

C E L U L O Z Ă Ș I H Â R T I E

VOL.64

No. 1/2015

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>Obținerea nanocelulozei (I)</i></p>	3	<p>VALENTIN I.POPA <i>Obtaining of nanocellulose (I)</i></p>	3
<p>DAN GAVRILESCU, ADRIAN CĂTĂLIN PUIȚEL, TEOFIL CÂMPEAN, FLORIN GRAD <i>Amidonul în industria hârtiei. Pregătirea amidonului</i></p>	11	<p>DAN GAVRILESCU, ADRIAN CĂTĂLIN PUIȚEL, TEOFIL CÂMPEAN, FLORIN GRAD <i>Starch in paper industry. Starch preparation</i></p>	11
<p>ANCA MARIANA AXINTE, TEODOR MĂLUȚAN <i>Considerații cu privire la testarea unor hârtii și complexe anticorozive tratate cu inhibitori volatili de coroziune (VCI)</i></p>	18	<p>ANCA MARIANA AXINTE, TEODOR MĂLUȚAN <i>Considerations on testing of papers and anticorrosive complexes treated with volatile corrosion inhibitors (VCI)</i></p>	18
<p>PETRONELA NECHITA <i>Fibre lignocelulozice utilizate la obținerea materialelor compozite cu proprietăți termoizolante</i></p>	25	<p>PETRONELA NECHITA <i>Lignocellulose fibres used on obtaining of insulating composite materials</i></p>	25
<p>APARIȚII EDITORIALE</p>	36	<p>BOOK REVIEWS</p>	36
<p>MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE</p>	41	<p>SCIENTIFIC EVENTS</p>	41
<p>NOUTĂȚI ȘTIINȚIFICE</p>	44	<p>SCIENTIFIC NEWS</p>	44

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

Sponsored by THE ROMANIAN OWNERSHIP OF PULP AND PAPER INDUSTRY

ISSN: 1220 - 9848

EDITORIAL STAFF

Angels Pelach - University of Girona, Spain

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

Naceur Belgacem - INP- Pagora Grenoble, France

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

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

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

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

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

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

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

Florin Ciolacu - “Gheorghe Asachi” Technical University of Iași, Romania

Petronela Nechita – “Dunărea de Jos University” of Galați, Romania (*Deputy Editor*)

Cătălina Mihaela Talașman – 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

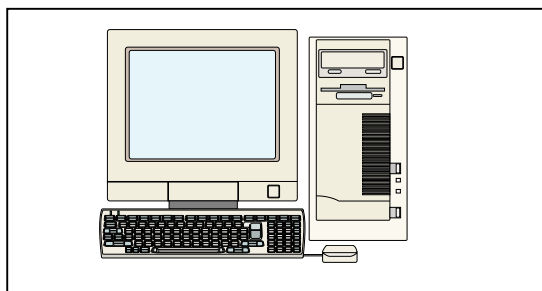
Nicoleta Gherghe – SC VRANCART SA Adjud, Romania

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)



OBTAINING OF NANOCELLULOSE (I)

Valentin I. Popa

„Gheorghe Asachi” Technical University of Iasi, Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection,

Author correspondence: Blvd. Mangeron, no.71, Iasi, 700050, e-mail: vipopa@tuiasi.ro; vipopa15dece@yhao.com

Abstract

Nanomaterials from cellulose, the most abundant biopolymer play a large role in the nanotechnology, being the most promising materials. Interest and research activity in nanocellulose- a broad term to describe many different versions of extremely small-scale fibrillated or crystalline cellulose-has blossomed over the past few years. The abundance of the source of cellulose, its renewability and environmentally benign nature, its mechanical properties and its nano-scaled dimensions open a wide range of applications. A review of the various techniques currently used for isolation of cellulose nanofibers and nanowhiskers is presented.

Key words: Cellulose, Nanofibers, Nanowhiskers, Methods of preparation, Pretreatments

Rezumat

Nanomaterialele pe bază de celuloză, unul dintre cei mai răspândiți biopolimeri joacă un rol important în nanotehnologii, fiind unele dintre materialele de care se leagă cele mai multe promisiuni. Interesul și activitățile de cercetare în domeniul nanocelulozei-un termen folosit pentru a defini variante diferite ale celulozei fibrilate sau cristaline de dimensiuni extrem de reduse, au progresat mult în ultimii ani. Abundența surselor de celuloză, capacitatea de regenerare și compatibilitatea cu mediul, proprietățile sale mecanice și dimensiunile în domeniul nano au deschis largi posibilități de aplicație. În acest articol se prezintă o sinteză a tehnicilor folosite pentru obținerea nanocelulozelor.

Cuvinte cheie: Celuloză, Nanofibre, Nanocristale, Metode de preparare, Pretratamente

I. INTRODUCTION

At present a large interest on nanocellulose is observed having in view the accessibility of cellulose and important properties of nanocellulose. At the same time major business outside of pulp and paper are now hungry for sustainable raw bio-materials with enhanced functional properties which can displace or improve upon traditional petroleum-based or other non-renewable material. The research in the field of nanocellulose is intensive and therefore its utilization is expected to have a significant commercial potential. Today's nanocellulose is a catch all term which combines together quite different types of products having distinct properties and applications [1]. As the industry matures, standards and terminology will be refined and well-defined grades of nanocellulose may become apparent, perhaps like familiar grades paper and pulp. Someday, microfibrillated cellulose (MFC), nanofibrillated cellulose (NFC)

and nanocrystalline cellulose (NCC) and variation of them may become as distinct as TMP (thermomechanical) and NBSK (Northern Softwood Kraft).

The topics in the research and development included research of nanomaterials and applications in polymers composites, films, light-responsive composites, wood coatings, paper strength-enhancing additives, paper board coating additives, wood adhesives reinforcement, food packaging, medicine, a.s.o.

To obtain nanofibers various processes of extracting them were proposed: mechanical treatments, cryocrushing, grinding, high pressure homogenizing, chemical treatment (acid hydrolysis), biological treatments (enzyme-assisted hydrolysis), TEMPO-mediated oxidation on the surface of microfibrils and a subsequent mild mechanical treatment, ultrasonic technique). Some fundamental aspects concerning the obtaining nanocellulose will be discussed in this paper.

II. PREPARATION OF NANOCELLULOSES

The production of cellulose nanocrystals (CNC) or cellulose nanofibrils (CNF) is a procedure consisting in converting the large unit (cm) to small unit (nm). Chemically induced destructuring strategy, such as acid hydrolysis, is commonly performed for the extraction of CNC from native cellulose, through the removal of amorphous regions and preservation of highly-crystalline structure. Released nanoparticles (CNC) present a diameter of 5-30 nm, and a length of 100-500 nm (from plant cellulose) or length of 100 nm to several micrometers (from tunicate and algae celluloses). With microscopic observations and light scattering techniques, the morphology and dimensions of CNC can be assessed as elongated rod-like (or needle like) nanoparticles, and each rod can therefore be considered as a rigid crystal with no apparent defect [2].

Regarding the preparation of CNF, mechanically induced destructuring strategy is mainly applied, which involves high pressure homogenization and/or grinding before and/or after chemical or enzymatic treatment. Multiple mechanical shearing actions can effectively delaminate individual microfibrils from cellulosic fibers. Different from rigid CNC, CNF consists of both individual and aggregated nanofibrils made of alternating crystalline and amorphous cellulose domains, which attributes the morphology of CNF with soft and long chains. Due to the entanglement of long cellulosic chains, it is not easy to determine the length of CNF (commonly regarded as higher than 1 μm) with microscopic techniques. Therefore, only the information of fibril width for CNF is generally provided in the studies, which varies from 20 to 100nm depending on the source of cellulose, defibrillation process and pretreatment (Table 1).

Table 1

. Nanocellulose dimensions [3]

Cellulose structure	Diameter (nm)	Length (nm)	Aspect ratio (L/d)
Microfibril	2-10	>10,000	1,000
Microfibrillated cellulose (MFC)	10-40	>1,000	100-150
Cellulose whisker	2-20	100-600	10-100
Microcrystalline cellulose (MCC)	>1,000	>1,000	~ 1

When is subjected to acid hydrolysis, cellulose microfibrils undergo transverse cleavage along the amorphous regions and the use of sonication results in a rodlike material with a relatively low aspect ratio referred to as “cellulose whiskers”. Typical diameter of these whiskers is around 2-20 nm, but there is a wide length distribution from 100 to 600 nm and in excess of 1 μm in some cases. Strong hydrogen bonding between the individual cellulose crystals (whiskers) promotes re-aggregation during spray-drying procedures, which leads to another cellulose structure called “microcrystalline cellulose” (MCC) [4-6].

The production of MFC by fibrillation of cellulose fibers into nano-scale elements requires intensive mechanical treatment. However, depending upon the raw material and the degree of processing, chemical treatments may be applied prior to mechanical fibrillation. These mechanical processes are aimed to produce purified cellulose, such as bleached cellulose pulp, which can then be further processed. There are also examples with reduced energy demand in which the

isolation of cellulose microfibrils involves enzymatic pre-treatment followed by mechanical treatments. Depending upon the raw materials and fibrillation techniques, the cellulose degree of polymerization, morphology, and nanofiber aspect ratio may vary.

II.1 Mechanical treatment

Refining and high pressure homogenization

Methods for producing MFC has as principle to pass dilute cellulosic wood pulp-water suspensions through a mechanical homogenizer, in which a large pressure drop facilitated microfibrillation. However, mechanical refining methods tend either to damage the microfibril structure by reducing molar mass and degree of crystallinity or fail to sufficiently disintegrate the pulp fiber. MFC is now a commercial product available from various companies and other organizations.

Cryocrushing

MFC was extracted from wheat straw and soy hulls via mechanical treatment involving cryocrushing followed by disintegration and fibrillation. It was found that almost 60 % of the nanofibers had a diameter within a range of 30-40 nm, and lengths of several thousand nanometers. Cryocrushing is an alternative method for producing nanofibers in which fibers are frozen using liquid nitrogen and high shear forces are then applied. When high impact forces are applied to the frozen fibers, ice crystals exert pressure on the cell walls, causing them to rupture and thereby liberating microfibrils. The cryocrushed fibers may then be dispersed uniformly into water

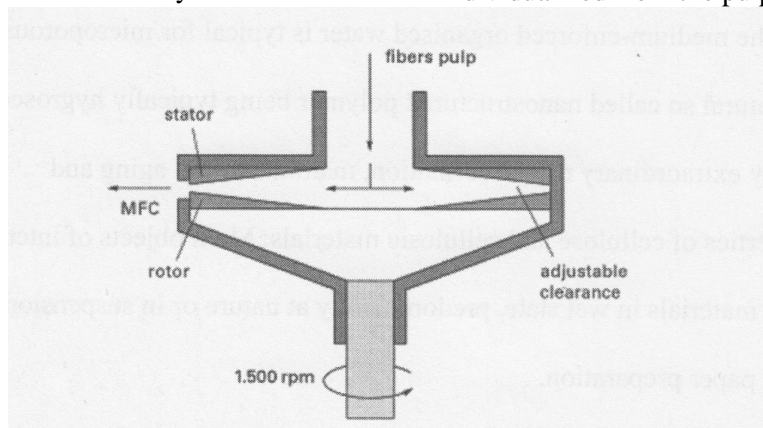


Fig. 1 Scheme of the friction grinding process by grinding disks

II.2 Pre-treatments

A major obstacle that needs to be overcome is the high energy consumption connected to the mechanical disintegration of the fibers into MFC, which often involves several passes through the disintegration device. Values around 20,000 – 30,000 kWh/tonne are not uncommon. Even higher values reaching 70,000 kWh/tonne have also been reported. By combining the mechanical treatment with certain pre-treatments (e.g. chemical or enzymatic) it is possible to decrease the energy consumption significantly to the level 1,000 kWh/tonne.

Acid pre-treatment

In this case a pre-treatment of cellulose with sulfuric acid (64-65 wt %), at 45°C, for 30-60 min is recommended. The ratio of fibers to acid solution was 10-20 w/v [9,10].

Alkaline pre-treatment

Before mechanical processing, a number of researchers have applied alkaline treatment of fibers in order to disrupt the lignin structure and help to separate the structural linkages between

suspension using a disintegrator before high pressure fibrillation [7].

Grinding

Modified commercial grinder with specially designed disks has been used in order to fibrillate cellulose fibers. In such equipment the cellulose slurry is passed between a static grind stone and rotating grind stone revolving at ~1,500 rpm (Figure 1). The fibrillation mechanism of the grinder treatment can be explained as follows: the cell wall structure consisting of nanofibers in a multi-layered structure and hydrogen bonds is broken down by shearing forces generated by the grinding stones and then nano-sized fibers are individualized from the pulp [8].

lignin and carbohydrates. Purification by mild alkali treatment results in the solubilization of lignin and remaining pectins and hemicelluloses. Alkali extraction needs to be carefully controlled to avoid undesirable cellulose degradation and to ensure that hydrolysis occurs only at the fiber surface so that intact nanofibers can be extracted [11].

Oxidation pre-treatment

An oxidation pre-treatment of cellulose was introduced applying 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) radicals before mechanical treatment in a Waring-blender. TEMPO-mediated oxidation is a promising method for surface modification of native celluloses, by which carboxylate and aldehyde functional groups can be introduced into solid native celluloses under aqueous and mild conditions. In case of such oxidations the nature of the products obtained is highly dependent on the starting materials. When regenerated and mercerized celluloses are used, water-soluble β -1,4-linked polyglucuronic acid sodium salt (cellouronic acid) with a homogeneous chemical structure can be obtained quantitatively as

oxidized product. On the other hand, when native celluloses are used, the initial fibrous morphology is mostly maintained, even after the TEMPO-mediated oxidation under harsh conditions. In this case, the oxidation occurred only at the surface of microfibrils, which became negatively charged. This negative charge resulted in repulsion of the nanofibers, thus easing fibrillation [12].

Enzymatic pre-treatment

Enzymatic pre-treatments enable the manufacture of MFC with significantly reduced energy consumption. In nature, cellulose is not degraded by a single enzyme but a set of cellulases are involved [13]. These can be classified as A- and B- type cellulases, termed cellobiohydrolases, which are able to attack highly crystalline cellulose, and C- and D-type cellulases or endoglucanases which generally require some disorder in the structure in order to degrade cellulose. Cellobiohydrolases and endoglucanases show strong synergistic effects. During preparation of MFC, isolated cellulases have been applied which modify rather degrade the cellulose. Thus, endoglucanase pre-treatment facilitates disintegration of cellulosic wood fiber pulp onto MFC nanofibers. Moreover, the MFC produced from enzymatically pre-treated cellulosic wood fibers showed a more favorable structure than nanofibers produced by subjecting pulp fiber to strong acid hydrolysis. Pretreated fibers subjected to the lowest enzyme concentration (0.02 %) were successfully disintegrated, while molecular weight and fiber length were well preserved. A combination between mechanical and enzymatic treatments has offered better results [14]. The cell wall delamination was carried out by treating the pulp in four separate steps: a refining step using an Escher-Wyss refiner in order to increase the

accessibility of cell wall to the subsequent enzyme treatment, an enzymatic treatment step using monocomponent endoglucanase, a second refining stage, and finally a step in which the pulp slurry was passed through a high-pressure microfluidizer.

Homogenization

The fibrillation of pulp fiber to obtain nano-order unit web-like network structure, called microfibrillated cellulose is carried out through a mechanical treatment of pulp fibers, consisting of refining and high pressure homogenizing processes. The refining process used is common in the paper industry and is accomplished by refiner. In a disk refiner, the dilute fiber suspension to be treated is forced through a gap between the rotor and stator disks, which have surfaces fitted with bars and grooves, against which the fibers, are subjected to repeated cyclic stresses. This mechanical treatment brings about irreversible changes in the fibers, increasing their bonding potential by modification of their morphology and size. In the homogenization process, dilute slurries of cellulose fibers previously treated by refining are pumped at high pressure and fed through a spring high pressure loaded valve assembly. As this valve opens and closes in rapid succession, the fibers are subjected to a large pressure drop with shearing and impact forces. This combination of forces promotes a high degree of microfibrillation of cellulose fibers, resulting in of microfibrillated cellulose. The refining process is carried out prior to homogenization due to the fact refining produces external fibrillation of fibers by gradually peeling off the external cell wall layers (P and S1 layers) and exposing the S2 layer and also causes internal fibrillation that loosens the fiber wall (Figure 2), preparing the pulp fibers for subsequent homogenization treatment.

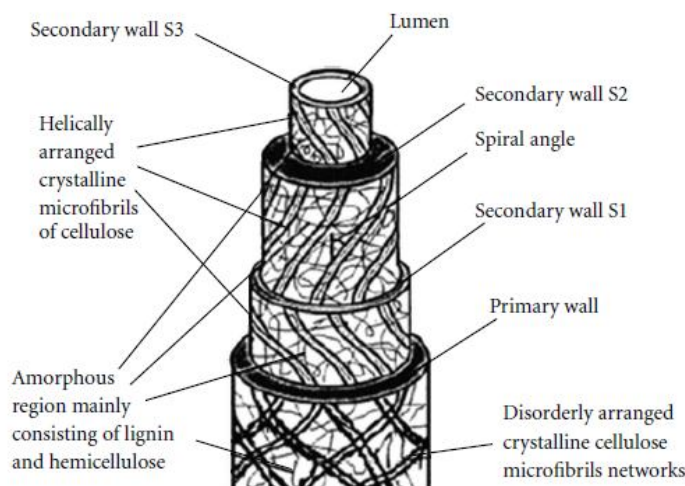


Fig. 2 Structural constitution of natural fiber cell

It was studied how the degree of fibrillation of pulp fibers affects the mechanical properties of high strength cellulose composites. It was found that fibrillation solely of the surface of fibers is not effective in improving composite strength, though there is a distinct point in the fibrillation stage at which an abrupt increase in mechanical properties of composites occurs. In the range between 16 and 30 passes through refiner treatments, pulp fibers underwent a degree of fibrillation that resulted in a stepwise increment

of mechanical properties, most strikingly in bending strength. This increase was attributed to the complete fibrillation of the bulk of the fibers. For additional high pressure homogenization-treated pulps, composite strengths increased linearly against water retention values, which characterize the cellulose's exposed area and reached maximum value at 16 passes through the homogenizer (Figure 3).

