromagnetic nu își modifică semnificativ grosimea și densitatea. Prin urmare, firele feromagnetice nu au o contribuție substanțială la creșterea densității hârtiei prin adaosul de densitate pe care îl aduc în sistem. De asemenea, firele feromagnetice având o grosime mai mică decât a fibrelor celulozice, nu contribuie la deformarea construcției matricei celulozice. Această constatare este susținută și de rezultatele obținute la determinările de porozitate care oscilează foarte aproape de valorile constatate la hârtiile obișnuite.

Tot din aceleași motive (neafectarea structurii fibroase celulozice) nu s-au constatat diferențe esențiale nici în cazul caracteristicilor de rezistență: lungimea de rupere, număr de duble îndoiri, sfâșiere și plesnire.

Rezultatele analizelor privind conținutul de cenușă, prăfuirea, smulgerea Dennison și rezistența la smulgere IGT pentru cele două loturi, ne indică o rezistență la suprafață a hârtiei corespunzătoare. Firele feromagnetice nu influențează negativ aceste caracteristici, datorită realizării structurii de barieră la suprafață hârtiei în timpul procesului de fabricație (presa de încleiere) prin utilizarea unor aditivi speciali specifici.

Caracteristicile capilar-higroscopice ale hârtiei securizate cu microfir feromagnetic din loturile 1 și 2: umiditate, absorbția apei metoda Cobb₆₀ și stabilitate dimensională sunt foarte sensibile la variațiile de umiditate. Rezultatele încercărilor pentru aceste caracteristici se înscriu în limitele de admisibilitate. În mod obișnuit, pentru o creștere a umidității relative a mediului U = 0 - 10% grosimea hârtiei crește cu 20-30%. Deformația pe direcție longitudinală crește cu 3-4% iar pe direcție transversală cu 6-8%.

Rezultatele analizelor funcționale ale elementelor de securizare conținute în loturile 1 și 2 se situează în limitele pozitive de detecție.

Prin urmare, rezultatele obținute arată că adaosurile de microfibre feromagnetice și fibre marcaj fluorescente galbene, folosite la fabricarea celor două loturi de hârtie, nu au o influență negativă semnificativă asupra principalelor caracteristici fizico-mecanice.

Prezența elementelor de securizare în hârtie constă într-o distribuție aleatoare și nu prezintă structuri

nedetectabile. În acest context putem aprecia faptul că, hârtiile securizate din loturile experimentale 1 și 2 sunt calitativ corespunzătoare, urmând ca această constatare să fie confirmată sau nu pe parcursul efectuării testelor de tipărire.

Celelalte rezultate obținute în cadrul etapei 2 vor constitui tema următoarelor articole ce vor fi publicate de către echipa de proiect.

Rezultatele obținute în cadrul acestei etape sunt diseminate prin publicarea pe site-ul dedicat proiectului:
<http://www.ceprohart.ro/hartdetect/index.php>.

Cătălina Talașman, Constantin Constantin,
Maricica Burlacu, Argentina Radu, Mihaela
Dumitran,
SC CEPROHART SA Brăila

Iulian Avram, Ramona Tudor
CN Imprimeria Națională București

TEZE DE DOCTORAT**CONTRIBUTIONS TO THE INFLUENCE OF NATURAL PRODUCTS
ON THE MAIN PHYSIOLOGICAL PROCESSES FROM VEGETAL
SYSTEMS**

*Abstract of PhD thesis defended by Corneliu Tănase at the "Gheorghe Asachi"
Technical University of Iasi, Romania*

The approached subject belongs to the area biotechnology research. Thus, our concerns in this field have led to a working scheme of biorefining, which allows separation of primary and secondary components of biomass and establishing opportunities for their recovery. According to the proposed technology and using different raw material sources (agricultural or industrial waste) secondary metabolites included in the class of polyphenols have been separated, characterized, and tested in biological systems. The doctoral thesis, with an extension of 216 pages, is structured in 11 chapters, containing 129 figures and 24 tables and is accompanied by 223 references. The thesis is organized in two parts. The first part is dedicated to the literature data, summarized in "*Chapter 1 - Natural products with aromatic structure and their influence on physiological processes in plants*". Part II of the thesis presents original results obtained. Thus, "*Chapter 2 - Materials and Methods*", containing information on research objectives and details of the working methods used. "*Chapter 3 - Characterization of natural products*" presents original data on the composition of polyphenolic extracts obtained from the spruce bark and hemp shives, along with those of deuterium depleted water. In Chapter 4 the influence of natural products on some physiological processes of maize plants grown *ex situ* and *in situ* are analyzed. Chapter 5 ("*Establishing the*

