

Şcoala Doctorală Interdisciplinară

Facultatea de Design de Mobilier şi Inginerie a Lemnului

Ing. Gabriela Mariana Balea (Paul)

**CERCETĂRI PRIVIND REALIZAREA UNOR COMPOZITE
LIGNOCELULOZICE CU EMISIE SCĂZUTĂ DE FORMALDEHIDĂ**

Rezumat

Coordonator ştiinţific:

Prof.dr.ing. Camelia Coşereanu

BRAŞOV, 2021

Către

Comisia de examinare

Numită prin Ordinul al Rectorului Universităţii Transilvania Braşov
Nr. 828 din 23.11.2021

PREŞEDINTE:

Conf. univ. dr. ing. dr. Alin OLĂRESCU

Decan, Facultatea de Design de Mobilier şi Inginerie a Lemnului, Universitatea Transilvania Braşov

Coordonator ştiinţific:

Prof.univ.dr.ing. Camelia COŞEREANU, Facultatea de Design de Mobilier şi Inginerie a Lemnului, Universitatea Transilvania Braşov

REFERENT:

Prof.univ.dr. Kambiz POURTAHMASI, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Iran

REFERENT:

Col.conf.univ.dr.ing. Laurian GHERMAN, Academia Forţelor Aeriene "Henri Coandă" Braşov

REFERENT:

Prof.univ.dr.ing. Mihaela CÂMPEAN, Facultatea de Design de Mobilier şi Inginerie a Lemnului, Universitatea Transilvania Braşov

Data, ora şi locul susţinerii publice a tezei de doctorat: 17.01.2022, ora 12.00, sala LIII3

Orice aprecieri sau observaţii asupra conţinutului lucrării vor fi transmise electronic, în timp util, la adresa gabriela.balea@unitbv.ro 1. Totodată, vă invităm să participaţi la şedinţa publică de susţinere a tezei mele de doctorat.

MULŢUMESC!

CUPRINS

	Pg. teză	Pg. rezumat
LISTĂ DE NOTAȚII	7	6
LISTĂ DE ABREVIERI	8	7
INTRODUCERE	14	9
CAPITOLUL 1 Stadiul actual al cercetărilor privind realizarea unor compozite lignocelulozice cu emisie scăzută de formaldehidă	20	10
1.1 Formaldehida și limitele admisibile.....	20	10
1.2 Soluții de reducere e emisiei de formaldehidă.....	24	11
1.2.1 Utilizarea aminelor ca aditivi în rășinile adezivilor.....	25	11
1.2.2 Utilizarea rășinilor aminoplastice (CHIMAR)	25	12
1.2.3 Adezivi pe bază de tanin	26	12
1.2.4 Adiția de nano-dioxid de siliciu (SiO ₂)	27	12
1.2.5 Adezivi pe bază de lignină	28	12
1.2.6 Adezivi din extract de proteine	31	13
1.2.7 Adezivi UF cu emisie scăzută de formaldehidă	32	13
1.2.8 Reducerea emisiilor de formaldehidă cu adiție de nano-argilă	32	13
(Closite Na +)		
1.2.9 Utilizarea agenților de reticulare în fabricarea plăcilor din așchii de lemn	33	14
1.3 Concluzii privind metodele de reducere a emisiei de formaldehidă	34	14
CAPITOLUL 2. Obiectivele tezei de doctorat	35	15
CAPITOLUL 3 Cercetări preliminare privind modificarea lignosulfonatului de magneziu	37	17