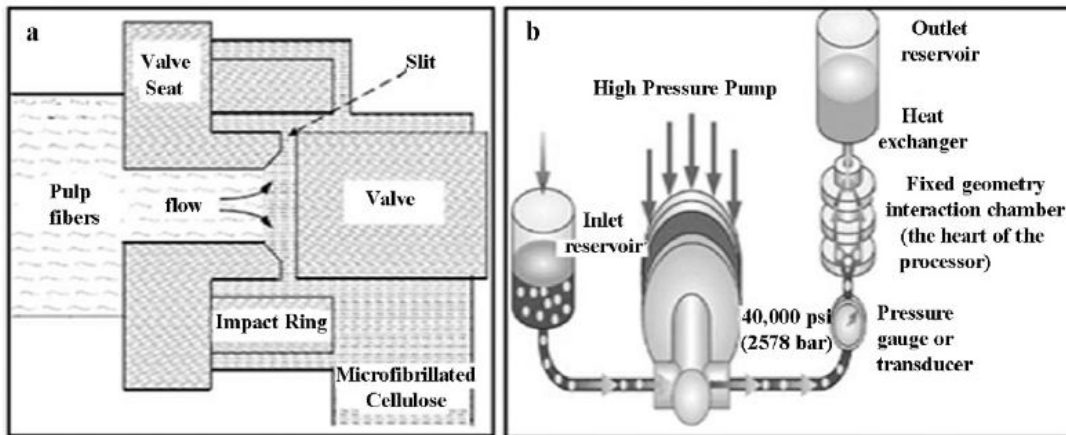


Fig. 3 Schematic representation of (a) the homogenizer and (b) the microfluidizer

High –intensity ultrasonication

This process consists of combination of

chemical pretreatment and high–intensity ultrasonication (Figure 4).

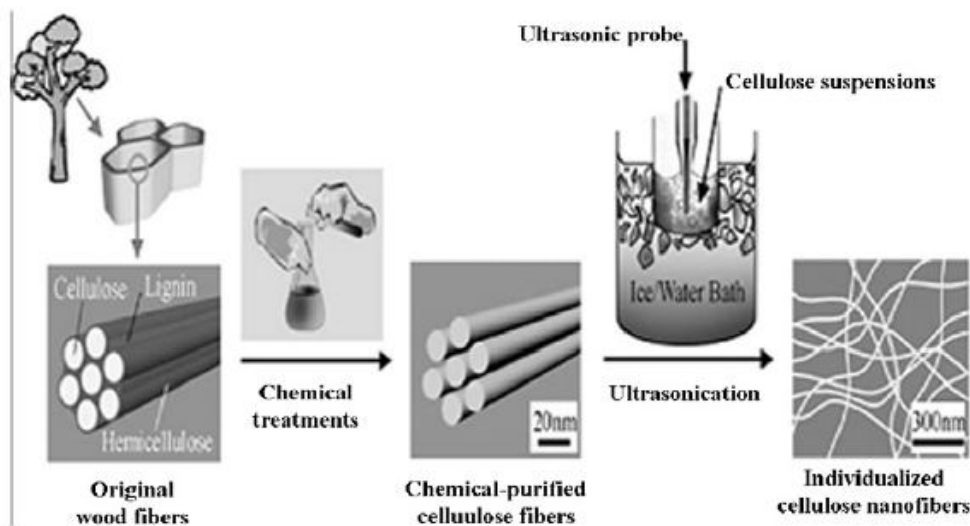


Fig. 4 Procedure for individualizing cellulose nanofibers by ultrasonication

In the chemical pretreatment stage, the wood fibers are being purified to prepare the cellulose fibers according to general methods. First, lignin is removed from the samples using

acidified sodium chlorite solution at 75°C for an hour; this process is then repeated for five times until the product became white. Next, the samples are treated in 3 wt % potassium hydroxide at 80°C

for 2 h in order to leach hemicelluloses. After a series of chemical treatments, the samples are filtered and rinsed with distilled water until the residue gets neutralized. To avoid generating strong hydrogen bonding among nanofibers after matrix removal, the samples are kept in a water-swollen state during whole chemical process. After chemical pretreatment, the purified cellulose fibers are soaked in distilled water (concentration: ~0.5 % in mass). About 120 mL of solution containing chemical-purified cellulose fibers are then placed in a common ultrasonic generator of 20-25 kHz in frequency equipped with a cylindrical titanium alloy probe tip of 1.5 cm in diameter. The subsequent ultrasonication is conducted for 30 min to isolate the nanofibers. To investigate the effect of ultrasonic intensity on the nanofibrillation of the chemical purified cellulose fibers, the output power of the ultrasonication is performed at different power viz. 400, 800, 1000 and 1200 W, respectively. The ultrasonic treatment is carried out in an ice/water bath, and the ice is maintained throughout the entire ultrasonication time [15].

Literally hundreds if not thousands of researchers are working on the development for a multitude of applications. Grams of production in the lab are now measured in hundreds of kilograms and tonnes.

According to the reports of "Future Markets Inc." a number of organizations have announced CNF and CNC demonstration plants in Europe and North America. It seems that the countries in North America focus on the production of CNC. Such as reported, organizations of BioVision (Canada), CelluForce (Canada) and US Forest Service Forest Products Laboratory (USA); while European countries are more interested in CNF, for instance reported organizations of Centre Technique du Papier (France), Stora Enso (Finland), UPM Fibril cellulose (Finland), Borregaard Chemcell (Norway) etc.

While the Canadian industry is focusing mainly on nanocrystalline cellulose (NCC), European and other researchers and industrial partners are looking at the potential of nanofibrillated cellulose (NFC) and the larger dimensioned microfibrillated celluloses (MFC) which are produced by a mechanical disintegration process. The difference between the crystalline products and the fibrillated product is much like comparing rice to spaghetti. Unlike the crystalline product, the nanofibrils are appropriate for papermaking furnishes applications.

Commercial plants to produce NFC for use as a wet-end additive in papermaking will be

initially in the scale of perhaps 5,000 t per year or less, as dosage levels will be limited. UPM researchers obtained their results on pilot machine where 1 % to 2 % dosage levels were used. By reinforcing the strength of a paperboard sheet, a significant reduction in grammage was possible while maintaining strength specifications. „Fibril cellulose is part of UPM's renewal a Biofore strategy. We are currently focusing on commercializing fibril cellulose. The first stage mainly consists of developing products used in paper and packaging materials and the concrete and paint industries. We are also looking for new partners to develop new applications,” says Esa Laurinsilta, director, UPM Fibril Cellulose. UPM's fibril cellulose has proved to be functional in several application tests over the past few past years. „In October 2011, we produced the first industrial-scale batch of specialty paper reinforced with fibril cellulose at the UPM Tervasaari mill,” Laurinsilta says.

Stora Enso CEO Jouko Karvinen says, „With MFC we will be able to develop lighter, stronger renewable packaging materials, a lot more with a lot less. The pre-commercial plant will put us into a unique position to accelerate customer-driven innovation and product concepts from this technology. In the longer term, as we continue to renew and challenge ourselves, the applications of this renewable material may well extend to replacing today's fossil-based materials such as plastics and specialty chemicals, and aluminum-revolution instead of evolution.”

Other suppliers of micro or nano scale cellulose include Borregaard in Norway which produces MFC on pilot scale, Rettenmaier in Germany which produces nanocrystalline cellulose as inert filler for pharmaceuticals and Daicel of Japan which markets its trademarked Nano Celish product. The company Daicel says that mixing nano-scale fibers into a resin produced an exceptionally strong composite product which helps to produce increasingly lighter automobiles. The addition of Nano Celish to resin does not affect its transparency. For this reason, the company says it is now planning to mix it into plastics to manufacture a composite material substitute for glass.

VTT Technical Research Center and Aalto University in Finland have developed a method which enables manufacturing of nanofibrillated cellulose film, which is suitable for food packaging to protect products from spoilage. The films can be manufactured using devices that already exist in the industry, without the need for any major additional investment.

A pilot facility in Edmonton, Canada will produce nanocrystalline cellulose. The USD 5.5-million pilot plant, created through a collaboration of the Alberta and Canadian federal government in partnership with industry, will use wood and straw pulp. Canadian company Biovision Technologies based in Nova Scotia, Canada will build a pilot plant producing carboxylated nanocrystalline cellulose.

Bell Helicopter, IBM and many other companies in different fields are interested to see what the fledgling nanocellulose industry can provide for them.

Nanocellulose has certainly made its foray into the pantheon of so-called “super materials”,

having in mind many applications identified for this ecofriendly lightweight, ductile, much stronger than steel and Kevlar material. The production of nanoscale cellulose fibers and their application in a lot of fields has gained increased attention due to their strength and stiffness combined with low weight, biodegradability, biocompatibility and renewability. In a further paper, the possibilities to obtain nanocelluloses from different types of lignocellulosic materials will be discussed, what will demonstrate the sustainability of this new category of product (Figure 5).

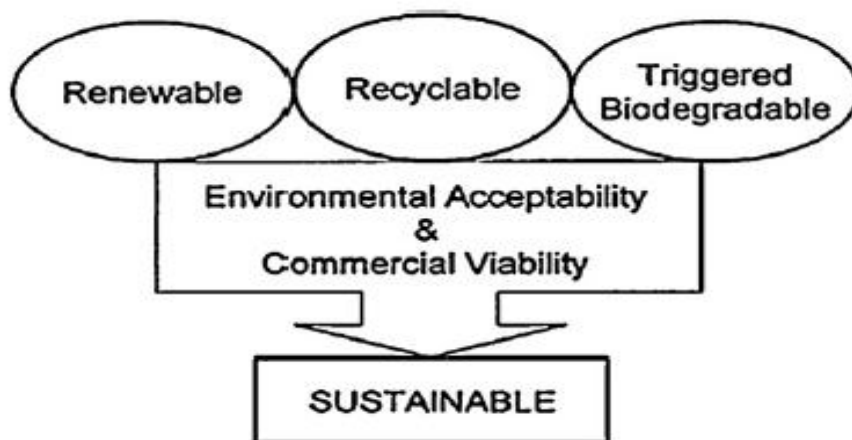


Fig. 5 Concept of “sustainable “bio-based product

be possible to decrease energy consumption significantly.

III. CONCLUSIONS

Classical cellulose chemistry on the industrial scale is primarily used in the wood pulp, paper and fiber industry. Commercial research is currently focused on isolating and characterizing cellulose in the form of nanocelluloses.

Although there have been many promising achievements at laboratory or pilot scale, there are several challenges to solve in order to be able to produce cellulose based nanocellulose at the industrial scale. A major obstacle which needs to be overcome for successful commercialization of nanocellulose is the high energy consumption connected to the mechanical disintegration of the fibers into nanofibers, often involving several passes through the disintegration device. However, by combining the mechanical treatment with certain pre-treatments researchers have shown that it should

IV. REFERENCES

- 1.V.I.Popa, *Nanotechnology and nanocellulose*, Celuloza si Hartie, 63: 14-23 (2014).
- 2.Ning Lin and A. Dufresne, *Nanocellulose in biomedicine: current status and future prospect*, Eur. Polym. J., 59: 302-325 (2014), Doi.org/10.1016/j.eurpolymj.20014.07.025.
- 3.I.Siro and D.Plackett, *Microfibrillated cellulose and new nanocomposites materials*, Cellulose, 17: 459-494 (2010),Doi 10.1007/s10570-010-9405-y.
- 4.A.F.Turbak, W.F.Snyder and R.K.Sandberg, *Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses and commercial potential*, J. Appl. Polym. Sci. Symp., 37: 815-827 (1983).

5. A.Boldizar, C.Klason, J.Kubat, P.Naslund and P.Saha, *Prehydrolyzed cellulose as reinforcing filler for thermoplastics*, Intern. J. Polym. Mater., 11: 229-262 (1987).
6. V.Favier, H.Chanzy and Y.J.Cavaille, *Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers*, Macromolecules, 28: 6365-6367 (1995).
7. S. Kalia,, A. Dufresne, B.M.Cherian, B.S.Kaith, L.Averous, J.Njuguna, and E. Nassiopoulos, *Cellulose-based bio- and nanocomposites: A review*, Intern. J.Polym Sci, Volume 2011, Article Id 837875, 35 pages, Doi: 10.1155/2011/837875.
8. A. Dufresne, *Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials*, De Gruyter, Berlin, Boston, 2012, p.48.
9. D. Bondenson, A.P. Mathew, and K.Oksman, *Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis*, Cellulose, 13:171-180 (2006).
10. D.E. Cranston and C.D.Gary, *Morphological and optical characterization of polyelectrolyte multilayers incorporating nanocrystalline cellulose*, Biomacromolecules, 7:2522-2530 (2006).
11. E. Abraham, B. Deepa, L.A. Pothan, M. Jacob, S. Thomas, U. Cvelbar, R. Anandjiwala, *Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach*, Carbohydrate Polymers, 86: 1468–1475 (2011).
12. S.P.Mishra, A.-S.Manent, B.Chabot and C.Daneault, *Production of nanocellulose from native cellulose-various options utilizing ultrasound*, BioResource, 7:422-436 (2012).
13. V.I.Popa, I.Spiridon and N.Anghel, *Procese biotehnologice in industria de celuloza si hartie (Biotechnological processes in the pulp and paper industry)*, Ed. Media-Tech, Iasi, 2001, p.149.
14. N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne, and J. Bras, *Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review*, Carbohydr. Polym. , 90: 735– 764 (2012).
15. H.P.S Abdul Khalil, H.A Bhat and F.A. Ireana Yusra, *Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review*, Carbohydr. Polym., 87, 963-979 (2012).

AMIDONUL ÎN INDUSTRIA HÂRTIEI. PREGĂTIREA AMIDONULUI

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, Phone: +40-232-278680 ext.2137

Rezumat

În fabrica de hârtie se procesează cantități mari de amidon, utilizat îndeosebi pentru tratarea la suprafață. Se folosește amidonul nativ care este prelucrat pentru a i se imprima proprietățile cerute de scopul și de modul de aplicare pe hârtie. Lucrarea prezintă operațiile pentru pregătirea amidonului în fabrica de hârtie, cu accentul pe obținerea pastelor pentru tratarea la suprafață a hârtiei. Se discută suspensionarea amidonului, fierberea și aspecte ale conversiei și modificării amidonului. Instalațiile moderne realizează fierberea în jet de abur și sunt folosite și pentru conversia oxidativă a amidonului. Prin conversie enzimativă se obțin paste superioare calitativ dar sunt necesare instalații dedicate.

Cuvinte cheie: Amidon, Proprietăți, Pregătire, Fierbere, Conversie

Abstract

Paper mill processes large quantities of starch, which is mainly used for surface treatment of paper. Native starch is preferred and it is processed in order to confer the properties required by the goal and by the method of application on surface of paper. This paper presents the stages of starch processing in a paper mill, being focussed on the obtaining of starch pastes for surface treatment of paper. Starch dispersing, cooking and some aspects of starch conversion and modification are discussed. Modern plants perform jet cooking of starch and these are used for oxidative conversion of starch. Through enzymatic conversion, high quality starch pastes are produced, but dedicated installations are necessary.

Key words: Starch, Properties, Preparation, Cooking, Conversion

I. INTRODUCERE

În industria europeană a hârtiei și cartonului ondulat, dintre cele 2,8 mil. tone de amidon utilizate în 2012, 1,7 mil. tone s-au consumat la fabricarea hârtiei și 1,1 mil. tone pentru obținerea cleiului de amidon pentru lipirea cartonului ondulat [1]. Fabricarea hârtiei necesită amidon prelucrat prin conversie sau prin modificare, iar în industria cartonului ondulat se folosește amidonul nativ. Conversia amidonului prin oxidare sau pe cale enzimatică se realizează, de regulă, în fabrica de hârtie, care se aprovizionează cu amidon nativ. Această operație urmărește reducerea viscozității pastelor de amidon pentru a le mări fluiditatea la concentrații cât mai mari. Pentru tratarea la suprafață a hârtiilor pentru cartonul ondulat, consumul

specific de amidon este cuprins între 25-50 kg/t hârtie. O mașină de hârtie modernă produce aproximativ 1000 t hârtie pe zi, deci necesarul de amidon se situează între 25-50 t/zi. Mașina de carton ondulat consumă 5-10 t/zi amidon nativ pentru operația de lipire. Rezultă că necesarul zilnic de amidon este ridicat, iar aceste cantități trebuie aprovizionate ritmic, descărcate, depozitate și prelucrate.

Amidonul se aprovizionează în vrac, iar cantitățile mai mici în saci pe paleți. Amidonul poate fi aprovizionat și în containere individuale de 600-1200 kg. Pentru cantitățile mari se preferă transportul în vrac în camioane sau în vagoane cisternă din care amidonul se descarcă în silozuri, mecanic sau pneumatic. Densitatea amidonului depinde de proveniență, de umiditate și de starea amidonului (aerată sau tasată). Amidonul din

cartofi are densitatea mai mare decât cel din grâu (850 kg/m^3 față de 590 kg/m^3) [2]. Prin creșterea umidității, densitatea amidonului se reduce datorită umflării granulelor. Densitatea amidonului depinde și de modul de uscare; amidonul uscat în strat fluidizat are densitate mai mică, iar cel uscat în uscătorul tunel (cu bandă), densitate mai mare, deoarece se produce agregarea particulelor și chiar gelifierea parțială. Este important de semnalat faptul că praful de amidon produce cu aerul amestecuri explozive, limita inferioară a concentrației în aer fiind 50 g/m^3 [3]. Din acest motiv, instalațiile electrice trebuie să fie echipate anti-ex și trebuie luate măsuri pentru eliminarea electricității statice. Deasemenea, amidonul este sensibil la umiditate și de aceea magaziiile și silozurile trebuie protejate contra infiltrării apei. În timp, amidonul se compactizează, iar în silozuri se pot forma poduri care se pot prăbuși producând accidente.

