

**C E L U L O Z Ă Ș I H Â R T I E****VOL. 64****No. 4/2015****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

<b>C U P R I N S</b>		<b>C O N T E N T S</b>	
<i>Profesorul Emanuel Poppel la a 90 a aniversare</i>	3	<i>Professor Emanuel Poppel at 90<sup>th</sup> Anniversary</i>	3
VALENTIN I.POPA <i>Coaja de lemn – materie primă pentru compușii cu activitate biologică</i>	5	VALENTIN I.POPA <i>Wood bark as valuable raw material for compounds with biological activity</i>	5
MIJA SEZUN, J.ZULE, G.LAVRIC, M. VODOVNIK, R.MARINSEK LOGAR, A.GREGORI <i>Tratamentul biologic al nămolului de la descernelizarea maculaturii cu ajutorul fungilor</i>	18	MIJA SEZUN, J.ZULE, G.LAVRIC, M. VODOVNIK, R.MARINSEK LOGAR, A.GREGORI <i>Biological treatment of deinking paper mill sludge by fungi</i>	18
MARICIȚA BURLACU, DAN BUTEICĂ, CONSTANTIN SECARĂ, GABRIELA BRATU, IONUȚ DUMITRAȘCU <i>Cerneluri speciale destinate tiparului de securitate</i>	23	MARICIȚA BURLACU, DAN BUTEICĂ, CONSTANTIN SECARĂ, GABRIELA BRATU, IONUȚ DUMITRAȘCU <i>Special inks for security printing</i>	23
DAN GAVRILESCUI, ADRIAN CĂTĂLIN PUIȚEL, NARCISA MOISEI, CORINA IULIANA PĂTRĂUCEAN <i>Cu privire la capacitatea de reciclare a maculaturii</i>	32	DAN GAVRILESCUI, ADRIAN CĂTĂLIN PUIȚEL, NARCISA MOISEI, CORINA IULIANA PĂTRĂUCEAN <i>On recyclability of paper for recycling</i>	32
PETRONELA NECHITA, ȘTEFANIA MIȚA IONESCU, ADRIAN LEOPA, DIANA ANGHELACHE <i>Materiale ecologice cu proprietăți de izolare termică pe bază de fibre lignocelulozice și aditivi naturali</i>	38	PETRONELA NECHITA, ȘTEFANIA MIȚA IONESCU, ADRIAN LEOPA, DIANA ANGHELACHE <i>Environmentally friendly thermal insulation materials based on lignocellulosic fibres and natural additives</i>	38
TEZE DE DOCTORAT	47	DOCTORAL THESIS	47

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

Sponsored by THE ROMANIAN OWNERSHIP OF PULP AND PAPER INDUSTRY

**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

---

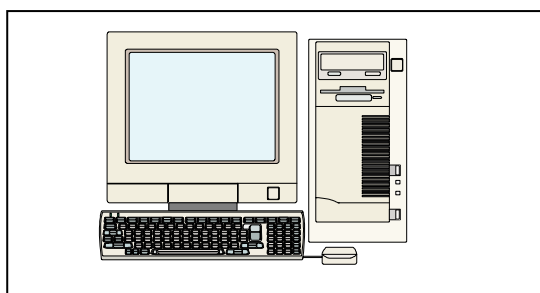
The foreign readers may subscribe by TECHNICAL ASSOCIATION FOR ROMANIAN PULP AND PAPER INDUSTRY, (ATICHR), Walter Mărăcineanu Square no.1-3, Entry 2, Fl. 2, Room 177-178, Land 1, Bucharest, RO-78101, phone: + 40 21 315 01 62, + 40 21 315 01 75, Fax: +40 21 315 00 27, E-mail: [rompap@pcnet.ro](mailto:rompap@pcnet.ro)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

The articles, information, advertising can be sent on “CELULOZĂ ȘI HÂRTIE” editorial office address: 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](mailto: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](http://www.paperbase.org), [www.piranet.com](http://www.piranet.com))

---



**Profesorul  
EMANUEL POPPEL  
la a 90-a aniversare a zilei de naștere**



Profesorul și omul de știință Emanuel Poppel s-a născut la 28 decembrie 1925 în Breaza-Suceava într-o familie de intelectuali. După terminarea școlii primare în comuna natală a urmat cursurile liceului « Dragoș Vodă » din Câmpulung Moldovenesc și apoi liceul « Eudoxiu Hurmuzachi » din Rădăuți. În toamna anului 1944 își începe studiile la Institutul Politehnic Iași, Facultatea de Chimie Industrială, iar în anul 1949 dobândește titlul de inginer chimist cu *Diploma de Merit*. Ca șef de promoție, în toamna aceluiași an este chemat să activeze în învățământul superior. Încă de la începutul activității sale, tânărul inginer Emanuel Poppel se asociază cu entuziasm echipei conduse de profesorul Cristofor Simionescu, care își asumase răspunderea organizării activității de învățământ și cercetare în domeniul celulozei, hârtiei și fibrelor artificiale. Astfel, cariera didactică și științifică a profesorului Emanuel Poppel se suprapune în mare parte cu a școlii de celuloză, hârtie și fibre din România.

Odată cu depășirea greutăților inerente începutului și cu lărgirea colectivului catedrei, se dezvoltă baza de cercetare și se abordează primele cercetări în domeniu, înregistrându-se și primele succese de afirmare profesională. Printre primele teze de doctorat elaborate se numără dizertația « *Cercetări de chimie aplicată în tehnologia hârtiei* », cu care tânărul șef de lucrări Emanuel Poppel dobândește titlul de doctor inginer în anul 1958.

Între 1960-1970, dr. Emanuel Poppel este conferențiar, perioadă în care elaborează și dezvoltă primul curs de « *Procese și utilaje în industria celulozei, hârtiei și fibrelor artificiale* ». În anul 1970 devine profesor titular și conducător de doctorat, iar în anul 1971 obține titlul de doctor docent în științe.

Contribuția profesorului Emanuel Poppel la dezvoltarea școlii românești în domeniul celulozei și hârtiei este reflectată de cele peste 220 lucrări științifice și 11 brevete, dintre care o mare parte publicate în reviste de circulație internațională. De asemenea este autorul a 7 cărți și monografii, una dintre cele mai valoroase fiind « *Reologie și procese electrocinetice în tehnologia hârtiei* », publicată în 1979 în limba germană la editura Fachbuchverlag din Leipzig.

Activitatea de cercetare științifică a profesorului Poppel evidențiază contribuții originale în domenii de avangardă cum sunt:

- reologia structurilor fibroase celulozice, hârtiei și fibrelor chimice ;
- hidrofobizarea hârtiei în mediu neutru și slab alcalin;
- obținerea și folosirea unor polimeri naturali și sintetici ca aditivi sau sub formă de fibre chimice în fabricarea hârtiilor ;
- procese și fenomene electrocinetice în tehnologia materialelor fibroase;
- procese și operații ale fabricării hârtiei;

- îmbătrânirea fibrelor celulozice și hârtiei;
- utilaje și instalații în industria celulozei, hârtiei și fibrelor artificiale

Contribuția profesorului Emanuel Poppel la dezvoltarea școlii de celuloză și hârtie din România, activitatea sa în domeniile educației și cercetării sunt larg recunoscute și apreciate pe plan național și internațional.

Mențiune specială trebuie făcută pentru faptul că profesorul Emanuel Poppel este membru fondator al Asociației Tehnice a Industriei de Celuloză și Hârtie din România – ATICHR, iar 55 de ani a fost membru în Colegiul de Redacție al revistei « Celuloză și Hârtie », în care a publicat numeroase articole și recenzii, cu impact deosebit asupra nivelului științific al acestei publicații.

Recunoașterea în plan internațional a prestigioasei activități a profesorului Emanuel Poppel este probată și de multiplele afiliațiuni profesionale și științifice :

- membru titular (Fellow) a Academiei Internaționale IAWS (International Academy of Wood Science), din anul 1977 ;
- membru de onoare a Federației Britanice PITA-PIRA (Paper Industry Research Association) din 1976;
- membru IASPM (International Association of Scientific Paper-Makers) din 1992;
- membru al Academiei de Științe din New York, din 1994;
- nominator pentru România pentru acordarea premiului M. Wallenberg, din 1995

De asemenea, profesorul Emanuel Poppel este desemnat, respectiv citat în calitate de:

- Honory Member of The International Biographical Centre, in Advisory Council (Cambridge, 1988);
- Who's Who in the Romanian Science and Technology, Ed. Tehnică, București, 1996;
- Honory Apointment to the Research Board of Advisors, by The American Biographical Institute, ABI, 1999;
- "Experts' Directory", 1-st Edition, edited by Romanian Academic Society, 1997;

- "The International Directory of Distinguished Leadership", 11-th Edition of American Biographical Institute, 2003;
- "Contemporary Who's Who, 2003 și în anii ulteriori;
- ORDER OF EXCELLENCE for an Outstanding Contribution in the Field of Chemistry Research, published in "2000 Outstanding Intellectuals of the 21 st Century", by "The International Bibliographical Centre, IBC, Cambridge UK, 2005;
- INTERNATIONAL PEACE PRIZE, awarded by the authority of the United Cultural Convention (UCC), USA, 2005

Profesorul Emanuel Poppel a funcționat ca *visiting profesor* în Germania, Austria și Israel și a susținut numeroase conferințe și prelegeri în Anglia, Polonia, SUA, Olanda, Ungaria, Republica Cehă, Federația Rusă, Finlanda.

Sub atenta și competența îndrumare a profesorului Emanuel Poppel și-au finalizat proiectul de diplomă numeroși absolvenți iar un număr de 16 doctoranzi au elaborat tezele de doctorat.

În calitate de educator și de om de știință, profesorul Emanuel Poppel este un model de dăruire profesională, de perseverență și de tenacitate. Posedând talent didactic remarcabil, el a știut să imprime fiecărei prelegeri de curs sau expunere o formă academică convingătoare și captivantă pentru auditor. Devotamentul neclintit față de învățământul superior și cercetarea științifică constituie caracteristica dominantă a întregii activități a profesorului Emanuel Poppel.

Cu ocazia aniversării zilei de naștere, colectivul specializării *Ingineria Fabricației Hârtiei* de la Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului din Iași, împreună cu membrii Consiliului Redacțional al revistei *Celuloză și Hârtie* îi urează prof. dr.doc. ing. Emanuel Poppel multă sănătate și viață îndelungată.

Colectivul *Specializării Ingineria Fabricației Hârtiei de la Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului din Iași și membrii Consiliului Redacțional al revistei Celuloză și Hârtie*

## WOOD BARK AS VALUABLE RAW MATERIAL FOR COMPOUNDS WITH BIOLOGICAL ACTIVITY

Valentin I. Popa

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

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

### Abstract

One of the great challenges to our society in the future is to find a sustainable manner to obtain bio-based products from renewable resources. Currently a significant emphasis has been put into development biorefinery concept and to maximize the exploitation of biomass into value added products. Biorefinery supposes to develop new methods enabling fractionation of biomass into extractives, hemicelluloses, cellulose and lignin in their native form, and further, to upgrade these fractions into chemicals and materials. Biomass sources for supplying biorefineries can be derived from: 1. forestry and wood processing wastes, 2. agricultural and food processing residues, 3. municipal wastes and 4. dedicated crops. By using a technology of complex processing of biomass it is possible, as a function of raw material and its composition, to separate a large spectrum of marketable products. From this point of view, forestry/agricultural raw materials containing chemically and reactive constituents can be used for production of chemical compounds, composite material, fibres, materials, fuels or energy. In this context the wood bark will be discussed as a valuable source to obtain by biorefining secondary compounds (polyphenols), hemicelluloses, cellulose and lignin, which can be applied for their biological properties.

**Key words:** Wood bark, Secondary and main compounds, Biorefining, Biological properties

### Rezumat

Una dintre marile provocări ale societății noastre pentru viitor o constituie găsirea unei modalități convenabile pentru a obține bioproduse din resurse regenerabile. În mod curent s-a pus un accent deosebit pe dezvoltarea conceptului de biorafinare și pe maximizarea exploatarea biomasei destinată produselor cu valoare adăugată. Biorafinarea presupune elaborarea unor noi metode pentru fracționarea biomasei în extractibile, hemiceluloze, celuloză și lignină, și transformarea lor ulterioară în produse chimice și materiale. Sursele de biomasă pentru aprovizionarea instalațiilor de biorafinare sunt reprezentate de: 1. deșeuri forestiere și din prelucrarea lemnului, 2. deșeuri din agricultură și prelucrarea produselor alimentare, 3. deșeuri municipale și 4. culturi speciale. Prin utilizarea unei tehnologii complexe de prelucrare a biomasei este posibil, ca în funcție de materia primă și de compoziția sa, să se separe un spectru larg de produse comercializabile. Din acest punct de vedere, materialele provenite din industria forestieră și agricultură, care conțin compuși chimici reactivi pot fi utilizate pentru producerea de chimicale, materiale compozite, fibre, combustibili sau energie. În acest context, în articol este discutată coaja de lemn ca o sursă valoroasă pentru izolarea compușilor secundari (polifenoli), hemiceluloze, celuloză și lignină, care pot fi aplicate în noi domenii, datorită proprietăților lor biologice.

**Cuvinte cheie:** Coaja de lemn, Compuși secundari și principali, Biorafinare, Proprietăți biologice

Plenary lecture presented at The 8<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Technologies for the Pulp, Paper and Corrugated Board Industry, September, 15-18, 2015, Braila, Romania

## 1. INTRODUCTION

Bark is the layer external to the cambium which surrounds the stem, branches, and roots, amounting to about 10-15 % of the total weight of the tree. Debarked wood is normally used for pulping and even traces of bark residues detrimentally affect the pulp quality. The resulting bark waste is usually burned under recovery of heat. Despite extensive studies only a small fraction of bark is used today as raw material for production of chemicals.

## 2. ANATOMY OF BARK

Bark is composed of several cell types and its structure is complicated in comparison with wood. In addition to variations occurring within the same species, depending on such factors as age and growth conditions of the tree, each species is characterized by specific features of its bark structure. Bark can roughly be divided into living inner bark or *phloem* and dead outer bark or *rhytidome* (figure 1). The tissues of the bark substance are formed either by primary or secondary growth [1].

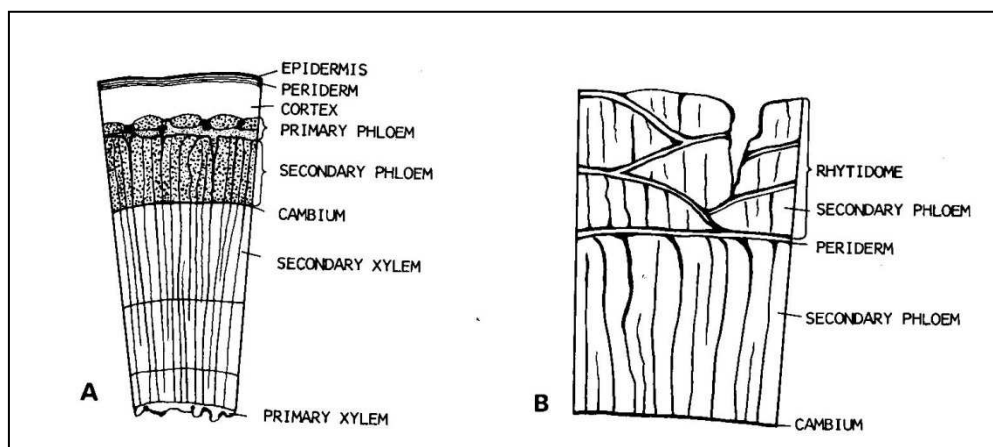


Fig.1 Main bark tissues: young stem (A), mature bark (B)

The primary growth means direct production of embryonal cells at the growing points of the stem apex and their further development to primary tissues. *Epidermis*, *cortex*, and *primary phloem* are primary tissues. The formation of secondary tissues takes place in two special meristems; in vascular cambium, which produces the secondary phloem; and in the

cork cambium (*phelogen*), which generates, *periderm*. Continuous division of cells gives rise to several periderm layers. In mature bark the last-formed periderm is the boundary between the inner and outer bark (figure 2).

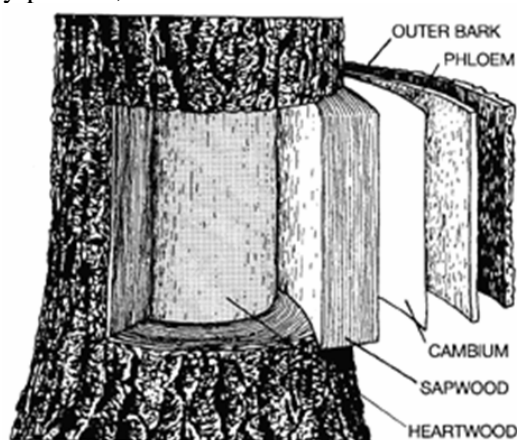


Fig. 2 Structure of wood bark

### Inner bark

The main components of inner bark are sieve elements, parenchyma cells, and

sclerenchymatous cells. *Sieve elements* perform the function for transportation of liquids and nutrients. More specifically and according to their

shape the sieve elements are divided into sieve cells and sieve tubes. The former types are present in gymnosperms, the latter in angiosperms. The sieve elements are arranged in longitudinal cell rows which are connected through sieve areas. The sieve cells are comparatively narrow with tapering ends, whereas the sieve tubes are thicker and cylindrical. After 1-2 years, or after a longer time in the monocotyledons, the activity of the sieve elements ceases and they are replaced by new elements.

*Parenchyma cells* have the function of storing nutrients and are located between the sieve elements in the inner bark. Both vertical parenchyma cells and horizontal phloem rays are present. The latter are direct continuations of the xylem rays, but much shorter.

*Sclerenchymatous cells* function as the supporting tissue observable in most tree species as layers corresponding to the annual rings in xylem. According to their shape two types are distinguishable: the bast fibers, usually measuring 0.1-3 mm in length and often arranged in tangential rows, and sclereids or stone cells, which are short and rounded and located as layers between the sieve elements.

## Outer bark

The outer bark, which consists mainly of periderm or cork layers, protects the wood tissues against mechanical damage and preserves it from temperature and humidity variations. In most woody plants a periderm replaces the epidermis within the first year of growth. The first periderm in stems usually arises from the cork cambium in the outer surface of bark, either in the subepidermal layer or in the epidermis. The following periderms are then formed in successively deeper layers of the bark or in the bast tissue. Cork tissue is predominantly formed

in the outward direction, but some division also occur inward resulting in so-called phelloderm tissue resembling parenchyma cells. Owing to this sequence the final rhytidome usually occurs as scaly bark and, in addition to the cork cells, contains the same cells as those present in the bast.

The cork cells, which consist of three thin layers and are only rarely pitted, are arranged in radial rows and die at an early stage. They are cemented together to a tight tissue resisting water and gases. Because of different growth activity in the spring and in the late summer separate layers are formed in the bark corresponding to the annual rings in the xylem.

As a dead tissue the rhytidome cannot expand and accommodate the radial growth of the stem and is therefore crushed. The resulting form of the cracked bark depends on the anatomical structure and elasticity of the rhytidome and is typical of each tree species.

## Chemistry of bark

The chemical composition of bark is equally complex and varies between and within species and also between inner and outer bark. Proximate chemical analysis of bark from different species indicates that the chemical constituents of bark can be classified into four major groups: polysaccharides (cellulose, hemicelluloses and pectic materials), lignin and polyphenols, hydroxy acid complexes (suberin) and extractives (fats oils, phytosterol, resin acids, waxes, tannins, terpenes, phlobaphenes and flavonoids) [2].

Table 1 illustrates the variability of the chemical composition of bark between softwood and hardwood species, *Pinus pinaster* and *Quercus suber*, respectively.

Table 1 Average chemical composition of soft wood and hardwood bark (percent oven dry weight)

Component	<i>Pinus pinaster</i>	<i>Quercus suber</i>
Polysaccharides	41.7 ± 0.9	19.9 ± 2.6
Lignin and polyphenols	43.7 ± 2.4	23.0 ± 0.5
Suberin	1.5 ± 0.2	39.4 ± 1.7
Extractives	11.4 ± 2.2	14.2 ± 1.1
Ash	1.2 ± 0.6	1.2 ± 0.2

## Extractives

The extractives content of bark is quite high compared to wood, but values reported in the literature can be different for the same species.

These apparent differences depend on the method of extraction. For example, it was reported 19.9 % extractives for loblolly pine bark using, petroleum ether, benzene, ethanol, and cold and hot water. The loblolly pine bark was extracted with hexane,

benzene, ethyl ether, ethanol, water, and 1 % sodium hydroxide and a content of extractives of 27.5 % was reported.

The analysis methods developed for wood cannot be used for bark directly. There are many compounds in bark that are not found in wood which interfere with these analysis methods. For example, the presence of suberin in bark tends to limit access of delignification reagents to the lignin in the bark and therefore may lead to a holocellulose that is not pure enough to permit fractionation of individual bark polysaccharides. Suberin, polyfalconoids, and other high molecular weight condensed tannins can also complicate analysis of bark lignin, resulting in false high value of lignin content in bark.

Owing to the interference of the extractives in polysaccharides and lignin analysis, procedures for elucidation of chemical composition of bark begin with an extraction protocol that consists of extraction steps that yields waxes, fatty acids, fats, resin acids, phytosterols, and terpenes. This is followed by an ethyl alcohol step that yields condensed tannins, flavonoids, and phenolics. The third step uses hot water, and yields condensed tannins, and water-soluble carbohydrates. To release phenolic acids, hemicelluloses, and suberin monomers from the residue from the third step, 1 % aqueous NaOH is used (table 2) [3].

