



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00204**

(22) Data de depozit: **20/03/2018**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/12/2021** BOPI nr. **12/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/09/2019 BOPI nr. **9/2019**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE
ASACHI" DIN IAȘI, STR. PROF. DR. DOC.
DIMITRIE MANGERON NR. 67, IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **GAVRILESCU DAN ALEXANDRU,
ȘOS.PĂCURARI, NR.36, BL.555, SC.D,
ET.1, AP.2, IAȘI, IS, RO;**
• **PUIȚEL ADRIAN CĂTĂLIN, ȘOS. TUDOR
NECULAI, NR.54, AP.2, IAȘI, IS, RO;**
• **TOFĂNICĂ BOGDAN MARIAN, STR.
LIBERTĂȚII, BL.6, ET.4, AP.24, ROMAN,
NT, RO;**
• **NICU RALUCA, STR. TRAIAN, BL. 245,
SC.A, ET.3, AP. 16, VASLUI, VS, RO;**

• **MĂLUȚAN TEODOR, STR. CIȘCOAREI
NR. 13C, SAT VALEA ADÂNCĂ,
COMUNA MIROSLAVA, IS, RO;**
• **CIOLACU FLORIN,
ALEEA TRANDAFIRILOR NR.11, IAȘI, IS,
RO;**
• **OBROCEA PAUL, STR. HANCIUC NR. 8,
BL. 351, SC. B, ET. 1, AP. 4, IAȘI, IS, RO;**
• **PANZARIU ADINA ELENA,
STR.LOTRULUI, NR.17, BL.B26, ET.1, AP.1,
IAȘI, IS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 2009/0020246 A1; NARCISA MARIN
Ș.A., "RESPONSE SURFACE MODELING
OF WHEAT STRAW PULPING USING
SODIUM CARBONATE AND SODIUM
HYDROXIDE MIXTURES", CELLULOSE
CHEM. TECHNOL., VOL. 51, (7-8),
PP. 745-753, 2017**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A FIBRELOR CELULOZICE
PAPETARE DIN MATERIALE VEGETALE SECUNDARE
AGRICOLE**



RO 133619 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a fibrelor celulozice papetare din
materiale vegetale secundare agricole (MSVA) care se utilizează ca materie primă pentru
3 fabricarea unor sortimente de hârtie. Fibrele celulozice papetare (fibrele celulozice pentru
fabricarea hârtiei) se clasifică în fibre primare (obținute din lemn și din plante nelemnoase)
5 și fibre secundare (obținute din maculatură). Industria hârtiei solicită fibre celulozice din care
să se obțină o gamă largă de sortimente: hârtii de scris-tipar, hârtii de ambalaj și pentru
7 carton ondulat, hârtii igienico-sanitare, hârtii speciale. Fibrele celulozice papetare diferă prin
materia primă, procedeul de fabricație, randamentul și conținutul de lignină. Se deosebesc
9 fibre celulozice neînălbite și fibre celulozice înălbite. Ele se obțin atât din lemn cât și din
plante nelemnoase (Gavrilescu și Crăciun, 2012). Datorită reducerii cantității disponibile de
11 lemn, este justificată creșterea interesului pentru folosirea plantelor nelemnoase, inclusiv a
MSVA, la fabricarea fibrelor celulozice primare papetare (Gavrilescu și colab., 2017; Tofănică
13 și colab., 2017).

Agricultura produce cantități mari de MSVA reprezentate de paie cerealiere, tulpini
15 de porumb și de plante tehnice, floarea soarelui și rapiță. (MADR, 2017). MSVA reprezintă
o materie primă care poate fi valorificată pe multiple căi. În afară de încorporarea în sol
17 pentru îmbunătățirea calității acestuia, MSVA se pot folosi ca sursă primară de energie (Sun,
2010; Koppejan, 2012; Kurchania, 2012; IFC, 2017) și ca materie primă pentru fibre
19 celulozice și compuși chimici (Sun, 2010; Paridah și Saba, 2017; Bauer și colab., 2017).

Din punct de vedere chimic, MSVA sunt alcătuite din compuși principali (celuloza,
21 lignina și hemicelulozele) care reprezintă 85-90% din masa materialului vegetal și din com-
puși secundari care constau din substanțe extractive și minerale (Han și Rowell, 1997;
23 Măluțan, 2008; Popa, 2014).

Compoziția chimică a MSVA este influențată de specie, de natura solului unde este
25 cultivată, de climatul local, precum și de vârsta la care a fost recoltată planta. (Saijonkari-
Pahkala, 2001; Koutinas și colab., 2008). MSVA au aproximativ același conținut de celuloză,
27 un procent mai mic de lignină și un conținut mai ridicat de hemiceluloze (mai ales pentozane)
și de substanțe anorganice comparativ cu speciile lemnoase (Tofănică și colab., 2008).
29 Datorită conținutului mai mic de lignină, MSVA se pretează mai bine la prelucrare pe cale
chimică, deoarece necesită o cantitate mai mică de reactiv și condiții mai blânde de lucru
31 (Tofănică și Gavrilescu, 2009).

Caracteristic tuturor MSVA este neuniformitatea morfologică a plantelor în sensul că
33 sunt formate din tulpină (intemoduri și noduri) teci, frunze și spice care diferă prin compoziția
chimică. Tulpina, care reprezintă 80-90% din masa părții aeriene a plantelor, are conținutul
35 cel mai ridicat de celuloză și cel mai scăzut de hemiceluloze în timp ce frunzele, tecile și
spicele se caracterizează prin conținutul ridicat de hemiceluloze (Totanică și Gavrilescu,
37 2009). Tulpinile de porumb și de plante tehnice (floarea soarelui și rapiță) conțin măduvă
care reprezintă zona interioară, centrală, spongioasă și moale. Măduva este un țesut
39 parenchimatic, constituit din celule mai mult sau mai puțin izodiametrice, cu pereți celulozici
subțiri. Principalele funcții ale măduvei sunt de depozitare (substanțe nutritive, apă) și de
41 transport a sevei în structura plantei. Măduva reprezintă între 10-20% din masa tulpinii (stare
absolut uscată) și este bogată în hemiceluloze dar conține puține fibre celulozice (Tofănică,
43 2011).