La achiziționare, în afară de originea amidonului (din cartofi, din porumb) trebuie cunoscute umiditatea, densitatea în vrac, conținutul de cenușă, de fosfor și de azot (proteine). Amidonul trebuie să se prezinte sub formă de pulbere albă și să nu aibă miros. La amidonul cationic se cere și tipul de amidon, gradul de substituție, pH-ul, valoarea viscozității (de exemplu viscozitatea Brookfield, la 3 % concentrație, 50°C , 100 rot/min.). La amidonul oxidat interesează și nivelul acidității și conținutul de grupe carboxilice.

II. SUSPENSIONAREA AMIDONULUI

Obținerea suspensiei de granule de amidon în apă este prima operație de la prelucrarea amidonului și urmărește prepararea unei suspensii uniforme și cu o anumită concentrație. Suspensionarea în apă a amidonului se realizează fie pe sarje, fie în regim continuu. Se folosește mai ales sistemul discontinuu la care apa și amidonul se introduc în cantități și rapoarte stricte. La determinarea cantității de apă trebuie să se țină seama de umiditatea amidonului care este cuprinsă între 10-12% la amidonul din porumb și 15-19% la cel din cartofi. Umflarea amidonului este neglijabilă în apă rece, cu temperatura sub 30°C . Totuși, la introducerea amidonului în apă, volumul suspensiei se mărește față de volumul apei. S-a determinat că la concentrația amidonului de 10%, volumul suspensiei este cu 13 % mai mare decât volumul apei [4].

Granulele de amidon au densitatea aproximativ $1,5 \text{ g/cm}^3$ și prezintă tendință ridicată

de sedimentare, motiv pentru care suspensia de amidon se menține numai în stare de agitare. Se folosesc rezervoare cu agitatoare verticale, modul de agitare la prepararea suspensiei fiind prezentat în figura 1. Conductele de transport se dimensionează astfel încât viteza suspensiei să fie cel puțin $0,5 \text{ m/s}$ și trebuie echipate cu racorduri de golire. În absența agitării, amidonul se depune în câteva minute și se formează un sediment compact care este dificil de readus în formă suspensionată. Concentrația maximă a dispersiei de amidon în apă rece, la care aceasta mai poate fi agitată este 40-45 %. La concentrații mari, suspensiile de amidon în apă manifestă caracter dilatant, adică viscozitatea lor se mărește cu creșterea forțelor de forfecare (cu intensitatea agitării) [5]. Amidonurile cationice se umflă în apă mai mult decât amidonul nativ. Ele formează suspensii cu viscozități mai mari și viteză de sedimentare mai mică. Suspensiile de amidon se păstrează intervale de timp limitate deoarece își modifică proprietățile și se alterează ușor. După dispersarea în apă, suspensiile se filtrează înainte de a fi transferate în rezervorul de consum. Pentru determinarea concentrației suspensiilor de amidon se folosesc diferite metode: măsurarea densității, gradului de atenuare a vibrațiilor, absorbției radiațiilor etc.

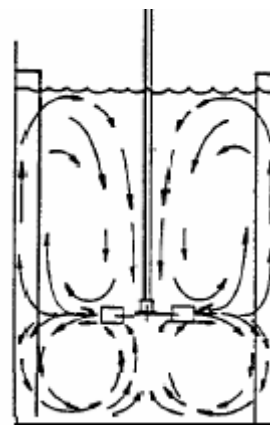


Fig. 1 Modul de agitare la prepararea suspensiei de amidon

III. FIERBEREA AMIDONULUI

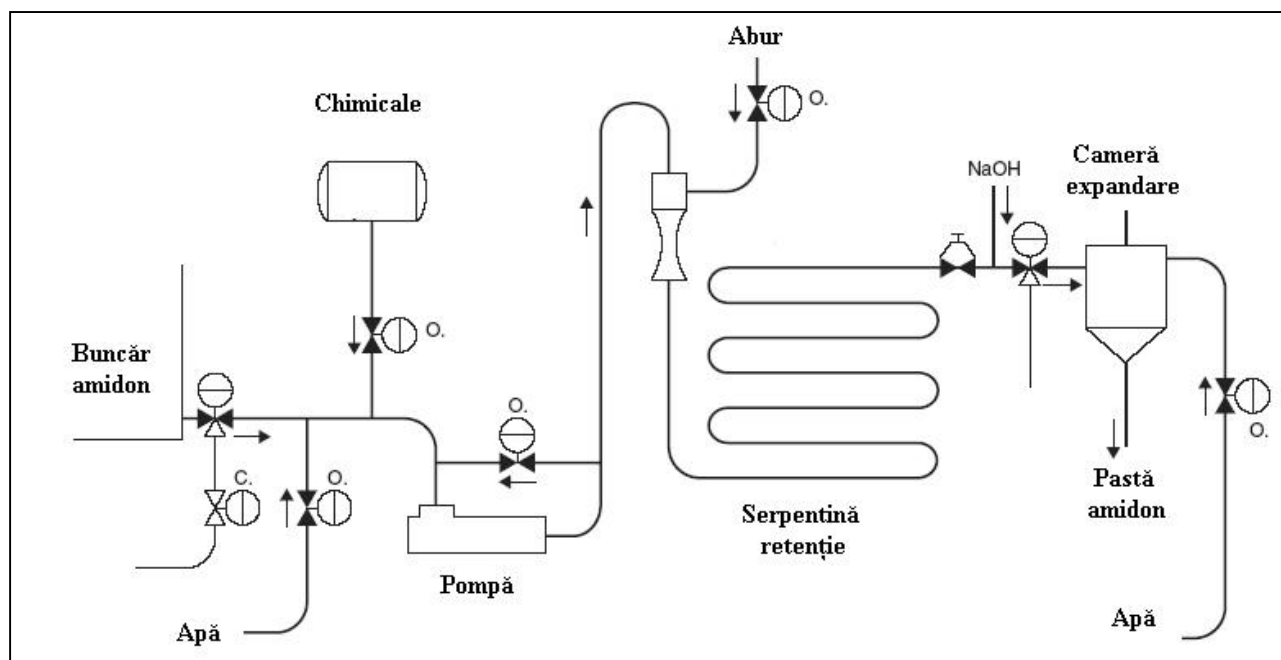
Prin creșterea temperaturii suspensiei, granulele se umflă progresiv, se desfac, iar macromoleculele amidonului se dizolvă treptat în faza lichidă. Amidonul fiert conține un amestec de granule umflate, fragmente de granule și macromolecule dizolvate. Fierberea amidonului se poate realiza la presiune atmosferică sau sub presiune. Fierberea la presiune atmosferică folosește fierbătoare cu agitare și cu manta, agentul de încălzire fiind aburul. Fierbătoarele

moderne folosesc încălzirea directă, aburul fiind amestecat cu suspensia în amestecătoarele statice ale fierbătorului. Fierberea se efectuează la 95°C, timp de minim 20 minute. Dizolvarea completă a amidonului se realizează prin adăugarea de alcalii care determină creșterea vitezei de umflare a granulelor și favorizează dizolvarea macromoleculor. Este cazul preparării cleiului de amidon pentru lipirea cartonului ondulat, la care o parte din amidon trebuie să fie complet solubilizat.

Metoda cea mai folosită este fierberea sub presiune care se produce în jet de abur, la temperaturi cuprinse între 140-160°C. Suspensia de amidon se introduce într-un tub Venturi unde se amestecă intim cu aburul de 5-6 bari, când temperatura suspensiei se mărește brusc la valori ridicate. Aburul este fin dispersat în suspensie, energia aburului este transferată integral suspensiei, iar temperatura de fierbere se poate

definitivarea dispersării, amestecul dintre suspensie și abur se menține câteva minute într-o serpentină de reținere în care asupra pastei se exercită forțe de forfecare intense care grăbesc desfacerea granulelor și solubilizarea amidonului. Amidonul fiert în jet de abur nu mai conține granule sau fragmente de granule, solubilizarea producându-se complet [6].

Metoda de fierbere în jet de abur face posibilă prelucrarea suspensiilor de amidon cu concentrații ridicate (30-40%) și cu viscozități mari. Instalația permite obținerea diferitelor calități de amidon oxidat și de amidon cationic, caz în care reacțiile se produc în serpentina de reținere. După fierbere are loc diluția până la concentrația cerută de utilizarea amidonului. Dacă amidonul se folosește pentru tratarea la suprafață a hârtiei, sunt necesare concentrații de 5-18%. În figura 2 se prezintă schema instalației de fierbere în jet de abur a amidonului [7].



regla cu precizie ridicată (1°C). Pentru

Fig. 2 Instalația de fierbere a amidonului în jet de abur

Elementul central al instalației de fierbere este tubul Venturi în care se realizează contactul dintre suspensie și abur, vezi figura 3.

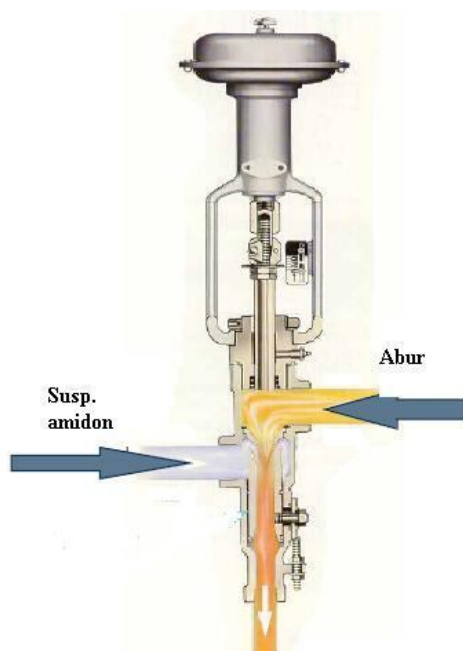


Fig. 3 Tubul Venturi în care se realizează contactul suspensie amidon-abur

Asemenea instalații pot fi folosite și pentru modificarea amidonului, prin introducerea diferiților reactanți în suspensie înaintea procesului de fierbere.

De dată mai recentă este reactorul Couette-Taylor în care se realizează fierberea amidonului prin combinarea temperaturii cu forțele hidromecanice. Reactorul este format dintr-un cilindru neted care se rotește într-o virolă prevăzută cu manta de încălzire. Între suprafața cilindruului și peretele interior al virolei există un

spațiu inelar cu grosimea de cca. 10 mm. Mantaua de încălzire este alimentată cu apă fierbinte (95°C), cu condens sau cu abur. Prin spațiul inelar se pompează suspensia de amidon care parcurge lungimea reactorului. Asupra suspensiei acționează temperatura și forțele hidromecanice cu intensitate diferită produse prin rotirea cilindruului central, datorită cărora se produce defacerea granulelor și solubilizarea amidonului, figura 4. Se obține o pastă de amidon cu proprietăți asemănătoare celei rezultate prin fierbere discontinuă.

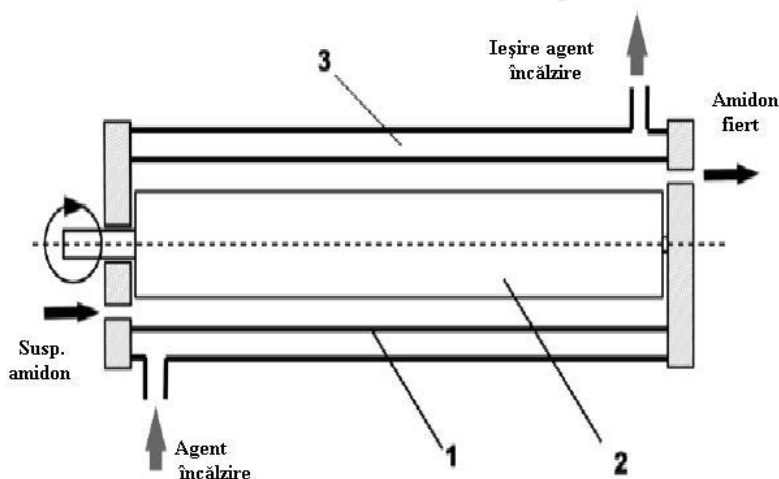


Fig. 4 Principiul fierberii amidonului cu reactorul Couette-Taylor: 1- virola cilindrică; 2 - rotorul; 3 - mantaua de încălzire [8].

Pastele de amidon au viscozități mari și de aceea ele nu pot fi transportate cu pompe centrifuge obișnuite. Pentru transport se utilizează pompe

volumetriche, cu șneac sau cu came, care prezintă și avantajul că nu modifică proprietățile reologice ale pastelor. În figura 5 se prezintă cele două

tipuri de pompe volumetrice folosite pentru

transportul pastelor de amidon, a pastelor de cretare și cleiului de amidon.

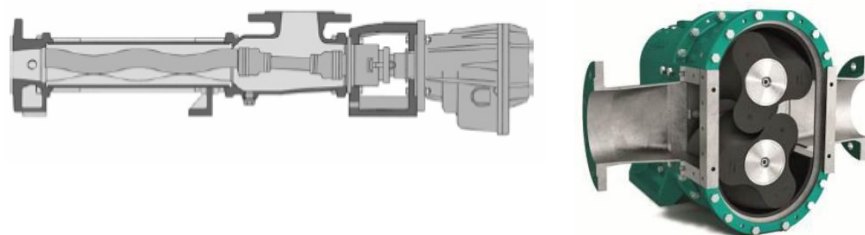


Fig. 5 Pompe volumetrice (cu șnec și cu came) pentru transportul pastelor de amidon

Este cunoscut faptul că valoarea temperaturii de gelifiere diferă funcție de tipul amidonului, existând un interval și nu o valoare discretă a acesteia. Pentru a nu se produce gelifierea, ulterior fierberii amidonului, pastele se mențin la temperaturi de peste 91°C, sau se răcesc rapid la 66°C, pentru a se evita asocierea amilozei.

IV. CONVERSIA ȘI MODIFICAREA AMIDONULUI

Există numeroase metode pentru modificarea și conversia amidonului, utilizate îndeosebi în industriile alimentară și chimică, dar și în industria hârtiei [9]. Modificarea presupune introducerea de grupe funcționale noi în structura macromoleculi de amidon, în timp ce conversia urmărește reducerea viscozității pastelor. În fabrica de hârtie se pot obține atât amidonul oxidat cât și amidonul cationic, folosind instalația de fierbere a amidonului în jet de abur. Amidonul oxidat se obține prin adăugarea agentului de oxidare în suspensia de amidon, înainte de contactul cu aburul. Ca agent oxidant se folosește cel mai adesea persulfatul de sodiu, potasiu sau amoniu. Adaosul de persulfat este cuprins între 0,05-0,3%, funcție de măsura în care se dorește reducerea viscozității amidonului. Temperatura de fierbere este de 150-155°C, iar durata 2 min. Pentru evitarea gelifierii amidonului oxidat, pH-ul se aduce la 8,0-8,5 prin adăugare de hidroxid de sodiu, imediat după serpentina de reacție, vezi figura 2. Pentru fierbere se folosește abur supraîncălzit și este obligatorie condensarea completă a aburului în serpentină, pentru a se menține constantă durata de reacție. Pasta de amidon oxidat se menține la temperatură ridicată, 88-90°C, pentru a se evita gelifierea [10].

Amidonul cationic poate fi preparat și în fabrica de hârtie. Se folosește amidonul nativ sau cel oxidat, după prelucrarea în instalația de fierbere în jet de abur. Cationizarea se produce într-un reactor continuu, prevăzut cu agitare și cu posibilitatea reglării temperaturii. În reactor se introduce pasta de amidon al cărei pH a fost adus în mediu alcalin prin adăugare de hidroxid de sodiu și agentul de cationizare, de exemplu clorura de 3-clor-2-hidroxipropiltrimetilamoniu. Se obțin grade de substituție cuprinse între 0.005-0.04 în funcție de cantitatea de agent de cationizare introdusă în reactor și de durata de reacție [11, 14].

Amidonul enzimatic se folosește pe scară largă pentru tratarea la suprafață a hârtiei. Pentru conversia enzimatică a amidonului se folosesc endoamilazele, urmărindu-se scăderea controlată a gradului de polimerizare astfel încât viscozitatea pastelor să fie redusă dar fără micșorarea accentuată a gradului de polimerizare. Produsele comerciale conțin alfa-amilaze selectate în privința valorii activității, temperaturii și domeniului de pH. Adaosul de enzimă este cuprins între 0,05-0,1% față de amidon, funcție de activitatea enzimei și de reducerea dorită a gradului de polimerizare. Amilazele prezintă activitate maximă la pH 6,3-6,8, și sunt inactice la pH sub 4 sau peste 9 [12].

Conversia enzimatică se poate realiza în regim discontinuu sau continuu. Procedeu discontinuu folosește un reactor prevăzut cu agitator și manta de încălzire cu abur. În reactor se introduce suspensia de amidon nativ și preparatul enzimatic, după care se realizează graficul de temperatură care include următoarele etape:

- încălzirea conținutului reactorului la 70-75°C, în timp de 20 min;
- menținerea la temperatura de regim timp de 10-40 min;
- ridicarea temperaturii la 95°C;

- menținerea la 95°C timp de 10 min (inactivarea enzimei);

Pentru stabilizarea enzimei se poate adauga clorură de calciu. Nivelul viscozității pastei de amidon se reglează prin dozajul enzimei

și prin durata de conversie. Principalul dezavantaj al procedului discontinuu este neuniformitatea sarjelor în privința viscozității pastelor.