Table 2 Fractionation of bark

Solvent	Typical substances removed in whole or part from wood bark
Petroleum ether, ether, benzene, chloroform	Terpenes and their derivatives, fats, waxes, free and wax acids and alcohols, sterols, resins
Alcohol, acetone, aqueous alcohol, aqueous acetone	Simple polyphenols and their glycosides, tannins, mono- and disaccharides (sugars)
Hot or cold water	Disaccharides, starch, gums, pectins, tannins, mucilages
Aqueous alkali	Phlobaphenes, phenolic acids, some bark lignin and hemicelluloses, suberin fragments
Acid hydrolysis	Simple sugars and uronic acids derived from holocellulose, leaves residue of "lignin"

The extracted fractions from the above-mentioned steps are then subjected to further workup to separate each into easy-to-analyze mixtures of compounds. For example, partitioning the diethyl ether fraction against aqueous sodium bicarbonate, allow to separate the fatty acids and resin acids from the neutral components tannins, terpenes and flavonoids. The neutral fraction is then saponified to give the alcohols and salts of fatty acids, dicarboxylic, hydroxyl-fatty, and ferulic acids. Ethanol extraction followed by hot water extraction of the insoluble ether fraction yields soluble simple suberin monomers, phenolic acids, and hemicelluloses. Sulfuric acid treatment of the insoluble fraction yields sugars and lignin.

**Chemical composition of extractives**

The waxes in bark are esters of high molecular weight long-chain monohydroxy alcohol fatty acids. A lot of research has been

done on softwood waxes but very little on hardwood waxes. At one time hardwood waxes were produced commercially for polishes, lubricants, additives to concrete, carbon papers and fertilizers, and in fruit coatings.

Terpenes are a condensation of two or more 5-carbon isoprene (2-methyl-1,3-butadiene) units in a linear or cyclic structure. They can also contain various functional groups. The most common of the monoterpenes are  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinenes found in firs and pine. Birch bark can contain up to 25 % of total dry weight.

Flavonoids are a group of compounds based on a 15-carbon hydroxylated tricyclic unit. They are found as glycosides. Many tree barks are rich in mono- and polyflavonoids. Their function seems to be as an antioxidant, pigment, and growth regulator.

Hydrolysable and condensed tannins are also major extractives from bark. The hydrolysable tannins are esters of carboxylic acids

and sugars that are easily hydrolyzed to give benzoic acid derivatives and sugars. Over 20 different hydrolysable tannins have been isolated from oaks.

The condensed tannins are a group of polymers based on hydroxylated C-15 flavonoid monomer unit. Low DP tannins are soluble in polar solvents whereas the high DP tannins are soluble in dilute alkali solutions. It is difficult to isolate pure fractions of tannins and the structure can be altered by extraction procedure [4, 5, 6].

Free sugars are also extracted from bark. Hot water extraction yields about 5 % free sugars fraction mainly composed of glucose and fructose and this amount varies depending on the growing season. For example, the free-sugar content is low in early spring and increases during the growing season reaching a maximum in the fall. Other minor free sugars found in bark include galactose, xylose, mannose and sucrose. Hydrolysis of the hot water extract of bark yields more free sugars. The most abundant one being arabinose. The sugars are tied up as glycosides, or are tied up in hemicelluloses. Other sugars released during hydrolysis are glucose, fructose, galactose, xylose, mannose, and rhamnose.

### Hemicelluloses

The hemicelluloses content of different barks varies from 9.3 % for *Quercus robur* to 23.1 for *Fagus sylvatica*. The main hemicelluloses in conifer barks are galactoglucomannan and arabino-4-O-methyl glucuronoxylan in deciduous barks. In general bark xylans and glucomannan are similar to ones found in wood. Other hemicelluloses that have been isolated from barks include 4-O-methyl-glucuronoxylans, glucomannans, O-acetyl-galactoglucomannan, and O-acetyl-4-O-methyl-glucuronoxylan. In the xylans, the xylose units are connected  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) and the glucuronic acid groups are attached to the xylan backbone  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 2). The ratio of xylose to GluU is 10 to 1 with a DP of between 171 and 234. Glucomannans from deciduous barks contain mannose and glucose unit in a ratio of about 1:1 to 1.4:1. In the mannans from barks of aspen and willow, galactose units were found as a side chain. The ratio of mannose : glucose : galactose was 1.3:1:0.5 with an average DP of 30-50.

Arabinans have been reported in the barks of aspen, spruce, and pine. The backbone is  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 5) arabinofuranose units and in the case of pine, the average DP is 95. A group of galacturonic acid polymers has been isolated from birch. One is galacturonic acid backbone  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4) with arabinose side chain in a ratio of galacturonic

acid to arabinose of 9:1 and another consisting of galacturonic acid, arabinose and galactose in a ratio of 7:3:1. Small amounts of glucose, xylose and rhamnose were also found in these polymers.

A pectic substance has been isolated from barks, which contains either galactose alone or galactose and arabinose units. The pure galactan is water - soluble and consist of 33  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) - linked galactose units with side chains at C6 of backbone. A highly branched arabinogalactan was found in the bark of spruce wood with a ratio of galactose to arabinose of 10:1.

In almost of cases the hemicelluloses found in bark are similar to those found in wood with some variations in composition [7].

### Cellulose

The cellulose content of barks ranges from 16 % to 41 % depending on the method of extraction. In unextracted bark, the cellulose content was between 20.2 % for pine and 32.6 % for oak. The high extractive content, especially of suberin, requires harsh conditions to isolate the cellulose so the cellulose content is usually low and the cellulose is degraded during isolation process. The outer bark usually contains less cellulose than the inner bark. A number average DP was found for different bark celluloses: from 125 (*Betula papyrifera*) to 700 (*Pinus contorta*) and weight average from 4000 (*Abies amabilis*), *Populus grandidentata*) to 6900 (*Pinus contorta*). Bark cellulose has been the same type of crystalline lattice (cellulose I) as normal wood but the degree of crystallinity is less.

### Lignin

As with analyses involving bark components, literature values for lignin content can vary depending on the method of extraction. Bark contains high contents of condensed and hydrolysable tannins and sulfuric acid insoluble suberin that can give false high values of lignin content. For example, the Klason lignin from *Pinus taeda* bark is 46.0 % when including both lignin and condensed tannins, but only 20.4 % when bark is first extracted with alkali. In other studies lignin contents were found to be 39 % to 58 %. The elemental composition and functional group content of bark lignin are similar to the lignin from wood of the same species. There is less lignin in the inner bark as compared to the outer bark.

There is a lower ratio of OCH<sub>3</sub> groups in aspen bark than in the wood and a higher ratio of phenolic OH groups to OCH<sub>3</sub>. There are more

guiacyl units in deciduous bark and more p-hydroxyphenyl units in coniferous bark as compared to the wood of the same species. While there are some differences in the ratio of components, no structural difference have been found between most bark lignins and the corresponding wood [8].

### Inorganics and pH

Bark is generally higher in inorganics than normal wood. The inorganic (ash) content can be as high as 13 % and, in general, the inner bark contains more inorganics as compared to outer bark. For example, the outer bark of willow contains 11.5 % ash, the inner bark 13.1 % compared to 0.9 % in sapwood; sweet gum outer 12.8 %, sapwood 0.5 %; red oak outer 8.9 %, inner 11.1 %, sapwood 0.9 %. The major inorganic elements in bark are Na, K, Ca, Mg, Mn, Zn, and P. There is more Na, K, Mg, Mn, Zn and P in sapwood than in bark and more Ca in bark than in sapwood.

In general, the pH of bark is lower than normal wood due to the higher inorganic content

of bark compared to normal wood. For example, it was reported that the pH values of southern pines ranging from about 3.1 to 3.8 with an average of 3.4 to 3.5 compared to a pH of 4.4 to 4.6 for sapwood. The outer bark has a lower pH than inner bark presumably due to a higher content of Ca in the outer bark. The pH of bark decreases slightly with the age of the tree.

### Fractionation of bark and the use its components as bioproducts

Vast differences in the nature and amounts of various chemical components and various extractives materials contained within bark can be found within even a single species, depending on the age and growth site of trees sampled and the fraction of bark examined. Differences in composition and variation in amounts of common constituents can, of course, be much larger between species and, for these reasons are no good standardized methods of bark and analysis (table 3).

Table 3 Composition by mass of lignin, polysaccharides, extractives in woods and barks. The non-extractive components are based on extractive-free material. Taken from (USDA, 1971)

Component	Softwoods		Hardwoods	
	Wood	Bark	Wood	Bark
Lignin	25-30	40-55	18-25	40-50
Polysaccharides	66-72	30-48	74-80	32-45
Extractives	2-9	2.-25	2-5	5-10
Ash	0.2-0.6	Up to 20	0.2-0.6	Up to 20

Bark constituents are generally examined by extracting comminuted samples with various solvents. Frequently, the investigators will start extracting with cold, nonpolar organic solvents such as light petroleum or ether and then proceed through extraction with more polar solvents such as benzene, chloroform, or alcohol (cold or hot), to polar solvents such as acetone, aqueous acetone or alcohols and water. Subsequent extraction with alkali or hydrolysis with acid is used to valorize the residue. To get a rough estimate of the polysaccharide fiber content of bark, it is best to extract the bark with solvents to remove extractives and then to hydrolyze the residue with

acid and determine the formed monosaccharides. Typical barks will produce hydrolysates containing about 60-70 % glucose, 5-15 % arabinose, and 3-4 % each of galactose and mannose. Again, individual species can have unusually high contents of single sugars, e.g. 8 % mannose from spruce bark or 9 % arabinose from pine bark. Among bark extractives (tannins, polyphenols, glycosides) are generally three to five times abundant as nonpolar constituents (fats, waxes, terpenes, steroids etc.).

In our studies we have used both bark of softwood and hardwood having the composition presented in the table 4 [9].

*Table 4 Chemical composition of softwood and hardwood bark*

<b>Chemical compounds, %</b>	<b>Softwood bark</b>	<b>Hardwood bark</b>
Alcohol : benzene extract	4.45-7.50	2.70-5.50
Cold water extract	3.20-5.10	6.30-7.40
Hot water extract	6.00-7.70	16.00-16.50
Extract with sodium hydroxide solution, 1 %	31.40-50.00	28.40-29.00
Cellulose	30.60-35.00	31.60-41.70
Lignin	32.70-39.70	19.00-30.00
Pentosans	11.30-12.70	21.00-24.50
Tannin	1.90-3.00	-

It can be observed that the used wood barks are characterized by a high content of extractives which can be separated with a solution of sodium hydroxide, 1 %. In our previous studies we proposed to use this extract to substitute the phenol in the synthesis of phenolformaldehyde or

polyphenol epoxy resins. The fenolformaldehyde resins obtained using extracts from hardwood bark were applied with good results in the manufacture of wood fiber boards (table 5) [9,10].

*Table 5 Influence of addition of the alkaline extract from beech wood bark on the properties of wood fiber boards (T-transversal, L-longitudinal)*

<b>Degree of resin substitution, %</b>	<b>Strength, kg/cm<sup>2</sup></b>	<b>Density, kg/cm<sup>3</sup></b>	<b>Water absorption, %</b>	<b>Swelling, %</b>
0	T340	1000	30.00	17.5
	L340			
10	T665	1150	13.70	12.5
	L568			
20	T350	1100	23.30	12.8
	L424			
30	T430	1090	23.68	11.5
	L386			
40	T505	1090	23.90	15.2
	L446			

The residual lignocelluloses resulted in this fractionation could be processed in different ways: compost, fodder, burning, additives in bioremediation or in biocomposites, biochemical and chemical degradation to recover monosaccharides and lignin.

Recently, having in view the values of chemical compounds of wood bark we proposed to apply the biorefining principles [5,6] to recover both and secondary and main components which can be used as bioproducts (Figure 3).

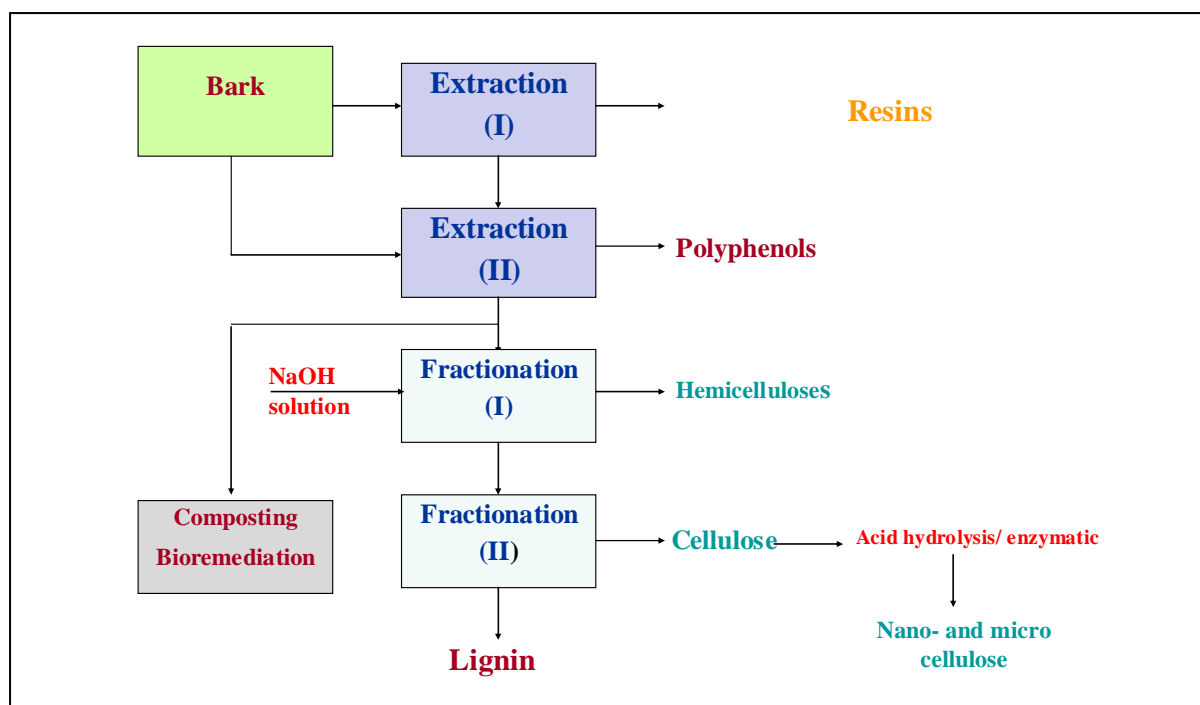


Fig. 3 Application of biorefining principle in the wood bark fractionation

Thus, in the first steps the resins and polyphenols can be separated. To extract polyphenols different solvents and techniques were used [11,12,13].

Polyphenols are secondary metabolites and at present are known more than 8000 compounds. They are known for their biological properties such as: antibacterial, antiparasites, anti-HIV, amelioration of cardiovascular diseases, improvement endothelial function, modulation of gamma-glutamylcysteine synthase expression, improvement of health and survival on high-fat diet, coloring agents and chelating agents. In our studies the polyphenols extracted from softwood

bark and other biomass sources were tested in different fields such as: seed germination, plant cultivation, bioremediation, plant grafting, tissue plant culture, microorganism cultivation (carotenes pigments obtaining, mutagenesis), modulation of sugars metabolism and alcoholic fermentation. The obtained results were recently reviewed [14].

At the same time, by using different analytical methods and tools the composition of polyphenols was established and the results obtained in the case of spruce wood bark are presented in the table 6 [15].

Table 6 Concentration of phenolic compounds (mg/100dried spruce wood bark) separated by different extraction agents

Extract	Gallic acid	Catechine	Vanillic acid	Syringic acid	Ferulic acid
Aqueous extract	-	31.0±1.9	39.4±0.2	-	-
Methanolic extract	7.1±0.7	70.8±2.3	62.4±0.5	-	-
Ethanolic extract	10.2±0.3	71.9±2.7	71.9±0.8	-	-
Alkaline hydrolysis before ethanolic extraction	-	-	-	42.3±3.2	45.08±1.6
Alkaline hydrolysis before methanolic extraction	-	-	-	42.8±2.9	42.91±1.9

Recently, polyphenols (gallic, vanillic, syringic acids, catechine, spruce bark extract) were encapsulated in nanofibrous membranes, using biocompatible polymers: [poly (2-

hydroxyethyl methacrylate (pHEMA), poly [(lactic acid)-co-(glycolic acid)] (PLGA)]. The immobilized polyphenols were tested with very good results to inhibit the reactive oxygen species

produced by carbon nanotubes in the cells A549 originated from an explant culture of lung carcinomatous tissue from a 58-year-old Caucasian male [16,17].

After extraction of secondary compounds (resins and polyphenols) the residue can be used to separate **hemicelluloses**, cellulose and lignin. Thus, in the first step it is possible to obtain holocellulose and then this can be fractionated, what allow to recover pectic substances, glucan,

glucomannan, galactoglucomannan, arabinoxylan and pure cellulose. It is important as this analytical procedure to be developed to recover the above-mentioned fractions because they have specific biological properties [18].

It is known that hemicelluloses represent a valuable raw material to obtain different chemicals or intermediaries for polymers synthesis (Figure 4).

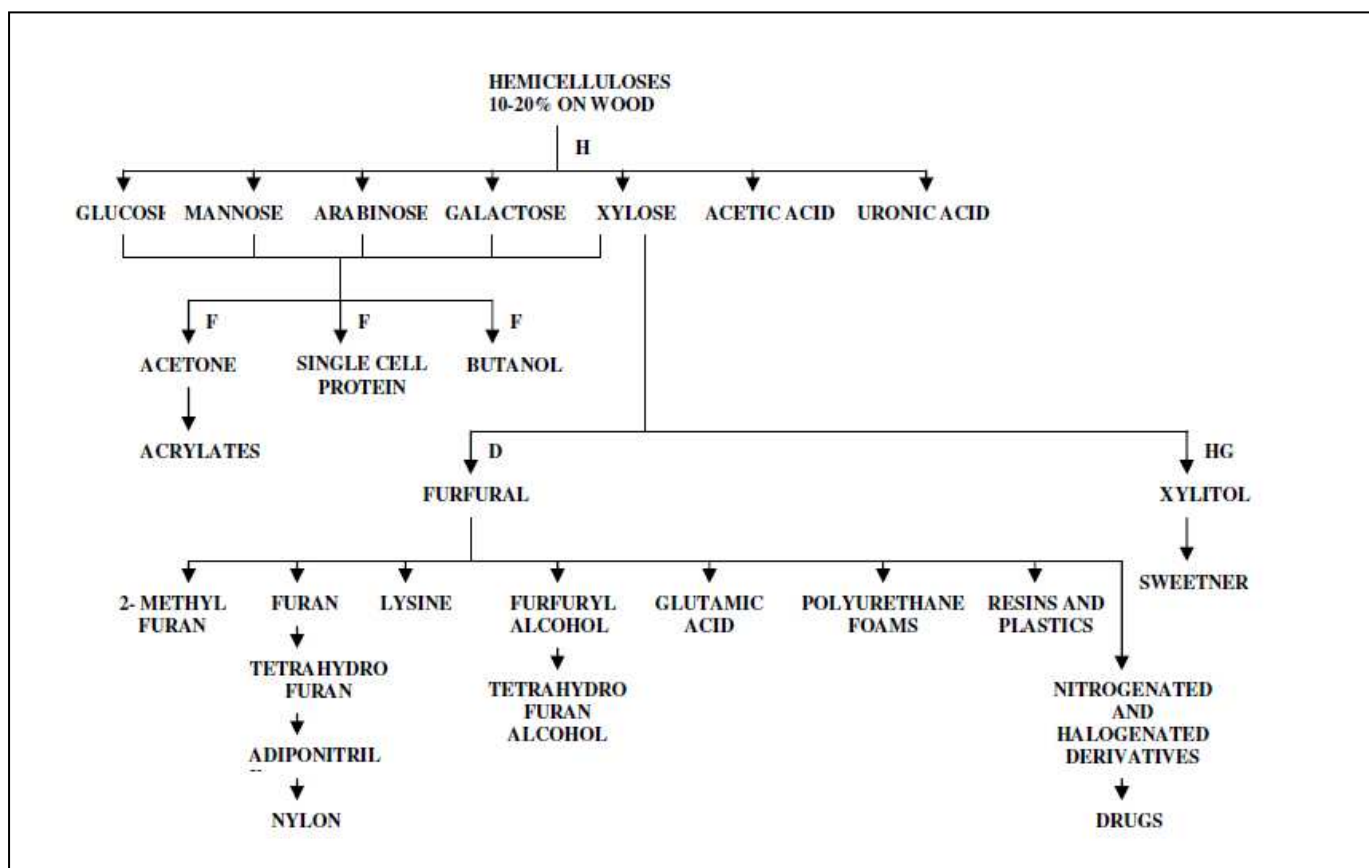


Fig. 4 Different possibilities of valorization of hemicelluloses

Thus reactions such as acid and enzymatic hydrolysis, esterification, etherification and enzymatic modifications (treatment with laccase of hemicelluloses from annual plant, allow obtaining gels) are used in the case of hemicelluloses. Thus sugars resulted in the hydrolysis can be fermented to obtain ethanol (C6 sugars), polyols-2,3 butylene glycol, lactic, acetic and butyric acids, fodder yeast (*Candida utilis*, 50 % proteins, 2-7 % fats, vitamins), xylitol (sweetener by reducing xylose) furfural, furfurylic alcohol, furan resins, polyamides-4,6.