Obținerea fibrelor celulozice din MSVA se poate realiza prin două căi: pe cale
45 chimică, prin tratarea materialului vegetal cu o soluție de reactivi la temperatură și presiune
ridicate când se produce modificarea chimică a ligninei din lamela mediană (regiunea
47 morfologică care separă fibrele) și solubilizarea ei (procesul este denumit dezincrustare sau
delignificare); separarea pe cale mecanică sau chimico-mecanică a fibrelor prin ruperea
49 țesutului vegetal la nivelul lamelei mediane.

RO 133619 B1

Procedeele chimice folosite pentru separarea fibrelor celulozice din MSVA se deosebesc după natura reactivilor și condițiile în care se efectuează tratarea materialului vegetal. Ele sunt asemănătoare celor folosite la prelucrarea lemnului și se clasifică în următoarele categorii: procedee alcaline; procedee cu solvenți organici; procedee biotehnologice. Procedeele chimice sunt particularizate pentru fiecare tip de MSVA (Paavilainen și Tulppala, 1996; Rousu și colab., 2002; Gavrilescu și colab., 2017).

Se cunosc o serie de procedee de obținere pe cale chimică a fibrelor celulozice din MSVA. Este cunoscut procedeul natron pentru delignificarea paielor de grâu, care folosește ca reactiv hidroxidul de sodiu în proporție de 15-20% raportat la materialul vegetal absolut uscat. Temperatura de lucru este 150-170°C, iar presiunea din reactor 6-8 bari. (Patt și colab., 2005). Se obțin fibre celulozice cu randamentul 43-45%). Dezavantajul principal al procedeeului natron constă în utilizarea ca reactiv a hidroxidului de sodiu în cantitate mare (150-200 kg/t MSVA). Datorită mediului puternic alcalin, se produce hidroliza avansată a hemicelulozelor și degradarea celulozei, iar fibrele rezultă cu randament scăzut. Hidroxidul de sodiu este coroziv pentru instalație. Procedeul necesită un reactor rezistent la presiune și temperatură.

Un alt procedeu cunoscut utilizează un sistem de reactivi format din hidroxid de sodiu și sulfura de sodiu (procedeul sulfat), parametrii procesului fiind similari procedeeului natron. O variantă mai nouă a acestui procedeu utilizează ca aditiv antrachinona (Finnel și Nilsson, 2004). Dezavantajul procedeeului sulfat este faptul că sulfura de sodiu este mai corozivă decât hidroxidul de sodiu iar în reacția cu lignina formează compuși gazoși urât mirositori (mercaptani) care poluează atmosfera. De asemenea, antrachinona este scumpă și deficitară.

Un alt procedeu cunoscut pentru prelucrarea paielor de grâu (procedeul NACO) constă din două trepte: în prima treaptă, paietele impregnate cu soluție de hidroxid de sodiu sau carbonat de sodiu și sunt tratate cu oxigen la presiune și temperatură ridicate, iar în treapta a doua are loc prelucrarea chimico-mecanică a materialului vegetal într-un reactor special (Turbo-pulper) în care se realizează simultan delignificarea și separarea mecanică a fibrelor (Leponiemi, 2008). Dezavantajul acestui procedeu constă în necesitatea a două etape de prelucrare relativ complexe și care necesită echipamente pretențioase.

Un alt procedeu cunoscut pentru obținerea fibrelor celulozice constă din tratarea paielor de grâu în două etape, chimică și mecanică. În prima treaptă paietele sunt impregnate cu soluție de hidroxid de sodiu într-un reactor încălzit la 95-100°C și presiune atmosferică timp de 2-4 h. În treapta a doua, materialul este prelucrat într-un rafinor special pentru individualizarea fibrelor (Jeyasingam, 1988). Dezavantajul acestei metode este că pe lângă folosirea hidroxidului de sodiu în prima treaptă, necesită o treaptă de prelucrare mecanică a materialului vegetal într-un rafinor special, care este un utilaj complex și mare consumator de energie electrică.

Un grup de procedee cunoscute folosește extracția paielor de grâu cu solvenți organici când rezultă fibre celulozice și substanțe dizolvate în soluție (lignină și hemiceluloze). Solvenții organici utilizați sunt etanolul, butanolul, acidul formic, acidul acetic. Procedeul ECN folosește o soluție apoasă de etanol (60%) în care se adaugă drept catalizator acid sulfuric. Extracția are loc la temperatura de 190°C, timp de 60 min. când se obțin fibre celulozice cu randamentul de 47% și conținut scăzut de lignină (Wildschut și colab., 2013).

Un alt procedeu cunoscut (procedeul CIMV) folosește acid acetic sau acid formic pentru extracția paielor de grâu la temperatura de 105°C și durata de 180 min pentru obținerea fibrelor celulozice cu randamentul de 48% (Snelders, 2014).

RO 133619 B1

1 Un alt procedeu cunoscut pentru tratarea paielor de grâu utilizează o soluție de
butanol în apă (65%), la temperatura de 150-200°C, timp de 30-120 min. Se obțin paste
3 fibroase cu randamente variable care depind de parametrii de lucru (Jimenez, 1999).
Dezavantajul principal al acestui procedeu constă în folosirea butanolului, substanță
5 inflamabilă și toxică.

7 Procedeele de extracție a paielor de grâu cu solvenți organici prezintă ca principal
dezavantaj faptul că solvenții organici sunt inflamabili și formează cu aerul amestecuri
9 explozive la o anumită concentrație a vaporilor și temperatură. De asemenea, solvenții
organici sunt scumpi, dificil de manipulat și trebuie recuperați din soluția reziduală ceea ce
11 necesită o instalație suplimentară. Din aceste motive, procedeele menționate nu sunt agreate
de către producătorii de materiale fibroase celulozice.

13 Un alt procedeu cunoscut folosește o soluție de glicerină (85%) pentru delignificarea
paielor de grâu într-un reactor la temperatura de 200°C și durata de 30-180 min, când se
15 obțin paste fibroase cu randamente cuprinse între 58-70% (Saberikhah și colab., 2011).
Dezavantajul acestui procedeu constă în utilizarea glicerinei, produs scump și greu de
aprovizionat în cantități mari. De asemenea, procedeuul necesită temperaturi ridicate.