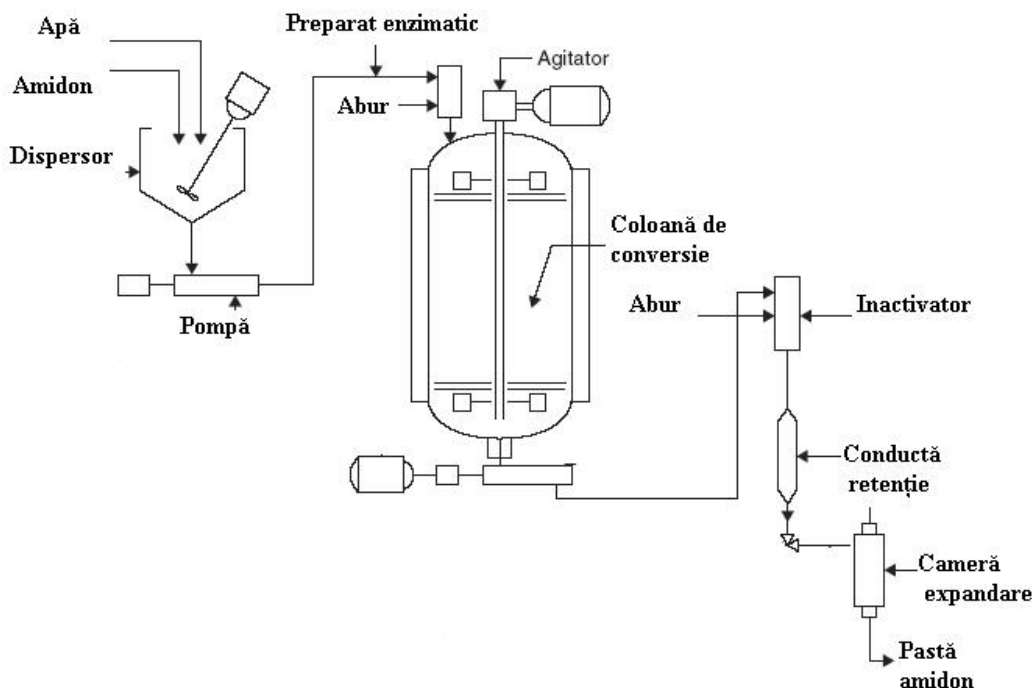


Fig. 6. Instalație continuă pentru conversia enzimatică a amidonului [13]

Procedul continuu folosește suspensii de amidon cu concentrație ridicată, 23-35 % introduse în reactorul continuu, figura 6. Acesta este echipat cu agitator, manta de abur, viscosimetru automat și cu reglarea temperaturii și duratei. Partea mijlocie a reactorului este coloana de conversie. Temperatura de conversie enzimatică se obține instantaneu prin încălzirea suspensiei (în care anterior s-a introdus preparatul enzimatic) în jet de abur la 85°C, fiind necesar un preparat enzimatic cu toleranță mai mare la temperatură. Suspensia este distribuită pe toată suprafața coloanei de conversie în care are loc curgerea tip piston. La baza coloanei, suspensia este omogenizată și i se măsoară viscozitatea după care este extrasă cu o pompă volumetrică. Urmează inactivarea enzimei care se realizează prin fierbere în jet de abur la temperatura de 120°C. În final, suspensia este trecută printr-o cameră de expandare și este depozitată la temperatura de cca 100°C [15].

Pregătirea amidonului pentru tratarea la suprafață a hârtiei pe mașina de fabricație este realizată de un număr important de ani. Obiectivele urmărite se referă la mărirea rigidității hârtiei, scăderea absorbției apei, creșterea stabilității dimensionale, scăderea porozității de

suprafață a hârtiei. Folosirea amidonului urmărește și obiective economice, prețul amidonului fiind uneori inferior prețului celulozei. Parametrii hârtiei care se îmbunătățesc prin tratare la suprafață depind de sortimentul de hârtie. La hârtiile de scris-tipar și suport cretare, tratarea la suprafață urmărește modificarea caracteristicilor de suprafață, în timp ce la hârtiile pentru carton ondulat se dorește îmbunătățirea caracteristicilor de rezistență și creșterea rigidității. Efectele tratării la suprafață sunt atât de evidente încât s-au generalizat, iar prelucrarea amidonului în fabrica de hârtie a devenit o practică obișnuită.

V. CONCLUZII

1. Industria hârtiei este mare consumatoare de amidon, cantitățile zilnice consumate la o mașină de hârtie putând ajunge la 10-20 t sau mai mult. Pregătirea amidonului necesită o instalație relativ complexă și personal calificat.
2. Principalele operații la care este supus amidonul în fabrica de hârtie sunt suspensionarea în apă, fierberea, conversia și/sau modificarea. Pentru tratarea la suprafață a hârtiilor, amidonul

este depolimerizat în mod controlat prin oxidare sau pe cale enzimatică.

VI. BIBLIOGRAFIE

1. CEPI, 2013 *Sustainability Report*, www.CEPI.org.
2. MAROUSIS S.N., G.D. SARAVACOS G.D., 1990, *Journal of Food Science*, vol. 55, no. 5, p. 1367–1372
3. Bardon, M.F. and Fletcher, D.E., 1983, *Dust explosions*, *Sci. Prog.*, 68, p. 459 – 473
4. ISI-International Starch Institute, 2014: <http://www.starch.dk/isi/stat/rawmaterial.asp>
5. Costas G. Biliaderis, *Structural Transitions and Related Physical Properties of Starch*, Cap. 8, in: *Starch: Chemistry and Technology Third Edition* Edited by James BeMiller and Roy Whistler, Academic Press, New York, 2009, p. 293
6. Harvey R.D., *Proc. TAPPI Coating Conf.* 1995, p.491.
7. Sangl R., 2013, *Surface Sizing and Coating, Chapter.17*, in: *Handbook of Paper and Board*, edited by Herbert Holik, Wiley, Weinheim, Germany
8. Hubacz R., Ohmura N., Wroński S., 2010. *Starch gelatinization and hydrolysis in the apparatus with Couette- Taylor flow*. *Inż. Apar. Chem.*, 2, 55-56.
9. Panda H., *The Complete Technology Book on Starch and Its Derivatives*, Asia Pacific Business Press Inc. 2004
10. Maurer HW. US Patent 3 475 215, 1979.
11. Borchers B., *Wochenbl. Papierfabr.*, 2005, vol. 133, p. 1159
12. Kazimierczak J., Ciechańska D., Wawro D., Guzińska K., *Enzymatic Modification of Potato Starch*, *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, 2007, Vol. 15, No. 2, p. 100-104
13. Lehtinen E., *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, *Papermaking Science and Technology*, book 11, Fapet Oy, Finland, 2000, p. 341;
14. Bobu E., Popa V.I., 1998, *Procese chimico-coloidale la fabricarea hârtiei*, Ed. CERMI Iași, p. 220.
15. Gavrilescu D., Puițel A.C., Câmpean T., Grad F., *Amidonul - aplicații la fabricarea hârtiei și cartonului ondulat*, Ed. Performantica, Iași, 2014, p. 118

CONSIDERAȚII CU PRIVIRE LA TESTAREA UNOR HÂRTII ȘI COMPLEXE ANTICOROZIVE TRATATE CU INHIBITORI VOLATILI DE COROZIUNE (VCI)

Anca Mariana Axinte, Teodor Măluțan

*Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” Iași, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția
Mediului*

Correspondență autor: SC CEPROHART SA Brăila, Sucursala Suceava,
Calea Unirii, nr.24 (incinta AMBRO), Suceava, județul Suceava,
Romania, ceprosv@rdslink.ro

Rezumat

Lucrarea de față abordează o serie de probleme legate de preocupările actuale ale Colectivului CEPROHART Sucursala Suceava referitoare la cercetările privind obținerea hârtiilor de ambalaj cu proprietăți speciale. Sortimentul de hârtie de ambalaj luat în studiu în această lucrare îl reprezintă hârtia anticorozivă tratată cu inhibitori volatili de coroziune (VCI), destinată protecției pieselor sau părților din instalații și utilaje executate din metal. Scopul acestei lucrări constă în studierea influenței utilizării inhibitorilor volatili de coroziune (VCI), pe diverse hârtii suport, asupra indicatorilor de calitate ceruți pentru protecția anticorozivă, în special, în ceea ce privește conținutul ionilor de clor, sulfați, nitriți, nitrați. Lucrarea prezintă în prima parte o trecere succintă în revistă a datelor din literatura de specialitate privind hârtiile și complexele anticorozive fabricate la ora actuală în țară, inhibitorii de coroziune utilizați, precum și câteva metode uzuale de verificare a calității hârtiei anticorozive tratate cu VCI. În partea a doua a lucrării sunt prezentate câteva rezultatele a unor experimente de laborator, efectuate pe diferite mostre de hârtie și complexe anticorozive, în ceea ce privește determinarea conținutului de inhibitor volatil de coroziune și a conținutului de cloruri din hârtie, ca indicatori importanți în stabilirea calitatii acestor produse de ambalaj. În final sunt evidențiate câteva concluzii și recomandări privind acțiuni și direcții noi de investigare și cercetare în domeniu.

Cuvinte cheie: Hârtie și Complexe anticorozive, Inhibitori de coroziune, Indicatori chimici de calitate, Conținut: de ioni de clor, sulfați, nitriți, nitrați

Abstract

This paper approach a number of issues related to the current concerns of the Staff CEPROHART Branch Suceava on research on obtaining wrapping paper with special properties. Wrapping paper grade studied in this paper is antirust paper treated with volatile corrosion inhibitors (VCI), intended to protect machine parts or unit parts of equipment made of metal. The aim of this paper is to study the influence of the use of volatile corrosion inhibitors (VCI), the various paper support, the indicators as required to prevent corrosion, particularly in regard to the content of chlorine ions, sulphate, nitrite, nitrate. This paper presents in a first part briefly reviews the literature data on antirust paper and corrosion complexes currently manufactured in the country, corrosion inhibitors used and some usual methods of checking the quality of the paper treated with VCI. In the second part, the paper presents some results of laboratory experiments performed on various samples of paper and complex corrosion regarding the determination of volatile corrosion inhibitor content and chloride content of the paper, as an important indicator in determining the quality packaging of these products. Finally some conclusions are highlighted and recommendations on actions and new directions of investigation and research in the field.

Keywords: Paper and Complex corrosion, Corrosion inhibitors, Chemical indicators of quality, Containing chloride ions, Sulfates, Nitrates, Nitrites

I. INTRODUCERE

În ultima perioadă există preocupări din ce în ce mai intense în domeniul hârtiilor și complexelor anticorozive, în scopul realizării unor materiale de ambalaj eficiente, atât din punct de vedere calitativ, cât și din punct de vedere economic.

a) Hârtii și complexe anticorozive

Hârtiile anticorozive se fabrică în țară într-o gamă sortimentală variată, în funcție de eficacitatea anticorozivă în timp, după cum urmează:

- hârtie anticorozivă cu inhibitor volatil de coroziune

- hârtie acoperită cu parafină și polimeri sintetici
- hârtie creponată acoperită cu polietilenă
- hârtie anticorozivă creponată acoperită cu polietilenă și inhibitor volatil de coroziune

Pentru obținerea acestor materiale de ambalaj se utilizează diverse hârtii suport fabricate din celuloză sulfat neînălbită specială, cu sau fără adaos de rășini melaminice.

Hârtiile suport anticorozive se fabricau în țară la SC AMBRO SA Suceava având caracteristicile de calitate înscrise în tabel 1 (conform STAS 8545) [1].

Tabel 1 Caracteristici fizice, mecanice și chimice ale hârtiilor suport anticorozive

Caracteristici	Condiții de admisibilitate		
	31,5 g/m ²	56 g/m ²	71 g/m ²
Compoziția materialului fibros:			
celuloză sulfat specială, %	-	100	100
celuloză sulfat neînălbită, %	100	-	-
Densitatea aparentă, g/cm ² , min	0,50	0,70	0,75
Sarcina de rupere:			
în direcție longitudinală, N/cm ² (Kgf/cm ²) min	-	55 (5,5)	70(7,0)
în direcție transversală, N/cm ² (Kgf/cm ²) min	-	30 (3,0)	35 (3,5)
medie, N/cm ² (Kgf/cm ²)	15(1,5)	-	-
Alungire la rupere:			
în direcție longitudinală, % min	0,5	1,7	2,0
în direcție transversală, % min	1,3	3,0	3,3
Rezistența la sfâșiere absolută:			
în direcție longitudinală, N/cm (gf/cm) min	0,18(18)	0,40(40)	0,60(60)
în direcție transversală, N/cm (gf/cm) min	0,25(25)	0,60(60)	0,80(80)
Permeabilitatea la aer (porozitate):			
cu aparatul Schopper, cm ³ max.	-	220	230
cu aparatul Gurley, s max.	4,0	-	-
Permeabilitate la apă, mm H ₂ O min.	90	200	230
Absorbția de apă (metoda Cobb), g/m ² max.	22	22	22
Grad de înclieiere (metoda liniilor), mm min	0,5	1,5	1,5
pH	6,5 – 8	6,5 – 8	6,5 – 8
Conținut de ioni de clor, g/100 g hârtie max	0,012	0,05	0,05
Conținut de ioni sulfat, g/100 g hârtie max	0,10	0,10	0,10
Cenușă, % max	2	1,5	1,5
Umiditate, % max	5 – 8	5 – 8	5 – 8
Notă: 1 N= 0,1 Kgf			

În prezent, hârtiile suport anticorozive sunt achiziționate din import: Rusia, Estonia, Bosnia etc., cu condiția să corespundă din punct de vedere calitativ cerințelor impuse pentru protecția anticorozivă, în special în ceea ce privește pH-ul și conținutul de ioni de clor și sulfați).

Hârtia anticorozivă cu inhibitor volatil de coroziune a fost introdusă pentru prima dată în

timpul celui de al doilea război mondial de către armata americană.

În țară, s-a fabricat pentru prima dată tot la SC AMBRO SA Suceava (fost CCH Suceava), pe o mașină de construcție proprie, cu inhibitor volatil dicitlohexilaminonitrit de sodiu, cunoscut sub numele de Dichan, care s-a aplicat sub formă de pastă pe una din fețele hârtiei.

Ulterior, în urma unor exerimentări, producția acestor sortimente de hârtie a fost

reluată de către alți producători din țară, dar de această dată utilizând ca inhibitori volatili de coroziune unii esteri ai acizilor organici, nitroderivați, nitroamine etc.

Hârtia anticorozivă acoperită cu amestec de parafină (70%) și polimeri sintetici ((30%) se utilizează la confecții din hârtie, la ambalarea diferitelor produse și ca material de protecție în scopuri industriale, la ambalarea rulmenților.

Deoarece condiția ca hârtia să poată fi utilizată ca ambalaj anticoroziv este să nu conțină cloruri mai mult decât 0,05 %, sulfați mai mult decât 0,1% și un pH mai mic decât 6 (în extrasul apos), în lipsa altor specificații tehnice de calitate, pentru cele două sortimente de hârtie anticorozivă prezentate anterior, se pot respecta condițiile de calitate înscrise în tabelul 2 (conform STAS 9036) [2].

Tabel 2 Caracteristici fizico-chimice ale hârtiilor anticorozive

Caracteristici	Condiții de admisibilitate		
	Tip A	Tip B	
	100 g/m ²	75 g/m ²	90 g/m ²
Conținut de inhibitor volatil de coroziune, g/m ²	16 – 20	-	-
Conținut de amestec de parafină și polimeri sintetici, g/m ²	-	15 – 25	15 – 25
Sarcina de rupere, daN(Kgf), min:			
în direcție longitudinală	7	5	6,5
în direcție transversală	4,5	2,7	3,0
Rezistența la plesnire daN(Kgf)/cm ² , min	2,0	1,7	2,0
Rezistența la sfâșiere absolută, N(gf) cm/cm, min:			
în direcție longitudinală	0,60(60)	0,35(35)	0,55(55)
în direcție transversală	0,80(80)	0,55(55)	0,75(75)
Permeabilitatea la aer cu aparatul Gurley (cu ulei), s, min	-	300	300
Permeabilitate la apă, mm H ₂ O min.	-	500	500
pH- ul extractului apos	6 – 8	6 – 8	6 – 8
Conținut de ioni de clor, g/100 g hârtie max	0,05	0,05	0,05
Conținut de ioni sulfat, g/100 g hârtie max	0,10	0,10	0,10
Umiditate, % max	5 – 8	5 – 8	5 – 8

Din practica industrială, din încercările de verificare a eficacității anticorozive a sistemelor de ambalare cu hârtii anticorozive acoperite cu amestecuri de parafină și polimeri sintetici, precum și cu hârtie anticorozivă cu inhibitori volatili de coroziune a rezultat ca aceste sisteme asigură o protecție de 8 – 10 luni în climat temperat [3].

Hârtia creponată acoperită cu polietilenă se folosește în special la ambalarea benzilor și a tablelor laminate la rece. Hârtia acoperită cu polietilenă s-a obținut pentru prima dată la SC

AMBRO SA Suceava prin acoperirea hârtiei sulfat suport anticorozive, prin extrudare cu polietilenă. Complexul astfel obținut s-a utilizat ca înlocuitor a hârtiei tratate cu parafină în amestec cu polimer. Ulterior, tehnologia a fost preluată de alți producători din țară pe suport de hârtie creponată. Hârtia creponată acoperită cu polietilenă se fabrică în mai multe tipuri, în funcție de gramaj, începând cu 70 (g/m²), asigurând o protecție de 12 luni în climat temperat. Pentru hârtia acoperită cu polietilenă caracteristicile de calitate sunt prezentate în tabelul 3 [3].

Tabel 3 Caracteristici de calitate hârtie anticorozivă acoperită cu polietilenă

Caracteristici	Condiții de admisibilitate
	Hârtie acoperită cu polietilenă
Masa hârtiei suport, g/m ²	74
Masa polietilenă, g/m ²	18
Masa hârtiei acoperite, g/m ²	92
Grosimea, mm	0,15
Densitatea aparentă, g/cm ³ , min	0,628
Sarcina de rupere, daN(Kgf), min:	
în direcție longitudinală	6,6
în direcție transversală	3,7
Rezistența absolută la plesnire daN(Kgf)/cm ² , min	2,2
Rezistența absolută la sfășiere, N(gf) cm/cm, min:	
în direcție longitudinală	133
în direcție transversală	149
Permeabilitatea la grăsimi, s, min	150
Permeabilitate la apă, ore la 500 mm H ₂ O min.	Peste 8 ore
Permeabilitate la aer, ml/min	1,8
Capacitate de protecție anticorozivă la camera de climă, după 21 cicluri	7,6

Hârtie anticorozivă creponată acoperită cu polietilenă și inhibitor volatil de coroziune este un complex anticoroziv care se produce actual în țară la nivel experimental prin acoperirea

hârtiei suport creponate pe o față cu polietilenă și pe cealaltă față cu inhibitor volatil de coroziune. Caracteristicile pentru aceste hârtii sunt prezentate în tabelul 4[3].