The modification reactions of hemicelluloses allow obtaining acetates, butyrates, benzoates (used as extrusion agents for fatty acids), carboxymethyl xylans (used as

surfactants, flocculants, adhesives for paper coatings and for eating packages), xylan sulfate (anti-HIV, antitumor, anticoagulant, antimicrobial, decrease of cholesterol), biofilms (xyloglucan/chitosan for immobilisation of streptomycin, antioxidants, antifungal and antimicrobial agents, dyes, nutrients and packaging). Arabinoxylans can be used as emulsifying agents, thickening food stabilizers, while 4-O-methylglucuronoxylan is known as antitumoral agent. Advantages of the use of hemicelluloses in pharmacy, cosmetics and medicine are determined by their accessibility, non-toxicity, biodegradability, chemical and enzymatic modification and biocompatibility.

The benefic effects of hemicelluloses were proved in the improving metabolism of lipids and minerals, the function of colon and assuring protection against cancer, and reducing the risk of heart diseases. At the same time, there are known some uses of hemicelluloses such as regeneration of tissues, support for controlled delivery drugs and gels for cells immobilization.

After separation of hemicelluloses it is possible to obtain pure **cellulose**. At present it is known, that cellulose represents an accessible raw material which can be converted in a lot of products and derivatives (Figure 5). In the last time there was an increased interest for nanocellulose which could be obtained from the cellulose isolated from wood bark.

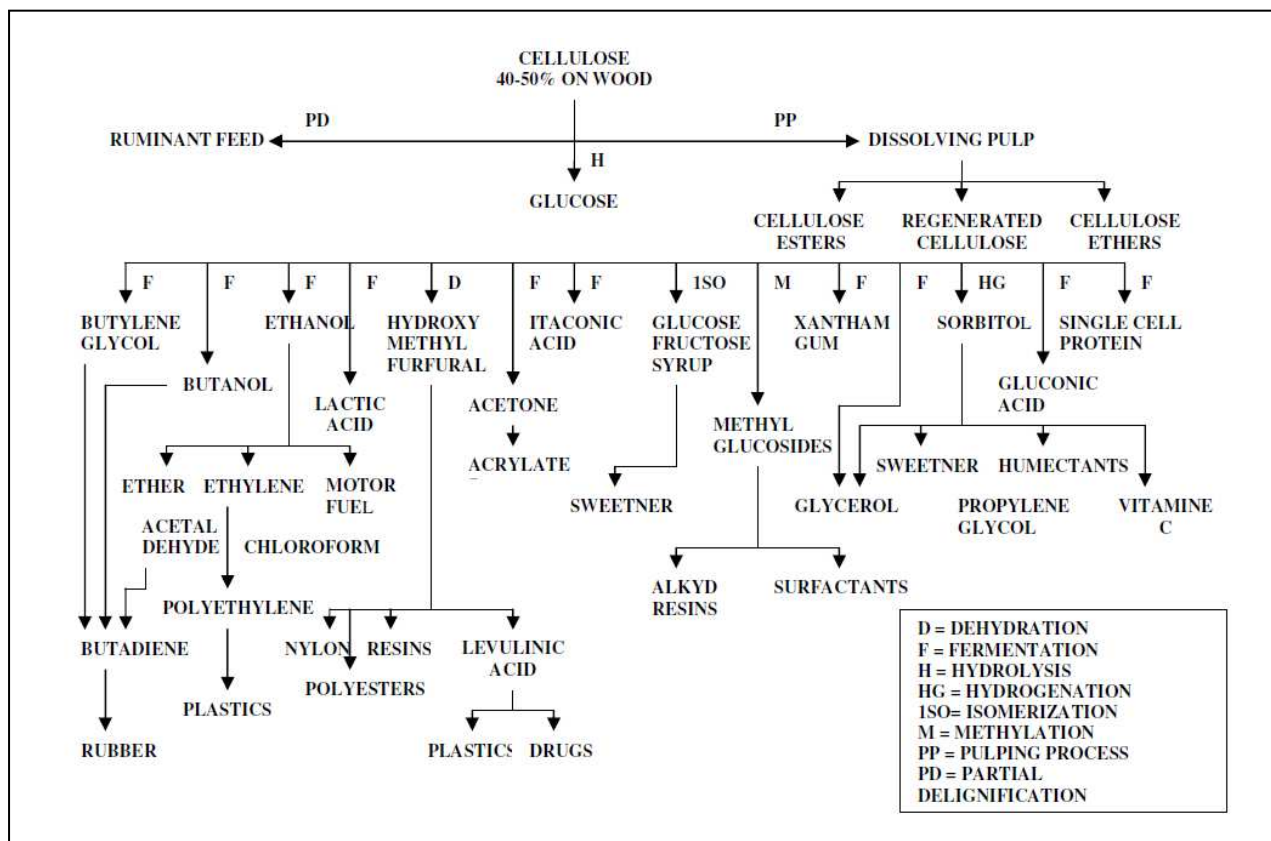


Fig. 5 The possibilities for cellulose valorization

Nanocellulose is considered as a super-material derived from plant matter that has been reduced to small bit and pieces, and then purified by a high homogenizer to remove non-cellulose components like lignin. The remaining cellulose fibers are finally separated and processed into a thick substrate that boasts of long polymers or crystallized structures. This ultimately results in what is termed as nanocrystalline cellulose or nanocellulose ‘paste’, an incredible material with flexibility, malleability, super-strength as well as low-impact credentials [19-21].

The nanocellulose which is considered as a future material is eco-friendly, light weight, ductile and stronger than Kevlar (a synthetic polymer) was tested with very good results to be used in different high-tech fields. It was proved that nanocellulose could be introduced in the pharmaceutical, cosmetics and medicinal products. Health, safety and environmental

aspects of nanocellulose have been recently evaluated. Processing of nanocellulose does not cause significant exposure to fine particles during friction grinding or spray drying. No evidence of inflammatory effects or cytotoxicity on mouse or human macrophages can be observed after exposure to nanocellulose. The results of toxicity studies suggest that nanocellulose is not cytotoxic and does not cause any effects on inflammatory system in macrophages. In addition, nanocellulose is not acutely toxic to *Vibrio fischeri* in environmentally relevant concentrations. In the field of hygiene and absorbent products different applications of nanocellulose include: super water absorbent (e.g. for incontinence pads material)-nanocellulose used together with super absorbent polymers; use of nanocellulose in tissue, non-woven products or absorbent structures; use as antimicrobial films.

The use of nanocellulose in cosmetics and pharmaceuticals was also early recognized. A wide range of high-end applications have been suggested: freeze-dried nanocellulose aerogels used in sanitary napkins, tampons, diapers or as wound dressing; the use of nanocellulose as a composite coating agent in cosmetics e.g. for hair, eyelashes, eyebrows or nails; a dry solid nanocellulose composition in the form of tablets for treating intestinal disorders; nanocellulose films for screening of biological compounds and nucleic acids encoding a biological compound; filter medium partly based on nanocellulose for leukocyte free blood transfusion; a buccodental formulation, comprising nanocellulose and a polyhydroxylated organic compound; powdered nanocellulose has also been suggested as an excipient in pharmaceutical compositions; nanocellulose in compositions of a photoreactive noxious substance purging agent; elastic cryo-structured gels for potential biomedical and

biotechnological applications. For example, by combining small amounts of nanocellulose-a few percent or less by weight-with water quickly forms durable hydrogels. These highly hydrated, three-dimensionally porous materials share several properties with biological tissue making them candidate for tissue engineering and drug delivery. Motivated by these potential biomedical applications a special class of hydrogels-injectable hydrogels was examined. These materials can be prepared and deposited *in situ*, without surgery, by extruding hydrogel components from a syringe directly into desired location.

As it was mentioned above, **lignin** represents an important constituent of bark. Lignin can be separated from bark using conventional and nonconventional procedures. At present, it is known that there are many possibilities to use lignin as a source of chemicals (Figure 6).

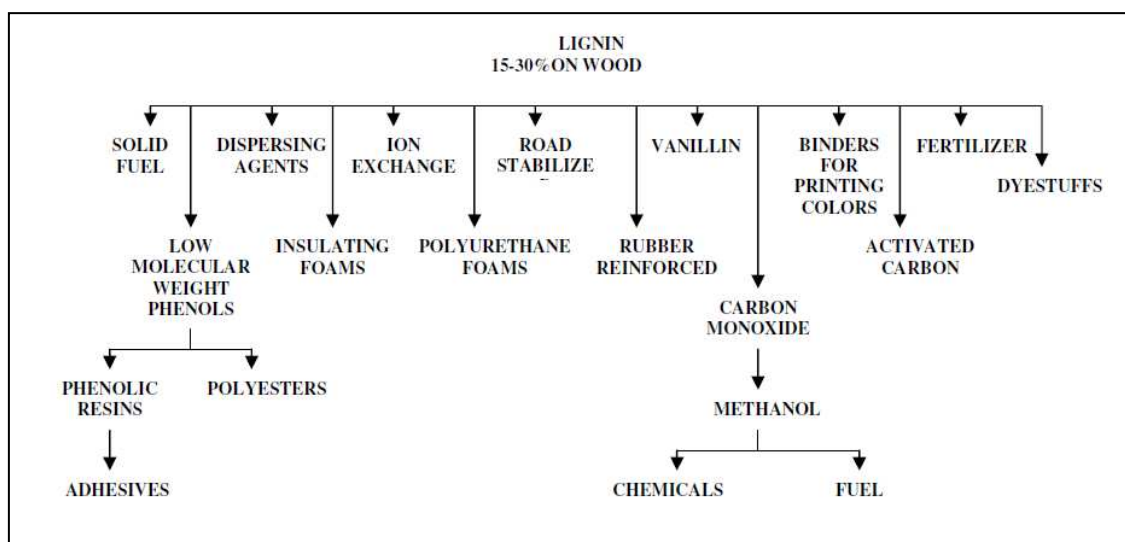


Fig. 6 Some examples for lignin valorization

At the same time it has been shown that lignin is a versatile molecule that possesses multiple properties such as antioxidant (i.e. radical scavenger), UV-absorption, antifungal and antibiotic activity. Due to these properties it has been suggested that lignin can be applied for stabilization of food and feed. In a recent review [22] the following biological properties of lignin are discussed: antibacterial, antioxidants and photoprotectors, anti-HIV, spermicide, agent of reduction of carcinogenesis.

However, very little attention has been paid to these biological activities and mechanism of action of lignin or lignin-containing/derived substances. But we can appreciate the existing information evidences that lignin and its derivatives have a multifunctional role in

biological systems, influencing cell metabolism which are determined by source of lignin and procedure of separation and modification. In this context, we need to have information both for lignin and the other compounds of bark discussed in this paper, emanating from studies of the molecular biology of genomics and proteomics in order to enhance our comprehension of intricate role/functions at the molecular level.

## CONCLUSIONS

At present it is known that the main use of bark is as fuel along with other possibilities to obtain insulation boards, hardboards, fiberboards and particleboards or incorporation into plastics as reinforcement for molded products. The bark can also be used in mulching and soil amendment or in bioremediation process. But, in this paper it was demonstrated that the wood bark contains useful compounds waiting for the right economic conditions or the development of satisfactory commercial processes. Thus, by applying the biorefining concept wood bark could be used to obtain compounds of high interest in the biological field.

## REFERENCES

1. Ero Sjostrom, Wood Chemistry-Fundamental and Applications, Academic Press, 1981.
2. Roger M. Rowell, Roger Pettersen and Mandla A. Tshabalala, Chap.3 Cell Wall Chemistry, p. 34-70, in Handbook of Wood Chemistry and wood Composites second edition, Edited by Roger M. Rowell, Taylor & Francis Group, LLC, 2013.
3. C.I. Simionescu, V. I. Popa, V. Colf, V. Rusan, C. Marinescu and R. Bodirlau, *Application of chemical - biotechnological principles in upgrading of wood bark*, Celuloză și Hârtie, 38 : 164-168 (1989).
4. I. Ignat, I. Volf and V. I. Popa, Chapter 56 Analytical Methods of Phenolic Compounds, in *Handbook of Natural Products*, Eds. K.G.Ramawat, J.M.Merillon, DOI 10, 1007/978-3-642-221444-6\_56, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
5. V.I.Popa, Chapter 1 Biorefining and pulp and paper industry, in *Pulp production and processing: from papermaking to high-tech products*, Smithers Rapra, V.I.Popa (editor), p.1-28 (2013).
6. V.I Popa, *Biorefining and pulp and paper industry*, Celuloză și Hârtie, 61: 3-17 (2014).
7. V.I.Popa, Chapter 2 Hemicelluloses in pharmacy and medicine in *Polysaccharides in medicinal and pharmaceutical applications*, Ed. Valentin Popa, Smithers Rapra, ISBN: 978-1-84735-436-5 (hardback), p.57-88 (2011).
8. G. Cazacu, M. Capraru and V. I.Popa, Chap. 8 Advances Concerning Lignin Utilization in New Materials, in *Advances in Natural Polymers, Advanced Structured Materials 18*, Eds. S. Thomas et al.,: 10.1007/978-3-642-20940-6\_8, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
9. C. I. Simionescu and V. I. Popa, *Contributions to the valorifications of beech wood bark*, Cellulose Chem. Technol., 21: 279-287 (1987).
10. C.I. Simionescu, J. Bulacovschi, V. I. Popa, M. Popa, V. Nuta, V. Rusan, *New possibilities of using alkaline extracts from vegetal biomass in adhesive systems for wood industry*,
11. *Holzforschung u. Holzverwertung*, 40: 136-140 (1988).
12. A.Balas and V.I.Popa, On characterization of some bioactive compounds extracted from Picea abies bark, *Romanian Biotechnological Letters*, 12: 3209-3215 (2007).
13. R.E.Ghitescu, I. Volf, C. Carausu, A. M. Bühlmann, I. A. Gilca and V. I. Popa, *Optimization of ultrasound-assisted extraction of polyphenols from spruce wood bark* Ultrasonics Sonochemistry, 22: 535-541 (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.07.013>
14. A. I. Talmaciu, I. Volf and V. I. Popa, *Supercritical fluids and ultrasound assisted extractions applied to spruce bark conversion*, Environmental Engineering and Management Journal, 14: 615-623 (2015).
15. O.C. Bujor, I. A. Talmaciu, I. Volf, and V. I. Popa, *Biorefining to recover aromatic compounds with biological properties*, Tappi J., 14:187-193 (2015).
16. I. Ignat, I. Volf and V. I. Popa, *A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables*, Food Chemistry, 126: 1821-1835 (2011); DOI information: 10.1016/j.foodchem.2010.12.026
17. R.E.Ghitescu, A.M.Popa, V.I.Popa, R.M.Rossi and G.Fortunato, *Encapsulation of polyphenols into pHEMA e-spun fibers and determination of their antioxidant activities*,

- International Journal of Pharmaceutics, 494: 278-287 (2015).
18. R. E. Ghiteșcu, A.M.Popa, A. Schipanski, C.Hirsch, G. Yazgan, V.I.Popa, R.M.Rossi, K.Maniura-Weber and G.Fortunato, *Catechine loaded PLGA nanofibers reduce levels of reactive oxygen species induced by MWCNT in vitro*, Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, submitted.
  19. V. Popa, Editor, Polysaccharides in medicinal and pharmaceutical applications, Smithers Rapra, 2011, 408 p., ISBN: 978-1-84735-436-5 (hardback)
  20. V.I.Popa, *Nanotechnology and nanocellulose*, Celuloză și Hârtie, **63**: 14-23 (2014).
  21. V.I.Popa, *Obtaining of nanocellulose (I)*, Celuloză și Hârtie, 64: 3-10 (2015).
  22. V.I.Popa, *Obtaining of nanocellulose (II)*, Celuloză și Hârtie, 64: 11-29 (2015).
  23. V. I. Popa, Lignin in Biological System, in Polymeric Biomaterials (2vols), Structure and function (vol I), Severian Dumitriu (founder editor) and Valentin Popa (editor), CRC Press/Taylor& Francis, Publication Date: January 16, 2013 | ISBN-10:1420094726 | ISBN-13:978-1420094725, Edition: 3, 2013, p.709-738.

## BIOLOGICAL TREATMENT OF DEINKING PAPER MILL SLUDGE BY FUNGI

*M. Sezun*<sup>1</sup>, *J. Zule*<sup>1</sup>, *G. Lavric*<sup>1</sup>, *M. Vodovnik*<sup>2</sup>, *R. Marinsek Logar*<sup>2</sup>, *A. Gregori*<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Pulp and Paper Institute, Bogisiceva ulica 8, 1000 Ljubljana, Slovenia*

<sup>2</sup>*University of Ljubljana, Biotechnical faculty, Department of Animal Science, Groblje 3, 1230 Domzale, Slovenia*

<sup>3</sup>*Institute of Natural Sciences, Ulica bratov Ucakar 108, 1000 Ljubljana, Slovenia*

Author correspondence: <sup>1</sup>*Pulp and Paper Institute, Bogisiceva ulica 8, 1000 Ljubljana, Slovenia, E-mail: [mija.sezun@icp-lj.si](mailto:mija.sezun@icp-lj.si)*

### Abstract

Numerous wastes are not suitable for landfilling and thus need to be handled with special attention which applies also for paper sludge. Currently available sludge treatment methods are still unsatisfactory, as they are expensive and the material is not exploited as it could be. According to its nature and properties it is considered a reach raw material with potential to be converted to value added products (enzymes). We used white rot fungus *Pleurotus ostreatus* for the production of specific enzymes. Cultivation was carried out at different incubation times. The first screening was performed for the production of hydrolytic enzymes cellulases, xylanases and ligninolytic enzyme laccase. Our results prove that the deinking paper mill sludge is a suitable substrate for the cultivation of *P. ostreatus* and thus for the production of lignocellulolytic enzymes. The introduction of this type of technology would reduce the proportion of waste and at the same time enable the production of high added value product (enzymes).

**Key words:** paper sludge, waste, biological treatment, hydrolytic enzymes, lignocellulolytic enzymes

### Rezumat

Pasta descernelizată a devenit principala materie primă a proceselor de fabricare a hârtiei din întreaga lume. În urma fiecărui proces de descernelizare se produce nămol, care reprezintă o problemă de mediu. Una dintre soluții este tratarea biologică cu ciuperca *Putregai alb*, pentru a reduce cantitatea deșeurilor eliminate și pentru a obține produse de o calitate superioară. Pentru producția enzimelor, am folosit ciuperca *Putregai Alb (Pleurotus ostreatus)*. Cultivarea ciupercilor a avut loc în condiții de laborator folosind nămol provenit de la instalația de descernelizare, produs după tratarea maculaturii. Incubarea a avut loc în intervale diferite de timp, iar prima selecție a fost făcută pentru producția de enzime hidrolitice celuloze, xilanaze și enzime lignolitice, lacaze. Producția calitativă de celuloze și xilanaze a fost observată pe plăci de agar cu carboximetilceluloză încorporată, activitatea xilanului și a lacazei fiind corespunzătoare. Activitatea cantitativă enzimatică a celulozei și xilanazei a fost determinată prin testul de reducere a zahărului și a activității lacazei printr-o măsurare spectrofotometrică a decolorării ABTS. Enzimele lignocelulozice au fost produse de *P. osteratus* în mediu solid (nămolul de la instalația de descernelizare) și au fost extrase într-un mediu tampon lichid pentru a prepara extracte de enzime brute în scopul testării viitoare a activității enzimei cantitative. Rezultatele noastre dovedesc faptul că nămolul provenit din procesul de descernelizare reprezintă un substrat adecvat pentru cultivarea ciupercii *P. osteratus* și pentru producerea enzimelor lignocelulozice. Introducerea unui astfel de tip de tehnologie ar reduce proporția deșeurilor și ar permite obținerea unor produse de calitate superioară (enzime).

**Cuvinte cheie:** nămol de la fabricarea hârtiei, deșeuri, tratamente biologice, enzime hidrolitice, enzime lignocelulolitice

## INTRODUCTION

Today 54% of the paper industry's raw material comes from recovered paper and board. Paper is the most recycled product in Europe, and Europe is the global leader in paper recycling, with a rate of 72% (CEPI, 2015). Paper recycling in an increasingly environmentally conscious world is gaining importance (Anon 2004, 2005; Bajpai 2006, Edinger, 2004; Francois, 2004; Selke 2004). Recycled fibers play a very important role today in the global paper industry as a substitute for virgin fibres. One of the biggest issues of paper recycling is the need to remove ink from recovered paper that has already been printed. Chemicals addition is used to remove the ink, which must be washed away afterwards by large amounts of water. Sometimes the paper pulp must be also bleached using hydrogen peroxide, chlorine, etc (Bajpai, 2014). The use of enzymes has been suggested as an environmentally friendly alternative to complement conventional chemical deinking in the recycling of recovered paper (Ibbara et al., 2012). Biotechnology has the potential to increase the quality and supply of feedstocks for pulp and paper, reduce production costs, and create novel high value products (Anon, 2004, 2005; Mansfield and Esteghlalian, 2003; Ojanpera, 2004; Viikari et al., 2006, 2009).