17 Un alt procedeu cunoscut utilizează un lichid ionic (bromura de 1-etil-3-metilimidazol)
19 pentru delignificarea paielor de grâu la temperatura de 80-150°C și durata de 10-40 min
(Song și colab., 2016). Metoda prezintă doar interes teoretic pentru studiul acțiunii lichidelor
21 ionice asupra componentelor chimici ai paielor și nu se întrevide posibilitatea aplicării la
scară industrială.

23 Tulpinile de porumb (cocenii) pot fi dezincrustate similar cu paietele de grâu utilizând
procedee chimice sau chimico-mecanice. Un procedeu cunoscut este procedeuul natron care
25 utilizează un adaos de 14-18% hidroxid de sodiu la temperatura de 140-150°C și durata de
90 min și conduce la obținerea de celuloze cu randamente în jurul valorii de 40% și cu
conținut scăzut de lignină. Introducerea ca aditiv a antrachinonei permite reducerea consu-
27 mului de alcalii și scurtarea duratei. (Byrd și Hurter, 2005). Rezultate similare au fost obținute
utilizând tulpini de la porumbul recoltat în România. Astfel, la un adaos de 20%) hidroxid de
29 sodiu și durata de 60 min la 170°C, s-a obținut celuloză cu randamentul 37% (Cheșcă și
colab., 2017).

31 Un alt procedeu natron (brevetul **EP 1242677 A1** -1999) folosește un adaos de 12-
15% hidroxid de sodiu pentru dezincrustarea tulpinilor de porumb și a altor MSVA, la
33 temperatura de 140-150°C și durate de până la 120 min. Un alt procedeu natron (**US**
20150129143) folosește adaosuri variabile de hidroxid de sodiu (15-30%) și antrachinona
35 ca aditiv pentru dezincrustarea tulpinilor de porumb la temperatura de 150-200°C și durate
de până la 180 min, pentru obținerea de celuloze cu conținut scăzut de lignină. Dezavantajul
37 principal al procedeuului natron este consumul ridicat de hidroxid de sodiu și condițiile dure
din reactorul de delignificare (temperatura și presiunea ridicate). Antrachinona este o
39 substanță scumpă și deficitară.

41 Un alt procedeu cunoscut este procedeuul sulfat alcalin care folosește ca reactiv un
amestec în proporții egale din hidroxid de sodiu și sulfat de sodiu. Condițiile optime ale
43 procedeuului sunt: 16% adaos de reactivi, temperatura 145°C și durata 30 min. Se obțin paste
fibroase cu randamentul de 52,2%) (Latibari, 2011). O altă variantă folosește o soluție cu
45 concentrația 10% hidroxid de sodiu și 15% sulfat de sodiu, la temperatura de 150°C, timp de
2-4 h (**US 7186316 B1**). Dezavantajele acestui procedeu se referă la consumul ridicat de
reactivi și la prezența sulfatului de sodiu, substanță deficitară și scumpă.

RO 133619 B1

Un alt procedeu cunoscut pentru obținerea celulozei din tulpini de porumb folosește un amestec de hidroxid de potasiu și hidroxid de amoniu. Consumul de reactivi este 20%, temperatura 150°C și durata 30 min. Se revendică avantajul că soluția reziduală poate fi utilizată ca agent de ameliorare a solului (Sun și colab., 2012). Dezavantajele acestui procedeu se referă la reactivii folosiți. Hidroxidul de potasiu este extrem de coroziv și este scump, iar hidroxidul de amoniu se degajă din soluție sub formă de amoniac și mărește presiunea din reactor. Există și pericolul poluării aerului cu vapori de amoniac.

Procedeele cu solvenți organici se pot aplica și pentru delignificarea tulpinilor de porumb (Johansson, 1987). Un procedeu cunoscut folosește etanolul singur sau în amestec cu dioxidul de carbon supercritic (Young, 2013). Dezavantajul acestui procedeu constă în utilizarea etanolului concentrat (50%) și temperatura ridicată (180°C). De asemenea, prezența dioxidului de carbon supercritic necesită un reactor rezistent la presiune foarte mare.

Un alt procedeu cunoscut este procedeu ASAE (Alkali-Sulphite-Antraquinone-Ethanol) pentru obținerea pastelor fibroase cu randamentul 50-70% din tulpini de porumb. Soluția de reactivi conține un amestec de hidroxid de sodiu și sulfid de sodiu dizolvat în soluție de etanol cu concentrația 30-65%, la care se adaugă antrachinonă (0,1%). Delignificarea se produce la temperatura de 120-170°C timp de 60-180 min (Barbash, 2012). Dezavantajul principal al acestui procedeu constă în complexitatea soluției de reactivi și la necesitatea recuperării etanolului din soluția reziduală.

Procedeele chimico-mecanice constau din două trepte: în prima treaptă (chimică) are loc tratarea materialului vegetal cu reactivi care produc modificarea ligninei din lamela mediană (zona morfologică care separă fibrele celulozice) însoțită de scăderea rezistenței acesteia, iar în treapta a două (mecanică) se produce individualizarea fibrelor prin tratarea materialului parțial dezincrustat într-un echipament adecvat. Un procedeu cunoscut utilizează tocătura din tulpini de porumb pentru obținerea pastelor fibroase cu randamente cuprinse între 53-83%. În prima treaptă materialul vegetal este tratat cu o soluție care conține un amestec de hidroxid de sodiu și tiosulfat de sodiu (8% NaOH și 10% Na₂S₂O₃), la temperatura de 95°C și durata de 30 min. Urmează prelucrarea mecanică a materialului vegetal pentru individualizarea fibrelor (Latibari, 2011). Dezavantajul acestui procedeu constă din faptul că necesită un consum ridicat de reactivi iar aceștia sunt corozivi (hidroxidul de sodiu) sau scumpi și deficitari (tiosulfatul de sodiu).