Tabel 4 Caracteristici de calitate hârtie anticorozivă acoperită cu polietilenă

Caracteristici	Condiții de admisibilitate
	Hârtie acoperită cu polietilenă
Masa hârtiei suport, g/m ²	80
Masa inhibitorului, g/m ²	19,5
Masa polietilenă, g/m ²	25
Masa hârtiei acoperite cu complex anticoroziv, g/m ²	120
Sarcina de rupere, daN(Kgf), min:	
în direcție longitudinală	5,8
în direcție transversală	-
Alungire la rupere, %	
în direcție longitudinală	3,8
în direcție transversală	6,2
Rezistența absolută la plesnire daN(Kgf)/cm ² , min	3,1
Rezistența absolută la sfășiere, N(gf) cm/cm, min:	
- în direcție longitudinală	120
- în direcție transversală	135
Permeabilitatea la grăsimi, s, min	150
Permeabilitate la vapori apă, g/m ² /24 h	
- Probă plană	10
- Probă indoită	12
Permeabilitate la aer (100 ml col apă) ml/min	2
pH extras apos	7,4
Conținut de cloruri (în Cl ⁻), %	0,032
Conținut de sulfați (în SO ₄), %	0,056
Capacitate de protecție anticorozivă la camera de climă, după 21 cicluri	8

b) Inhibitorii de coroziune

Inhibitorii de coroziune sunt substanțe chimice care adăugate în cantități mici pe suprafața metalului de protejat sau a ambalajelor, în special a hârtiei, pot reduce viteza de coroziune. Alegerea unui inhibitor depinde atât de aliaj cât și de mediul de coroziune. Inhibitorii reduc în general coroziunea prin formarea unui strat adsorbit pe suprafața metalului, precipitând un film de sare pe metal sau producând pasivarea metalului prin menținerea unui film subțire de oxid. Practica prevenirii și controlului coroziunii utilizează ca inhibitori numeroși compuși chimici, care sunt clasificați după mai multe criterii principale. Încadrarea unui inhibitor într-o anumită grupă nu este rigidă, adeseori o anumită substanță, cu proprietăți de inhibare, apare în mai multe clasificări, în funcție de criteriul abordat. Din punct de vedere electrochimic, cel mai important criteriu este cel după modul de acțiune.

Inhibitorii de coroziune atmosferică pot fi împărțiți, după proprietățile și caracterul lor, în inhibitori nevolatili și inhibitori volatili.

Inhibitorii nevolatili se impart la randul lor în două grupe, după cum acțiunea lor este limitată la locul de contact cu suprafața metalului (de ex. nitriți, fosfați etc.) sau se extinde repede pe acesta (de ex. benzoații metalelor alcaline, alcaline-pământoase sau ai unor metale grele etc.)

Inhibitorii volatili de coroziune se deosebesc prin faptul că ei pot proteja metalele, aplicându-se în faza gazoasă. Volatilitatea lor determină durata acțiunii lor protectoare. Ei se folosesc atât pentru saturarea aerului din încăperile în care se pastrează sau se prelucrează piesele metalice, cât și pentru încorporarea lor în ambalajele de protecție (ca strat de acoperire pe hârtie de ambalaj).

Folosirea inhibitorilor volatili în controlul coroziunii trebuie să țină cont de următoarele aspecte: costul tratamentului, probleme de contaminare și de mediu pe care le ridică, problemele legate de securitatea și sănătatea în muncă.

Dintre inhibitori volatili cel mai cunoscut este nitritul de diciclo-hexilamina cu denumirea comercială de Dichan sau VCI 260.

În prezent, se folosesc și alți produși volatili, din diferite amine, benzoați, esteri ai acizilor organici în soluție alcoolică, pentru a evita problemele legate de mediu.

Eficacitatea inhibitorilor de coroziune depinde de o serie de factori ca: perioada de protecție, umiditatea, acizii și amprentele, temperatura, natura metalului de protejat, etanșeitatea ambalajului [4].

Ca metode de verificare a eficacității inhibitorilor, așa după cum s-a mai prezentat în articole anterioare similare, se menționează determinarea vitezei de coroziune, prin cântărirea probelor metalice protejate și neprotejate, ținute în aceleași condiții și exprimată în $g/m^2/h$ sau utilizarea unor teste pe baza unor indici de coroziune, cum ar fi: indice gravimetric, indice de penetrație, indice volumetric de hidrogen și indice volumetric de oxigen [5].

c) Condiții de calitate impuse hârtiilor suport pentru protecția anticorozivă

Este bine cunoscut faptul că, pentru obținerea hârtiilor suport anticorozive trebuie să se țină cont de condițiile de calitate impuse pentru protecția anticorozivă, în special: pH (6,5 - 8), conținutul de ioni de clor (max. 0,05%), sulfati (max. 0,1%), nitriți, nitrați.

Utilizarea produselor VCI la hârtiilor anticorozive poate aduce și o serie de neajunsuri, cum ar fi: creșterea conținutului de clor liber, cloruri, nitriți și nitrați din hârtie și implicit apariția în timp a fenomenelor de coroziune la ambalarea produselor și echipamentelor metalice.

Determinarea clorurilor, sulfatilor, nitriților și a nitraților din hârtiile și complexele anticorozive se poate face, atât prin metode clasice volumetrice, cât și prin metode spectrofotometrice aplicate extractului apos la rece sau la cald din hârtia supusă încercărilor de laborator.

În ultima perioadă au început să se utilizeze, din ce în ce mai mult, pentru determinarea clorurilor, nitriților, nitraților, metode de mare precizie, cum ar fi spectrofotometria sau cromatografia cu schimbători de ioni.

Introducerea unor criterii de admisibilitate în ceea ce privește pH-ul, conținutul de clor, sulfati, nitriți, nitrați din hârtiile anticorozive tratate cu VCI presupune aducerea lor la o compoziție chimică conformă unor fișe tehnice elaborate fie de producătorul de hârtie, fie de un organism de standardizare, al cărui profil cromatografic este același, iar cantitățile de constituenți chimici trebuie să se încadreze în limitele cerute de normele respective.

Acest control al calității hârtiilor și complexelor anticorozive tratate cu VCI este obligatoriu, atât pentru producătorul sistemului de ambalare, cât și pentru producătorul sau importatorul de VCI, iar pe piață trebuie puse în circulație numai astfel de produse verificate și conforme. Profilul cromatografic trebuie să

însoțescă orice lot de hârtii și complexe

anticorozive tratate cu VCI.

II. PARTEA EXPERIMENTALĂ

Metode și mod de lucru

Materiale utilizate

S-au determinat, pe extrase apoase la cald (conform SR EN 645/1996), următorii parametri:

Hârtii suport și complexe anticorozive

- Conținutul de inhibitor din hârtie (conform metodei indicate de producătorul VCI);
- Conținutul de cloruri, conform SR ISO 9197-1/1993

Pentru partea experimentală s-au utilizat hârtii și complexe anticorozive din import sau fabricate în țară, după cum urmează:

- P1- hârtie suport Rusia natur 50 g/m²,
- P2 - hârtie suport Estonia natur 70 g/m²,
- P3 – hârtie suport kraftliner România (70 g/m²),
- P4 – hârtie suport kraftliner Bosnia (60 g/m²),
- P5 - hârtie suport semifabricată creponată România 90 g/m².
- P6 - hârtie kraftliner tratată VCI (70 g/m²),
- P7 - hârtie creponată cu polipropilenă și tratată cu VCI (180 g/m²),

Determinarea conținutului de cloruri din hârtia anticorozivă

Conținutul de cloruri din 100 ml de extract apos la cald se determină prin titrarea potențimetrică cu soluție de nitrat de argint în prezența acetonei. Acetatul de cupru (II) se adaugă în scopul reducerii eventualei interferențe care se datorează diminuării carbohidraților. Pentru verificare și reproductibilitatea rezultatelor s-au efectuat și teste prin metode spectrofotometrice.

Inhibitori volatili de coroziune – VCI

Determinarea conținutului de inhibitor (VCI) din hârtie

Produsul folosit pentru tratarea hârtiilor suport are denumirea comercială DIPRO 118 și este un produs chimic compus din diferite amine, inhibitori anticorozivi și soluții alcoolice. Conform fișei tehnice produsul DIPRO 118 (furnizor DIFFUTHERM B.V. Elveția) este un compus lichid cu un pH = 9, culoare gălbuie, cu următoarea compoziție chimică:

Metodă presupune imersarea unei mostre de hârtie cu o dimensiune de 10*10 cm, tratată cu VCI, într-o cantitate de 100 ml apă distilată și uscarea la etuva termoreglabilă, la o temperatură de 80°C, timp de 5 ore. Mostrele de hârtie supuse acestei analize s-au cântărit înainte de imersarea în apă distilată și după uscare la etuvă.

- nitrit de sodiu și acid benzoic în proporție de 10 – 25%;
- 2 – aminoetanol în proporție de 5-10%;
- 2 – propanol în proporție de 1 – 5%.

III. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Într-o primă fază au fost analizate o serie de hârtii suport, de gramaje și proveniențe diferite, din punct de vedere al conținutului de cloruri. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 5.

Tabel 5 Conținut de cloruri din probele de hârtie suport

Caracteristica, UM	P1 Hârtie Rusia natur – suport	P2 Hârtie Estonia natur - suport	P3 Hârtie România kraftliner suport	P4 – Hârtie Bosnia kraftliner suport	P5 Hârtie Romania semifabricata creponată – suport
Gramaj, g/m ²	50	70	70	60	90
Cloruri, mg/m ²	23	81	4,45	-	32
Cloruri, %	0,046	0,116	0,006	0,12	0,036

Din analiza datelor înscrise în tabelul 5 și plecând de la ideea că o hârtie suport poate fi

utilizată ca ambalaj anticoroziv numai în cazul în care nivelul de cloruri este mai mic de 0,05% (în extras apos), se constată că, 3 din cele 5 probe

indeplinesc această condiție, și anume: P1 – hârtia suport Rusia, P3 – hârtia suport kraftliner România și P5 - hârtie suport semifabricată creponată România.

În etapa următoare hârtiile suport Kraftliner România și hârtiile suport semifabricată creponată au fost tratate pe o

instalație industrială din țară cu DIPRO 118 – VCI. Hârtia suport creponată a fost acoperită pe o față și cu PPE. S-au efectuat determinări privind conținutul de inhibitor volatil de coroziune – VCI și conținutul de cloruri din hârtiile tratate. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 6.

Tabel 6 Influența tratamentului cu VCI asupra calității sistemului anticoroziv

Caracteristica, UM	P6 Hârtie kraftliner tratată VCI	P7 Hârtie creponată cu polipropilenă și tratată VCI
Masa hârtiei, g/m ²	70	
Masa hârtiei acoperite (PPE + VCI), g/m ²	-	180
Conținut VCI, g/m ²	3,46	3,04
Cloruri, %	0,09	0,07

Din analiza datelor prezentate în tabelul 6 s-a constatat că, la probele tratate cu VCI (P6 și P7), la conținuri mici de VCI, între 3,04 – 3,46 g/m² (față de 16 -20 g/m² cât indică literatura de specialitate), conținutul de cloruri depășește valoarea admisă pentru o hârtie anticorozivă de calitate (0,05% cloruri). La proba P6 valoarea conținutului de cloruri este de 0,09% iar la proba 7 este de 0,07%. Se consideră că, sistemele anticorozive astfel obținute nu vor putea asigura, în timp, o protecție corespunzătoare. În schimb, determinarea conținutului de cloruri din ambalajul tratat reprezintă un indicator important pentru stabilirea concentrațiilor și dozelor de VCI utilizate pentru stratul de acoperire a ambalajului.

la aprecierea rapidă a dozelor optime de VCI ce se utilizează pentru stratul de acoperire.

Pentru a ne asigura de reproductibilitatea rezultatelor, pe viitor, trebuie avută în vedere și posibilitatea aplicării altor metode de determinare a conținutului de cloruri, dar și a celorlalți compuși chimici care se regăsesc în compoziția inhibitorilor volatili utilizați (sulfați, nitriți, nitrați), mult mai precise, cum ar fi metoda cromatografică cu schimbători de ioni. Totodată, trebuie avută în vedere și o formulă, clară și precisă, în sensul utilizării unor hârtii suport de la același producător, de calitate constantă, standardizată, cu aceeași amprentă cromatografică.

IV. CONCLUZII

Lipsa unor fișe tehnice sau standarde de produs care să reglementeze criteriile de admisibilitate atât pentru hârtiile suport, cât și pentru inhibitorii de coroziune, ridică serioase probleme producătorilor din țară de hârtii și complexe anticorozive, legate de calitatea chimică a acestor produse, în special în ceea ce privește aciditatea, conținutul de ioni de clor, sulfați, nitriți, nitrați.

Pentru condițiile experimentărilor de laborator abordate, determinarea indicatorilor chimici (de ex. conținutul de cloruri) din hârtia suport anticorozivă, precum și din sistemele anticorozive tratate cu VCI, permite indiscutabil

V. BIBLIOGRAFIE

1. STAS 8545-70 – Hartie suport pentru hartii anticorozive, Ed. Tehnica, Bucuresti
2. STAS 9039-71 – Hartie anticoroziva, Ed. Tehnica, Bucuresti
3. Herșcu, O., Petrescu, V., *Hartii si complexe anticorozive*, Revista de Celuloză și Hârtie, nr.10/1972, 534 – 537.
4. Eșanu, F., *Obținerea unor hârtii de ambalaj anticorozive*, Revista de Celuloza si Hârtie, nr. 8/1959, 263-267
5. Negreanu V., Axinte, A.M., Nechita, P. *Hârtii speciale de ambalaj*, Revista de Celuloză și Hârtie, nr.3/2013, 42 -46

FIBRE LIGNOCELULOZICE UTILIZATE LA OBȚINEREA MATERIALELOR COMPOZITE CU PROPRIETĂȚI TERMOIZOLANTE

Petronela Nechita

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

Corespondența autor: Universitatea “Dunărea de Jos” Galați, Facultatea de Inginerie și Agronomie Brăila, Calea Călărași nr. 29, e-mail: petronela.nechita@ugal.ro, tel: +40744704928

Rezumat

Materialele cu structură bio-compozită utilizate în procesul de izolare pentru clădirile de locuințe și infrastructură sunt materiale noi, emergente, care pot juca un rol semnificativ în următoarea generație de materiale utilizate în acest domeniu. Dezvoltarea de materiale durabile, ca alternativă la materialele pe bază de petrol sunt soluții căutate în scopul reducerii emisiilor de dioxid de carbon și pentru a genera mai multe oportunități economice pentru sectoarele agricol și forestier. Disponibilitatea cercetării în sensul identificării de materii prime compatibile din resurse regenerabile și dezvoltării unor materiale sustenabile de tipul structurilor bio-compozite oferă posibilitatea de protejare a mediului, de reducere a consumului de energie, prin proprietățile lor de izolare termică și fonică și de reducere a emisiilor compusilor organici volatili. Dezvoltarea acestor materiale noi, constă atât în înlocuirea fibrelor de armare sintetice cu fibre naturale cât și a matricii polimerice din materialele compozite cu rășini de tip biopolimer. Lucrarea prezintă o scurtă documentare cu privire la tipurile de fibre naturale utilizate la obținerea materialelor compozite cu proprietăți termoizolante, punându-se accent pe proprietățile mecanice, termice și pe metodele de modificare în scopul compatibilizării și îmbunătățirii capacității de dispersie în matricea polimerică a fibrelor lignocelulozice din diverse surse vegetale.

Cuvinte cheie: Fibre lignocelulozice, Materiale compozite, Ranforsare, Proprietăți mecanice, Izolare termică

Abstract

Materials with bio-composite structure used in insulation for residential buildings and infrastructure are new and emerging materials, which can play a significant role in the next generation of materials used in this area. Development of sustainable materials as an alternative to petroleum-based materials are sought solutions to reduce carbon dioxide emissions and generate more economic opportunities for agriculture and forestry. The availability of research to finding the compatible raw materials from renewable resources and the development of sustainable materials such bio-composite structures offer the possibility of environmental protection, reducing of energy consumption through their properties of thermal and sound insulation and decreasing of volatile organic compounds emissions. The development of these new materials is based on both to replace the reinforcing synthetic fibers with natural fibers and polymer matrix of composite materials with biopolymer resin.

The paper presents a short review on the natural fibers used in the manufacture of composite materials with insulating properties, focusing on mechanical and thermal properties and modification methods in order to improve the compatibility and dispersion ability in the polymer matrix of lignocellulosic fibers from various plant sources.

Key words: Lignocellulose fibres, Composite materials, Reinforcing, Mechanical properties, Thermal insulating.

I. INTRODUCERE

În ultimele două decenii s-a reluat interesul pentru utilizarea fibrelor naturale, provenite din lemn sau plante anuale, ca agenți de ranforsare a compozitelor cu matrice polimerică. Dacă la început interesul a fost în principal academic, în prezent s-a trecut rapid în zona comercială în vederea introducerii compozitelor armate cu fibre naturale (NFRCs) în industria auto și în domeniul construcțiilor. Fibrele naturale (de cele mai multe ori, de natură lignocelulozică) sunt studiate intens începând cu anii 1990 în instituții de cercetare și companii de automobile ca o alternativă ecologică la tradiționalele sisteme de ranforsare cu fibre de sticlă. [1]

Interesul pentru utilizarea fibrelor naturale în materialele compozite este susținut de faptul că, în comparație cu fibrele anorganice, fibrele naturale prezintă o serie de avantaje dintre care pot fi evidențiate: densitate redusă, costuri mici, abrazivitate redusă pentru echipamentele de prelucrare, sunt biodegradabile, prezintă pericol scăzut la prelucrare (nu sunt toxice), au proprietăți de rezistență mecanică comparabile cu ale fibrelor minerale (modul elastic și rigiditate), nivel ridicat de înglobare a materialelor de umplere. Față de fibrele minerale (fibrele de sticlă și fibrele carbon) care sunt fragile, fibrele lignocelulozice prezintă flexibilitate și elasticitate, permițând menținerea unui aspect de formă ridicat în timpul procesării. [2]

Organizația „The Technology Road Map for Plant/Crop” - sponsorizată de Departamentul American de Energie (DOE), și-a propus ca obiectiv țintă până în anul 2020, ca 10% din materiile prime de bază utilizate pentru construcția clădirilor să fie înlocuite cu resurse regenerabile derivate din plante, având deja planificate concepte de dezvoltare pentru a obține o creștere continuă de până la 50% înainte de 2050.[3]

Pe de altă parte, fibrele naturale sunt o materie primă regenerabilă anual astfel încât ele constituie practic o resursă nelimitată. Alt avantaj al utilizării fibrelor naturale în matrici (bio)-polimerice constă în faptul că modificarea suprafeței fibrelor lignocelulozice nu este necesară pentru a îmbunătăți adeziunea, în cazul

compozitelor biodegradabile, având în vedere natura chimică hidrofilă, similară atât pentru fibre cât și pentru matricea biopolimerică, spre deosebire de situația utilizării polimerilor sintetici, care au caracter hidrofob și pentru care este necesară compatibilizarea suprafeței fibrei pentru o bună dispersie în matricea polimerică.