In the last two decades most of the research was performed with intention to find new varieties of white-rot fungi or to study the low cost production or overproduction of desired ligninolytic enzymes. Furthermore, different investigations have been done in order to study the catalytic activity of produced enzymes on different substrates. One of the potential substrates is also deinking paper mill sludge. Balwaik and Raut (2011) have reported that about 300 kg of sludge is produced for each 1 ton of recycled paper. The use of deinking paper mill sludge as a substrate for cultivation of fungi, as well as simultaneous enzyme production has a number of positive effects.

## EXPERIMENTAL

### 1. Substrate preparation and inoculation

In this study the deinking paper mill sludge (byproduct of deinking process) was used as a substrate for fungi cultivation. The sludge was generated in the paper mill wastewater treatment plant. The pH of the sludge moved between 10 and 11. Fungi cultivation was carried out on a solid medium, without any nutrients added. (figure 1) Used fungus was *P. Ostreatus* (figure 2). The moisture of the medium was 65%. A defined amount of the sludge was weighed under sterile conditions, inoculated and incubated at 23°C.

### 2. Enzyme extraction

The first step was to screen the production of hydrolytic enzymes cellulases, xylanases and laccases. We observed the produced cellulases and xylanases on agar plates (rapid screening tests) where carboxymethylcellulose (CMC) and xylan of oat husks were added and laccase on agar plates with the addition of the substrate ABTS (2,2-azinobis (3-etilbenziazolin-6-sulfonate). Quantitatively, we determined the cellulases and xylanases activities by reducing sugar assay and laccase activity by the spectrophotometric measurement of ABTS discoloration while ligninperoxydase activity was evaluated using a spectrophotometric assay with veratryl alcohol. For enzymatic activity tests on the laboratory level, we prepared crude enzyme extracts. Calculation of enzymatic activity was determined as the concentration of protein in the crude enzyme extracts by the Lowry method. Enzymes were extracted both on the laboratory and industrial scale from the solid substrate into liquid medium by multiple repeated extraction with an appropriate buffer (phosphate, citrate, ...) at the appropriate predetermined pH values.



*Fig.1 Preparation of samples for further analysis (the cultivation of fungi)*



*Fig.2 Pleurotus ostreatus*

## RESULTS AND DISCUSSION

During the cultivation of *P. Ostreatus* the production of laccase, cellulase and xylanase occurred and their activities were determined. Figure 3 represents the activities of the three enzymes. Mycelium of *P. Ostreatus* overgrew the substrate in fifteen days. From the figure 4 we can

see, that the activity of xylanase was higher than the activities of cellulase and laccase. The activity of xylanase was the highest on day 16, which was the first day of activity determination. The activity of cellulase reached the maximum on day 23, while the maximum activity of laccase was on day 30. After the maximum activity had been reached we observed in all cases a decrease in enzyme activity.

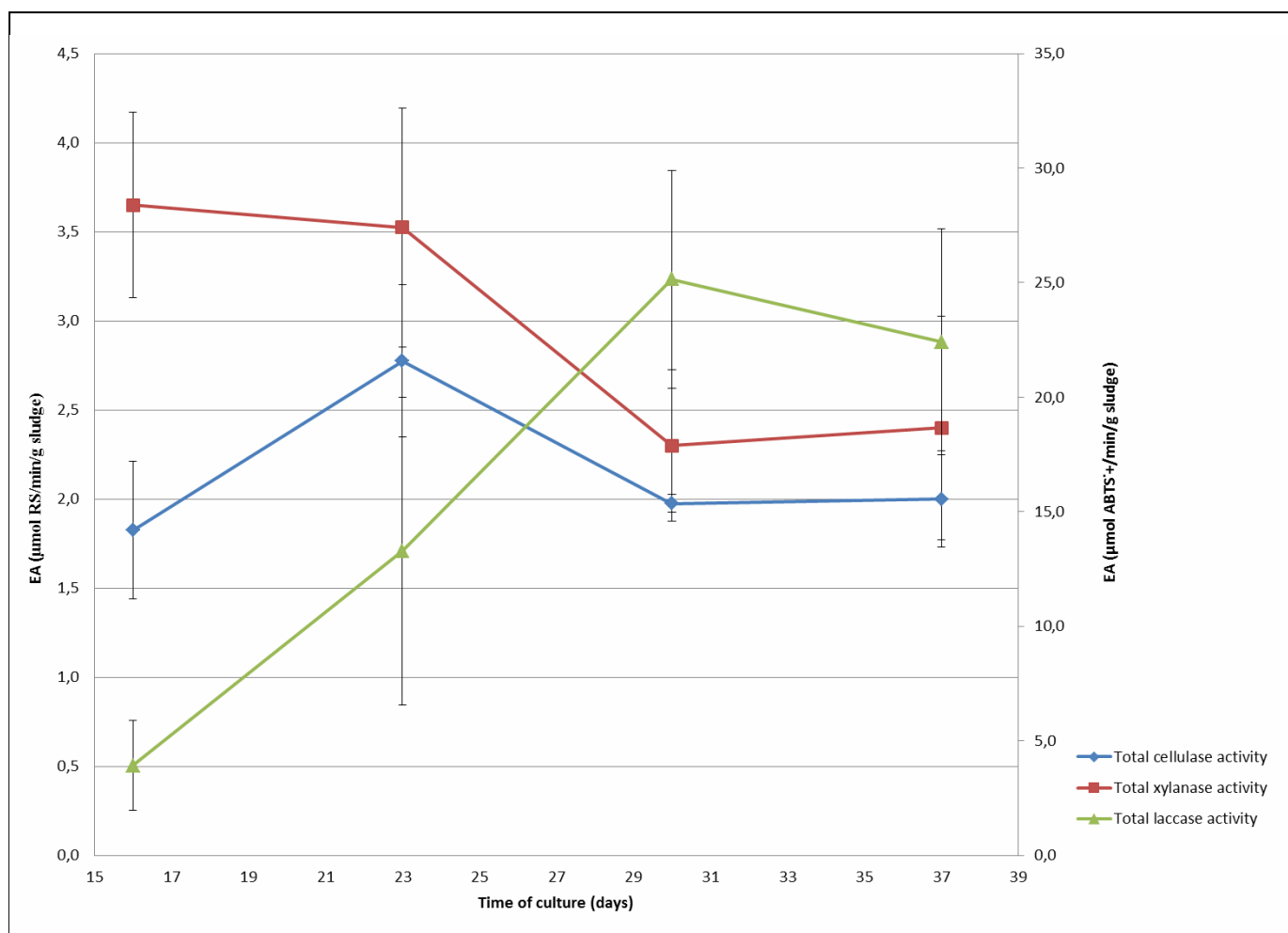


Fig.34 Enzyme activity during the cultivation of *P. Ostreatus*

## CONCLUSIONS

Deinking paper mill sludge (DPMS) has proved to be an excellent substrate for cultivation of *P. Ostreatus*. Enzymes (cellulase, laccase and xylanase) produced on this type of substrate, by *P. Ostreatus* have similar or even better activities than enzymes produced, by *P. ostreatus* on other different substrates. Cultivation of fungi on paper mill sludges for enzyme production is relatively simple and cost effective. Commercially available enzymes which may be efficiently applied in paper production have high selling prices on the market. By exploitation of paper mill waste for enzyme generation we may significantly improve and economize the whole papermaking process. The remaining sludge after enzyme extraction may be converted to bio-fuel as it exhibits high bio-gas potential. Due to very promising results in this preliminary stage further experiments will be carried out with final goal to initiate enzyme production on industrial level.

## REFERENCES

1. Anon. 2004. *Biotechnology sparks and industrial revolution*. Solutions: 87, 40-41.
2. Anon. 2005. *Biotechnology for pulp and paper manufacture: from tailor made biocatalysts to mill application*, Baiona, Spain, 26-29 April 2005.
3. Bajpai P. 2006. *Advances in recycling and deinking*. UK: Smithers Pira (pp.180)
4. Bajpai P. 2014. *Recycling and deinking of recovered paper*. Elsevier, First Edition. (pp 304).
5. Balwaik SA, Raut SP (2011) *Utilization of waste paper pulp by partial replacement of cement in concrete*. Int J Eng Res Appl 1(2):300–309 [journal]. Available at: <http://ijera.com/pages/v1no2.html>

6. Edinger G: 2004. *Waste paper. Papier aus Osterreich*, 11, 24.
7. Francois D. 2004. *Recycling of paper and board has the wind in its sails*. *Caractere*, 604,6.
8. Ibbara D, Concepcion Monte M., Martinez AT, Martinez MJ. 2012. *Enzymatic deinking of secondary fibers: cellulases/hemicellulases versus laccase-mediator system*. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 39 (1), 1-9.
9. Mansfield SD, Esteghlalian AR. 2003. *Applications of biotechnology in the forest products industry. Applications of enzymes to lignocellulosics*, edited by Mansfield SD, Saddler JN, Chapter 1, pp 2-29 (ACS Symposium Series 855, Washington, DC, USA, American Chemical Society, 2003, 468 pp).
10. Selke S. 2004. *Update on recycling of paper and paperboard packaging*. *Food, Cosmetics and Drug Packaging*, 27 (11) 214.
11. Viikari L., Gronqvist S., Suurnakki A. 2006. *Biotechnology: future key for tailoring fibres*, 3<sup>rd</sup> International symposium on emerging technologies of pulping and papermaking. Research progress in pulping and papermaking, Guangzhou, China, 8-10 Oct. 2006. Pp 31-33.
12. Viikari L., Suurnakki A, Gronqvist S., Raaska L., Ragauskas A. 2009. *Forest products: biotechnology in pulp and paper processing*, *encyclopedia of microbiology*, 3<sup>rd</sup> edn. Elsevier, pp 80-94.

## CERNELURI SPECIALE DESTINATE TIPARULUI DE SECURITATE

*Maricica Burlacu, Dan Buteică, Constantin Secară, Gabriela Bratu, Ionuț Dumitrașcu*

*SC CEPROHART SA, B-dul Al. I. Cuza nr.3, 810091, BRĂILA,  
ROMÂNIA*

Corespondență autor: *SC Ceprohart SA, B-dul Al. I. Cuza nr.3, 810091, BRĂIL,  
e-mail: [marinela\\_burlacu@yahoo.com](mailto:marinela_burlacu@yahoo.com)*

### Abstract

Security inks represent, as the paper support to, a basic raw material within the printing process of value documents. Value documents must be impossible to be counterfeited. This quality represents the result of ink bonding modality on different supports that depends both on the support and on ink properties and takes into account the printing process type. Improvement of the printing process and the increased number of ink components requires a laboratory scale characterization before the ink will be used on the printing equipment. Specific analyses are performed according to the standardized methods and are selected considering all the variables involved within the printing process.

The paper presents the experiments carried out in order to realize new ink grades that contain various markers types. The research performed at laboratory scale will consist in a study regarding the ink components in order to assess their compatibility with the: security markers, printing process, printed layers. Will be realized and several specific analysis (printability, markers validation, etc.) aiming to reveal the printing process performance.

**Key words:** ink, security ink, IR security element, printing.

### Rezumat

Cernelurile speciale reprezintă, ca și hârtia, materiale de imprimare de bază, în procesul de tipărire a documentelor de valoare. Imprimățile de valoare trebuie să fie practic de necontrafacut. Această calitate este rezultatul modului de fixare a cernelurilor pe suportul de hârtie și depinde atât de proprietățile suportului cât și de cele ale cernelii, la care se adaugă și tipul procedurii de imprimare. Tehnicile noi de tipărire utilizate în tiparul de securitate impun creșterea numărului de componenți din cerneluri, ceea ce presupune o caracterizare a cernelurilor în laborator anterior utilizării pe echipamentele de tipărire. Analizele specifice se determină în conformitate cu metodele standardizate și se selectează luându-se în calcul toate variabilele din cadrul procesului de tipărire.

Lucrarea prezintă experimentele realizate în vederea obținerii unor cerneluri securizate cu diverși markeri. Metodologia de derulare a cercetării la nivel laborator constă în analiza componentelor cernelii în vederea determinării compatibilității acestora cu: markerii de securizare, procedeul de tipărire, suportul de imprimare și efectuarea de analize specifice de laborator (caracteristici de imprimabilitate, validarea markerilor, etc.), pentru a demonstra funcționalitatea în procesul de tipărire.

**Cuvinte cheie:** cerneală, cerneală specială, element de securizare IR, tipar.

## INTRODUCERE

Ca urmare a progreselor științelor exacte, mai ales ale fizicii și chimiei, s-a lărgit mult aria tehnicilor de securizare a documentelor de valoare. Astfel, aplicarea procedeelelor elaborate de securizare în diverse domenii, au avut rezultate însemnate în ceea ce privește prevenirea contrafacerii și falsificării. Într-o concepție general acceptată, falsificarea presupune modificarea, alterarea unui produs original, iar contrafacerea constă în fabricarea în întregime a unui produs care-l imită pe cel original [4]. Eforturile de a păstra integritatea unui produs original sunt focalizate în vederea realizării unor produse, practic de necontrafăcut, pe de o parte, și realizarea dispozitivelor capabile să identifice rapid și sigur elementele de securizare conținute, pe de altă parte. Această calitate este rezultatul modului de realizare a complexului cerneală specială – hârtie securizată – tehnologie de tipărire.

Din motive de securitate, imprimările de valoare sunt tipărite doar în tipografiile naționale sau guvernamentale de către companii ce dețin o licență conferită de către guvern. În funcție de tipul de imprimat sunt utilizate aproape toate tehnologiile de tipărire binecunoscute [9]. Certificatele de depozit, cărțile de identitate, pașapoartele, cecurile, timbrele și timbrele poștale, sunt de asemenea tipărite în conformitate cu regulile imprimatelor securizate.

Există, de asemenea, cercetări permanente pentru îmbogățirea portofoliului de elemente de securizare. Elementul de securizare – reprezintă orice caracteristică a unui imprimat ce nu poate fi reprodusă sau imitată cu rezultate satisfăcătoare folosind materiale, metode și echipamente convenționale, disponibile pe piață [1,2]. Pentru fiecare tip de document care necesită protecție sunt alese elementele de securizare care au cea mai mare eficiență și utilitate în contracararea încercărilor de contrafacere sau falsificare.

În funcție de nivelul de validare, elementele de securizare se împart în:

- **deschise**, sau vizibile cu ochiul liber, fără ajutorul nici unui instrument sau echipament de verificare;
- **semideschise**, sau vizibile numai cu ajutorul unor instrumente simple (lupa, lampa UV, detector de cerneală magnetică);

- **închise**, sau ascunse care sunt cunoscute numai de către emitenți și detectate numai cu ajutorul unor echipamente speciale.

După modul de introducere în documentele de valoare, elementele de securizare pot fi:

1. Încorporate în suportul de imprimare
2. Aplicate pe suportul de imprimare
3. Introduse prin design și imprimare

Cernelurile speciale fac parte din categoria elementelor de securizare care pot fi aplicate atât pe suportul de imprimare cât și introduse prin design și imprimare [8]. Aceste cerneluri sunt fabricate din materii prime speciale, în condiții de securitate sporită. Ele pot permite atât autentificarea cât și evidențierea încercărilor de falsificare a înscrisurilor de pe documentele și hârtiile de valoare la imprimarea cărora sunt utilizate.

Cernelurile speciale sunt amestecuri complexe și stabile de pigmenti, markeri cu proprietăți speciale, substanțe de umplură (materiale de umplere), lianți și sicativi, negre, albe sau colorate, care se aplică pe suporturile de tipărire prin intermediul formelor de tipar. Ulterior, prin realizarea unui contact intim al formei cu suportul de imprimare se asigură transferul cernelii de pe formă pe suport [5]. Grosimea filmului de cerneală transferată pe hârtie este de 0,5-1,5 $\mu$ m, iar dimensiunile celor mai fine elemente imprimate sunt mai mici de 10  $\mu$ m.

Caracteristicile cernelurilor speciale sunt diferite față de caracteristicile cernelurilor comerciale [6]. Pentru exemplificare prezentăm câteva tipuri de cerneluri speciale, în funcție de elementul de securizare pe care îl conțin:

- 1) Cerneala fluorescentă sau fosforescentă - prezintă luminiscentă de culori diferite la examinarea sub lampa cu radiații ultraviolet.
- 2) Cerneala magnetică - are proprietăți magnetice verificabile cu ajutorul detectoarelor magnetice manuale sau încorporate în echipamentele de verificare.
- 3) Cerneala cu absorbție în IR - are proprietăți de absorbție în IR, verificabile cu ajutorul unor senzori speciali încorporați în echipamentele de verificare.
- 4) Cerneala iridescentă - prezintă proprietatea de a-și modifica culoarea în mod reversibil la schimbarea unghiului sub care este privită.
- 5) Cerneala termocromă - are proprietatea de a-și modifica culoarea în mod reversibil atunci când este pusă în

contact cu o sursă de căldură nedistructivă, de exemplu la contactul cu corpul omenesc.

- 6) Cerneala fotocromă - are proprietatea de a-și modifica culoarea în mod reversibil atunci când este ținută timp de câteva secunde sub o sursă de radiație UV (lampa UV).
- 7) Cerneala reactivă - are proprietatea de a-și modifica culoarea în mod ireversibil atunci când intră în contact cu diferite tipuri de substanțe chimice asigurând evidențierea oricărei încercări de alterare a înscrisurilor, este folosită numai pentru evidențierea încercărilor de falsificare și nu pentru autentificarea documentelor.

8) Cerneala componentă a unei perechi de cerneluri cu proprietăți metamerice - face parte dintr-o pereche de cerneluri a caror culoare este identică la examinarea în lumina naturală dar diferită la examinarea într-o lumină artificială specială sau printr-un filtru.

În funcție de aspect se împart în:

- cerneluri groase (consistente sau paste). De ex. cernelurile pentru tipar înalt, offset sau plan
- cerneluri fluide. De ex. cernelurile pentru tipar adânc, tipar flexografic, imprimare cu jet, imprimare prin electrografie sau electrofotografie (sau tonere).

## PROGRAM EXPERIMENTAL

Experimentările efectuate la nivel de laborator au urmarit două obiective:

- obținerea unor tipuri de cerneală specială prin introducerea în componența acestora a elementelor de securizare dorite.
- demonstrarea caracteristicilor de imprimabilitate a cernelurilor obținute, prin utilizarea metodelor standardizate cu ajutorul aparatului de tipărire tip IGT.

## Materiale și metode

### *Pregătirea probelor*

Obținerea cernelurilor, ca și cea a pastelor de cretare, constă în amestecarea pigmentilor cu lianții lichizi și substanțele auxiliare. În timpul procesului de fabricare trebuie să fie asigurat gradul de dispersare a pigmentului, dispersarea uniformă a acestuia în liant și stabilitatea cernelii. Rețetele de preparare a cernelurilor speciale pentru imprimare, se obțin în anumite condiții, respectând anumite regimuri de lucru, ținând cont de parametrii utilajului folosit, coroborat cu proprietățile pigmentului, tipul și destinația cernelii, compoziția, viscozitatea, gradul de volatilizare a liantului. Operația principală în producerea cernelurilor este dispersarea pigmentului în amestec cu liantul, iar rezultatul măcinării este schimbarea aspectului amestecului. Amestecul inițial introdus în utilajele de preparare a cernelii, are aspect granulat, iar după preparare cerneala devine lucioasă. Conform specificațiilor tehnice în cerneală nu trebuie să fie prezente particule cu dimensiuni mai mari de 10 μm. Deoarece lianții sunt substanțe multi – component producerea cernelurilor începe cu dizolvarea rășinilor în dizolvanții corespunzători și prepararea varnishului în care se va dispersa pigmentul. Compoziția cernelurilor variază în funcție de:

- genul de tipar;
- forma sub care se imprimă hârtia (coli sau bobină);
- natura substratului;
- natura liantului - cerneluri pe bază de solvenți, uleiuri sau apă;
- mecanismul de uscare.

În tabelul 1 sunt prezentate sintetic componența cernelurilor, ponderea acestora, natura și rolul substanțelor componente.

Tabelul 1 Ponderea, natura și rolul componentelor cernelii

COMPONENT	FUNCȚIE	DESCRIERE
<b>Pigment ( 5 ... 30 %)</b> Negru: negru de fum Cian: ftalocianine Magenta: azopigmenți și săruri Galben: azopigmenți	Absoarbe lumina conferind culoare	Particule insolubile dispersate într-o fază continuă (vehicul) constând dintr-o fază de transport și un liant
<b>Markeri ( 0,5...50%)</b>	Securizează cerneala	Particule insolubile dispersate în varnish
<b>Liant (15 ... 60 %)</b> Uleiuri sicative (offset în coli) Rășini naturale (cerneală pentru ziar) Rășini fenolice (toate tipurile de cerneluri) Rășini alchidice (cerneluri offset) Acrilați (cerneluri UV și pe bază de apă) Nitroceluloză (flexo)	Leagă particulele de pigment de suprafața hârtiei și conferă și luciu	Materiale polimere amorfe denumite rășini sau uleiuri vegetale oxidate
<b>Solvent sau fază purtătoare (20 ... 70 %)</b> Uleiuri minerale (offset) Uleiuri vegetale (offset) Toluen, xilen (rotogravură) Apă (flexo) Alcooli, esteri, cetone (flexo)	Conferă fluiditatea necesară cernelii	Solvenți (cu punct de fierbere p.f. < 100°C), respectiv uleiuri (p.f. > 100°C)
<b>Aditivi ( 1 ... 10 %)</b> Sicativi Antisicativi Agenți de umectare Biocizi Înălbitori optici Promotori de adeziune Ceruri, plastifianți Surfactanți, antispumanți Deodoranți, microcapsule parfumate	Conferă caracteristici specifice sau atenuează anumite proprietăți	Substanțe cu structură chimică specifică funcției îndeplinite.