În esență, există multe procedee pentru obținerea fibrelor celulozice papetare din MSVA. Dezavantajul principal al acestor procedee se referă la faptul că folosesc adaosuri mari de reactivi, în majoritatea cazurilor substanțe puternic alcaline. Unii reactivi sunt scumpi și dificil de procurat în cantități mari. De asemenea sunt necesare temperaturi ridicate (140-170°C sau mai mult) ceea ce implică reactoare rezistente la presiune. Unele procedee folosesc substanțe organice periculoase care necesită metode specifice de protecție a muncii. Niciunul dintre procedee nu poate fi aplicat pentru toate tipurile de MSVA fără modificarea etapelor de lucru, parametrilor, sau instalației.

Scopul invenției este un procedeu nou în care să se utilizeze MSVA ca materie primă pentru obținerea fibrelor celulozice folosite la obținerea hârtiei pentru fabricarea cartonului ondulat. Cartonul ondulat se obține din două sortimente de hârtie: hârtia strat neted și hârtia strat ondulate. Rezistența cartonului ondulat este conferită de ondule care preiau forțele de compresiune exercitate pe fețele cartonului. Hârtia strat ondulate se fabrică din fibre celulozice rigide care conferă ondulelor rezistență la aplatizare ridicată. Rigiditatea fibrelor depinde de raportul lungime/diametru și de conținutul lor de lignină. Noul procedeu prelucrează acele tipuri de MSVA (paie de grâu și tulpini de porumb) care conțin fibre celulozice cu raportul lungime/diametru potrivit obținerii de hârtii rigide și conduce la obținerea de fibre celulozice cu conținut ridicat de lignină.

RO 133619 B1

1 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în obținerea unor fibre celulozice
papetare cu caracteristici ce le recomandă pentru obținerea cartonului ondulat.

3 Procedeu de obținere a fibrelor celulozice papetare obținute din materiale vegetale
secundare agricole, conform invenției, constă în cinci etape:

5 - mărunțirea materiei prime, paie de grâu sau tulpini de porumb, la lungimi de 3...5 cm
care se pre-tratează cu o soluție de carbonat de sodiu cu concentrația de 10 g/L la o
7 temperatură de 80...120°C, timp de 30...60 min, urmată de,

9 - dezincrustarea cu soluție de hidroxid de sodiu cu concentrația de 10...12 g/L la o
temperatură de 110-130°C, timp de 30...40 min, urmată de,

11 - prelucrarea hidro-mecanică pentru individualizarea fibrelor după care are loc
sortarea din care rezultă fibre celulozice papetare cu randamentul cuprins între 54...59%.

13 Invenția prezintă următoarele avantaje: folosește reactivi mai puțin agresivi, consumul
specific de hidroxid de sodiu este redus, durata totală a procesului este redusă fiind astfel
mai economic, se obțin randamente mai bune.

15 O primă problemă pe care o rezolvă prezenta invenție este lărgirea bazei de materii
prime pentru fabricarea fibrelor celulozice pentru obținerea hârtiilor pentru carton ondulat prin
17 includerea paielor de grâu și tulpinilor de porumb. Din punctul de vedere al compoziției
chimice, paietele de grâu și tulpinile de porumb se aseamănă, după cum rezultă din tabelul 1
19 (Eroglu și Usta, 1988; Koutinas, 2008). Compoziția chimică asemănătoare este în favoarea
utilizării aceluiași procedeu de obținere a fibrelor celulozice atât din paie de grâu cât și
21 tulpini de porumb.

23 *Compoziția chimică a paielor de grâu și tulpinilor de porumb*

Tabelul 1

Materia primă	Compoziția chimică (%)				
	Celuloză	Lignină	Hemiceluloze	Extractibile	Cenușă
Paie de grâu	400	185	270	57	68
Tulpini de porumb	380	185	260	60	55

31 Din tabelul 1 se mai observă că paietele și cocenii au un conținut ridicat de
33 hemiceluloze. Hemicelulozele consumă o mare cantitate de reactiv și sunt sensibile la atacul
chimic al reactivilor folosiți în mod curent pentru obținerea celulozelor. Prin noul procedeu
35 propus se reduce consumul de reactivi de către hemiceluloze iar acestea sunt menținute în
cea mai mare parte în fază solidă, ceea ce mărește randamentul cu care se obțin paste
37 fibroase.

39 Dimensiunile fibrelor celulozice din paietele de grâu și din tulpinile de porumb diferă,
după cum se prezintă în tabelul 2. Din paie de grâu și din tulpini de porumb se obțin celuloze
cu fibră scurtă, iar raportul lungime/diametru este sensibil mai mic în cazul fibrelor din tulpini
41 de porumb (Ilvessalo-Pfäffli, 1995). Cu toate acestea, dimensiunile geometrice ale fibrelor
din paie și din coceni favorizează obținerea de fibre rigide, potrivite pentru fabricarea hârtiilor
43 pentru cartonul ondulat.

RO 133619 B1

Comparație între dimensiunile fibrelor celulozice din paie de grâu și din tulpinile de porumb

Tabelul 2

Specia	Lungimea fibrei (L), mm		Diametrul fibrei (D), μm		Raportul L/D
	Media	Limite	Media	Limite	
Grâu	120	0,4-3,2	150	8-34	80
Porumb	110	0,3-1,5	197	11-35	56

O altă problemă pe care o rezolvă invenția este reducerea consumului de reactivi la obținerea fibrelor celulozice papetare din MSVA. Pentru aceasta procedeul constă din două etape succesive de tratare chimică: impregnarea MSVA, în care se utilizează o cantitate de reactiv (carbonatul de sodiu) care se limitează doar la necesarul pentru impregnare, iar în etapa a doua (tratamentul chimic propriu-zis) se consumă cantitatea strict necesară de reactiv (hidroxidul de sodiu) pentru delignificarea controlată a materialului vegetal. Conținutul de lignină reziduală din pasta fibroasă depinde de doza de reactiv din etapa a doua. Individualizarea completă a fibrelor are loc într-o etapă de prelucrare hidro-mecanică a materialului tratat chimic.