Date din literatură [1,11] arată că producția globală de materiale plastice ranforsate cu fibre a crescut de la 5,9 mil.tone în anul 1999 la 8,7 mil.tone în anul 2011. O dată cu aceasta, s-au intensificat preocupările legate de mediu, cu privire la energia intensiv nesustenabilă pentru obținerea fibrelor sintetice și rigidizarea materialelor plastice, dar mai ales cele legate de reciclarea și opțiunile de eliminare finală a acestor materiale la sfârșitul ciclului de viață. În acest sens, la nivel european au fost aprobate o serie de directive: Directiva 99/31/CE privind depozitele de deșuri care stabilește măsuri, proceduri și linii directoare pentru a preveni sau a reduce pe cât posibil efectele negative asupra mediului pe care le pot avea activitățile de depozitare a deșeurilor pe durata întregului ciclu de viață al depozitului de deșuri și Directiva 2000/53/CE End of Life of Vehicles care prevede ca până în anul 2015 toate autovehiculele scoase pe piață trebuie să fie 95% reciclabile. Aceste prevederi sunt considerate drept bariere în dezvoltarea materialelor compozite din materiale plastice ranforsate cu fibre.[17]

Pentru a atenua o parte din aceste probleme de mediu generate și de creșterea producției de materiale sintetice, se manifestă din ce în ce mai pregnant interesul pentru materialele biocompozite, din resurse regenerabile a căror dezvoltare constă atât în înlocuirea fibrelor de armare sintetice cu fibre naturale cât și a matricii polimerice din materialele compozite cu rășini de tip biopolimer.

Deși utilizarea fibrelor naturale ca agenți de ranforsare a materialelor plastice s-a triplat în ultimul deceniu, materialele compozite reprezintă doar 1,9% din 2,4 mil. de tone. În același timp producția de materiale compozite cu fibre de carbon este mai redusă la nivel global și în UE (figura 1). [1]

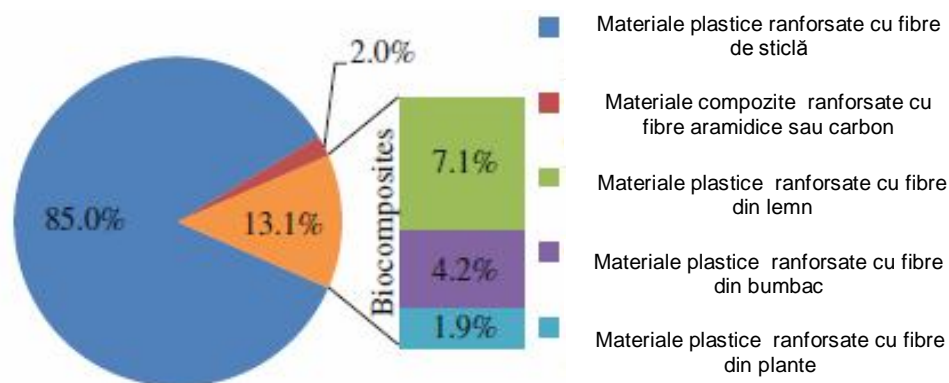


Fig.1 Structura pieței de materiale compozite în UE la nivelul anului 2010

Fibrele naturale combinate cu o matrice total bio-polimerică au potențialul de a schimba mult natura structurii materialelor și apar ca alternative realiste la armarea cu fibre sticlă a

compozitelor pe bază de hidrocarburi. La aceeași greutate sau pentru o greutate mai mică, fibrele naturale pot oferi aceleași performanțe și pot fi cu 25-30% mai rezistente. Aceste avantaje sunt prezentate cuantificat în tabelul 1. [1]

Tabelul 1 Comparație între proprietățile fibrelor naturale și fibrelor sintetice

Proprietatea	Fibre din plante (lignocelulozice)	Fibre de sticlă	Fibre carbon
Aspecte de natură economică			
Producția globală anuală– la nivelul anului 2010 (tone)	31000000	4000000	55000
Distribuția fibrelor pentru ranforsarea materialelor plastice în UE (tone)	Moderată (cca.60000)	Pe scară largă (cca.600000)	Redusă (cca.15000)
Prețul de cost (£/kg)	Redus (cca.0,5 – 1,5)	Redus (cca.1,3 – 20,0)	Ridicat (>12,0)
Caracteristici de natură tehnică			
Densitate (g/cm ³)	Redusă (cca. 1,35 – 1,55)	Ridicată (cca.2,5 – 2,7)	Redusă (1,7 – 2,20)
Rigiditate la întindere (GPa)	Moderată (cca.30 – 80)	Moderată (70 – 85)	Ridicată (150 – 500)
Rezistență la tracțiune (GPa)	Redusă (cca.0,4 -1,5)	Moderată (2,0 – 3,7)	Ridicată (1,3 – 6,3)
Alungire la rupere (%)	Redusă (cca.1,4 – 3,2)	Ridicată (cca. 2,5 – 5,3)	Redusă (0,3 – 2,2)
Abrazivitate	Nu	Da	Da
Aspecte de natură ecologică			
Consum de energie/kg fibre (MJ)	Redus (4 – 15)	Moderat (30 – 50)	Ridicat (>130)
Resursă regenerabilă	Da	Nu	Nu
Reciclabilitate	Da	Nu	Nu
Biodegradabilitate	Da	Nu	Nu
Caracter toxic	Nu	Da	Da

II. PRINCIPALELE SURSE DE FIBRE LIGNOCELULOZICE UTILIZATE CA AGENȚI DE ARMARE PENTRU MATERIALELE COMPOZITE

Există o gamă largă de materii prime care se constituie în importante surse pentru fibrele naturale (lignocelulozice) ce pot fi utilizate ca agenți de armare în materialele compozite. O clasificare a fibrelor celulozice *în funcție de specie lemnoasă* din care provin poate fi prezentată după cum urmează:

- fibre celulozice din lemn
 - *lemn de foioase* : eucalipt, mesteacăn, diferite specii de plop, bambus
 - *lemn de rășinoase*: molid, pin, brad
- fibre liberiene: in, cânepă, iută, kenaf, ramie, trestie de zahăr
- fibre din frunze: sisal, banana
- fibre din semințe: bumbac, capoc,
- fibre din fructe: coajă de nucă de cocos
- fibre din alge marine (Valonia), fungi și bacterii - Acetobacter
- fibre din țesuturi de animale marine (Phallusia mammillaris) - tunicate – Halocynthia roretzi
- fibre din deșeuri agricole: paie de grâu, orz, orez

În speciile fibroase menționate fibrele lignocelulozice se regăsesc în următoarele proporții:

- bumbac și in : 97-99%
- lemn : 41 – 53%
- diverse plante anuale: 30-43%

Date din literatură relevă faptul că, numai în domeniul construcțiilor, utilizarea fibrelor naturale (mai ales a microfidelor de dimensiuni cuprinse între 20 – 100 nm) ca agenți de armare în materialele plastice va cunoaște o creștere importantă în următorii ani. [4]

În termeni de utilizare, fibrele naturale pot fi clasificate ca fiind:

- **primare**: din lemn de rășinoase și foioase, fibre de in, sisal, bumbac, bambus – clasificate astfel după faptul că aceste surse de proveniență sunt cultivate special pentru obținerea fibrelor;
- **secundare**: fibre din frunze de ananas, bagasă, paie de orez, grâu, din semințele diferitelor plante – ca fiind obținute din producții secundare care rezultă de la procesarea acestor resurse naturale.

Pentru a evidenția efectul de ranforsare pe care îl prezintă fibrele naturale în materialele compozite, în tabelul 2 sunt prezentate proprietățile mecanice ale unor materiale compozite cu matrice de polipropilenă obținute prin procesul de presare matriță-contramatriță. Se observă că, materialele care conțin fibre liberiene prezintă proprietăți mecanice semnificativ mai mari în comparație cu materialele care conțin fibre din frunze și semințe sau făină din lemn.[4,5]

Tabelul 2 Proprietățile mecanice ale materialelor compozite ranforate cu fibre din plante și polipropilenă

Tipul de material de ranforsare	Conținutul de fibre (%)	Modulul elastic (GPa)	Rezistența la tracțiune (MPa)
Polipropilenă	0	0,7 - 1,7	19 – 35
Fibre liberiene			
In	40	8,8	57
Cânepă	40	6,9	52
Iută	40	3,7	27
Fibre din frunze			
Sisal	40	5,3	34
Ananas	20	0,6	32
Banane	50	1,5	31
Fibre din semințe			
Bumbac	30	1,9	27
Nucă de cocos	40	1,2	10
Palmier	40	0,7	8
Alte tipuri de fibre			
Bambus	50	3,6	30
Lemn (făină din lemn)	35	1,4	21
Fibra de sticlă	50	7,0	33

II.1 Structura și compoziția fibrelor naturale

II.1.1 Compoziția chimică a fibrelor naturale

Fibrele naturale sunt constituite în principal din celuloză. Alături de celuloză (42-55%), în compoziția chimică a țesuturilor vegetale sunt

prezenți și alți constituenți: hemiceluloze (10-25%), lignină (18 – 33%), substanțe extractibile (ceruri, rășini, substanțe pectice) și substanțe minerale (cenușă) (tabelul 3).

Tabelul 3 Distribuția componenților chimici ai fibrelor lignocelulozice în peretele celular

Stratul	Celuloză, %	Galactoglu - comanan, %	Xilan, %	Substanțe pectice, %	Lignină, %
Lamela mediană + Peretele primar	0,9	0,1	0,3	1,6	8,5
Stratul secundar S1	2,6	0,9	0,9	urme	1,4
Stratul secundar S2	35,7	14,9	9,0	urme	19,8
Stratul secundar S3	1,5	0,6	0,4	urme	0,9
Total componenți în peretele celular	40,7	16,5	10,6	1,6	30,6

II.1.2 Structura macroscopică a fibrelor naturale

Fibrele lignocelulozice se bazează pe *microfibrile elementare* care constituie unitatea structurală de bază a peretelui celular al plantelor. Microfibrilele sunt structuri cristaline și au o lățime de 10 – 30 nm, iar lungimea este nedefinită. Fiecare microfibrilă conține aproximativ 2 – 30.000

molecule de celuloză dispuse în mai multe straturi în secțiune transversală.

În figura 3 este prezentată structura schematică a membranei celulare, pentru fibrele din lemn (specii de foioase și specii de rășinoase) și fibrele din bumbac.

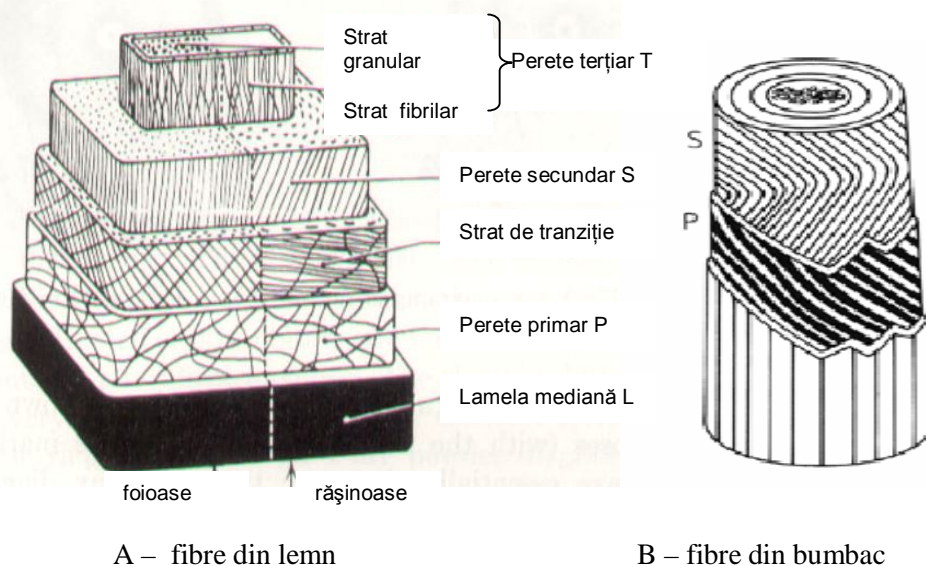


Fig. 3 Dispunerea elementelor structurale în membrana celulară

Plantele din bumbac, liber, in și ramie constau dintr-un singur tip de fibre formate dintr-o singură membrană celulară, în timp ce lemnul este

constituit din mai multe fibre sau membrane celulare. [5,6]

II.1.3 Proprietățile fibrelor din materiale lignocelulozice

Proprietăți mecanice și anatomo - morfologice

Indiferent de specia vegetală din care provin, atunci când sunt utilizate în materialele compozite ca agenți de armare a polimerilor sintetici sau naturali, fibrele vegetale (ligno-celulozice) trebuie să posede o serie de proprietăți, cum ar fi:

- caracteristici dimensionale cât mai reduse (dimensiuni de ordinul nanometrilor) cu un aspect de formă (Lungime/Diametru) cât mai ridicat; date din literatură evidențiază valori ale diametrului fibrei cuprinse între 10 – 100 nm;
- rezistență mecanică ridicată – un unghi de înclinare a microfibrilei față de axa fibrei celulozice, cât mai redus;
- proprietăți superficiale adecvate pentru a asigura compatibilitatea cu polimerii

sintetici și naturali și capacitatea de dispersie ridicată în matricea polimerului:

- rezistență la temperaturi mai mari de 200°C;
- stabilitate dimensională ridicată pentru a nu modifica proprietățile compozitelor;
- puritate ridicată (conținut de α celuloză > 95%)

Fibrele celulozice din lemn, de exemplu, sunt obținute prin delignificarea lemnului prin diferite procedee chimice (alcaline, acide, neutre, oxidative), mecanice, termo-mecanice, chimico-termomecanice, explozie cu abur. Caracteristicile fizico-chimice ale fibrelor obținute sunt influențate de specia lemnului, de condițiile de delignificare (temperatură, presiune) și de natura compușilor chimici utilizați pentru eliminarea incrustelor din lemn. [9,10,13,14]

În general, caracteristicile dimensionale ale fibrelor celulozice obținute din diferite specii vegetale și prin diverse procedee de delignificare sunt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4 Dimensiunile fibrelor celulozice din diferite specii vegetale

Natura fibrei	Lungimea fibrelor, mm			Diametrul fibrelor, mm		
	minim	maxim	medie	minim	maxim	Medie
Specii de rășinoase						
Pin	2,6	4,4	3,5	0,03	0,075	0,05
Brad	2,6	3,8	3,2	0,025	0,069	0,047
Molid	2,6	3,5	3,05	0,024	0,045	0,035
Specii de foioase						
Plop	0,78	1,68	1,15	0,020	0,046	0,03
Mesteacăn	0,78	1,63	1,15	0,014	0,042	0,025
Fag	0,7	1,72	1,13	0,015	0,029	0,022
Salcie	0,8	1,3	1,05	0,02	0,03	0,025
Specii de plante						
Paie și ierburi	-	-	1,0 -1,1	-	-	0,009-0,013
Paie de orez	-	-	0,5	-	-	0,0085
Trestie de zahăr	-	-	1,7	-	-	0,02
Bambus	-	-	3-4	-	-	0,014

În tabelul 5 sunt prezentate proprietățile mecanice ale anumitor tipuri de fibre celulozice.

S-a dovedit experimental că, proprietățile de rezistență a fibrelor provenite din materiale lignocelulozice și astfel potențialul de utilizare a acestora ca agenți de armare în materialele compozite crește pe măsură ce structura fibrei celulozice este redusă la unitățile elementare (microfibrile). Astfel, în literatură sunt date diverse valori ale modulului elastic al acestor elemente

structurale, care variază între 70 – 150 GPa. Din punct de vedere teoretic, dacă structura poate fi redusă la nivelul cristalitelor, atunci modulul elastic are valoarea de aprox. 250GPa. În practică însă, nu există încă o tehnologie care să conducă la obținerea acestei valori. (tabelul 6). Celuloza extrasă din cochilia animalelor marine (tuinicina) a fost utilizată ca agent de armare în materiale polimerice. Aceste structuri microcristaline produse pe cale biologică, sunt aproape lipsite de defecte și

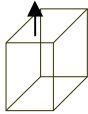


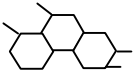
impurități și au proprietăți fizice asemănătoare cu cele ale cristalelor perfecte. Alte studii au la bază utilizarea celulozei bacteriene, produsă din speciile

de Acetobacter, care prezintă proprietăți unice cum ar fi: rezistența mecanică ridicată și o rețea fibroasă de înaltă puritate și finețe.[11,12,18]

Tabelul 5 Caracteristicile mecanice ale fibrelor celulozice din diferite specii

Tipul de fibră	Diametrul, μm	Densitate, g/cm ³	Conținut de umiditate, %	Rezistența la tracțiune critică, MPa
Bumbac	-	1,5	-	500 – 880
Iută	200	1,45	12	460-533
Nucă de cocos	100-450	1,15	10-12	131-175
Banană	80-250	1,35	10-12	529-754
Sisal	50-200	1,45	11	568-640
În	-	1,5	-	1100
Celuloză sulfat	25 -50	1,54	-	1000
Câneșă	48	0,673	-	200-300
Ananas	20-80	1,44	-	413-1627

Tabelul 6 Relația structură – proprietăți mecanice în fibrele celulozice

Component	Structură	Modulul de elasticitate
Lemn		10 GPa
Fibră celulozică		40 GPa
Microfibrilă		70 – 150GPa
Cristalite		250 GPa

Proprietăți termice ale fibrelor naturale

Principalele proprietăți termice ale fibrelor naturale, pe baza cărora se stabilesc cele mai adecvate domenii de utilizare (cum ar fi izolarea termică) precum și valorile celor mai indicați parametri tehnologici din procesele de fabricație sunt:

- conductibilitatea termică;
- căldura specifică;
- termostabilitatea;
- rezistența la aprindere

Conductibilitatea termică

Conductibilitatea termică este proprietatea unui material de a fi străbătut de un flux de căldură

sub acțiunea unei diferențe de temperatură, adică proprietatea materialului de a transporta căldura dintr-o zonă unde temperatura este mai ridicată spre o zonă unde temperatura este mai scăzută. Conductibilitatea termică a unui corp se poate aprecia prin **conductivitate**, care este numeric egală cu cantitatea de căldură ce trece în unitatea de timp prin unitatea de suprafață separatoare când gradientul de temperatură este egal cu unitatea. Conductivitatea termică este o constantă a fiecărui material (substanțe) a cărei valoare depinde de densitate, porozitate, umiditate, temperatură etc. Capacitatea de izolare termică a unui corp este invers proporțională cu conductivitatea termică a corpului considerat.