În acest context s-a ales pentru experimentare, introducerea elementului de securizare dorit în cerneala păstoasă, destinată tiparului offset, plan sau adânc. Realizarea unei anumite densități a elementului de securizare în masa cernelii, ca și pigment, depinde de stabilitatea amestecului. Aceasta este asigurată de finețea particulelor solide componente precum și de compuşii tensioactivi introduși în compoziția lianților, temperatură și pH-urile din sistem. Prin asigurarea acestor factori, lianții sub formă de straturi foarte fine, înconjoară particulele solide de pigment, nepermițând aglomerarea sau precipitarea acestora, asigurând aspectul omogen al peliculei de cerneală [6].

Cunoașterea și limitarea controlată a acestor influențe va permite în final obținerea acelei densități care să fie suficientă pentru securizarea hârtiei.

În acest sens, s-au experimentat mai multe rețete pentru obținerea cernelii speciale, care au constat în modul de introducere a elementului de securizare și compatibilitatea acestuia cu componenții cernelii în vederea păstrării stabilității cernelii. Astfel în rețeta de bază pentru obținerea cernelurilor au fost experimentate mai multe variabile după cum urmează:

1. Introducerea elementului cu absorbție în IR, în cerneală;
2. Introducerea elementului cu absorbție în IR, în cerneală, după formarea amestecului marker - liant;
3. Introducerea elementului cu absorbție în IR, în cerneală după formarea unui amestec stabil.

Stabilirea necesarului de materiale pentru rețetele de lucru s-a realizat în strictă concordanță cu ponderea, natura și rolul fiecărui

component care alcătuiește amestecul de cerneală. Dozarea elementului cu absorbție în IR, în rețelele experimentale aferente poziției 1 și 2 menționate mai sus, s-a efectuat la următoarele adaosuri: 1%; 5%; 10% față de total pigment existent în cerneală. Rezultatele obținute în cele două cazuri, pornind de la adaosul mai mic 1%, respectiv 5% și 10% nu au fost mulțumitoare, deoarece au prezentat aglomerări.

Rețelele de lucru aferente poziției 3, s-au realizat prin dozarea elementului de securizare – pigment cu absorbție în IR, la următoarele adaosuri: 1%; 5%; 10% și 15% față de cantitatea totală de pigment din cerneală. Metodologia de experimentare cuprinde două etape: dispersia pigmentului cu absorbție în IR în prezența liantului și înglobarea amestecului obținut în masa cernelii. Deoarece lianții sunt substanțe care conțin mai mulți componenți, producerea cernelurilor începe cu dizolvarea rășinilor în dizolvanții corespunzători și prepararea varnishului în care se va dispersa markerul.

S-a preparat un amestec format din elementul cu absorbție în IR (cu mărimea particulelor mai mică de 10  $\mu\text{m}$ ), liant și un adaos de dispersie specific elementului cu absorbție în IR. S-au mixat componenții la temperatura camerei, în vederea măririi suprafeței specifice, adăugându-se în picături o soluție pentru reglarea pH-ului (în domeniul 6,5 ÷ 8,5). Amestecul obținut a fost încălzit treptat și mixat împreună cu cerneala, la o temperatură cuprinsă între 55 - 65°C. Adaosurile testate de 1%; 5%; 10% și respectiv 15%, formează un amestec stabil, care se integrează total în masa cernelii fără a se observa aglomerări sau precipitări. Diferența observându-se la validarea markerului, unde intensitatea spotului crește odată cu adaosul. Cerneala specială astfel obținută prezintă

stabilitate în timp și răspunde la validarea elementului de securizare.

### Caracterizarea probelor

Mostrele de cerneală specială obținute au fost caracterizate prin analize specifice în vederea determinării **proprietăților reologice**, a proprietăților de imprimabilitate și validarea elementului de securizare conținut. Reologia ne permite cuantificarea unor termeni ca: consistență, coeziune (tack), lungimea curgerii. Pentru cerneluri în mod special discutăm despre proprietăți ca: vâscozitate, prag de deformare și tixotropie.

**Majoritatea cernelurilor sunt tixotrope**, adică prezintă o scădere a vâscozității odată cu creșterea duratei de acțiune a efortului de forfecare. Această comportare este în general asociată unei structuri de tip gel ce este distrusă sub acțiunea forfecării.

**Vâscozitatea** este raportul dintre efort și viteza de forfecare (viteza de deformare sau componenta de forfecare a gradientului de viteză). Aparatura convențională pentru măsurarea vâscozității cuprinde: viscozimetru de rotație (vâscozimetru tip Brookfield) și cupa vâscozometrică pentru cernelurile lichide, care poate fi calibrată cu un ulei de vâscozitate cunoscută. Pentru controlul calității cernelurilor păstoase se utilizează vâscozimetru Brookfield RVT, care măsoară rezistența unui fluid la curgere, prin aplicarea forței necesare pentru a roti un mobil (ax) într-un fluid (figura 1). Intervalul de măsurare este cuprins între 1 ÷  $8 \times 10^4$  cP, (1cP = 0,001 Pa·s). În tabelul 2 se prezintă intervalele de variație a vâscozității Brookfield RVT pentru diferite tipuri de cerneluri.

Tabelul 2 Vâscozitatea cernelurilor pentru diferite tipuri de tipar

Tipuri de cerneală utilizate	Vâscozitate, Pa·s	Timpul de curgere, s cupă DIN – $\phi 8$ mm
Tipar înalt	50 ... 150	-
Offset în coli	40 ... 100	-
Heat-set offset	20 ... 75	-
Flexografic	0.05 ... 0.5	15 ... 75 7 ... 12
Rotogravură	0.05 ... 0.2	12 ... 38 6 ... 9



Fig. 1 Vâscozimetru Brookfield RVT

**Finețea cernelii** prezintă importanță deosebită, mai ales la reproducerea clișeelor cu raster fin. Cu cât finețea este mai mare, adică particulele de pigment au dimensiuni mai mici, cu atât cerneala se poate depune într-un strat mai subțire și mai uniform (figura 2). Finețea cernelii, pe de altă parte, este cu atât mai mare cu cât gradul de frecare al cernelii este mai mare. Dacă în procesul de imprimare se folosesc cerneluri insuficient frecate, implicit cu finețe mică, se produce îmbâcsirea clișeului cu cerneală, și reducerea calității imprimatului. În funcție de finețe, cernelurile pentru cele trei genuri de tipar se ordonează astfel: tipar adânc (finețe mare) > tipar offset > tipar înalt



Fig. 2 Aparat pentru determinarea fineții cernelii

**Proprietățile de imprimabilitate** includ corelația cerneală – hârtie – mașină de tipar și stabilesc o serie de parametri care afectează obținerea unor imprimare de calitate. În laboratoarele de încercări și analize se testează aptitudinea la tipărire a hârtiilor cât și a cernelurilor, în ceea ce privește rezistența la smulgere și capacitatea de absorbție a hârtiei.

Aceste determinări se realizează cu ajutorul aparatului IGT. Acesta este constituit din două părți distincte: un aplicator de ulei și cerneală (minipresa IGT), care permite aplicarea unui film de grosime cunoscută pe o formă de tipărire și un aparat de tipărire acționat electric. Forța de aplicare se reglează prin tensionarea unui arc.

## REZULTATE ȘI DISCUȚII

### Caracterizarea cernelurilor speciale – proprietăți reologice

Pentru determinarea vâscozității cernelurilor, s-a utilizat vâscozimetru rotativ Brookfield RVT, prevăzut cu 7 axuri, acționate de un motor prin intermediul unui arc calibrat, prezentând 4 viteze de rotație. Acest studiu constă în măsurarea comparativă a vâscozității Brookfield RVT, pentru eșantioanele de cerneală specială respectiv cerneală offset (figura 3). Măsurarea acestui parametru se realizează la un nivel de referință din vas, prin introducerea axului mobil în proba de cerneală. Este important ca eșantioanele pentru analiză să fie condiționate înainte de efectuarea măsurătorii, printr-un control strict al temperaturii ( $t = 23^{\circ}\text{C}$ ).

Din determinările efectuate pe eșantioanele Pr.1 ÷ Pr.4 cu adaos de element cu absorbție în IR (Pr.1-1%; Pr.2-5%; Pr.3-10%; Pr.4-15%), se constată că cerneala specială nu a suferit modificări în structură față de cerneala offset. Vâscozitatea cernelii speciale este sensibil mai mică decât a cernelii offset, datorită introducerii în compoziția sa a amestecului stabil ce conține markerul. Iar proprietățile reologice se păstrează, respectiv pragul de deformare și tixotropia, neobservându-se modificări ale vâscozității în determinările efectuate. Se constată că adaosurile de element de absorbție în IR, nu influențează vâscozitatea cernelii.

La o mărime redusă, nu se remarcă particule solide de pigment sau formațiuni de aglomerare sau precipitare, asigurându-se aspectul omogen al peliculei de cerneală. Utilizarea elementelor de securizare cu granulometrie cunoscute, conferă și asigură finețea cernelii speciale.

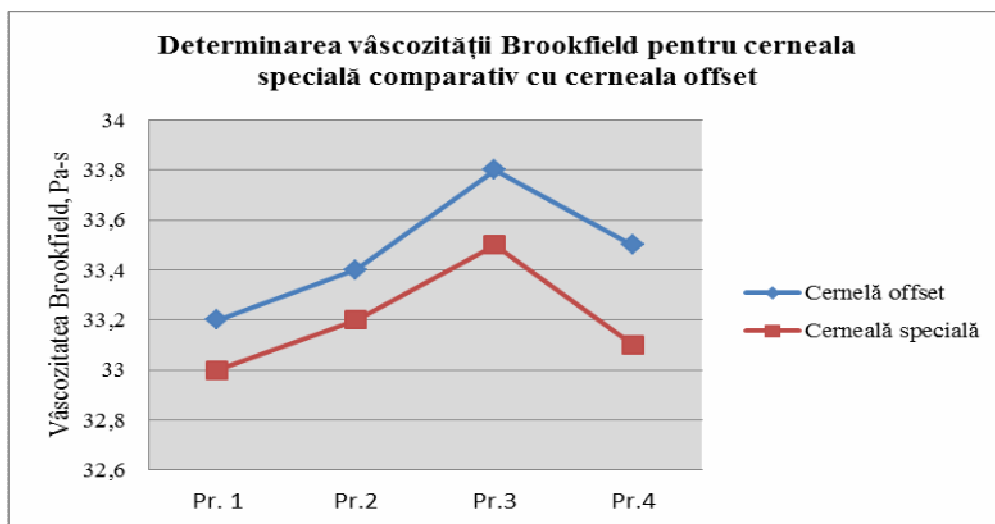


Fig. 3 Determinarea vâscozității Brookfield

**Caracterizarea cernelurilor speciale – proprietăți de imprimabilitate**

În scopul obținerii unei calități sporite a imprimatelor de valoare, în laboratorul de analize și încercări pentru hârtii și cerneluri se testează aptitudinea la tipărire a acestor cerneluri.

**Rezistența la smulgere**

Una din problemele cu mari implicații asupra calității tiparului este rezistența la smulgere a hârtiilor, la o anumită combinație hârtie securizată – cerneală specială. Standardul ISO 3783: 2008 stabilește metoda prin care se măsoară rezistența la smulgere a suprafeței hârtiei în timpul imprimării. Determinarea

constă în stabilirea vitezei minime de imprimare la care apare fenomenul de smulgere, utilizând o minipresă IGT, care reproduce în laborator condițiile de imprimare în cazul mașinilor de tipar offset și înalt. Imprimarea se efectuează cu uleiuri de smulgere etalon și cerneală specială, cu vâscozități cunoscute adecvate hârtiilor securizate testate, la viteze diferite, până la apariția fenomenului de smulgere (figura 4).

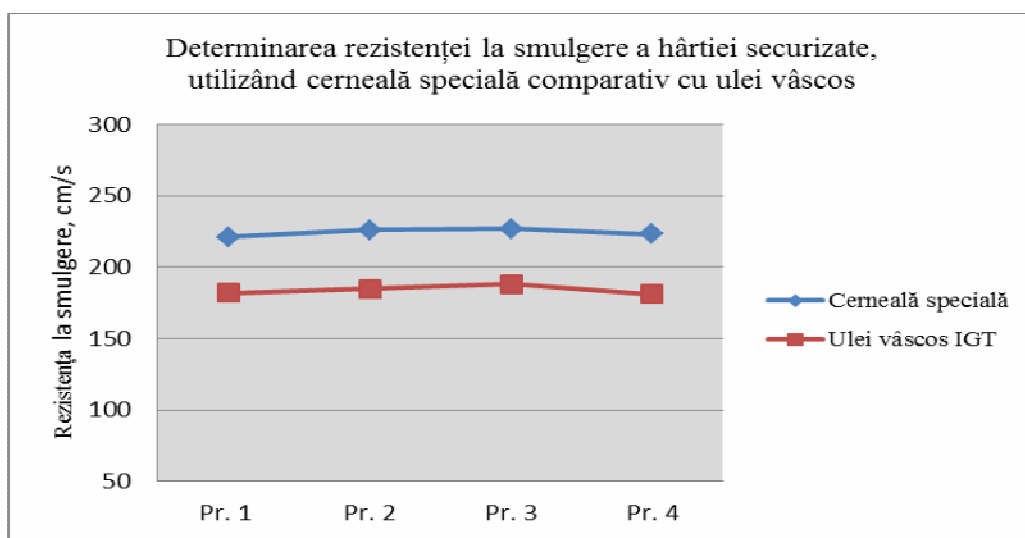


Fig. 4 Rezistența la smulgere a hârtiei securizate

Din analiza rezultatelor încercărilor pentru Pr.1 ÷ Pr.4 (Pr.1-1%; Pr.2-5%; Pr.3-10%; Pr.4-15%), cu adaos de element cu absorbție în IR, putem observa că rezistența la smulgere este sensibil mai mare în cazul testării cernelurilor speciale. Aceasta se datorează componenților cernelii care asigură o fiabilitate sporită la imprimare, față de uleiul vâscos. Pentru interpretarea rezultatelor, se utilizează valorile de referință prevăzute în standard și se constată că rezistența la smulgere este „foarte bună”, atât în ceea ce privește cerneala specială cât și hârtia securizată utilizată pentru efectuarea eșantioanelor de lucru.

### Determinarea imprimabilității

O altă caracteristică importantă este determinarea imprimabilității. Standardul STAS 7263-79 stabilește metoda de determinare a imprimabilității hârtiilor, prin care se măsoară capacitatea de transfer a cernelii speciale pe hârtia securizată, aceasta putând provoca fenomene nedorite precum: maculajul

(copierea), prăfuirea sau străbaterea suportului de către cerneala de tipar.

Această determinare se realizează în minipresa IGT cu două tipuri de cerneluri – una standard și cealaltă o cerneală specială (cu conținut de element cu absorbție în IR 5%), pe epruvete de hârtie securizată. Pentru precizie și acuratețe s-au efectuat determinări pe trei seturi de eșantioane compuse fiecare din 10 epruvete. Practic, se cerneluiește forma de imprimare cu cerneală standard și cerneală specială progresiv de la 0,1 ÷ 1cm<sup>3</sup> și apoi se imprimă o epruvetă de hârtie securizată. Se determină cantitatea de cerneală preluată de epruvetă și se calculează capacitatea de transfer. În momentul efectuării testului s-a observat că, cerneala specială aplicată în strat subțire, nu prezintă aglomerări ci realizează un film continuu și uniform pe suprafața valțurilor de cerneluire, iar uniformizarea se realizează în 10 minute.

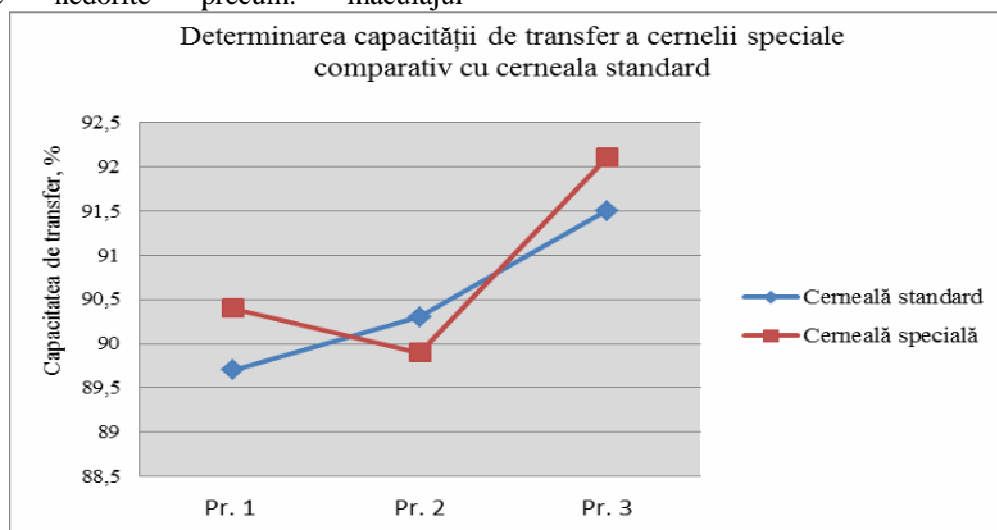


Fig. 5 Capacitatea de transfer a cernelii speciale

Inspectate vizual cu ajutorul lămpii aparatului IGT, cele trei seturi de epruvete testate prin imprimare cu cerneală specială respectiv cerneală standard, nu prezintă smulgeri și /sau particule de praf. Cerneala specială compusă din particule omogene pătrunde mai mult sau mai puțin în suport, fără să se separe în două faze, în funcție de porozitatea hârtiei. Rezultatul testului ne permite să afirmăm că, cerneala specială obținută în laborator este calitativ corespunzătoare pentru imprimare

(figura 5), având în vedere neuniformitatea epruvetelor supuse testării. În același timp, se poate aprecia că, epruvetele de hârtie securizată utilizate la testare prezintă caracteristici superioare, propice procedurii de imprimare.

Detecția elementului de securizare din cerneala specială – presupune inspectarea suprafeței filmului de cerneală depus pe suport cu un detector, până la emiterea semnalelor acustice sau vizuale corespunzătoare acestuia (figura 6).

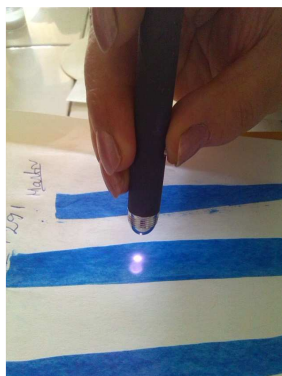


Fig. 6 Detecția elementului de securizare din cerneala specială

## CONCLUZII

1. Cernelurile speciale prezintă un mare interes în domeniul securizării imprimatelor de valoare, datorită proprietăților specifice pe care le au elementele de securizare conținute în acestea;
2. Proprietățile elementelor de securizare utilizate în obținerea cernelurilor speciale, se adaptează aplicațiilor, prin dimensiunea particulelor și compoziția chimică, în vederea compatibilității cu substanțele ce compun cerneala și destinația lor;
3. Respectarea condițiilor optime de obținere a cernelurilor speciale, respectiv compatibilitatea, temperatura și pH-ul sistemului, au condus la obținerea unor rezultate pozitive, confirmate de analizele efectuate în laborator;
4. Rezultatele experimentărilor preliminare demonstrează că cerneala poate fi securizată cu diferiți markeri, urmând ca problemele care au apărut pe parcursul desfășurării cercetării să fie rezolvate în cadrul experimentărilor viitoare;
5. Susținerea unui sistem integrat de securizare a imprimatelor de valoare presupune securizarea suportului, a cernelii precum și descoperirea sistemelor de detecție potrivite.

## BIBLIOGRAFIE

1. Stanciu C., „*Securities – production, application and protection against forgery and counterfeit*”, Ed. Ceprohart, 5. (2003);
2. Stanciu C., *Paper protection – basic rules of security paper protection philosophy*, National Workshop „Security – surface characteristics and security characteristics”, Brăila, (5 July 2007);
3. ROGER DEDAME, *Materialele utilizate și metodele de lucru în domeniul tiparului offset*, Editions François Robert, Paris 1990;
4. N. Buzatu, „*Mijloace și modalități de depistare a valorilor monetare false*” (II), „*Criminalistica*”, anul I, nr. 3, Edit. ICAR, 1999, p. 15;
5. Revista Afaceri poligrafice, Buletin informativ nr. 3/14.03.2006 [www.afaceri-poligrafice.ro](http://www.afaceri-poligrafice.ro);
6. [www.imprimeriabnr.ro](http://www.imprimeriabnr.ro);
7. Stana V., *Printing protection solutions*, National workshop „Securities – surface characteristics and security characteristics”, Brăila, (5 July 2007);
8. [prado.consilium.europa.eu](http://prado.consilium.europa.eu);
9. Bobu E., Gavrilesu D., Ciolacu F., „*Factors that influence ink transfer to offset printing*”, National Workshop, „Security – surface characteristics and security characteristics”, Brăila, (5 July 2007);
10. Institutul Român de Standardizare, SC Ceprohart SA Brăila, *Celuloze, hârtie și cartoane, Culegere de standarde, Terminologie, metode de analiză și încercări*, vol. II, 1997.
11. Brunelle, R. L. and Reed R., „*Forensic Examination of Ink and Paper*”, Charles C. Thomas Pub. Ltd., Springfield, Illinois, 1984, pp. 120-125;
12. Ellen, D., „*The Scientific Examination of Documents – Methods and Techniques*”, Taylor & Francis Ltd., Forensic Science Series, Salisbury, Wiltshire, 1997, pp. 47-54.