În scopul acestei invenții s-au utilizat MSVA rezultate din marea cultură agricolă cum sunt paie de grâu și cocenii de porumb. Procedeul care formează obiectul prezentei invenții constă din două trepte de tratare a MSVA, chimică și hidro-mecanică. Treapta de tratare chimică conține două etape: etapa de pre-tratare a MSVA și etapa de dezincrustare. Urmează treapta de tratare hidromecanică în care materialul parțial dezincrustat este prelucrat pentru individualizarea fibrelor. Înainte de prelucrare, MSVA trebuie aduse în forma cea mai convenabilă pentru dezincrustare, care este tocătura cu dimensiuni de 3-5 cm, valoare stabilită prin studii anterioare (Tofănică, 2011). Transformarea MSVA în tocătură urmărește două scopuri: mărirea suprafeței specifice a materialului vegetal înainte de contactul cu soluția de reactivi și creșterea gradului de încărcare cu MSVA a reactorului folosit pentru dezincrustare. Tocătura de MSVA trebuie depozitată o perioadă de câteva zile pentru reducerea și uniformizarea umidității. Umiditatea tocăturii de MSVA se determină fie gravimetric în etuvă la 105°C, fie folosind o balanță automată cu radiații IR. Se recomandă ca umiditatea tocăturii de MSVA să fie cuprinsă în intervalul 10-12%.

Experimentările de dezincrustare a MSVA s-au desfășurat folosind o instalație micropilot realizată prin autodotare formată din: reactor de dezincrustare, destrămător, sortizor și difuzor. Volumul reactorului este de 10 L și poate prelucra 0,4-0,6 kg tocătură de MSVA. Reactorul este rezistent la presiune, rotativ și prevăzut cu încălzire electrică și reglare automată a temperaturii. Destrămătorul este folosit pentru individualizarea fibrelor sub acțiunea unor forțe hidro-mecanice intense. Elementul activ este axul orizontal prevăzut cu palete înclinate, care se rotește cu 250 rot/min într-o carcasă cilindrică cu volumul de 30 L. Sortizorul se folosește pentru separarea fibrelor individualizate de fragmentele vegetale nedezincrustate (noduri). Elementul activ este placa prevăzută cu fante cu lățimea de 0,25 mm sub care vibrează o membrană de cauciuc cu frecvența de 150 oscilații/min și amplitudinea de 10 mm. Difuzorul care se folosește pentru separarea soluției reziduale, are volumul de 50 L și este dotat cu o sită pe care se rețin fibrele celulozice.

În prima etapă, mărunțirea materiei prime, MSVA sunt tăiate la dimensiuni de 3-5 cm cu ajutorul unui cuțit-ghilotină. Scopul acestei etape este creșterea suprafeței specifice a materiei prime care determină mărirea vitezei de absorbție a fazei lichide și creșterea gradului de încărcare a reactorului de dezincrustare.

RO 133619 B1

1 În a doua etapă (pre-tratarea), tocătura de MSVA se introduce în reactor împreună
cu faza lichidă. Volumul de fază lichidă corespunde unui hidromodul 5 adică la 1 kg MSVA
3 a.u. se adaugă 5 L de fază lichidă. Drept fază lichidă s-a folosit soluție de carbonat de sodiu
cu concentrația de 10 g/L. După încărcarea cu tocatură și alimentarea cu faza lichidă, reac-
5 torul se închide etanș și se ridică temperatura la 80-120°C timp de 20 min, după care tem-
peratura se menține la valoarea de regim timp de 30-60 min. În timpul pre-tratării MSVA
7 suferă transformări în sensul că sub acțiunea carbonatului de sodiu și temperaturii au loc
reacții de hidroliză în care hemicelulozele se deacetilează și deformilează. În faza lichidă
9 apar acizii acetic și formic care vor fi neutralizați de carbonat, iar pH-ul acestuia se reduce
de la 10,5 la 8,5-9,0. Mediul alcalin asociat cu temperatura ridicată determină dizolvarea
11 parțială a hemicelulozelor în faza lichidă. Pe lângă o parte dintre hemiceluloze, se dizolvă
și fragmente ligninice cu masă moleculară scăzută - hemiligninele, (Moisei, 2016). Pre-
13 tratarea pregătește faza următoare (dezincrustarea) prin faptul că îndepărtarea hemicelulo-
zelor mărește porozitatea materialului vegetal și deci accesibilitatea reactivilor de dezincrus-
15 tare la lignină. De asemenea, un conținut mai mic de hemiceluloze reduce consumul de
reactiv în etapa de dezincrustare (Sixta, 2006). Soluția de carbonat de sodiu la contactul cu
17 MSVA, la temperatura de 80-120°C, produce umflarea materialului vegetal, proces care
accentuează hidroliza hemicelulozelor. Carbonatul de sodiu neutralizează produsele orga-
19 nice acide dizolvate în timpul pre-tratării, care nu vor mai consuma reactiv în faza ulterioară
de dezincrustare. În etapa de pre-tratare a MSVA, se produce o pierdere de masă a
21 materialului vegetal estimată la 6-8%.

În etapa a treia (dezincrustarea MSVA), are loc prelucrarea chimică a materialului
23 vegetal astfel încât să se dizolve o parte din lignina care unește fibrele. Sub influența reacti-
vului și temperaturii lignina se modifică chimic și devine parțial solubilă în faza lichidă din
25 reactor. După etapa de pre-tratare se scurge din reactor faza lichidă și se înlocuiește cu
același volum de soluție de hidroxid de sodiu, astfel încât concentrația în reactor să fie
27 10-12 g/L NaOH. Etapa de dezincrustare se desfășoară la temperatura de 110-130°C timp
de 30-40 min. Presiunea din reactor este cuprinsă între 1,5-2,5 bari. La sfârșitul etapei de
29 dezincrustare se degazează reactorul și se deschide, după care se evacuează materialul
dezincrustat în difuzor în care se separă soluția reziduală prin filtrare.