Conductivitatea termică a fibrelor naturale diferă de la un tip de fibră la altul, dar comparativ

cu conductivitatea aerului este mult mai mare. Astfel, conductivitatea fibrelor de lână este de 7,3 ori mai mare decât a aerului, iar a fibrelor de bumbac de 17,5 ori.

Pentru a fi considerat termoizolant, un material trebuie să îndeplinească următoarea condiție: conductivitatea termică de calcul să fie mai mică sau cel mult egală **cu 0,10 W/(m²K)**.

Tabelul 7 Comparație între conductivitatea termică a unor materiale

Tipul de material termoizolant	Conductivitatea termică, W/mK
Vata minerală din fibră de sticlă	0,044
Vata minerală bazaltică	0,042
Polistiren expandat	0,045
Fibre lignocelulozice	0,037
Polistiren extrudat	0,034
Spuma poliuretanică	0,023

Capacitatea de izolare termică a materialelor compozite ce conțin fibre naturale nu este dependentă semnificativ de natura și tipul fibrelor, ci de cantitatea de aer staționar intra- și interfibrilar. Astfel, capacitatea de izolare termică a fibrelor sau a materialelor compozite care conțin fibre, va fi cu atât mai mare, cu cât structura și starea de suprafață a acestora (prezența cavitațiilor, porozităților etc.) va permite înglobarea unei cantități mari de aer staționar. În plus, materialele compozite ranforsate cu fibre lignocelulozice au și proprietăți de izolare fonică, comparativ cu alte tipuri de materiale. [12,18]

Termostabilitatea fibrelor

Termostabilitatea fibrelor reprezintă proprietatea acestora de a nu-și modifica semnificativ însușirile într-un anumit interval de temperatură. Termostabilitatea fibrelor se apreciază prin evaluarea modificării caracteristicilor, survenite ca urmare a unui tratament termic urmat de condiționare. Din punct de vedere al termostabilității fibrele se împart în:

- *fibre cu termostabilitate redusă*, cele la care se înregistrează modificări ale caracteristicilor la temperaturi de 70°C – 90°C;

Comparativ cu alte materiale utilizate în prezent în procesul de izolare termică a clădirilor, conductivitatea termică a fibrelor lignocelulozice este mai redusă, ceea ce constituie un argument important în recomandarea acestora ca agenți de ranforsare în materialele compozite utilizate la izolarea termică a clădirilor (tabelul 7).[7,8,18]

- *fibre cu termostabilitate normală*, cele care nu suferă modificări esențiale până la temperaturile de 120°C – 150°C;
- *fibre cu termostabilitate ridicată*, cele ale căror caracteristici se păstrează la temperaturi de peste 200°C – 250°C.

Comportarea la aprindere și ardere

Rezistența la aprindere a fibrelor se apreciază prin capacitatea acestora de a se opune arderii atunci când vin în contact direct cu flacăra. Din acest punct de vedere fibrele se clasifică în:

- *inflamabile*, care se aprind ușor și propagă continuu flacăra, întreținând arderea (fibrele celulozice naturale și artificiale, poliacrilnitrilice etc);
- *inflamabile*, care se aprind, dar nu întrețin arderea, se sting de la sine după îndepărtarea flăcării (fibrele naturale animale, poliesterice, poliamidice etc);
- *neinflamabile* nu se aprind și nu întrețin arderea (azbest, stică, policlorvinilidenice etc) fibrelor.

Fibrele celulozice (naturale și artificiale) se aprind ușor, ard continuu, iar în urma arderii rezultă o cenușă fină, excepție face acetatul, care prin combustie se topește, lăsând un reziduu cărbunos. Bumbacul prin ardere degajă un miros specific (de hârtie arsă), iar în stare presată are proprietatea de a

arde mocnit, fără flacără. Arderea fără flacără poate dura câteva zeci de ore. Dacă arderea mocnită ajunge într-o zonă mai afânată, atunci pot izbucni flăcările. Din aceste motive, se recomandă ignifugarea (aditivi pe bază de acid boric etc.) acestor fibre atunci când sunt utilizate în materialele compozite destinate izolării termice a clădirilor.

Capacitatea de dispersie în matricea polimerică

O dispersie corespunzătoare a fibrelor lignocelulozice în matricea polimerică implică o separare a fibrelor (fibrele nu trebuie să fie aglomerate) astfel încât fiecare fibră să fie înconjurată de polimer. O insuficientă dispersie a fibrelor celulozice în matricea polimerică are ca rezultat obținerea unor materiale compozite cu proprietăți mecanice neuniforme. Este important să se asigure o dispersie omogenă a fibrelor în scopul obținerii unor materiale compozite cu maximum de rezistență și performanță. Există doi factori importanți care influențează capacitatea de dispersie a fibrelor: *caracterul hidrofил al fibrelor celulozice*, (prezența legăturilor de hidrogen între fibre), *lungimea fibrei* și *cornificarea fibrelor* în timpul uscării. Acești factori trebuie luați în considerație și la tendința de aglomerare a fibrelor celulozice în timpul amestecării.

Lungimea fibrei este un parametru critic. Astfel, o valoare prea ridicată a lungimii fibrelor va avea ca rezultat aglomerarea și „încurcarea” acestora, iar o valoare prea redusă a lungimii va avea ca efect reducerea suprafeței de transfer a sarcinii pentru realizarea unui proces de armare corespunzător. În literatură se evidențiază valoarea de 0,4 mm ca fiind optimă.

Capacitatea slabă de dispersie a fibrelor celulozice datorată *caracterului hidrofил* al acestora poate fi îmbunătățită printr-o serie de metode care implică *modificarea superficială a fibrelor* prin modificarea chimică a grupelor hidroxil ale celulozei care sunt localizate la suprafața fibrelor. În acest scop, atunci când sunt utilizate în matrici de polimeri sintetici, fibrele lignocelulozice sunt supuse unor pretratamente chimice cum ar fi: acetilare, introducerea de noi grupe funcționale (grefare), organosilanare, sau se recomandă utilizarea agenților de dispersie pe bază de acid stearic sau ulei mineral. Aceste pretratamente aplicate fibrelor pentru creșterea capacității de dispersie și pentru hidrofobizare, implică

introducerea în matricea compozită, alături de fibre și polimeri, a unui al treilea component care poartă numele de *agent de compatibilizare* sau *de cuplare*. Acești auxiliari au rolul de a îmbunătăți proprietățile superficiale și adeziunea dintre fibrele celulozice și polimer. Asigurarea unei bune adeziuni la interfața fibre celulozice – polimer va avea ca rezultat obținerea unor materiale compozite cu caracteristici de rezistență și duritate corespunzătoare. O altă problemă a capacității de dispersie reduse a fibrelor lignocelulozice în matricea polimerică o constituie *fenomenul de cornificare* ca rezultat al aglomerării ireversibile a fibrelor în timpul procesului de uscare prin formarea unor legături suplimentare de hidrogen în zona amorfă a structurii celulozei. În timpul evaporării apei prin uscare, fibrele și peretele celular al fibrelor se contractă și ca rezultat crește intensitatea forțelor de legătură. Pentru a preveni acest fenomen, este indicat ca la izolarea fibrelor lignocelulozice din speciile vegetale procesul de uscare să fie condus prin atomizarea suspensiei apoase de fibre.[15]

Aspectul de formă al fibrelor celulozice

Aspectul de formă al fibrelor definit ca raportul dintre lungime și diametru, reprezintă un parametru critic pentru materialele compozite. O exprimare a raportului de formă a fibrelor (l/d) a fost propusă de Cox pe baza analizelor efortului de forfecare, având următoarea ecuație:

$$L_c / d = \sigma_{fu} / 2\tau_y ,$$

în care:

l_c – lungimea critică a fibrei;

d – diametrul fibrei;

σ_{fu} – rezistența la tracțiune critică;

τ_y - efortul de forfecare la interfața fibră – polimer

Pentru o rezistență la tracțiune critică controlată, ecuația arată o relație invers proporțională între lungimea și diametrul fibrei și efortul de forfecare. Se consideră că pentru o armare optimă a materialelor compozite există un aspect de formă critic care poate fi definit ca aspectul de formă minim al fibrei în care se produce forfecarea maximă pentru o sarcină dată. Dacă aspectul de formă este mai mic decât această valoare critică, atunci transferul efortului de forfecare va fi insuficient, și prin urmare armarea produsă de fibre va fi inefficientă. Contrar, dacă aspectul de formă este foarte ridicat, fibrele se

aglomerează în „ghemuri” în timpul amestecării cu polimerul, provocând probleme de dispersie.

Unghiul de înclinare a microfibrilei față de axa fibrei

Așa cum s-a menționat în paragrafele anterioare, fibrele celulozice sunt membrane compozite formate din câteva straturi elementare: peretele primar, stratul secundar care este format din straturile S1, S2 și S3. Stratul S2 are cea mai mare grosime și conferă rigiditate fibrei. Unghiul de înclinare a microfibrilelor reprezintă o caracteristică importantă pentru caracterizarea fibrelor celulozice, măsurarea acestui parametru constituind un pas important în procesul de înțelegere și cunoaștere a elasticității și a proprietăților de rezistență a fibrelor în general. Cu cât unghiul de înclinare a microfibrilei față de axul fibrei este mai redus, cu atât rezistența mecanică și elasticitatea fibrei sunt mai ridicate. [16]

III. CONCLUZII

În concluzie, interesul pentru utilizarea fibrelor naturale în materialele compozite este susținut de avantajele pe care acestea le prezintă în comparație cu fibrele anorganice: densitate redusă, costuri mici, abrazivitate redusă pentru echipamentele de prelucrare, sunt biodegradabile, prezintă pericol redus la prelucrare (nu sunt toxice), au proprietăți de rezistență mecanică comparabile cu ale fibrelor minerale (modul elastic și rigiditate), nivel ridicat de înglobare a materialelor de umplere. Față de fibrele minerale care sunt fragile, fibrele lignocelulozice prezintă flexibilitate și elasticitate, permițând menținerea unui aspect de formă ridicat în timpul procesării.

Fibrele naturale constituie o resursă nelimitată întrucât reprezintă o materie primă regenerabilă anual.

Conductivitatea termică a fibrelor lignocelulozice este mult mai redusă comparativ cu alte materiale utilizate în prezent în procesul de izolare termică, ceea ce constituie un argument important în recomandarea acestora ca agenți de ranforsare în materialele compozite termoizolante.

IV. BIBLIOGRAFIE

1. Darshil U. Shah, *Developing plant fibre composites for structural applications, by optimising composite parameters: a critical review*, J Mater Sci (2013) 48:6083–6107
2. Jianqiang Wei, Christian Meyer, *Sisal fiber-reinforced cement composite with Portland cement substitution by a combination of metakaolin and nanoclay*, J Mater Sci (2014) 49:7604–7619
3. Brenci, L.M., Coșereanu C., Fotin A., Vasilache A., - *Cercetări privind conductivitatea termică a compozitelor ecologice realizate din fibre*, Proligno, vol.9, nr.3, (2013), 34 -41
4. Gherghișan M.A., Cișmaru I., - *Cercetări privind influența matricei compozitelorcu puzderii de cânepă asupra transferului termic*, Proligno, vol.9, nr.3 (2013), 26 - 33
5. Gullichsen J. – *Wood Fibers in Papermaking Science and Technology* – pag. 20 – 21 - Tappi Press, 2000
6. Einchhorn S.J, Sirichaisit J., Young R.J. – *Deformation mechanisms in Cellulose Fibres, Paper and Wood* - Journal of Materials Science – 36 (2001) – 3129 – 3135
7. *Composite materials reinforced with cellulose – recycled fibres* – www.book-of-abstracts.com
8. Dominik Pauksza, Justyna Zielinska-Mackowiak, *Crystallisation of polypropylene matrix in composites filled with wooden parts of rapeseed straw*, J Therm Anal Calorim (2012) 109:611–618
9. M.A. Gherghișan, I.Cișmaru, *Cercetări preliminare privind procentul optim de puzderii de cânepă în realizarea panourilor pentru placări si a materialelor de umplutură în construcții*, Proligno, Vol.9, nr.1, 2013, p. 61-70
10. John Summerscales, Nilmini P.J. Dissanayake, Amandeep S. Virk , Wayne Hall *A review of bast fibres and their composites. Part 1 – Fibres as reinforcements, Composites: Part A* 41 (2010) 1329–1335
11. K.G. Satyanarayana et al. / *Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers— An overview/Progress in Polymer Science* 34 (2009) 982–1021

12. S. Alix et al. / Composites: Part A 39 (2008) 1793–1801S. *Biocomposite materials from flax plants: Preparation and properties*
13. N.Popa, R.Todirica, V.I.Popa, N.Guido, A.Mija, G.Aniculaesei *Composites based on natural resurces lignocelluloses, lignins and furan resins*, :8th ILI Forum, The ILI Umbrella Programme and other Existing or New Approaches in Lignin Research, Rome, Italy, May 10-12, , Proceedings, p.47, 2007
14. N.Popa, R.Todirica, V.I.Popa, 10th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Stockholm, Sweden, August 25-28, Proceedings, p.332, 2008.
15. Bledzki AK, Gassan J. *Composites reinforced with cellulose based fibres*. Prog Polym Sci 1999; 24(2):221–74.]
16. Maya Jacob John, Sabu Thomas, *Biofibres and biocomposites*, Carbohydrate Polymers 71 (2008) 343–364
17. http://ec.europa.eu/environment/waste/pdf/guidance_doc.pdf
18. <http://www.tex.tuiasi.ro/biblioteca/carti/>

V. MULȚUMIRI

Această lucrare a fost realizată prin programul Parteneriate în domenii prioritare – PNII, derulat cu sprijinul MEN – UEFISCDI, proiect nr. **PN-II-PT-PCCA-2013-4-0989**.

Book review

BIO-BASED COMPOSITES FOR HIGH-PERFORMAMCE MATERIALS – From Strategy to Industrial Application

**Wirasak Smitthipong, Rungsima Chollakup and Michael Nardin (Eds.), CRC Press
Taylor & Francis Group, 2015, 324 pp. ISBN 978-1-4822-1448-2 (Hardback)**

At present, there is an increasing interest to substitute fossil raw materials with renewable ones based on biomass. Biomass is not only renewable, but it is also available in huge quantities and can be a viable option for obtaining almost all the products derived from oil. Besides, there are a lot of technologies that allow transforming biomass according to the principles of green chemistry.

Chapter 1- *Bio-based composites: an introduction* discusses the advantages of introducing natural fibers in structures with corresponding properties to be applied in different fields. The combination of natural fibers and natural plastics produces the necessary performance on its own or with the addition of petroleum-based polymers, offering a path to achieve eco-friendly materials. Under these conditions, it is important to analyze the access to the raw materials, taking into account some aspects presented in Chapter 2- *Bio-based strategy: food and non food markets*. It is known that obtaining biochemicals from resources claimed by the food industry opens up a competition, especially when the starch represents the main raw material. Thus, the sustainability and the economic opportunity of shifting the industry to other biomass resources processed by biorefining should be considered. Bio-based economy success has to include increased productivity, investments in innovation, technology development, access to capital, supportive stable policies and ready market. Biomass can be used to obtain both energy and chemicals.

The development of the technologies to be applied has to be based on a *Strategy of bio-based resources: material versus energy* (Chapter 3). Having in mind the involved resources, starch as well as plant fibers can be used for energy, but at the same time composite applications can be of interest. The best solution will be correlated mainly with the cost. Other issues generating interest are material engineering, energy consumption, expanding world population, maintaining wilderness areas, cleaning up the environment, and excessive consumption of natural resources. Structural biological materials are complex and can represent models to obtain composites.

Thus, in Chapter 4 some examples concerning *Bio-inspired materials* are presented. Several attempts have been made to imitate biological structures and functions by using bottom-up strategies to design molecules that are capable of self-assembly. These refer to the use of peptide amphiphiles and nucleic acids, or to creating lightweight materials and building design, or taking gecko feet, natural glues produced by mussels and the layered structure of abalone shells as models.

Natural fiber-reinforced composites mainly consist of two natural fiber components that act as fillers or reinforcing materials and polymer matrices (Chapter 5- *Natural fiber surface treatments and coupling agents in bio-based composites*). Natural fibers present hydrophilic properties and they have to be modified by different treatments (with alkali, by acetylation, benzylation, fatty acid derivatives,

peroxide, permanganate, fungal, enzymatic treatments) to become hydrophobic to interact with synthetic polymers. At the same time, to improve strength resistance, the following coupling agents are recommended: silanes, isocyanates, maleated coupling agents and triazine derivatives.

Chapter 6- *Reinforcement of polymers by flax fibers: role of interfaces* is devoted to interfaces in composite materials reinforced by flax fibers. First, the structure and organization of flax stems and fibers are presented and the influences of these constitutive elements on the mechanical and thermal behaviors of the fibers are described. The surfaces of flax fibers and their adherence capacities for different polymers are analyzed. The results of various treatments and the characterization of adherence are discussed, along with the obtaining of composites, the influence of dispersion of reinforcements, the appearance of defects, and the choice of manufacturing route.