## CU PRIVIRE LA CAPACITATEA DE RECICLARE A MACULATURII

*Dan Gavrilescu, Adrian Cătălin Puițel, Narcisa Moisei, Corina Iuliana Pătrăucean*

*Universitatea Tehnică „Gh.Asachi” din Iași*

*Correspondență autor: Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” din Iași, Facultatea de  
Inginerie Chimică și Protecția Mediului, B-dul D. Mangeron 71, Iași, Romania,  
E-mail: [gda@ch.tuiasi.ro](mailto:gda@ch.tuiasi.ro)*

### Rezumat

Lucrarea descrie indicatorii prin care se apreciază capacitatea de reciclare a maculaturii. Principalii indicatori de influență sunt compoziția maculaturii și conținutul de materiale neutile. Alți indicatori sunt distribuția lungimii fibrelor și conținutul de material fin, conținutul de materiale lipicioase, capacitatea de descernelizare, numărul de reciclări a fibrelor. Fiecare indicator este discutat privind semnificația, importanța și se indică standardul sau metoda de determinare.

**Cuvinte cheie:** *maculatură, capacitate de reciclare, indicatori, standarde,*

### Abstract

The paper deals with the indicators used for quantifying the recyclability of paper. The main factors of influence are composition of paper for recycling and its unusable material content. Other indicators are length distribution of fibers and fines content, stickies content, deinkability, recycling number of fibers. Each indicator is discussed regarding its semnification, its importance and the standard or measuring method is indicated.

**Key words:** *paper for recycling, recyclability, parameters, standards*

## INTRODUCERE

Capacitatea de reciclare a maculaturii este o noțiune complexă care ține seama de întregul ciclu de procesare a hârtiei pentru reciclare: originea și calitatea hârtiei, modul de colectare și calitatea sortării, sortimentul de maculatură, conținutul de impurități și natura lor, tehnologia de prelucrare a maculaturii în fabrică (destrămarea, sortarea, epurarea, comportarea pe mașina de hârtie), sortimentul de hârtie care se produce și caracteristicile acestuia. Nu există o procedură unitară și standardizată prin care să se evalueze capacitatea de reciclare a hârtiei și care să țină seama de toți factorii care o determină. De aceea, capacitatea de reciclare se apreciază prin modul de comportare a maculaturii în operațiile de prelucrare: destrămarea, sortare și epurare, descernelizare și albire, precum și prin comportarea pastei de maculatură la fabricarea hârtiei. Spre exemplu, în cazul maculaturii pentru descernelizare, capacitatea de reciclare se

apreciază prin intermediul determinării capacității de descernelizare, conform metodei INGEDE nr. 11, [1].

## INDICATORI PENTRU APRECIAREA CAPACITĂȚII DE RECICLARE A MACULATURII

Printre cei mai importanți indicatori prin care se apreciază capacitatea de reciclare a maculaturii se numără compoziția maculaturii și conținutul de materiale neutile. Alți indicatori importanți sunt distribuția lungimii fibrelor și conținutul de material fin, capacitatea de descernelizare, conținutul de materiale lipicioase, numărul de reciclări a fibrelor.

Aceste caracteristici determină potențialul de reciclare a fibrelor secundare, definit ca raportul dintre valorile indicilor de rezistență a hârtiilor obținute din fibre secundare și cele ale hârtiilor obținute din fibre virgine. Potențialul de reciclare mai depinde și de compoziția pastei fibroase,

intensitatea procesului de măcinare, de încheierea și de umplerea hârtiei, de uscare și de calandrare [2]. În continuare se trec în revistă principalii indicatori prin care se apreciază capacitatea de reciclare a maculaturii.

**Compoziția maculaturii** pe sortimente de hârtie este de importanță majoră pentru capacitatea ei de reciclare. Maculatura se sortează și se comercializează conform standardului EN 643 în care se precizează compoziția fiecărei clase de maculatură. [3]. Compoziția maculaturii pentru descernelizare se poate determina prin inspecție vizuală în cazul maculaturii livrate în vrac (metoda INGEDE nr. 7) sau în baloți (metoda INGEDE nr. 8). Metoda INGEDE nr. 14 conține procedura pentru determinarea gravimetrică a compoziției maculaturii și se folosește pentru verificarea rezultatelor obținute prin inspecție vizuală sau pentru determinarea compoziției oricărui lot de maculatură, tabelul 1. Cu această ocazie se determină și conținutul de materiale neutile din maculatură.

**Conținutul de materiale neutile** din hârtia pentru reciclare este definit în standardul EN 643 „European List of Standard Grades of Recovered Paper and Board”. În acest standard se clasifică materialele neutile din maculatură în două categorii: contaminanții (non-paper components) și hârțiile și cartoanele dăunătoare pentru fabricație (paper and board detrimental to production). Contaminanții sunt definiți ca orice materiale străine din hârtia reciclată care pot deteriora echipamentele de lucru, pot întrerupe procesul de producție sau afectează caracteristicile hârtiei fabricate. Standardul EN 643 precizează tipul contaminanților din maculatură: corpuri metalice, materiale plastice, sticlă, materiale textile, lemn, pietriș și materiale din construcții, materiale sintetice, hârții sintetice. Contaminanții din maculatură sunt foarte diferiți în privința dimensiunilor, formei și densității. Nu există un standard special dedicat pentru determinarea conținutului de contaminanți din maculatură, dar prin sortare manuală se poate determina conținutul de contaminați dintr-un anumit lot de maculatură (metoda INGEDE nr. 14). Conținutul de contaminanți se exprimă procentual față de maculatura nesortată. În standardul EN 643 se stipulează faptul că sortimentele de hârtie și carton dăunătoare pentru fabricație se stabilesc de către fiecare producător de hârtie. Standardul EN 643 precizează pentru cele mai multe clase de maculatură și conținutul maxim admis de materiale neutile.

**Umiditatea maculaturii** este o caracteristică monitorizată atent de producătorii de hârtie. Ea se referă la umiditatea relativă care reprezintă raportul dintre masa apei și masa materialului cu umiditate, exprimat procentual. Umiditatea maculaturii depinde de compoziție, de condițiile climatice din timpul colectării și transportului și de condițiile de depozitare. Umiditatea se determină pe loturi de maculatură, la recepție, folosind metode rapide care folosesc balanțele cu microunde sau, mai ales, umidometre speciale pentru maculatură, cu sau fără sonde, prin care se determină operativ umiditatea maculaturii sub formă de baloți.

**Conținutul de materiale lipicioase** din pasta de maculatură are un impact deosebit asupra funcționării mașinii de hârtie și caracteristicilor hârtiei. Materialele lipicioase sunt amestecuri de substanțe de natură polimerică, cu caracter hidrofob, care prezintă tendință de depunere ridicată pe echipamentele mașinii de hârtie și afectează funcționarea acesteia, precum și calitatea hârtiei. Materialele lipicioase au la origine substanțele polimerice care intră în compoziția pastelor de cretare, cernelurilor, adezivilor, rășinilor și aditivilor folosiți la fabricarea hârtiei și a produselor papetare. Se deosebesc materiale lipicioase primare și secundare. Materialele lipicioase primare sunt introduse cu maculatura, iar cele secundare se formează în pasta de maculatură prin precipitarea substanțelor polimerice coloidale și dizolvate în condițiile modificării pH-ului, temperaturii sau a altor parametri în timpul prelucrării pastei de maculatură. Se mai deosebesc materiale lipicioase formate din particule cu dimensiuni mari, peste 0,1 mm (macrostickies) și materiale lipicioase care conțin particule cu dimensiuni mici, sub 0,1 mm (microstickies).

Cantitativ, materialele lipicioase se determină prin următorii indicatori:

- numărul de particule pe suprafață ( $m^2$ ) sau pe unitate de masă de material a.u (kg);
- suprafața totală a particulelor ( $mm^2$ ) pe unitate de suprafață ( $m^2$ ) sau pe unitate de masă de pastă (kg);
- categoria de particule (macrostickies sau microstickies) pe unitate de suprafață sau pe unitate de masă de pastă.

Metodele de încercare vizează determinarea conținutului total de materiale lipicioase, determinarea conținutului de macrostickies și de microstickies și se bazează pe:

- extracția cu solvenți (tetrahidrofuran sau diclorometan) se folosește pentru determinarea

cantității totale de materiale lipicioase din pasta de maculatură, din hârtie sau din depuneri;

- preluarea materialelor lipicioase prin transfer pe hârtie siliconată, urmată de identificare prin analiză de imagine sau prin scanare.

Pentru determinarea macrostickies-urilor există mai multe standarde care nu diferă esențial: TAPPI – T 277 om-07, INGEDE nr. 4, ISO 15360-1:2000 și ISO 15360-2:2001.

Pentru determinarea microstickies-urilor se separă din pastă macrostickies-urile prin sortare iar acceptul, care conține microstickies-urile, se extrage cu solvenți organici care dizolvă materialele lipicioase. Acestea se determină cantitativ prin metode cromatografice. Alte metode folosesc dozarea gravimetrică, prin comparație cu o probă de material fibros lipsită de materiale lipicioase, (metoda INGEDE nr.17) sau se bazează pe precipitarea provocată a microstickies-urilor (metoda INGEDE nr.6), [4].

**Capacitatea de descernelizare** este o componentă majoră a capacității de reciclare a maculaturii care se referă atât la efortul cerut de operația de descernelizare (consumul de chimicale, de energie etc) cât și la nivelul de calitate a pasteii de maculatură după descernelizare. Capacitatea de descernelizare se apreciază prin mai mulți parametri: creșterea gradului de alb, gradul de eliminare a cernelii, randamentul la descernelizare, consumul de reactivi etc. Capacitatea de descernelizare diferă funcție de sortimentul de maculatură, iar în cadrul aceluiași sortiment, diferă de la lot la lot funcție de numeroși factori: compoziția maculaturii din lotul prelucrat, conținutul de impurități, procedeele de imprimare ale hârtiilor componente, vârsta maculaturii etc. Capacitatea de descernelizare se apreciază prin teste de laborator care reproduc operațiile care se desfășoară în fabrică. Unele teste sunt standardizate iar altele sunt dezvoltate de institutele și asociațiile care elaborează metodele de analiză și testare în domeniul procesării hârtiei pentru reciclare:

- metoda INGEDE nr. 11 descrie procedura de evaluare a capacității de descernelizare a sortimentelor de maculatură prin flotație. Se prezintă în detaliu fiecare etapă de lucru, începând cu modul de prelevare a probelor de maculatură și terminând cu testarea pasteii de maculatură descernelizată. Modul de lucru conține și o etapă de îmbătrânire artificială a maculaturii. Pe baza acestei metode, se alocă scorul la descernelizare, a cărui valoare maximă este 100 puncte. Capacitatea de descernelizare se apreciază ca: bună (71-100 puncte), medie (51-70) sau redusă (0-50), [5].

- metoda dezvoltată de institutul Papiertechnische Stiftung – PTS, Muenchen, (metoda RH 021/95), evaluează capacitatea de descernelizare a sortimentelor individuale de hârtie reciclată, încercate separat (ziare, reviste, hârtii de birou etc);

- standardul DIN 54 606-T01 descrie metoda de determinare a capacității de descernelizare prin flotație, aplicabilă oricărui tip de maculatură tipărită [6].

Cei mai importanți indicatori prin care se apreciază eficiența procesului de descernelizare a maculaturii sunt creșterea gradului de alb și randamentul de descernelizare.

**Creșterea gradului de alb** este cel mai important parametru prin care se apreciază eficiența operației de descernelizare a maculaturii. Gradul de alb al pasteii de maculatură descernelizată reprezintă factorul de reflectanță a luminii cu lungimea de undă de 457 nm, măsurat pe un strat de fibre suficient de gros astfel ca lumina transmisă să fie zero. Proprietățile optice ale pasteii de maculatură descernelizată se determină conform metodei INGEDE nr. 2.

**Randamentul la descernelizare** reprezintă raportul dintre cantitatea de pastă de maculatură descernelizată și cantitatea intrată la descernelizare (exprimate ca material a.u.) și se exprimă procentual. Randamentul la descernelizare depinde de sortimentul de maculatură, de nivelul gradului de alb al pasteii descernelizate și de tehnologia folosită la descernelizare [7].

**Selectivitatea procesului de descernelizare** se apreciază prin intermediul factorului Z, care reprezintă raportul dintre creșterea gradului de alb (unități) și pierderea de material fibros (în procente), [8].

Alți indicatori prin care se apreciază capacitatea de descernelizare sunt gradul de detașare a cernelii, gradul de eliminare a cernelii și concentrația cernealei reziduale din pasta descernelizată.

**Gradul de detașare a cernelii** se referă la măsura în care particulele de cerneală se detașează de pe fibre și se elimină din pasta de maculatură. Particulele de cerneală din materialul fibros se determină prin măsurarea coeficienților de absorbție a luminii la 457 nm ai pasteii de maculatură nedescernelizată și ai pasteii după descernelizare. Gradul de detașare a cernelii se determină conform metodei INGEDE nr. 5 și se exprimă procentual.

**Gradul de eliminare a cernelii** se referă la măsura în care particulele de cerneală se elimină

în procesul de descernelizare a maculaturii. Particulele de cerneală din materialul fibros se determină prin măsurarea coeficienților de absorbție a luminii la 700 nm a pastei de maculatură nedescernelizată și a pastei după descernelizare. Gradul de eliminare a cernelii se determină conform metodei INGEDE nr. 10 și se exprimă procentual.

**Concentrația cernelei reziduale** se referă la cerneala care mai rămâne în pasta de maculatură după descernelizare. Concentrația cernelei reziduale se determină prin măsurarea factorului de reflectanță la lungimea de undă de 950 nm (în infraroșu), cu care se calculează coeficientul de absorbție a luminii pentru foaia de maculatură descernelizată. Concentrația cernelei reziduale se exprimă ca raportul dintre coeficientul de absorbție a luminii a foii și coeficientul de absorbție a luminii a cernelei, determinându-se cifra ERIC (Effective Residual Ink Concentration - ERIC number). Metoda este descrisă în standardul ISO 22754:2008 sau TAPPI T 567 pm-97, iar cifra ERIC se exprimă în părți pe milion (ppm), [9].

Capacitatea de reciclare a maculaturii se mai poate aprecia și prin următorii parametri:

**Durata de umezire a maculaturii** se referă la timpul necesar pentru ca maculatura introdusă în hidrapulper să absoarbă apă în întreaga masă. Prezența apei reduce substanțial rezistența legăturilor dintre fibre, ceea ce favorizează individualizarea lor în procesul de destrămare. Sortimentele de maculatură se deosebesc în privința duratei de umezire, în funcție de gradul de înclieiere și de alte tratamente aplicate hârtiei. Durata de umezire influențează timpul de plutire a hârtiei în hidrapulper și viteza de destrămare, deci determină productivitatea hidrapulperului și gradul de destrămare a pastei de maculatură. Măsurarea rezistenței hârtiei la pătrunderea apei (standardul ISO 5633:1983) oferă posibilitatea aprecierii duratei de umezire a maculaturii.

**Durata de destrămare a maculaturii** se referă la durata de prelucrare a maculaturii în hidrapulper necesară pentru obținerea unei paste pompabile. Durata de destrămare influențează productivitatea hidrapulperului și consumul specific de energie la destrămare. Pentru hidrapulperele cu funcționare continuă, durata de destrămare se determină prin introducerea unor trasori în maculatura alimentată în hidrapulper și determinarea duratei în care trasorii apar în pasta pompată din hidrapulper. Durata de destrămare se exprimă în minute, [10].

**Conținutul de material nedestrămat din pasta de maculatură** (*flake content of slushed pulp*) se referă la conținutul de fragmente de hârtie rămase nedestrămate din pasta de maculatură, mai ales în pasta obținută la hidrapulper. Conținutul de material nedestrămat se determină prin sortarea pastei de maculatură pe site calibrate când se determină nu numai conținutul de fragmente de hârtie ci și conținutul de aglomerări de fibre, precum și fibrele lungi, scurte și materialul fin. Încercarea se efectuează conform standardului TAPPI T 270 pm-88, iar conținutul de material nedestrămat se exprimă procentual.

**Gradul de individualizare a fibrelor** (*degree of fiber individualization*), denumit și grad de destrămare, reprezintă raportul dintre cantitatea de material transformat în fibre individualizate și cantitatea de maculatură (exprimată fără contaminanți) introdusă la destrămare. Gradul de individualizare se apreciază indirect prin determinarea conținutului de material nedestrămat din pastă (standardul TAPPI T 270 pm-88) și se exprimă procentual.

**Conținutul de material fin din pasta de maculatură** se referă la conținutul de material fin din pasta de maculatură în diferitele etape de prelucrare sau în pasta alimentată la mașina de hârtie. Pasta de maculatură conține o cantitate sensibil mai mare de material fin decât celuloza, ceea ce influențează gradul de măcinare, precum și procesele de formare-deshidatate a benzii pe sita mașinii, deshidratarea în presele umede și uscarea. Conținutul de material fin se exprimă în procente de masă și se determină prin clasarea fibrelor cu aparatul Bauer McNett conform SCAN-CM 6:05. Conținutul de material fin se poate determina și folosind un clasor cu o singură sită, (BrittJar), conform TAPPI T 261 cm-00, [11].

**Conținutul de particule dispersate și coloidale** se referă la conținutul total de particule dispersate sau aflate în stare coloidală din pasta de maculatură, apele grase de la mașină și de la instalațiile de tratare a apelor grase (suma dintre substanțele cu caracter anionic, materialul fin, materialul de umplere și particulele de materiale lipicioase). Principiul metodei de determinare constă în aglomerarea și precipitarea acestor materiale cu polimeri cationici și determinarea lor pe cale gravimetrică. Încercarea se efectuează conform metodei INGEDE nr. 6 și se exprimă g/kg material fibros sau în g/m<sup>3</sup> apă grasă.

**Gradul de cornificare a fibrelor.** Cornificarea fibrelor este un proces ireversibil care reduce accentuat capacitatea de prelucrare a fibrelor secundare. Cornificarea fibrelor este cauza principală a reducerii capacității de umflare în apă a fibrelor secundare. Gradul de cornificare se măsoară prin compararea cifrei de retenție a apei (Water Retention Value – WRV) a fibrelor secundare cu a celor virgine și se exprimă în procente, [12].

**Numărul de reciclări a fibrelor** se referă la faptul că fibrele celulozice din maculatură au parcurs cel puțin o dată ciclul de fabricare a hârtiei. Fibrele celulozice se degradează ireversibil, printr-un proces complicat, cu atât mai mult cu cât numărul de reciclări este mai mare. Cele mai importante transformări ale fibrelor sunt reducerea lungimii și scăderea capacitării de umflare, cu efecte negative asupra procesului de fabricare a hârtiei și calității acesteia. Prin studii de laborator s-a stabilit că fibrele celulozice își

epuizează proprietățile papetare după 4-6 reciclări. În condiții industriale este practic imposibil să se determine cu suficientă precizie numărul de reciclări a fibrelor dintr-un anumit lot de maculatură. Prin studii model s-a stabilit că numărul de reciclări depinde de sortimentul de hârtie din care provine maculatura, de rata de reciclare și de rata de utilizare ale maculaturii dintr-o anumită regiune, precum și de sortimentul de hârtie care se fabrică. Creșterea numărului de reciclări a fibrelor secundare într-o anumită zonă este percepută de producătorul de hârtie mai ales prin reducerea treptată a caracteristicilor de rezistență ale hârtiei, [13].

În tabelul 1 se prezintă lista metodelor INGEDE folosite pentru testarea sortimentelor de maculatură pentru descernelizare, a maculaturii descernelizate și pentru aprecierea eficienței procesului de descernelizare a maculaturii. Pentru exactitate, s-a păstrat denumirea originală a metodelor în limba engleză.