3.1	Obiectivul cercetării	37	17
3.2.	Caracteristicile lignosulfonatului de magneziu în stare nemodificată	37	17
3.2.1	Caracteristicile Lignex MG	38	17
3.2.2	Analiza FTIR	38	17
3.3	Cercetări preliminare privind modificarea lignosulfonatului de magneziu	41	18
3.3.1	Prepararea adezivului cu rețeta A	44	19
3.3.2	Prepararea adezivului cu rețeta B	45	19
3.3.3	Prepararea adezivului cu rețeta C	45	19
3.4	Concluzii privind rețeta de modificare a lignosulfonatului de magneziu	45	20
CAPITOLUL 4 Cercetări experimentale privind realizarea și testarea panourilor din aşchii de lemn cu adeziv pe bază de lignosulfonat de magneziu modificat prin oxidare cu H₂O₂		48	21
4.1	Obiectivul cercetării	48	21
4.2	Investigarea materiei prime și a adezivului	48	21
4.2.1	Granulometria și mărimea aşchiilor	48	21
4.2.2	Caracteristicile lignosulfonatului de magneziu modificat prin oxidare	56	23
4.3	Fabricarea și testarea panourilor de PAL cu adezivi pe bază de lignosulfonat de magneziu nemodificat chimic și modificat prin oxidare	58	24
4.3.1	Metode și echipamentul utilizat la fabricarea și testarea panourilor	58	24
4.3.2	Rezultatele testelor mecanice	67	27
4.3.3	Profilul densității pe grosimea panourilor fabricate cu lignosulfonat nemodificat chimic și modificat prin oxidare (VDP)	71	29
4.3.4	Analiza microscopică a structurii panourilor fabricate cu lignosulfonat nemodificat chimic și modificat prin oxidare	73	30
4.3.5	Emisia de formaldehidă a panourilor fabricate cu lignosulfonat nemodificat chimic și modificat prin oxidare	76	30
4.3.6	Concluzii privind emisia de formaldehidă și performanțele mecanice ale panourilor cu adeziv pe bază de lignosulfonat de magneziu	76	31

modificat prin oxidare cu H_2O_2 ca adeziv

CAPITOLUL 5 Cercetări experimentale privind realizarea și testarea panourilor din aşchii de lemn cu adeziv pe bază de lignosulfonat de magneziu modificat prin oxidare cu H_2O_2 și adăugarea de agenți de reticulare	78	32
5.1 Obiectivul cercetării	78	32
5.2 Fabricarea și testarea panourilor cu lignosulfonat de magneziu modificat prin oxidare cu H_2O_2 și agenți de reticulare (PMDI și glucoză)	78	32
5.2.1 Rețetele de preparare a adezivilor pe bază de lignosulfonat de magneziu modificat prin oxidare cu H_2O_2 și adăugarea de agenți de reticulare (PMDI și glucoză)	78	32
5.2.2 Fabricarea panourilor în condiții de laborator	80	33
5.2.3 Rezultatele testelor mecanice	81	34
5.2.4 Profilul densității pe grosimea panourilor (VDP)	88	35
5.2.5 Analiza microscopică a structurii panourilor	91	37
5.3 Analiza FTIR a adezivilor pe bază de lignosulfonat de magneziu modificat prin oxidare H_2O_2 și adiție de PMDI și glucoză	103	39
5.4 Emisia de formaldehidă a panourilor fabricate cu adeziv pe bază de lignosulfonat de magneziu modificat prin oxidare cu H_2O_2 și adiție de PMDI și glucoză	105	39
5.5 Concluzii privind emisia de formaldehidă și performanțele mecanice ale panourilor cu adeziv pe bază de lignosulfonat de magneziu modificat prin oxidare cu H_2O_2 și adiție de agenți de reticulare (PMDI și glucoză)	107	41
Chapter 6. Concluzii generale. Contribuții originale. Diseminarea rezultatelor. Direcții viitoare de cercetare	109	42
6.1 Concluzii generale	109	42
6.2 Contribuții originale	112	44
6.3 Diseminarea rezultatelor	113	45
6.4 Direcții viitoare de cercetare	113	46
BIBLIOGRAFIE	115	47
Scurt rezumat (română /engleză)	182	50

LISTĂ DE NOTAȚII

Denumire parametru	Simbol utilizat în cadrul tezei	Unitatea de măsură
Distribuția mărimii așchilor	D_p	%
Masa finală a așchiilor colectate în stivă	m_f	g
Masa totală a epruvetei	m	g
Temperatura de presare	T	°C
Modulul de elasticitate (MOE)	E_m	N/mm ²
Distanța între centrele reazemelor	l_1	mm
Lățimea epruvetei	b	mm
Lungimea epruvetei	a	mm
Grosimea epruvetei	t	mm
Creșterea forței, în newtoni, pe porțiunea dreaptă a curbei sarcină-deformație	F_2-F_1	N
Creșterea săgeții la jumătatea lungimii epruvetei (corespunzătoare pentru F_2-F_1)	a_2-a_1	N
Rezistența la încovoiere, modulul de rupere (MOR)	f_m	N/mm ²
Forța maximă (forța de rupere)	F_{max}	N
Coeziunea internă (IB)	F_t	N/mm ²
Conținutul de aldehydă formică a soluției, pentru fiecare mostră, la interval de o oră	G_i	mg
Conținutul de aldehydă formică corespunzătoare primei ore	G_1	mg/m ² h
Conținutul de aldehydă formică corespunzătoare pentru a doua oră	G_2	mg/m ² h
Conținutul de aldehydă formică corespunzătoare pentru a treia oră	G_3	mg/m ² h
Conținutul de aldehydă formică corespunzătoare pentru a patra oră	G_4	mg/m ² h
Absorbția soluției din epruvete	A_5	ml
Absorbția apei distilate	A_B	ml
Panta curbei de calibrare pentru soluția standard de formaldehydă	f	mg/ml
Suprafața probei supusă testului de emisie de formaldehydă	F	m ²
Volumul flaconului	V	ml
Valoarea medie a conținutului de aldehydă formică	G_m	mg/m ² h
Conținutul de umiditate	U	%
Densitatea	ρ	kg/m ³