Another example is presented in Chapter 7- *Effects of reinforcing fillers and coupling agents on performances of wood-polymer composites*. In this case, the composites are obtained using polypropylene as matrix and wood flour, rice husk flour and dried distiller grains (commercial animal feed pellet). Maleic anhydride grafted polypropylene was used as coupling agent. The resulted composites were characterized as to their morphology, thermal and mechanical properties. It was established that the properties of composites can be adjusted by mixing various reinforcement species for filler blends. Six polypropylene homopolymers were selected as matrices and were filled with industrial natural French pine wood flour without other chemical molecules.

Their characteristics assessed by rheological measurements, differential scanning calorimetry, tensile testing and water absorption are discussed in Chapter 8- *Natural fiber polyolefin composites: processing, melt rheology and properties*. At present, there is an increased interest in *Polysaccharides bio-based composites: nanofiber fabrication and application* as results

from Chapter 9. In this review, the utilization of composites nanofibers for medical application via electrospinning processes is presented, stating that the improvements of the mechanical properties and compatibilities of natural polymeric composites nanofibers and innovative production processes are suitable for real-life use.

Chapter 10 describes the *Recent advances in cellulose nanocomposites*. The main aspects discussed refer to the preparation and characterization of cellulose nanofibres, as well as obtaining of composites. The surface properties and applications are also included. The composite materials are assessed as to their mechanical properties. In some cases, the obtained composites try to mimic natural structures.

Such a case is presented in Chapter 11- *Improvement of damage resilience of composites*, analyzing the possibilities to obtain bio-fiber composites. This concept was mimicked in the design of a deltoid of a T-joint and a novel UD composite with artificial microtubules. The results show that the biomimetic approach has a great potential to produce novel composites to achieve an acceptable level of cost-effectiveness in terms of damage resilience and production costs. Wood-polymer composites are known to be used in building, construction, automotive and marine infrastructures.

To analyze *Life durability of bio-based composites* (Chapter 12) we have to take into consideration the polymer matrix, fillers (wood and starch flours), along with the processing techniques. The influence of these parameters on the photostability and natural weathering of composites was studied and correlated with the fillers used. The characteristics of the composites can be modified and influenced by different factors, as confirmed in Chapter 13- *Mechanical properties of natural fiber-reinforced composites*. The viscoelastic and mechanical properties of natural fibers-reinforced rubber composites are considered. The characteristics of the composites depend on fiber loading and their nature and chemical treatment (alkalization, silanization, bonding agent, compatibilizer, matrix modification and surface morphology). The

effects of thermal annealing on the mechanical properties of natural fiber-reinforced composites are discussed for the use of polyethylene, polypropylene, polyester and natural rubber as matrices.

Chapter 14- *Characterization and strength modeling of laminated bio-based composites* is focused on a specific type of structural bio-based composite made by laminating layers of natural fiber, veneer, strands or other small elements to form timber- and lumber-like products. The modeling strategies for predicting the mechanical responses of bio-based laminates with and without macrovoids in their meso-structures are described. Large composite structures are usually modeled with shell elements following a continuum mechanics approach (Chapter 15- *Micromechanical modeling of bio-based composites*). In this chapter, the underlying principles of micromechanical simulation of bio-based composites are described. First, experimental methods that allow the identification of relevant micromechanical properties required as input for micromechanical simulation are presented and then advice is given for identifying and setting up representative volume elements for micromechanical simulation of composites.

At last, Chapter 16 is dedicated to *Life cycle assessments of bio-based composites: a*

review. Life cycle analysis (LCA) is a tool for evaluating the environmental impacts associated with products throughout their life cycle (from extraction of raw materials to the end of their lives – from the cradle to the grave). In this chapter, recent literature data are reviewed concerning the LCA of natural fiber composites. The LCA steps of goal definition, functional unit and system boundaries, data, and impact assessment are compared and common trends are revealed.

This book provides an overview of the state of the art and emerging trends in the area of bio-based composites, demonstrating the existence of a lot of solutions, and underscoring the idea that their applications require interdisciplinary understanding, particularly in the fields of materials science and engineering.

Valentin I.Popa

“Gheorghe Asachi” Technical University, Iași

BOOK REVIEW

AMIDONUL – Aplicații la fabricarea hârtiei și cartonului ondulat

Autori: Dan Gavrilescu, Adrian Cătălin Puițel, Teofil Câmpean, Florin Grad
Editura Performantica Iași, ISBN: 978-606-685-203-6

Domeniile fabricării hârtiei și ambalajelor din hârtie și carton folosesc cantități mari de amidon, situate ca nivel, imediat după cele utilizate în industria alimentară, amidonul fiind considerată a treia materie primă ca importanță pentru fabricarea hârtiei (după fibrele celulozice și materialul de umplere) și constituie componentul principal al cleiului folosit la lipirea cartonului ondulat.

În acest context, monografia *Amidonul – Aplicații la fabricarea hârtiei și cartonului ondulat* - tratează amidonul ca un component esențial pentru fabricarea hârtiei și cartonului ondulat.

Cartea este structurată în opt capitole, descrise pe parcursul a 179 de pagini, care tratează aspecte privind principalele surse de amidon, proprietățile specifice și importanța utilizării acestui aditiv în procesul de fabricare a hârtiei și cartonului.

Astfel în *Capitolul 1 Importanța economică a amidonului* sunt descrise aspectele privind fazele procesului tehnologic de obținere a amidonului și derivaților săi, principalele surse de materii prime pentru obținerea amidonului, principalele produse obținute prin prelucrarea amidonului și domeniile lor de utilizare, precum și o serie de date statistice privind producția de amidon evidențiindu-se ponderea industriei de hârtie și carton ca unul dintre domeniile de utilizare cu ponderea cea mai mare după industria alimentară. Sunt prezentați și primii zece producători mondiali de amidon și derivați, precum și date privind creșterea producției mondiale de amidon în perioada 2001 – 2008.

Capitolul 2 Structura și obținerea amidonului descrie aspecte legate de compoziția

chimică și metodele de sinteză a amidonului, structura moleculară a celor două componente ale amidonului (amiloza și amilopectina), precum și metodele de caracterizare a acestui aditiv. Sunt evidențiate metodele de extracție a amidonului din diferite categorii de materii prime (boabe de porumb, boabe de grâu, tuberculi de cartofi) ținând seama de particularitățile morfologice ale acestora.

Având în vedere o serie de dezavantaje pe care le prezintă amidonul nativ (lipsa solubilității în apă rece, pierderea viscozității și a capacității de îngroșare după tratamentul termic, apariția fenomenului de retrogradare după gelifiere) și care îi limitează aplicațiile industriale, în *Capitolul 3 Modificarea fizico-chimică a amidonului* sunt descrise principalele *tratamente fizice* (tratamentul termic, de fierbere la presiune atmosferică, fierbere în jet de abur, tratare termică uscată, congelarea sau criogenizarea, tratamente la presiune înaltă, tratamente cu ultrasunete sau cu plasmă) și *chimice* (oxidarea, reticularea, esterificarea, eterificarea, conversia hidrolitică) la care este supus amidonul nativ pentru obținerea derivaților potriviți pentru aplicații specifice.

Capitolul 4 Aditivi pe bază de amidon prezintă principalele procese și teorii implicate în lipire (umectarea suprafeței și absorbția, solidificarea adezivului), rezistența îmbinărilor lipite (comportarea la solicitarea mecanică, factorii care influențează rezistența îmbinărilor lipite, evaluarea rezistenței asamblării prin lipire) dar și clasificarea derivaților de amidon și principalii aditivi folosiți la prepararea adezivilor de amidon în scopul conferirii unor caracteristici specifice (regulatori de viscozitate, agenți de plastifiere, stabilizatori, agenți pentru rezistență în

stare umedă, antispumați, agenți antimicrobieni, aditivi cu rol multiplu).

Ultimele două capitole tratează problematica complexă privind utilizarea amidonului în industria fabricării hârtiei și cartonului.

Astfel, în *Capitolul 6 Aplicații ale amidonului în industria de hârtie* sunt stabilite cele patru direcții de utilizare a amidonului în acest domeniu, respectiv: aditiv introdus în pasta de hârtie, agent pentru tratarea la suprafață, liant în pastele de cretare și adeziv pentru lipirea cartonului ondulat și sunt descrise în detaliu proprietățile aplicative ale amidonului: viscozitatea, gelifierea, încărcarea electrică. O atenție deosebită este acordată modului de preparare a pastei de amidon, mai ales respectării parametrilor tehnologici în fazele de suspensionare și de fierbere.

La utilizarea amidonului ca aditiv în pasta de hârtie se evidențiază factorii care trebuie controlați pentru o eficiență optimă a acestui aditiv: caracteristicile pastei de hârtie, sortimentul de hârtie, conductivitatea electrică a apei grase, pH-ul pastei, încărcarea anionică a pastei de hârtie.

În cazul utilizării amidonului la tratarea la suprafață a hârtiei sunt descriși factorii care influențează eficiența procesului cum ar fi: proprietățile hârtiei (rugozitate, grosime, densitate, porozitate, grad de înclieiere), dar și factorii legați de caracteristicile amidonului (natura, concentrația și viscozitatea).

În același capitol se prezintă și avantajele și dezavantajele utilizării amidonului ca liant pentru pastele de cretare, exemplificându-se câteva rețete de paste de cretare și proporția în care acesta se poate utiliza ca liant unic sau în

combinație cu alți lianți. Pentru analiza calitativă, sunt prezentate câteva metode de analiză pentru determinarea umidității, densității, capacității de retenție a apei, solubilității, indicelui de cristalinitate, viscozității, dar și o serie de analize chimice cum ar fi: reacția amidonului cu iodul, indicele de albastru, fracționarea amidonului, conținutul de proteine, lipide, fosfor, echivalentul de dextroză, conținutul de dioxid de sulf și cenușă, indicându-se standardele existente și aplicabile pentru fiecare metodă în parte.

Ultimul capitol tratează problema utilizării *Amidonului în industria de carton ondulat*, amidonul oferind condițiile cele mai bune privind fabricarea cleiului de amidon, prețul de cost și rezistența lipiturilor. În acest capitol sunt prezentate, pe lângă avantajele și dezavantajele utilizării cleiului de amidon ca adeziv la fabricarea cartonului ondulat, aspectele privind compoziția cleiului de amidon, factorii care influențează calitatea cleiului de amidon, modul de preparare. Capitolul se încheie cu câteva considerații privind defectele de lipire și controlul de calitate fiind făcută și o clasificare a acestor defecte.

Monografia descrisă se constituie într-un material de studiu pentru persoanele care se pregătesc sau lucrează în domeniul fabricării hârtiei, cartonului ondulat și ambalajelor, adresându-se în primul rând studenților și doctoranzilor care se specializează în acest domeniu, dar și specialiștilor din cercetare, proiectare și producție din sectoarele hârtiei și ambalajelor.

Petronela Nechita

Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați

SCIENTIFIC EVENTS



The 8th International Symposium on **ADVANCED TECHNOLOGIES FOR THE PULP, PAPER AND CORRUGATED BOARD INDUSTRY**

**BRAILA – ROMANIA,
September 15 - 18, 2015**

Organizers

PATRONIZING FEDERATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY IN ROMANIA -
ROMPAP-Bucharest

PULP AND PAPER RESEARCH INSTITUTE – **CEPROHART BRAILA, Romania**

GHEORGHE ASACHI TECHNICAL UNIVERSITY **Iași, Romania**

NATIONAL COMPANY “**IMPRIMERIA NAȚIONALĂ**” SA, Bucharest, Romania

INVITATION

You are kindly invited to attend The 8th International Symposium on *Advanced Technologies for the Pulp, Paper and Corrugated Board Industry* which be held in Braila/Romania.

Our objective is to bring together the academic, research and industrial communities for discussion on the new trends in the cellulose and papermaking

technologies as well as in the field of equipment and technologies for corrugated board or paper and board packaging.

TOPICS

The symposium program will be held on three sections and will covers the following topics:

1. Progress in cellulose chemistry and technology

- Biorefining and bioproducts
- Bio-based additives for papermaking
- Developments in fibre-based materials
- Environmental impact of paper production

2. Advanced technologies for manufacturing of pulp, paper, corrugated board and converting

- Innovative processes and materials in paper and paper based packaging industry
- New technologies and equipment for corrugated board and converting industry
- Management of resources in the pulp, paper and corrugated board industry
- Professional development of employees and specialists from pulp, paper and corrugated board industry

3. Advanced security solutions for documents, products and commercial brands

- Security technologies for security printing bases
- Advanced security printing techniques
- Detection and validation instruments for security products
- Integrated solutions and technologies for products and commercial brands protection

CALL FOR PAPERS

The organizers invite you to submit proposals for papers and poster presentations.

An abstract of about 300 words in English or Romanian (font TNR,10) should be sent to the address of the Symposium Secretariat no later than **May 15, 2015**.

Authors will be informed on acceptance of their lecture by **June 01, 2015**.

Full papers in English/Romanian will be sent until **July 30, 2015**.

The papers will presented as:

- plenary lectures – not exceed 30 minutes
- lectures - not exceed 15 minutes
- posters – 70 x 100 cm

Accepted papers will be published in the Celuloză și Hârtie Journal, ISSN 1220 – 9848, recognised by CNCSIS.

AUTHORS GUIDELINES

General:

Font= Times New Roman 12,
Margins=(2.5/2/2/2)cm, no headers,
no footers, no page numbering.

Maximum 6 pages per presentation
(even number of pages)

TITLE Font size 12, centered, single space

Authors: Font size 12, centered, single space.

Please underline the name of author presenting the

Paper.

Affiliation (Lab./Dept., Univ./Company, City, Country)

ABSTRACT - single space, 8-12 lines, justified

Suggested structure of the presentation (single space, justified):

I. INTRODUCTION

II. EXPERIMENTAL

III. RESULTS AND DISCUSSION

IV. CONCLUSIONS

V. ACKNOWLEDGEMENTS

VI. REFERENCES (complete references are required, single space, justified)

Abstract, correspondence and inquiries should be sent by e-mail to symposium secretariat.

SYMPOSIUM VENUE

The symposium will take place at:

- Ceprohart's headquarters, Al.I.Cuza Blvd, no.3, Braila
- Maria Filotti theatre, Traian Square, no.1, Braila

During the symposium we will offer spaces for products, systems and equipment exhibition.

PRELIMINARY PROGRAM

Tuesday, 15 September 2015

16⁰⁰ – 18⁰⁰ Registration of participants, CEPROHART Headquarters, Al.I.Cuza, Blvd no.3, BRAILA

18⁰⁰ – 20⁰⁰ Cocktail

Wednesday, 16 September 2015

9⁰⁰ – 9¹⁵ Official Opening of Symposium (Maria Filotti Theatre, Traian Square, no.1, Braila)

9¹⁵ – 13⁰⁰ Working Session

13⁰⁰ – Lunch

14³⁰ – 18⁰⁰ Working Session

20⁰⁰ – Social programme

Thursday, 17 September 2013

9⁰⁰ – 13⁰⁰ Working Session (Maria Filotti Theatre, Traian Square, no.1, Braila)

13⁰⁰ – Lunch

14³⁰ – 16⁰⁰ Working Session

16¹⁵ – 18⁰⁰ – Round table

18⁰⁰ – 18³⁰ Official Symposium Closing

20⁰⁰ - Official Dinner

Friday, 18 September 2015

Danube Delta Trip

SYMPOSIUM SECRETARIAT

Oprea Sandrine – ROMPAP Bucharest:
pich_rompap@yahoo.com

Adrian Cătălin Puițel – „Gheorghe Asachi” Technical University, Iași:
puitelac@tuiasi.ro

Anișoara Răducanu - SC CEPROHART SA Brăila, Romania,
raducanu@ceprohart.ro

Mihaela Pătărlăgeanu - SC CEPROHART SA Brăila, Romania,
contact@securitypapers.eu

*Official language of the symposium:
Romanian and English*

SCIENTIFIC NEWS

Rewritable paper

Researchers at the University of California, Riverside (USA) have fabricated in the lab a novel type of material, the rewritable paper. It is based on the color switching property of commercial chemicals called redox dyes, using titanium oxide-assisted photocatalytic reactions.

The dye forms the imaging layer of the paper and printing is achieved by using ultraviolet light to photobleach the dye, except the portions that constitute the text on the paper. The new rewritable paper can be written and erased by heating over 20 cycles without significant loss in contrast or resolution.

The rewritable paper is a true rewritable media to which letters and patterns can be repeatedly printed, retained for days, and then erased by simple heating.

The paper comes in three primary colors: blue, red and green, produced by using the commercial redox dyes methylene blue, neutral red and acid green, respectively. Included in the dye are titania nanocrystals (that serve as catalysts) and the thickening agent hydrogen cellulose.

During the writing phase, ultraviolet light reduces the dye to its colorless state. During the erasing phase, re-oxidation of the reduced dye recovers the original color; that is, the imaging material recovers its original color by reacting with ambient oxygen. Heating at 115°C can speed up the reaction so that the erasing process is often completed in less than 10 minutes.

The research team is working on increasing the number of times the rewritable paper can be printed and erased, with a target of 100, and on exploring ways to extend the legibility of the printed texts or images for more than three days to expand their potential uses.

Journal Reference: Wenshou Wang, Ning Xie, Le He, Yadong Yin. Photocatalytic colour switching of redox dyes for ink-free light-printable

rewritable paper. Nature Communications, 5, 5459, 2014.

Conductive cellulose fibers

A team of researchers at The University of Alabama (USA) have developed and patented a novel method of crafting the cellulosic fibers to conduct electricity. The process could also make conductive polymer composites, with wide-range physical and electrical properties, used in applications ranging from organic transistors and coatings for fuel cells, to smart textiles and electromagnetic shielding.

The patented method developed to produce conductive cellulose fibers through chemical methods is based on immersing the resistive material (cotton cellulose) into the ionic liquid, which can be also used as the medium for polymerizing the conductive polymer precursor (pyrrole).

Conductive cellulose fiber represents an important component in the development of smart materials for a large variety of industrial and commercial applications: smart textiles, medical textiles, filtration, electro-magnetic interference shielding, electronic devices, conductive substrates for organic electronic devices, battery applications, special purpose clothing, etc.

Reference: United States Patent 8784691 – Conductive composites prepared using ionic liquids