31 Înainte de etapa de individualizare a fibrelor (etapa a patra a procedurii), materialul
dezincrustat se prezintă sub forma unui amestec de fibre individualizate (libere în suspensie)
33 și fragmente de material vegetal parțial dezincrustat. În materialul vegetal parțial
dezincrustat, fibrele celulozice continuă să fie unite de către lignina care nu a fost
35 îndepărtată complet din regiunea morfologică care unește fibrele (lamela mediană). Prezența
unei anumite cantități de lignină în materialul parțial dezincrustat este necesară din două
37 motive: pentru a se mări randamentul de obținere a fibrelor celulozice din MSVA și pentru
ca fibrele să fie rigide. Fibrele pot fi individualizate deoarece rezistența legăturilor care le
39 unește este redusă, dar pentru separarea lor este necesar un tratament de natură mecanică.
Acesta se obține prin prelucrarea materialului parțial dezincrustat în destrămător în care
41 asupra pastei se exercită forțe hidro-mecanice intense. Pentru ca operația să fie eficientă,
materialul parțial dezincrustat se diluează cu apă la consistența de 4-5% (4-5g/100 cm³) și
43 se prelucrează în destrămător aproximativ 10 min. După etapa de individualizare a fibrelor
se obține o pastă fibroasă (pastă brută, nesortată), formată dominant din fibre celulozice
45 însoțite și de fragmente de material vegetal netransformabil în fibre. Aceasta provine din
nodurile tulpinilor MSVA (zonele din care se desprind frunzele).

RO 133619 B1

În etapa a cincea pasta brută este sortată, operație în care se separă fragmentele de material nedezincrustat, pe baza diferenței de dimensiune dintre acestea și fibrele celulozice. Materialul nedezincrustat se prezintă sub formă de fragmente cu dimensiuni de la 0,5-10 mm sau mai mult. Aceste fragmente sunt tari, rigide, nedeformabile. Fibrele celulozice sunt fliiforme, au lungimea 1,0-1,4 mm și diametrul 0,015-0,030 mm și sunt elastice și deformabile. Sortarea pastei brute se realizează folosind sortizorul plan-vibrator cu elementul activ placa prevăzută cu fante cu lățimea de 0,25 mm. Cuva sortizorului este alimentată cu pastă diluată cu apă la consistența 0,5-1,0% astfel încât fibrele să se poată mișca liber în suspensie. În timpul sortării, fibrele sunt antrenate de curentul de pastă și trec prin fante în timp ce fragmentele de material nedezincrustat rămân pe placa sortizorului, formând refuzul la sortare. În urma operației de sortare se obțin două fracțiuni: fracțiunea dominantă (acceptul), reprezentată de fibrele celulozice și fracțiunea minoră (refuzul) constituită din materialul nedezincrustat. Refuzul reprezintă între 2-10% din cantitatea inițială de tocătură de MSVA. Fibrele celulozice se deshidratează la aproximativ 30% substanță uscată sau se usucă la aer când pot fi păstrate timp îndelungat.

Fibrele celulozice papetare obținute din MSVA au fost caracterizate prin determinarea randamentului de obținere și proprietăților papetare. Randamentul s-a determinat atât pentru materialul rezultat după dezincrustare cât și pentru fibrele celulozice obținute după sortare, cu ajutorul relațiilor 1-3:

- randamentul în material dezincrustat (η_{total}):

$$\eta_{total} = \frac{M_{Dez}}{M_{Tocatura}} \cdot 100, \% \quad (1)$$

- randamentul în fibre celulozice (η):

$$\eta = \frac{M_{Fibre}}{M_{Tocatura}} \cdot 100, \% \quad (2)$$

- refuzul la sortare (R):

$$R = \frac{M_{Re\ fuz}}{M_{Tocatura}} \cdot 100, \% \quad (3)$$

în care: M_{Dez} este masa materialului dezincrustat absolut uscat, în grame; $M_{Tocatura}$ este masa tocăturii supuse dezincrustării absolut uscată, în grame. M_{Fibre} este masa fibrelor celulozice absolut uscate, în grame; M_{Refuz} este masa refuzului absolut uscat, în grame.

Proprietățile papetare ale fibrelor celulozice papetare obținute din MSVA s-au determinat prin metodele folosite în mod obișnuit pentru caracterizarea sortimentelor de celuloze papetare. O caracteristică papetară importantă este lungimea fibrelor celulozice, care se determină prin fracționarea fibrelor și stabilirea procentelor de masă ale fibrelor lungi, medii și scurte, conform STAS 6426-80. O altă caracteristică importantă este conținutul de lignină din fibre care se determină conform standardului ISO 302:2004, care măsoară indicele Kappa. Între conținutul de lignină (L,%) și indicele Kappa există relația: $L = 0,15 \cdot Kappa$, (%). O altă caracteristică este vâscozitatea intrinsecă $[\eta]$ a celulozei prin care se apreciază gradul de degradare a fibrelor celulozice.

Pentru determinarea caracteristicilor de rezistență mecanică, s-au obținut foi atât din fibre celulozice în stare inițială (nemăcinate) cât și de din fibre măcinate. Măcinarea s-a realizat, conform ISO 5264-3:1979 cu ajutorul morii Jokro. Foile au fost obținute pe

RO 133619 B1

1 formatorul Rapid-Kothen (standardul ISO 5269-2:2004). Gradul de măcinare Shopper Riegler
(°SR) al fibrelor a fost determinat conform standardului STAS 6095/4-90. Foile obținute au
3 fost utilizate pentru determinarea următoarelor proprietăți de rezistență mecanică:

5 - rezistența la tracțiune (standardul ISO 3781:2011) este forța de tracțiune maximă
pe unitatea de lățime, pe care hârtia poate să o suporte înainte de a se rupe în condițiile
7 definite de metoda de încercare standardizată. Indicele de rezistență la tracțiune este
raportul dintre rezistența de rupere la tracțiune și masa hârtiei;

9 - rezistența la plesnire (ISO 2758:2014) este o caracteristică importantă pentru hârtii
destinate fabricării ambalajelor și reprezintă presiunea maximă, repartizată uniform și
perpendicular pe suprafața epruvetei din hârtie, care produce plesnirea acesteia, în condiții
11 de încercare prescrise. Indicele de plesnire este raportul dintre rezistența la plesnire și masa
hârtiei;