LISTĂ DE ABREVIERI

Denumire detaliată	Abreviere utilizată în cadrul tezei
Clasa de emisie a formaldehidei	E1, E2, E3
Clasa de emisii din Japonia, echivalentă cu clasa europeană de emisii E1	F**
Clasa de emisie E0	F***
Clasa de emisie Super E0	F****
Lignosulfonat de magneziu	Lignex MG
Peroxid de oxigen (apă oxigenată)	H ₂ O ₂
Hidroxid de sodiu	NaOH
Acid clorhidric	HCl
Nano argilă	Closite Na+
Sulfat de fier	FeSO ₄
Aciditatea substanței	pH
Lignosulfonat de magneziu pudră 15%	L15
Lignosulfonat de magneziu pudră 20 %	L20
Lignosulfonat de magneziu pudră 50% %	L50
Lignosulfonat de magneziu oxidat 15%	LO 15
Lignosulfonat de magneziu oxidat 20%	LO 20
Organizația pentru standarde internaționale	ISO
Panou cu conținut de lignină 15%, PMDI 1%	LO 15 P1
Panou cu conținut de lignină 20%, PMDI 1%	LO20 P1
Panou cu conținut de lignină 15%, PMDI 2%	LO15 P2
Panou cu conținut de lignină 20%, PMDI 2%	LO20 P2
Panou cu conținut de lignină 15%, PMDI 3%	LO15 P3
Panou cu conținut de lignină 20%, PMDI 3%	LO20 P3
Panou cu conținut de lignină 15%, PMDI 1% și glucoză 15%	LO15P1G
Panou cu conținut de lignină 20%, PMDI 1% și glucoză 15%	LO 20 P1G
Panou cu conținut de lignină 15%, PMDI 2% și glucoză 15%	LO 15 P2G
Panou cu conținut de lignină 20%, PMDI 2% și glucoză 15%	LO 20 P2G
Părți per milion	ppm
Părți per bilion	ppb
Plăci din aşchii de lemn	PAL
Plăci de uz general, utilizate în mediu uscat	P1
Plăci pentru îmbinări interioare, inclusiv mobilier, utilizate în mediu uscat, (conform SR EN 312:2004)	P2
Plăci din fibre de lemn cu densitate medie	MDF



Denumire detaliată	Abreviere utilizată în cadrul tezei
Plăci din fâşii orientate din lemn (oriented strand board)	OSB
Plăci aglomerate din fibre de lemn	PFL
Cherestea stratificată	Glulam
Cherestea din furnir laminat (Laminated veneer lumber)	LVL
Formaldehidă	CH ₂ O
Compuşi organici volatili	VOCs
Polimer difenil metan izocianat	PMDI
Răşini fenol-formaldehidice	PF
Răşină melamino-formaldehidă	MF
Răşini ureo-formaldehidice	UF
Analiza raze x	XDR
Profilul de densitate vertical al compozitelor	VDP
Coeziune internă (tracţiune perpendiculară pe feţele panoului)	IB
Modul de elasticitate	MOE
Modul de rupere (rezistenţă la încovoiere)	MOR
Spectroscopie Fourier în infraroşu	FTIR
Standard de stat	STAS
Standard Român European	SR EN
Institutul de Cercetare şi Dezvoltare al Universităţii Transilvania Braşov	ICDT
Uniunea Europeană	UE
Agenţia Internaţională de Cercetare a Cancerului	IARC
Microcamera dinamica	DMC
Celulă de emisie de laborator	FLEC

INTRODUCERE

Tema acestei teze de doctorat are ca studiu un domeniu important al cercetărilor actuale și anume, înlocuirea adezivilor sintetici cu bio-adezivi cu emisie scăzută de formaldehidă.