effect of natural products in vitro culture") refers to the study performed on fresh biomass accumulation dynamics, regeneration capacity of adventitious and aerial roots and radicular callusogenesis. It was also determined the influence of natural products on the enzymatic activities of peroxidase, superoxide dismutase and catalase, enzymes involved in the metabolism of the plant. It was established callus cultures ability to accumulate polyphenolic compounds. In the case of maize crop has also studied the effect of deuterium depleted water, spruce bark and hemp shives extract in the biosynthesis of enzymatic systems of leaves and roots. Another topic investigated relates to the histo-anatomical aspects of maize seedlings (*Zea mays* L.) developed under the action of natural products (Chapter 7). The results presented can be correlated with previously information obtained in callus and seedling cultures. Thus, it was found, according to the nature of the product used (deuterium depleted water, spruce bark and hemp shives extracts), structural changes in the internal structure of root, endoderm and conductive fascicles are produced. The obtained results determined further study in order to highlight in Chapter 8 ("*Cytogenetic effects of treatment with natural polyphenolic compounds with aromatic structure in maize plants (Zea mays L.)*") the role of products tested on mitotic index, the number of cells with chromosomal aberrations or damage that occurs at the DNA level.

The accumulation of a large volume of information within this doctoral thesis and with other previously obtained, resulted in some "*Discussions on a possible mechanism of action of polyphenolic compounds in plant systems (Chapter 10)*". Polyphenolic compounds can act a signal, determining the plant response by the commissioning of enzyme systems involved in metabolic processes. Cytogenetic preliminary investigations, demonstrates the intervention of polyphenols in the cellular DNA and their mutagenic action which is intensified with concentration increasing. This confirms that the action of polyphenols is similar to those of allelochemicals. This action can be manipulated, as in the case of plant

hormones to accelerate or inhibit metabolic processes.

Therefore, the results achieved, can be developed to complete the proposed mechanism and to determine further correlations between structure, function and properties of polyphenols, to recommend their practical applications, taking into account their multifunctionality. This PhD thesis brings significant original contributions in a topical field of the influence of natural compounds on metabolic processes in plants.

This PhD thesis was supervised by Professor emeritus Valentin I.Popa, Corresponding member of Academy of Technical Science of Romania.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MICRO- AND NANOPARTICLES RESULTED BY LIGNIN MODIFICATION

Abstract of PhD thesis defended by Iulian Andrei Gilcă at the "Gheorghe Asachi" Technical University of Iasi, Romania

The thesis represents a contribution to the biomass upgrading, with the possibilities to obtain micro- and nanoparticles based on lignin, that can be used in biocide systems and composite materials. Commercial lignins as Protobinds, Sarkanda grass, wheat straw and also those isolated from hemp woody cores by organosolv biorefining were utilized. In order to fractionate of the main components of hemp woody cores (cellulose and lignin) a glycerol separation procedure was studied. The reason was determined by using glycerol which represents a byproduct in biodiesel obtaining process. At the same time, it was proposed a way to recover the cooking reagent and lignin. The obtained cellulose was characterized from view point of papermaking. A special attention was given to aforementioned lignins, to use as a

starting material for nanoparticles synthesis. Organosolv lignins were characterized by UV-VIS, FTIR, ³¹P-NMR spectroscopy and also in terms of molecular mass distribution by GPC chromatography. The separated lignins from hemp woody core can be modified by sonication and nanodispersion obtained may be used as biocides and plant growth bioregulators.

To obtain nanoparticles based on lignin chemical methods (modification reaction: hydroxymethylation, epoxidation) and physical (ultrasonic irradiation) were used. Starting from Schiling's method to synthesize lignin submicron particles (about 300 Å), the hydroxymethylation reaction was studied aiming to determine the optimal conditions (from dimensional point of view) which lead to particle size as close to the nano scale. Researches carried out in this way allowed us

the synthesis of micro and nanoparticles and the development of a mathematical model describing the hydroxymethylation reaction. In addition to these synthesis methods, a physical method based on ultrasonic irradiation was also developed to produce lignin nanoparticles. After synthesis, nanoparticles were characterized by electronic microscopy (TEM) and in terms of the average particle size distribution. Structural and compositional modifications were evaluated by FTIR, SEM-EDAX, ³¹P-NMR, QQ-HSQC and GPC. The performed analyses have shown that the use of the proposed chemical method lead to hydroxymethylated lignin nanoparticles.

In the case of ultrasonic irradiation two main reaction patterns were proposed causing side chain cleavage/depolymerization and oxidative coupling / polymerization, respectively. Lignin ability to complex with metal ions was the reason which has led to the synthesis of nanodispersion based on lignin and metal ions, with potential application in biocide systems. Previously results shown a high efficiency of those complexes with metal ions to increase the wood biostability.

This PhD thesis was supervised by Professor emeritus Valentin I. Popa, Corresponding member of Academy of Technical Science of Romania.