13 - rezistența la aplatizare a hârtiei după ondulare în laborator (Concora Medium Test -
CMT, standardul ISO 7263:2011) exprimă capacitatea undulelor de a se opune forțelor de
15 compresiune, fiind una dintre cele mai importante proprietăți ale hârtiei pentru carton ondulat.
Practic se realizează undule prin trecerea epruvetelor de test printre două role canelate
17 încălzite, după care urmează fixarea undulelor cu bandă adezivă. Probele astfel pregătite
se încearcă la compresiune în sens perpendicular pe suprafață determinându-se forța
19 maximă care produce aplatizarea undulelor. Funcție de durata dintre operațiile de ondulare
și aplatizare (0 și 30 min) rezultatele se exprimă diferit: CMT_0 , respectiv CMT_{30} . Raportarea
21 valorilor CMT la masa hârtiei permite calcularea indicelui rezistenței la aplatizare a hârtiei
după ondulare în laborator;

23 - rezistența la compresiune în planul foii de hârtie (Short-Span Compression Test -
SCT, standardul ISO 9895:2008) măsoară capacitatea hârtiei de a prelua forțele de
25 compresiune care se exercită în planul ei. În acest caz, datorită distanței reduse dintre cleme
se previne deformarea benzii de hârtie efortul fiind preluat integral la nivelul fibrelor
27 celulozice. Determinarea presupune comprimarea unei benzi de hârtie cu lățimea de 15 mm
fixată între două cleme care lasă între ele un spațiu liber de 0,7 mm. Și în acest caz există
29 posibilitatea calculului unui indice de rezistență la compresiune prin împărțirea valorii
rezistenței la compresiune la masa hârtiei.

31 În continuare se prezintă două exemple de realizare a invenției, în legătură și cu fig. 1
care reprezintă schema tehnologică a procedurii de obținere a fibrelor celulozice papetare
33 din MSVA.

Exemplul 1

35 Paiele de grâu se taie cu un dispozitiv mecanic la lungimi de 3-5 cm după care se
introduc în reactorul pentru dezincrustare. Pentru 300 g paie a.u. se introduc 1,5 L de soluție
37 de carbonat de sodiu cu concentrația 10 g/L, (ceea ce corespunde la un consum de 50 g
carbonat/kg paie a.u.). Se închide reactorul, se ridică temperatura la 100°C și se menține
39 timp de 60 min. La expirarea duratei se scurge din reactor soluția care curge liber și se
adaugă 0,4 L soluție de hidroxid de sodiu cu concentrația 23 g/L (ceea ce corespunde la un
41 consum de 30 g hidroxid de sodiu/kg paie a.u), după care se ridică temperatura la 120°C
(presiunea 2 bari) și se menține 40 min. (etapa de dezincrustare). La sfârșitul dezincrustării
43 se degazează reactorul și se transferă materialul dezincrustat în difuzorul de spălare.
Spălarea, care are rolul să elimine soluția reziduală, se realizează cu apă prin 2-3 diluări
45 repetate urmate de filtrare. Materialul fibros spălat se prelucrează pentru individualizarea

RO 133619 B1

fibrelor în destrăcător la consistența de 3-4%, timp de 10 min. Urmează sortarea pentru îndepărtarea fragmentelor de material vegetal nedezincrustat prin prelucrarea pastei diluate cu apă, la consistența de 0,5%, în sortizorul cu fante cu lățimea de 0,25 mm. Fibrele sortate se deshidratează la aproximativ 30% substanță uscată sau se usucă la aer când pot fi păstrate timp îndelungat (proba A1).

Exemplul 2

Tulpinile de porumb (cocenii) se taie cu un dispozitiv mecanic la lungimi de 3-5 cm după care se introduc în reactorul pentru dezincrustare. Pentru 400 g coceni a.u. se introduc 2 L soluție de carbonat de sodiu cu concentrația 10 g/L (ceea ce corespunde la un consum de 50 g carbonat/kg coceni a.u.). Se închide reactorul, se ridică temperatura la 100°C și se menține timp de 60 min. La expirarea duratei se scurge din reactor soluția care curge liber și se adaugă 0,4 L soluție de hidroxid de sodiu cu concentrația 40 g/L (ceea ce corespunde la un consum de 40 g hidroxid de sodiu/kg coceni a.u.), după care se ridică temperatura la 120°C (presiunea 2 bari) și se menține 40 min (etapa de dezincrustare). La sfârșitul dezincrustării se degazează reactorul și se transferă materialul dezincrustat în difuzorul de spălare. Spălarea, care are rolul să elimine soluția reziduală, se realizează cu apă prin 2-3 diluări repetate urmate de filtrare. Materialul fibros spălat se prelucrează pentru individualizarea fibrelor în destrăcător la consistența de 3-4%, timp de 10 min. Urmează sortarea pentru îndepărtarea fragmentelor de material vegetal nedezincrustat prin prelucrarea materialului fibros diluat cu apă, la consistența de 0,5%, în sortizorul cu fante cu lățimea de 0,25 mm. Fibrele sortate se deshidratează la aproximativ 30% substanță uscată sau se usucă la aer când pot fi păstrate timp îndelungat (proba B1).

Probe de referință

Pentru a evidenția avantajele procedurii care formează obiectul prezentei invenții, au fost obținute probe de referință de fibre celulozice prin dezincrustări ale MSVA folosind procedeul cel mai cunoscut (procedeul natron considerat procedeul de referință). S-au efectuat dezincrustări prin procedeul natron a paielor de grâu (proba AO) și tulpinilor de porumb (proba B0) folosind parametrii cel mai des întâlniți în literatura de specialitate: adaosul de hidroxid de sodiu 20% față de materialul vegetal a.u (ceea ce corespunde la un consum de 200 g hidroxid de sodiu/kg material vegetal a.u.), hidromodulul 5 (5 L de fază lichidă/kg material vegetal a.u.), durata de dezincrustare 60 min la temperatura de 160°C (presiunea în reactor 7 bari). Concentrația hidroxidului de sodiu la începutul procesului de dezincrustare a fost 40 g/L. Ulterior dezincrustării, materialul fibros a fost destrăcat, spălat și sortat în aceleași condiții ca și probele active (A1 și B1). Fibrele celulozice obținute la probele de referință au fost caracterizate prin aceleași metode ca și fibrele obținute prin procedeul care formează obiectul invenției.