Prezenta lucrare este structurată pe șase capitole, pornind de la stadiul actual al cercetărilor privind realizarea unor compozite lignocelulozice cu emisie scăzută de formaldehidă și care constituie punctul de plecare în realizarea acestei lucrări.

Capitolul 1 intitulat "Stadiul actual al cercetărilor privind realizarea unor compozite lignocelulozice cu emisie scăzută de formaldehidă" sintetizează rezultatele obținute de alți cercetători printr-o amplă documentare asupra adezivilor utilizați în realizarea panourilor din aşchii de lemn, cu preponderență asupra bio-adezivilor. În studiul realizat sunt prezentate date despre emisia de formaldehidă și valorile admisibile ale acesteia, precum și metodele standardizate cele mai utilizate pentru determinarea emisiei de formaldehidă.

De asemenea, sunt prezentate metode alternative de reducere a emisiei de formaldehidă, prin înlocuirea formalhidei cu alte elemente chimice cu reacții similare, prin adiția de amină și folosirea unor captori cum ar fi taninul, lignina, amidonul sau proteinele de soia.

Capitolul 1 se încheie cu concluziile cercetărilor actuale, care au constituit punctul de plecare pentru stabilirea obiectivelor prezentei teze de doctorat.

Capitolul 2 intitulat "Obiectivele tezei de doctorat" prezintă obiectivul general referitor la fabricarea panourilor din aşchii de lemn cu emisie scăzută de formaldehidă și obiectivele specifice, ce au constat într-un studiu preliminar privind modificarea chimică a lignosulfonatului de magneziu, selectarea adezivului modificat chimic, îmbunătățirea rețetelor și stabilirea rețetelor optime de bio-adeziv pe bază de lignină și determinarea emisiei de formaldehidă prin metoda gazului.

Capitolul 3 intitulat "Cercetări preliminare privind modificarea lignosulfonatului de magneziu" prezintă cercetările preliminare privind mărirea reactivității lignosulfonatului de magneziu folosind două metode și anume, hidroximetilarea și oxidarea și analiza FTIR a lignosulfonatului de magneziu ce a fost utilizat ca materie primă pentru bio-adezivi. S-au preparat cele trei rețete de adezivi și s-au fabricat panouri din aşchii de lemn în condiții de laborator. S-a determinat coeziunea internă a panourilor. Compararea rezultatelor obținute au dus la alegerea rețetei de preparare a adezivului pe bază de lignină pentru cercetările următoare.

Capitolul 4 intitulat "Cercetări experimentale privind realizarea și testarea panourilor din aşchii de lemn cu adeziv pe bază de lignosulfonat de magneziu modificat prin oxidare cu H_2O_2 " prezintă obiectivele stabilite pentru fabricarea panourilor, investigarea materiei prime și a adezivului și analiza microscopică a structurii panourilor din aşchii de lemn realizate experimental. Panourile realizate au fost testate pentru determinarea rezistenței la coeziune internă (IB) și modul de elasticitate/ruptură (MOE/MOR).

S-a determinat emisia de formaldehidă prin metoda analizei gazului și s-a constatat că prin procedeul de oxidare a lignosulfonatului utilizat ca adeziv, emisia de formaldehidă scade.

Capitolul 5 intitulat " Cercetări experimentale privind realizarea și testarea panourilor din aşchii de lemn cu adeziv pe bază de lignosulfonat de magneziu modificat prin oxidare cu H_2O_2 și adăugarea de agenți de reticulare" constituie un capitol important al prezentei teze și constă în îmbunătățirea rețetei de adeziv prin adăugarea unor agenți de reticulare. Cercetările realizate în acest capitol au inclus analiza FTIR a lignosulfonatului de magneziu modificat chimic prin adăugarea agenților de reticulare și analiza performanțelor mecanice obținute pentru panourile din aşchii din lemn fabricate în condiții de laborator cu aceste rețete de adeziv. S-a identificat o primă soluție pentru îmbunătățirea performanțelor mecanice prin folosirea polimerului metan diizocianat (PMDI) în proporții variind de la 1% la 3%.

S-a avut în vedere și analiza microscopică a structurii panourilor, determinarea profilului densității pe grosimea panourilor și s-a determinat totodată emisia de formaldehidă a acestora. S-a observat obținerea unor valori din ce în ce mai mici prin adiția de PMDI și glucoză. Rezultatele studiului din acest capitol oferă noi soluții pentru îmbunătățirea rezistențelor mecanice ale panourilor din aşchii de lemn obținute cu ajutorul rețetei de bio-adeziv pe bază lignosulfonat de magneziu și adaos de PMDI și glucoză.