*Tabelul 1 Lista metodelor INGEDE, [14]*

<b>INGEDE Methods</b>	<b>Definition</b>
INGEDE Method 1	Test Sheet Preparation from Deinked Pulp for Measurement of Optical Characteristics (2007)
INGEDE Method 2	Measurement of optical characteristics of pulps and filtrates from deinking processes (2011)
INGEDE Method 3	Optical evaluation of deinking filtrates
INGEDE Method 4	Analysis of macrostickies in pulps (2013)
INGEDE Method 5	Measurement of optical characteristics of pulps and filtrates from deinking processes (2011)
INGEDE Method 6	Determination of Potential Secondary Stickies by Cationic Precipitation (2009)
INGEDE Method 7	Visual Inspection for Recovered Paper for Deinking, Unbaled Delivery (2009)
INGEDE Method 8	Entry Inspection of Baled Recovered Paper for Deinking
INGEDE Method 9	Testing of adhesives for their deposition propensity in PM dryer section
INGEDE Method 10	Quantitative Evaluation of the Ink Elimination (IE) during Deinking
INGEDE Method 11	Assessment of Print Product Recyclability — Deinkability Test Adaption of the method (2012)
INGEDE Method 12	Assessing the Recyclability of Printed Products — Testing of Fragmentation Behaviour of Adhesive Applications (2013)
INGEDE Method 14	Gravimetric Determination of Recovered Paper Composition (2009)
INGEDE Method 16-1	Testing recovered paper to cause red coloration in pulp and filtrates. Part 1: Visual assessment (2011)
INGEDE Method 17	Assessment of microsticky test methods (2011)
INGEDE Method 18	Entry inspection of paper for recycling — Catalogue to identify printing and finishing technologies (2015)

## CONCLUZII

1. Capacitatea de reciclare a maculaturii este o noțiune complexă care ține seama de întregul ciclu de procesare a hârtiei pentru reciclare: originea și calitatea hârtiei, modul de colectare și calitatea sortării, sortimentul de maculatură, conținutul de impurități și natura lor, tehnologia de prelucrare a maculaturii în fabrică, sortimentul de hârtie care se produce și caracteristicile acestuia. Nu există o procedură unitară și standardizată prin care să se evalueze capacitatea de reciclare a maculaturii și care să țină seama de toți factorii care o determină.
2. Principalii factori care influențează capacitatea de reciclare sunt compoziția maculaturii și conținutul de materiale neutile. Alți factori sunt distribuția lungimii fibrelor și conținutul de material fin, conținutul de materiale lipicioase, numărul de reciclări a fibrelor. Capacitatea de descernelizare este o componentă majoră a capacității de reciclare a maculaturii. Există metode prin care se apreciază influența principalilor factori care determină capacitatea de reciclare a maculaturii.

## 4. BIBLIOGRAFIE

1. Putz H-J, *Recovered paper grades, quality control and recyclability*, Chapter 4 in: *Recycled Fiber and Deinking*, vol. 7 of *Papermaking Science and Technology*, Fapet Oy, Helsinki, 2000, p. 61
2. Borhan Gh. și colab. *Tehnologii de reciclare a maculaturii*, Ed. CEPROHART – Brăila, 1995, p. 36
3. EN 643, *European List of Standard Grades of Recovered Paper and Board*, Edited by Confederation of European Paper Industries - CEPI, Bruxelles, Belgium, <http://www.cepi.org>
4. Putz H-J, *Stickies in recycled pulp*, Chapter 11 in: *Recycled Fiber and Deinking*, vol. 7 of *Papermaking Science and Technology*, Fapet Oy, Helsinki, 2000, p. 441
5. European Recovered Paper Council - ERPC, 2009, *Assessment of Printed Product Recyclability – Deinkability Score –* <http://www.paperrecovery.org/uploads/Modules/Publications/ERPC-005-09-115018A.pdf>
6. Lassus A., *Deinking chemistry*, Chapter 7 in: *Recycled Fiber and Deinking*, vol. 7 of *Papermaking Science and Technology*, Fapet Oy, Helsinki, 2000, p. 241;
7. Schwartz M., *Design of recycled fiber processes for different paper and board grades*, Chapter 6 in: *Recycled Fiber and Deinking*, vol. 7 of *Papermaking Science and Technology*, Fapet Oy, Helsinki, 2000, p. 211;
8. Zhu, J.Y.; Tan, F.; Scallon, K.L.; Zhao, Y.L.; Deng, Y., *Deinking selectivity (Z - factor): a new parameter to evaluate the performance of flotation deinking process*, *Separation and Purification Technology*, 43, 2005, p. 33–41;
9. Vahey D.W., Zhu J.Y., Houtman C.J., *On Measurements of Effective Residual Ink Concentration (ERIC) of Deinked Papers using Kubelka-Munk Theory*, *Progress in Paper Recycling*, Vol. 16, No. 1, 2006, p. 3-12;
10. Holik H., *Handbook of Paper and Board*, John Wiley & Sons, Weinheim, Germany, 2013, p. 478;
11. Howard R.C. *The basic effect of recycling on pulp properties* JPPS, vol. 18, no. 4 1992, p. J151;
12. Ackermann C., *Papermaking potential of recycled fiber*, Chapter 10 in: *Recycled Fiber and Deinking*, vol. 7 of *Papermaking Science and Technology*, Fapet Oy, Helsinki, 2000, p.359;
13. Schenk N., *The Relationship between Paper Recycling and Pulp Requirements*, *Journal of Industrial Ecology*, vol. 8, no. 3, 2004, p. 141;
14. International Association of the Deinking Industry - INGEDE, 2015, INGEDE Methods, <http://www.ingede.de/ingindx/methods/meth-e.html>

## MATERIALE ECOLOGICE CU PROPRIETĂȚI DE IZOLARE TERMICĂ PE BAZĂ DE FIBRE LIGNOCELULOZICE ȘI ADITIVI NATURALI

*Petronela Nechita<sup>1</sup>, Ștefania Mița Ionescu<sup>1</sup>, Adrian Leopa<sup>1</sup>, Diana Anghelache<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Universitatea Dunărea de Jos din Galați, Departamentul Mediu, Inginerie Aplicată și  
Agricultură, Romania*

<sup>2</sup>*Universitatea Dunărea de Jos din Galați, Departamentul Științe Inginerești și  
Management, Romania*

Correspondența autor: *Calea Călărașilor nr. 29, 810019 Brăila, E-mail:  
[petronela.nechita@ugal.ro](mailto:petronela.nechita@ugal.ro)*

### Rezumat

Materialele utilizate pentru izolarea termică joacă un rol important în obținerea eficienței energetice a clădirilor, iar în prezent sunt disponibile sub diferite forme structurale și tipologii. În ultimii ani, datorită preocupărilor tot mai accentuate privind poluarea și reducerea resurselor pe bază de petrol, materialele biodegradabile și din resurse regenerabile au atras tot mai mult atenția cercetătorilor. În prezent, utilizarea fibrelor naturale în locul fibrelor sintetice ca agenți de ranforsare a materialelor compozite este apreciată datorită avantajelor pe care acestea le prezintă: au preț de cost redus, sunt biodegradabile și non-toxice, provin din materii prime regenerabile, prezintă densitate redusă și proprietăți mecanice foarte bune. În acest context, în lucrare sunt prezentate rezultatele obținute în urma evaluării calitative a unor structuri compozite cu matrice minerală și aditivi naturali, ranforsate cu fibre lignocelulozice din deșeuri de rapiță (*Brassica napus*). Astfel, în cadrul programului experimental au fost realizate materiale compozite cu dimensiunea de 90 x 90 x 10 mm, uscate la aer și calcinate la 950°C care au fost caracterizate din punct de vedere al proprietăților specifice materialelor de construcții, cum ar fi: capacitatea de absorbție a apei, conductivitate termică, proprietăți mecanice. În urma analizei rezultatelor obținute se apreciază că adaosul de fibre vegetale are ca efect reducerea conductivității termice și implicit îmbunătățirea capacității de izolare termică a materialelor compozite studiate.

**Cuvinte cheie:** *Materiale compozite, izolare termică, fibre lignocelulozice, conductivitate termică*

### Abstract

The thermal insulation materials play an important role in obtaining the energy efficiency of buildings being in the last time available in various structural forms and types. In recent years, due to the growing concerns regarding the environmental pollution and reducing petroleum based resources, the biodegradable materials from renewable resources have attracted more in more the interest of researches. Currently, the use of natural fibres as reinforcement agents in composite materials is appreciated due to their advantages comparing with synthetic fibres: low cost, non-toxic, biodegradable, abundant, low density and very good mechanical properties. In this context, the paper presents the obtained results after qualitative assessment of composite structures with mineral matrix and natural additives reinforced with lignocellulosic fibres from rapeseed (*Brassica napus*) wastes. Thus, in the experimental programme were realised the composite materials with 90x90x10 mm dimensions, air dried and calcined at 950°C, that were characterised in terms of specific properties of building materials, such as: water absorption, thermal conductivity and mechanical properties. Based on results analyzing it is estimated that the addition of natural fibres has the effect of reducing the thermal

conductivity thus improving the thermal insulation performance of studied composite materials.

**Key words:** Composite materials, thermal insulation, lignocellulosic fibres, thermal conductivity

## INTRODUCERE

Uniunea Europeană a stabilit ca obiectiv pentru anul 2020 reducerea consumului de energie primară cu 20%. Conform Directivei 2006/32/CE, se solicită statelor membre ca până în 2016 să adopte indicativul național global de 9% în ceea ce privește reducerea consumului de energie, prin punerea în aplicare a serviciilor energetice și a altor măsuri de îmbunătățire a eficienței energetice. [1,2]

Ținând cont de direcțiile ce trebuie adoptate în următorii ani de fiecare stat al Uniunii Europene, este necesar să se găsească resurse și materiale care, utilizate în construcțiile civile și industriale ca materiale izolatoare, să reducă cât mai mult consumul de energie.

În România, această directivă a început a fi pusă în aplicare (deocamdată la un nivel scăzut), prin utilizarea polistirenului expandat la izolarea termică a clădirilor.

În cele mai multe situații de izolare termică a clădirilor din România se utilizează materiale mai ieftine, clasificate de către Agenția de cercetare a cancerului drept *periculoase pentru om*.

Cele mai utilizate materiale folosite în vederea reabilitării termice a clădirilor sunt:

- polistirenul expandat (EPS - EN13163);
- polistirenul extrudat (XPS - EN13164);
- produse obținute din vată minerală (EN 13162);
- produse obținute din spumă rigidă din poliuretan (PUR - EN 13165);
- produse fabricate din spumă fenolică (PF - EN 13166);
- produse obținute din sticlă celulară (CG – EN 131167);
- produse obținute din vată de lemn (WW – EN 13168);

În prezent, au fost întreprinse o serie de cercetări în vederea identificării unor soluții performante pentru izolarea termică a clădirilor care să utilizeze materiale „prietenoase mediului“.

Aceste materiale sunt constituite din fibre naturale cuprinse într-o matrice de polimeri pe bază de bio-lianți din resurse regenerabile, iar utilizarea lor tinde să rezolve o parte din aceste probleme legate de mediu și de sănătatea populației. [3]

Materialele cu structură bio-compozită utilizate ca materiale termoizolante 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 pentru a reduce dependența de importurile de petrol, pentru a reduce emisiile de dioxid de carbon și pentru a genera mai multe oportunități economice pentru sectorul 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. [4,5]

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. 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. [6,7,8]

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.

Pe de altă parte, fibrele naturale reprezintă 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.[9]

### **Proprietățile tehnice ale materialelor compozite ca produse termoizolante**

#### ***Densitate aparentă***

Între densitatea aparentă și valoarea conductivității termice a unui material există o strânsă legătură, în sensul că un produs cu densitate aparentă mică este mai bun izolant termic decât un produs compact, cu densitate aparentă mare. Astfel, produsele cu densitate aparentă mică au un volum de goluri de aer mai mare. Trebuie precizat că proprietățile de izolare termică nu depind numai de procentul de goluri, ci depind și de dimensiunea golurilor și mai ales de faptul că golurile de aer trebuie să fie închise, astfel încât să nu comunice unul cu altul sau cu mediul extern.

Trebuie semnalat faptul că produsele termoizolante sub formă de fibre, au o conductivitate termică mai mică decât produsele care includ pori mici închiși, ca efect al transferului termic prin convecție, care se manifestă în spațiile libere dintre fibre. Astfel, pentru acest tip de produse termoizolante, conductivitatea termică optimă se obține la o anumită valoare a densității aparente, nu la valoarea cea mai mică a acesteia.[10]

#### ***Conductivitate termică***

Conductivitatea termică reprezintă caracteristica esențială a unui material termoizolant.

Conductivitatea termică depinde de densitatea aparentă și implicit de volumul de goluri (pori), dar în mod esențial depinde de: *distribuția uniformă a porilor în întreg volumul, de dimensiunea porilor și de faptul ca porii să nu comunice unul cu altul*, respectiv întreaga suprafață laterală a fiecărui por să fie mărginită de matricea solidă a materialului. [11]

Pentru produsele termoizolante sub formă de fibre, valoarea cea mai bună a conductivității termice se obține în cazul unei anumite valori a densității aparente, respectiv pentru cazul în care spațiul de aer dintre fibre are grosimea optimă.

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  $0,10 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ .

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.

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.

Mai trebuie precizat că pentru produsele din fibre, valoarea conductivității termice depinde de orientarea fibrelor în raport cu direcția fluxului termic. Astfel, cea mai mică valoare a conductivității termice se obține în cazul în care fibrele sunt orientate perpendicular pe direcția liniilor de flux termic, ca urmare a numărului mai mare de straturi de aer intersectate de fluxul termic.

În cazul fibrelor orientate pe direcția liniilor fluxului termic, valoarea conductivității termice este mai mare ca urmare a transferului termic prin lungul fibrelor, fără prezența unor straturi de aer și prin spațiul de aer neînchis,

dintre fibre, care favorizează formarea curenților de aer. În plus, materialele compozite ranforsate cu fibre lignocelulozice au și proprietăți de izolare fonică, comparativ cu alte tipuri de materiale [12,13,14].

### PARTEA EXPERIMENTALĂ

Obiectivul programului experimental constă în evaluarea proprietăților de izolare termică a unor materiale compozite obținute din resurse regenerabile: matrice minerală (argilă și perlit expandat) și fibre lignocelulozice din deșeuri agricole.

#### Materiale și metode

În cadrul programului experimental s-au utilizat următoarele tipuri de materiale (figura 1):

- **argilă** utilizată în mod obișnuit la obținerea cărămizilor (diametrul particulelor de 150μ)
- **perlit expandat – Harbolite 350** - sub formă de pulbere cu diametrul mediu al particulei de cca. 25 μ
- **fibre vegetale** (lignocelulozice) din tulpini de rapiță – măcinate până la dimensiunea de 1 – 5 mm



Fig. 1 Materiale folosite la obținerea compozitelor

În scopul obținerii unor rezultate comparative, cu materialele astfel prelucrate s-au format 2 serii

experimentale de materiale compozite cu masa de cca. 200 g și respectiv 50 g și dimensiunea de 90 x 90 x 10 mm cu proporții diferite de materiale minerale și fibre vegetale (tabelul 1 și tabelul 2).

Tabelul 1 Variante experimentale de materiale compozite - Seria 1 matrice minerală argilă

Material	M1	M2f	M3f	M4f	M5f	M6f	M7f
Amestec mineral de argilă și alți aditivi,%	100	98,5	97,5	95	92,5	90	88,75
Fibre vegetale,%	0	1,5	2,5	5	7,5	10	11,25

Tabelul 2 Variante experimentale de materiale compozite - Seria 2 matrice minerală perlit expandat

Material	P2f	P3f	P5f	P6f
Perlit expandat,%	95	90	70	50
Fibre vegetale,%	5	10	30	50

Fazele procesului tehnologic de obținere a materialelor compozite sunt prezentate în schema din figura 2.

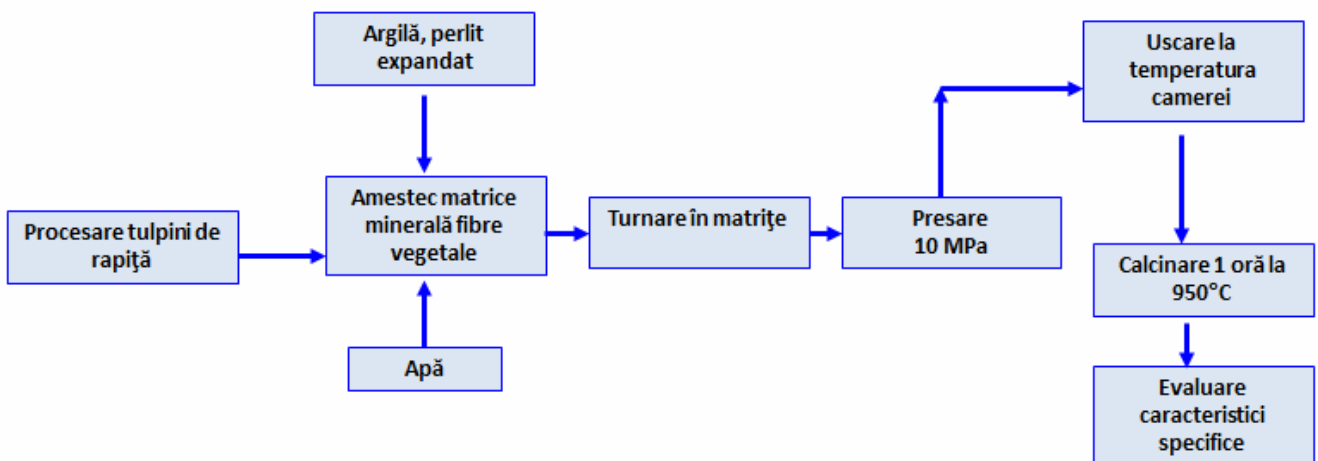


Fig.2 Schema generală de obținere a materialelor compozite

Materialele compozite au fost caracterizate din punct de vedere al caracteristicilor funcționale specifice materialelor utilizate în domeniul construcțiilor (placări exterioare, sau umpluturi de ex.), astfel:

- *absorbția apei* prin determinarea diferenței de masă între probele de materiale compozite uscate și mostrele saturate cu apă (timp de 24 ore la  $T = 27^{\circ}\text{C}$ );
- *pierderea de masă la calcinare* prin determinarea diferenței dintre masa probelor uscate la  $105^{\circ}\text{C}$  și masa probelor după calcinare (timp de 1 oră la  $950^{\circ}\text{C}$ );
- *aparitia fenomenului de eflorescență* (transferul sărurilor minerale spre exteriorul materialului compozit);
- *densitatea volumetrică*;
- *evaluarea conductivității termice*

Conductivitatea termică probelor de material compozit s-a determinat în laborator cu echipamentul tip HLC A 90 – aparat cu o singură probă cu configurație simetrică, metoda de încercare utilizată este conform standardului SR EN 12667:2002 “Performanța termică a materialelor și produselor de construcție.

## REZULTATE ȘI DISCUȚII

În figurile 3 și 4 sunt prezentate imaginile materialelor compozite obținute conform rețetelor prezentate anterior.

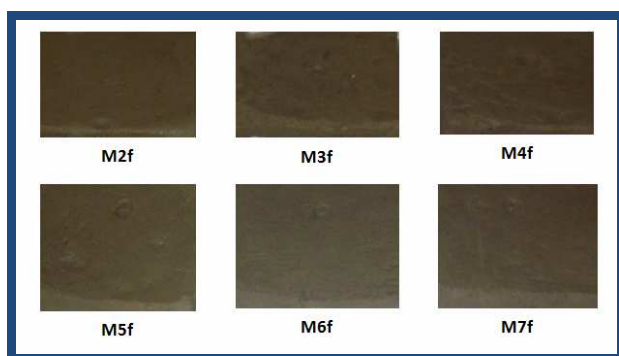


Fig.3 Materiale compozite seria 1: argilă și fibre vegetale

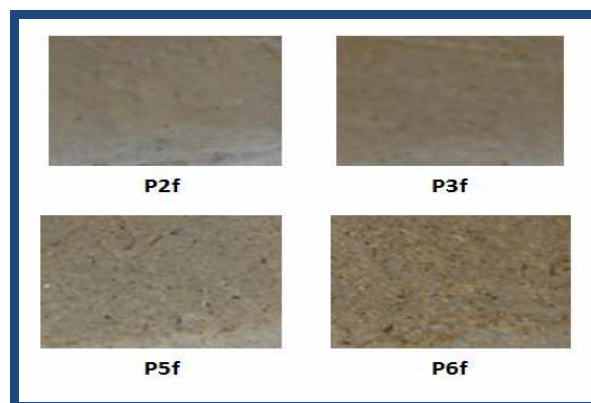


Fig.4 Materiale compozite seria 2: perlit expandat și fibre vegetale

După cum se poate observa în figura 5, *absorbția apei* crește cu adaosul de fibre vegetale, cum era de așteptat, datorită caracterului hidrofil ridicat al fibrelor lignocelulozice. Cantitatea de apă absorbită depinde pe de o parte de volumul golurilor din structura materialului compozit, iar pe de altă parte de caracteristicile materialelor componente. În același timp, un material compozit cu o structură mare de pori (goluri) va avea un coeficient redus de conductivitate termică, ceea ce indică un material cu o bună capacitate izolantă.

Cantitatea de apă absorbită se află în limitele de 13,82 % pentru un adaos de fibre vegetale de 11,25%, ceea ce considerăm că satisface cerințele calitative pentru ca aceste materiale compozite să poată fi utilizate la placarea pereților exteriori.

Precizăm că materialele compozite obținute în seria 2, adaos perlit și fibre vegetale s-au distrus în urma absorbției apei timp de 24 ore. Acest aspect se datorează capacității mari de absorbție a apei a perlitului comparativ cu argila. (ca urmare, aceste materiale pot fi utilizate ca materiale de umplutură a structurilor de izolare tip “sandwich”).