Procedeul care formează obiectul prezentei invenții evită folosirea hidroxidului de sodiu în etapa de pre-tratare (impregnarea MSVA), fiind înlocuit cu carbonatul de sodiu, reactiv mai puțin agresiv și mai ieftin. Hidroxidul de sodiu se folosește doar pentru etapa de dezincrustare, motiv pentru care consumul specific de hidroxid de sodiu se reduce de 4-5 ori față de procedeul de referință. Se folosesc temperaturi inferioare procedurilor cunoscute: pre-tratare la 100°C și dezincrustare la 120°C, față de 160°C pentru etapa de dezincrustare la procedeul de referință. Durata totală a procesului este redusă prin scăderea duratei de încălzire la temperatura de dezincrustare (120°C în loc de 160°C), realizându-se și economie de agent termic.

RO 133619 B1

Proprietățile principale ale fibrelor celulozice din MSVA obținute prin procedeul care formează obiectul invenției

Tabelul 3

Proba	Randamentul, %	Conținutul de lignină, %	Viscozitatea, cm ³ /g	Consumul de reactiv, g/kg MSVA
Fibre celulozice din paie de grâu				
A0	45,0 ± 1,5	3,0 ± 0,12	960 ± 30	Hidroxid de sodiu, 200 g
A1	58,9 ± 1,5	5,5 ± 0,12	980 ± 30	Carbonat de sodiu 50 g Hidroxid de sodiu, 30 g
Fibre celulozice din tulpini de porumb (coceni)				
B0	40,2 ± 1,3	3,50 ± 0,14	930 ± 30	Hidroxid de sodiu, 200 g
B1	54,5 ± 1,5	5,0 ± 0,12	960 ± 30	Carbonat de sodiu 50 g Hidroxid de sodiu, 40 g

Proprietățile de rezistență ale fibrelor celulozice din MSVA obținute prin procedeul care formează obiectul invenției

Tabelul 4

Proba	Indicele de tracțiune, kN.m/kg	Indicele de plesnire, kPa.m ² /g	Indicele CMT ₀ , N.m ² /kg	Indicele SCT, kN.m/kg
Fibre celulozice din paie de grâu				
A0	72,1 ± 3,2	3,10 ± 0,21	2,10 ± 0,15	33,0 ± 2,0
A1	65,1 ± 3,9	2,88 ± 0,19	2,82 ± 0,12	36,4 ± 1,2
Fibre celulozice din tulpini de porumb (coceni)				
B0	65,2 ± 2,7	2,95 ± 0,20	1,80 ± 0,13	31,0 ± 1,0
B1	61,0 ± 4,8	2,97 ± 0,22	2,18 ± 0,11	34,5 ± 0,9

În tabelele 3 și 4 se prezintă comparația între proprietățile papetare ale fibrelor celulozice din MSVA obținute prin procedeul care formează obiectul invenției și ale celor rezultate prin procedeul de referință. Din tabelul 3 se observă că fibrele celulozice din paie de grâu și din tulpini de porumb obținute prin procedeul care formează obiectul invenției se caracterizează prin randamente de obținere sensibil mai ridicate decât fibrele obținute prin procedeul de referință. Explicația constă în faptul că fibrele conțin mai multă lignină iar celuloza este mai puțin degradată, fapt probat prin vâscozitatea mai ridicată. Se mai observă că randamentul fibrelor celulozice din paie este mai mare decât al fibrelor celulozice din tulpini de porumb. Fibrele celulozice din paie de grâu și din tulpini de porumb conțin sensibil mai multă lignină decât fibrele obținute prin procedeul de referință, datorită scăderii cantității de lignină care se elimină din materialul vegetal în condițiile consumului mai redus de reactivi și temperaturii de dezincrustare mai mici. Conținutul ridicat de lignină este cerut de necesitatea ca fibrele să fie rigide, astfel încât hârtia să rezulte cu proprietăți de compresibilitate ridicate.

Din tabelul 4 se observă că fibrele celulozice din paie de grâu și din tulpini de porumb formează structuri fibroase ale căror caracteristici diferă de cele ale fibrelor obținute prin procedeul de referință. Indicii de tracțiune și de plesnire au valori mai mici sau aproximativ egale, explicabil prin faptul că noile fibre, care conțin mai multă lignină, formează legături interfibrilare mai puțin rezistente. În schimb, fibrele celulozice din paie de grâu și din tulpini de porumb obținute prin procedeul care constituie obiectul invenției formează structuri mai

RO 133619 B1

rigide decât fibrele obținute prin procedeul de referință, fapt dovedit prin proprietățile de 1
compresibilitate mai ridicate. Indicii rezistenței la compresiune a ondulelor (CMT_o) și
rezistenței la compresiune în planul foii (SCT) înregistrează valori cu 15-20% mai mari în 3
cazul hârtiei din fibrele obținute cu noul procedeu. Concluzia principală care se desprinde
din analiza datelor prezentate în tabelele 3 și 4 este aceea că procedeul care formează 5
obiectul invenției oferă fibre celulozice cu randamente superioare iar hârtia rezultă cu
caracteristici de compresibilitate ridicate, fiind recomandată la fabricarea sortimentelor de 7
hârtie din care se obține cartonul ondulat.

RO 133619 B1

1

Revendicare

3

Procedeu de obținere a fibrelor celulozice papetare din materiale vegetale secundare agricole, **caracterizat prin aceea că**, utilizează paie de grâu și tulpini de porumb care sunt mărunțite la lungimi de 3...5 cm, tratate inițial cu soluție de carbonat de sodiu cu o concentrație de 10 g/L, la o temperatură de 100°C, timp de 60 min și apoi cu o soluție de hidroxid de sodiu, consumul de hidroxid de sodiu fiind 3%, respectiv 4%, la o temperatură de 120°C, timp de 30...40 min, după care se prelucrează hidro-mecanic, se spală cu apă și se sortează, obținându-se fibre celulozice papetare cu un randament de 54...59%.

5

7

9