Capitolul 6 intitulat " Concluzii generale. Contribuții originale. Diseminarea rezultatelor. Direcții viitoare de cercetare" prezintă rezultatele obținute, contribuțiile originale din această teză de doctorat, modul de diseminare a rezultatelor și căile deschise pentru cercetări viitoare.

Prin cercetările realizate în această teză de doctorat s-a demonstrat că există posibilități de realizare a panourilor din aşchii de lemn cu ajutorul adezivilor pe bază de lignosulfonat de magneziu și cu emisie scăzută de formaldehidă, dar și cu rezistențe mecanice conform standardului SR EN 312:2004 referitoare la performanțele impuse panourilor utilizate în condiții de interior.

Capitolul 1. Stadiul actual al cercetărilor privind realizarea unor compozite lignocelulozice cu emisie scăzută de formaldehidă

1.1. Formaldehida și limitele admisibile

Lemnul emite și conține compuși organici volatili (COV), inclusiv formaldehidă. Emisia de formaldehidă din lemn crește în timpul prelucrării lemnului, dar formaldehida este cu preponderență eliberată în timpul procesului de fabricare a plăcilor și a produselor pe bază de lemn (panouri din aşchii și fibre de lemn).

Emisia de formaldehidă este cantitatea de formaldehidă eliberată din panourile de lemn într-un anumit volum de aer sau într-o anumită cantitate de apă într-o anumită perioadă de timp. Metodele standardizate utilizate pentru determinarea emisiilor de formaldehidă sunt:

- Metoda camerei (de referință): cu camere cu capacitate de 0,225 m³, 1 m³, 22 m³, 40 m³ (EN 717-1:200/ ISO 12460-1:2007; ASTM E 1333:2014; ASTM D 6007:2014, JIS A 1901:2015, JIS A 1911:2015, ISO 12460-2:2018);
- Metoda analizei gazului (metodă derivată) – (EN 717-2:1995/ ISO 12460-3:2015, UNI EN ISO 12460-3: 2021) (<http://www.cosmob.it/en/2021/03/11/formaldehyde-new-version-of-the-gas-analysis-test-method-uni-en-iso-12460-32021/>);
- Metoda flaconului (EN 717-3:1996, AWP A :1991).

- Metoda desicatorului (ASTM D 5582:2014, JIS A 1460:2001, JAS-MAFF 235:2016, JAS MAFF 233: 2001, AS/NZS 4266.16:2004, ISO 12460-4:2016)
- Metoda perforatorului (EN 120:1992, ISO 12460-5:2015)

Metodele de testare pot fi împărţite în trei categorii (Young, 2004):

A. Metode de referinţă: - metoda camerei care simulează un mediu interior standard;

B. Metode de certificare utilizate în special pentru certificarea produselor destinate vânzării (metoda perforator și desicator).

C. Metode de control al calităţii utilizate pentru controlul rapid și regulat al producţiei (de exemplu, metoda flaconului, analiza gazului și altele, bazate pe dispozitive specializate, cum ar fi microcamera dinamică (DMC) și celula de emisie de laborator (FLEC).

Tabelul 1. Limitele admisibile ale concentraţiei de formaldehidă pentru cele 3 clase de emisie (1980-1989)

Clasa de emisie	Concentraţia de formaldehidă determinată cu metoda camerei, în ppm	Concentraţia de formaldehidă determinată prin metoda perforatorului, în mg/100g placă uscată
E1	≤ 0,1	≤10
E2	0,1 – 1,0	10-30
E3	1,0 – 2,3	30 - 40

1.2. Soluţii de reducere a emisiei de formaldehidă

Adezivii au fost întotdeauna de interes pentru industria panourilor din lemn. Pentru aceste produse pe bază de lemn se doreşte folosirea de adezivi eficienţi, la un preţ competitiv, cu emisii cât mai mici de formaldehidă. Din cauza emisiilor de formaldehidă, s-a demonstrat că adezivii pe bază de formaldehidă nu sunt produse ecologice, de aceea trebuie găsite soluţii pentru modificarea sau înlocuirea acestora.

Bio-captorii reprezintă o modalitate ecologică de reducere a emisiei de formaldehidă din panouri și include substanţe precum:

- tanin,
- lignină,
- amidon,
- proteine de soia.