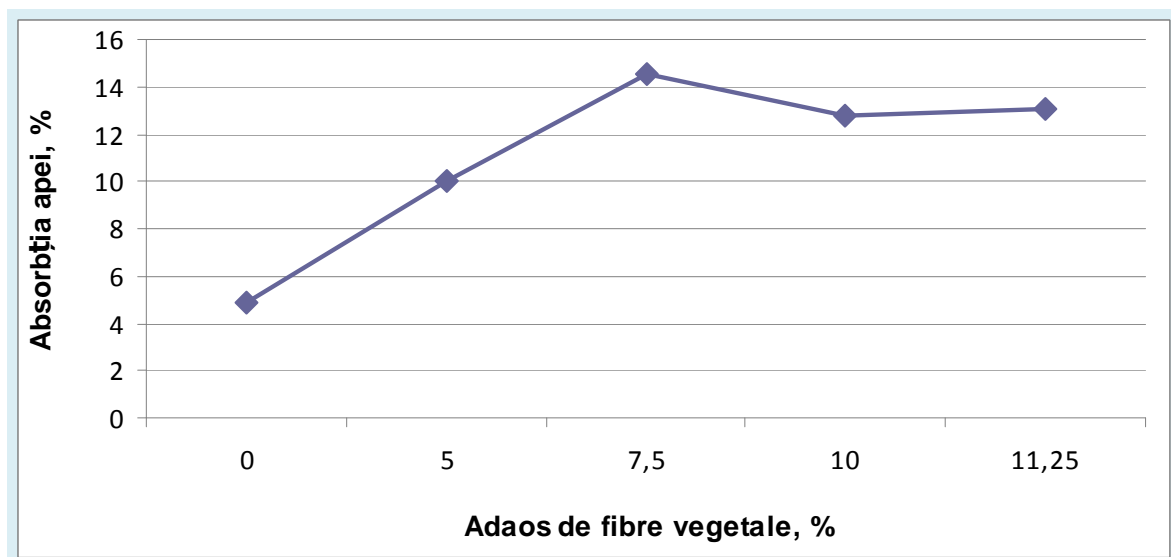


Fig.5 Variația absorbției apei în funcție de adaosul de fibre vegetale – Seria 1 de materiale compozite

**Pierderea de masă la calcinare** a materialelor compozite este atribuită în mare parte conținutului de materie organică.

Se observă că creșterea adaosului de fibre vegetale are ca rezultat creșterea pierderii la calcinare (figura 6). Fibrele vegetale ard în timpul calcinării materialelor compozite (fiind reprezentate în cea mai mare parte de compuși organici) ducând la apariția cenușii și a gazelor

de masă și densitate neglijabile care cresc porozitatea produsului final cu efecte pozitive asupra proprietăților izolatoare ale acestor materiale.

Acest aspect este confirmat atât de reducerea *densității* materialelor compozite obținute în Seria 1 de experimentări (figura 7 și 8), cât și de *reducerea conductivității termice* a acestor materiale.

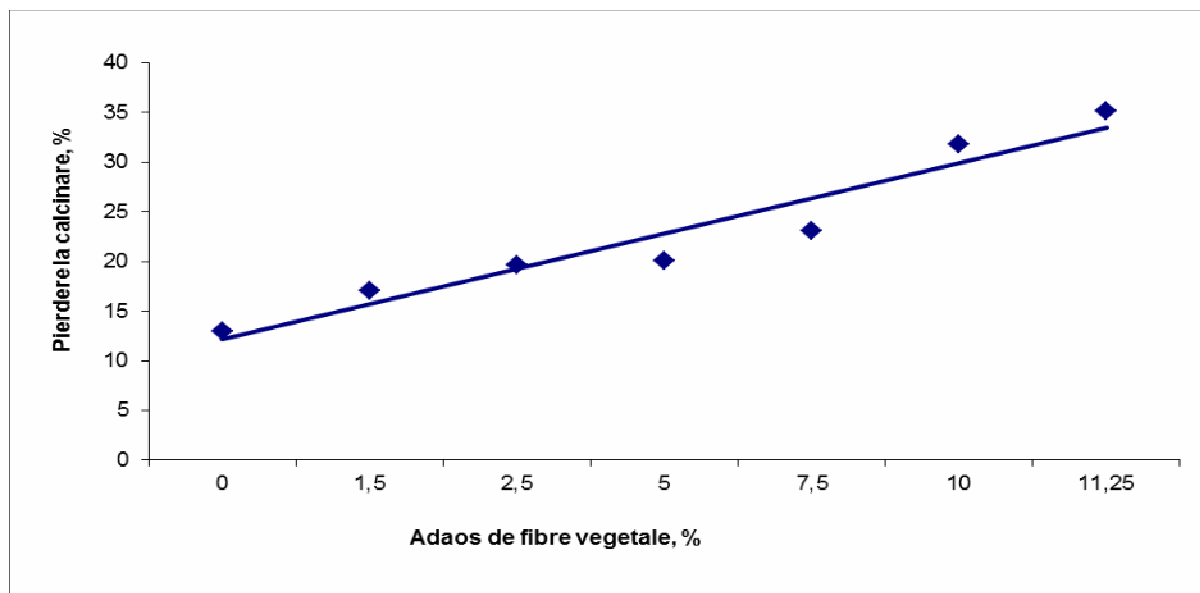


Fig.6 Evoluția pierderii la calcinare în funcție de adaosul fibre vegetale Materiale compozite Seria 1

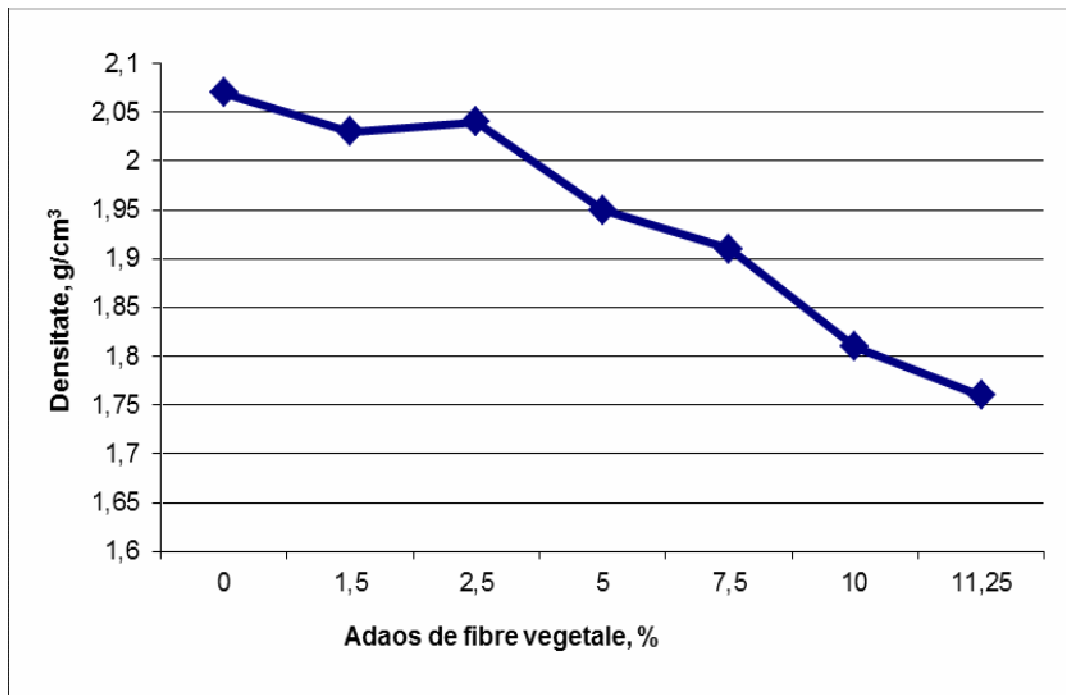


Fig.7 Evoluția densității în funcție de adaosul de fibre – materiale compozite Seria 1 – matrice minerală argilă

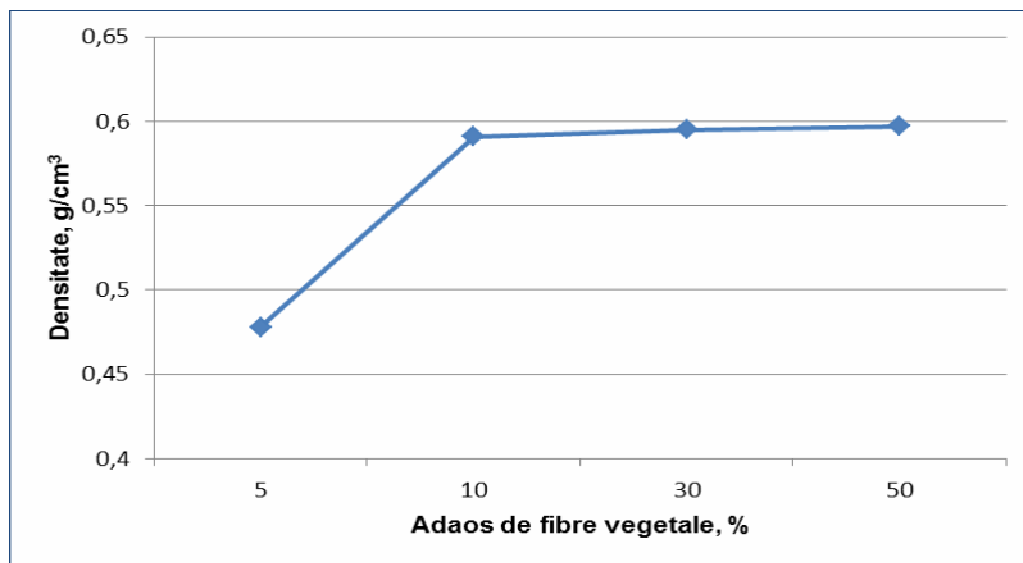


Fig.8 Evoluția densității în funcție de adaosul de fibre – materiale compozite Seria 2 – matrice minerală Perlit expandat

**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. Se observă că adaosul de fibre vegetale duce la îmbunătățirea capacității de izolare termică, prin scăderea conductivității termice a acestora. (figurile 9 și 10)

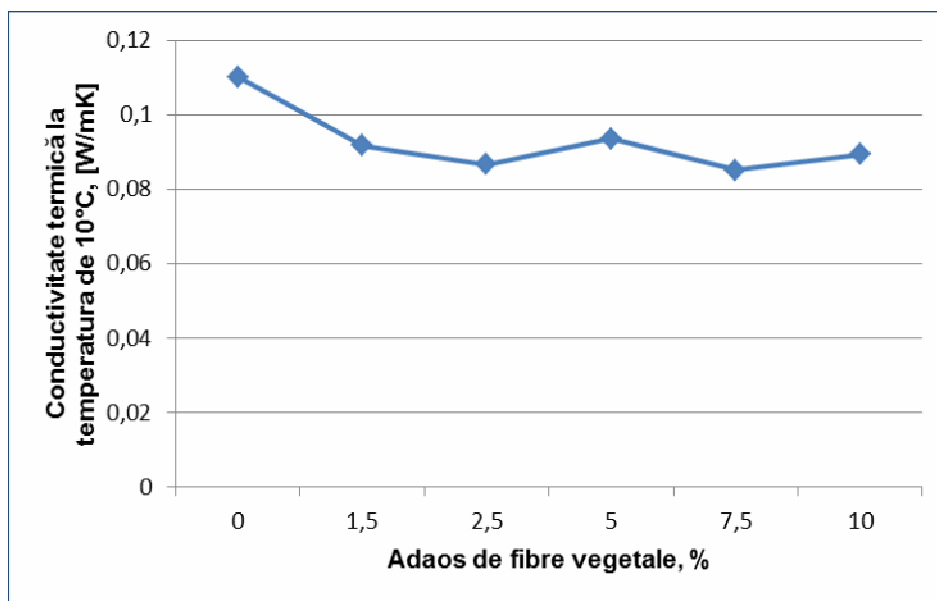


Fig.9 Influența adaosului de fibre vegetale asupra conductivității termice a materialelor compozite din Seria 1 matrice minerală argilă

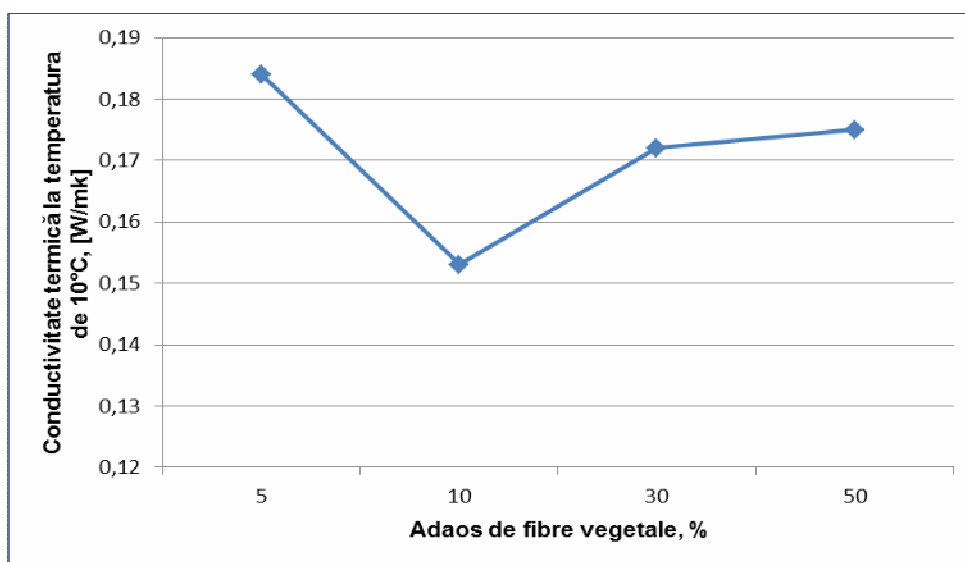


Fig.10 Influența adaosului de fibre vegetale asupra conductivității termice a materialelor compozite din Seria 2 matrice minerală Perlit expandat

**Apariția fenomenului de eflorescență** apreciat prin transferul sărurilor minerale spre exteriorul materialului compozit, a fost evaluat vizual pentru materialele din prima serie, ca fiind accentuată, adică peste 50% din suprafața materialului compozit a fost acoperit de săruri.



Proba martor

Proba cu adaos de fibre vegetale

Fig.11 Fenomenul de efluorescență manifestat la materialele compozite

## CONCLUZII

Pe baza rezultatelor obținute se pot face următoarele aprecieri

- Creșterea adaosului de fibre vegetale îmbunătățește structura poroasă a materialelor compozite reducând conductivitatea termică a acestor materiale ceea ce le conferă bune proprietăți de izolare termică;
- Structurile compozite cu matrice minerală din perlit expandat pot fi utilizate ca materiale de umplutură ale panourilor utilizate la izolarea termică a pereților (structuri ușoare, panouri tip sandwich);
- Chiar dacă valorile coeficientului de conductivitate termică pentru compozitele realizate ( $\lambda=0,175 \div 0,0917\text{W/mK}$ ), sunt mai mari decât cele ale polistirenului expandat ( $\lambda=0.036 \div 0.046\text{W/mK}$ ), trebuie menționat că din punctul de vedere al toxicității acestuia din urmă, este de preferat a se utiliza la izolarea termică a clădirilor civile și industriale, materiale compozite cu inserții din materiale ecologice;
- În plus, fabricarea acestor materiale compozite implică valorificarea resurselor naturale de materii prime minerale (depozite de argilă, roci perlite etc.) și a deșeurilor agricole (resturi de cereale, tulpini de rapiță, floarea soarelui etc..)

## BIBLIOGRAFIE

1. Cosereanu, C., Lăzărescu, Ctin., OLĂRESCU, C., 2012, W. LAURENZI, *Soluții ecologice pentru pereții clădirilor cu transfer termic redus*, PRO LIGNO, Vol. 8 N° 12012, pp. 28-34
2. Olărescu, C. M., Cosereanu, C., 2011, *Cercetări asupra capacității de izolare termică a unor compozite din materiale biodegradabile*, PRO LIGNO, Vol. 7 N° 3 2011, pp. 54-58
3. Georgescu, M., *Masuri neconventionale de eficiența energetică*, Universitatea de Arhitectura și Urbanism "Ion Mincu" București
4. Revista Bioplanet, nr. 39/2014
5. Fișă tehnică: *SPACELOFT - aerogel pe pâslă laminată*
6. Fișă tehnică: *BauderVIP TE - panou izolat vacuumat*
7. Alavez-Ramirez, Chiñas-Castillo, Morales-Dominguez, Ortiz-Guzman, *Thermal conductivity of coconut fibre filled ferrocement sandwich panels*, Construction and Building Materials 37 (2012) 425–431
8. Juncu, G., *Reabilitarea termică a locuințelor și clădirilor publice, comerciale și industriale*, Revista construcțiilor, nr. 83, 2012
9. Georgescu, M., *Soluții de eficiență energetică pentru diferite tipuri de cladiri*, UAUIM, CRAIOVA- mai 2012
10. Folaranmi, J., *Effect of Additives on the Thermal Conductivity of Clay*, Leonardo Journal of Sciences, Issue 14, January - June 2009, p. 74-77
11. 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
12. Darshil U. Shah, *Developing plant fibre composites for structural applications, by optimising composite parameters: a critical review*, J Mater Sci (2013) 48:6083–6107
13. Dominik Paukszta, Justyna Zielin'ska-Mac'kowiak, *Crystallisation of polypropylene matrix in composites filled with wooden parts of rapeseed straw*, J Therm Anal Calorim (2012) 109:611–618
14. M.A. Gherghișan, I.Cișmaru, *Cercetări preliminare privind procentul optim de puzderii de cânepă în realizarea panourilor pentru placări și a materialelor de umplutură în construcții*, Prologno, Vol.9, nr.1, 2013, p. 61-70

## DOCTORAL THESIS

**EXTRACTION, IDENTIFICATION AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF THE PHENOLIC SECONDARY METABOLITES ISOLATED FROM THE LEAVES, STEMS AND FRUITS OF TWO SHRUBS OF THE ERICACEAE FAMILY**

*Abstract of PhD thesis defended by Oana-Crina Bujor at the "Gheorghe Asachi" Technical University of Iasi, Romania*

For century fruits and aerial parts of bilberry and lingonberry, two shrubs of the *Ericaceae* family, are known as natural sources of food, beverage and dietary supplements due to their richness in nutritional and bioactive compounds. Although bilberry and lingonberry constituents have multiple biological activities, most of the research has focused on the phenolic compounds. Generally, the quality and quantity of phenolic compounds in plants are influenced by the stage of growth, the parts of the plant to be used and the environmental growing conditions.

In this thesis the dynamic accumulation of phenolic compounds in leaf, stem, and fruit extracts of bilberry and lingonberry was studied by comparing the total phenolic content, the phenolic composition at three different periods of vegetation during two years. Contents in total polyphenols, evaluated by the Folin-Ciocalteu method or specifically by UPLC, and the antioxidant capacity in the DPPH test are also tentatively correlated. Additionally, an original analysis of the oligomeric procyanidins is proposed addressing degree of polymerization and flavanol unit constitution. Last, the evaluation of *in vitro* antioxidant activity of fruits, leaves and stems of bilberry and lingonberry extracts and their phenolic compounds in lipid oxidation under simulated digestion conditions was performed.

Qualitative analysis on bilberry phenolics revealed the presence of 8 new compounds among which several *p*-coumaroyl di- and triacetyl glycosides, caffeoyl- and *p*-coumaroylmalonyl glycosides, quercetin glycosides, and various A-type and B-type flavanol oligomers up to the tetramers. The more important groups in bilberry extracts were in the following order: caffeoyl derivatives, *p*-coumaroyl derivatives, flavon glycosides, anthocyanins, and flavanol monomers and oligomers. Thioacidolysis revealed low degrees of polymerization (2-3) and (-)-epicatechin as the main flavan-3-ol unit. The antiradical activity (Total Polyphenol Content, DPPH test) was higher in leaves than in stems and fruits and this could result from the predominant presence of chlorogenic acid. The leaf extracts from July and September presented almost similar antiradical activity and showed higher phenolic contents than the extract from May. Similar antiradical activity and phenolic contents were found in bilberry stems whatever the period of vegetation, although it appears lower in the extract from May.

For lingonberry, qualitative and quantitative analyses by UPLC/MS showed the predominant presence of monomers and oligomers of catechin and epicatechin and quercetin glycosides in all the morphological parts. The structures of fifty phenolic compounds detected in all lingonberry extracts were characterized for the first time.

Thioacidolysis showed that lingonberry extracts contain (+)-catechin as well as (-)-epicatechin unit. This study has also demonstrated a high antioxidant activity of leaf, stem and fruit extracts of lingonberry. Among the three periods of vegetation, leaves and stems can be collected in any one, May, July or September, as sustainable sources of natural phenolic compounds with a significant antioxidant activity.

Aqueous extracts from bilberry and lingonberry proved to be efficient inhibitors of metmyoglobin-initiated lipid oxidation in oil-in-water emulsions stabilized either by BSA or egg yolk phospholipids in the early phase of digestion (pH 5) than in the

midcourse of digestion (pH 3). Powdered fruits of lingonberry and bilberry highly inhibited the accumulation of lipid-derived conjugated dienes in the PL emulsion at pH 5 with initiator metmyoglobin. These results indicated that they can be used directly, without extract preparation, for the lipid oxidation protection. Finally, the antioxidant activity of an extract of bilberry leaves toward lipid oxidation was evaluated in a static *in vitro* digestion model (oral, gastric and intestinal phase). Bilberry leaf extract inhibited the lipid oxidation in the gastric step (BSA and PL emulsion systems).

*This PhD thesis was supervised by Professor emeritus Valentin I. Popa, Corresponding member of Academy of Technical Science of Romania and Dr. Claire Dufour, Research Scientist of National Institute of Agricultural Research (INRA) of Avignon - "Safety and Quality of Products of Plant Origin" Unit.*