1.2.1. Utilizarea aminelor ca aditivi în răşinile adezivilor

În răşinile ureo-formaldehidice pot fi amestecaţi aditivi numiţi captori, care se leagă de ureo-formaldehidă și au scopul de a reduce emisia de formaldehidă. Adaosul a cinci tipuri de amine introduse în răşina ureo-formaldehidică, a avut ca rezultat scăderea conţinutului de formaldehidă din plăci, însă în detrimentul absorbţiei de apă și a umflării în grosime a panourilor (Boran *et al.*, 2011). S-a demonstrat, de asemenea, că adaosul de hexamină a redus mult emisia de formaldehidă, dar a redus ușor și rezistenţele mecanice ale panourilor, dar în limitele acceptabile (Pizzi *et al.*, 1996).

1.2.2. Utilizarea răşinilor aminoplastice (CHIMAR)

Firma CHIMAR HELLAS din Grecia a dezvoltat tehnologii inovative de reducere a emisiei de formaldehidă a panourilor pe bază de lemn, până la nivelul clasei de emisie japoneze, F***, clasa EO și „super EO”, sau nivelul de emisie a lemnului masiv. Pe lângă emisia foarte scăzută de formaldehidă, panourile realizate cu adezivii CHIMAR au rezistențe la apă și mecanice acceptabile. Adezivii au la bază rășini petrochimice, la care se adaugă captori de formaldehidă din resurse naturale: bio-uleiuri, tanin, soia sau lignină (Papadopoulou, 2009).

În producția de MDF și plăci aglomerate din aşchii de lemn, folosind rășina Chimar, s-au obținut emisii scăzute de formaldehidă prin utilizarea răşinilor aminoplastice. Nu a fost nevoie să se schimbe parametrii de producție sau setările echipamentului pentru producția de MDF și plăci din aşchii de lemn și nu s-au înregistrat pierderi de productivitate sau o creștere semnificativă a costului de producție.

1.2.3. Adezivi pe bază de tanin

Taninurile sunt polifenoli de origine vegetală, cu o participare substanțială în coaja arborilor și sunt împărțite în două categorii: taninuri hidrolizabile și taninuri condensate. Taninurile condensate reprezintă mai mult de 90% din producția totală de taninuri comerciale (Pizzi, 2013).

Taninurile sunt compuși solubili în apă, alcool și acetonă și reprezintă un interes deosebit în prepararea adezivilor, datorită prezenței grupărilor fenolice, cu reactivitate similară cu cea a fenolilor.

Taninurile folosite în producția adezivilor pentru produsele din lemn reduc emisia acestora de formaldehidă (Neimsuwan *et al.*, 2017).

1.2.4. Adiția de nano-dioxid de siliciu (SiO₂)

Analiza FTIR a rășinii ureo-formaldehidice cu adiție de nano-dioxid de siliciu a evidențiat faptul că aceste nano-particule crează legături de hidrogen cu rășina UF. Costul scăzut și cantitatea redusă de nanoparticule care îmbunătățesc performanța rășinii UF, precum și tehnologia simplă, reprezintă avantajele acestei soluții promițătoare pentru obținerea unor panouri performante din punct de vedere mecanic și al reducerii emisiilor nocive de formaldehidă (Roumeli *et al.*, 2012).

1.2.5. Adezivi pe bază de lignină

Lignina se găsește ca și componentă a peretelui celular în toate cerealele, iar conținutul de lignină din tulpinile plantelor variază între 15% și 40%. Lignina protejează plantele împotriva atacului biologic și acționează ca un adeziv permanent, legând celulele împreună în tulpinile plantei și astfel, conferind tulpinilor rigiditatea și rezistența necesară. Lignina industrială este un produs rezidual, obținut în urma procesului de obținere a hârtiei, în urma separării chimice a celulozei de lignină.

În procesul de fabricare a adezivilor pe bază de lignină, lignina este adesea combinată cu rășini sintetice precum rășinile fenol formaldehidice (PF) și/sau rășini ureo-formaldehidice (UF), pentru a reduce costul de producție și emisiile de formaldehidă.

Cele mai utilizate metode de creștere a reactivității sunt hidroximetilarea (Malutan *et al.*, 2008; Aro and Fatehi, 2017) și oxidarea (Hemmilä *et al.*, 2013; Klapiszewski *et al.*, 2017; Fernandes *et al.*, 2019; Hu *et al.*, 2011). Oxidarea ligninei a fost descrisă ca o modalitate de a slăbi structura ligninei, făcând-o

mai susceptibilă la depolimerizare (Fernandes *et al.*, 2019) și un procedeu bun de a îmbunătăți proprietățile ligninei (Hu *et al.*, 2011).

Alte cercetări au arătat că procedeul de fenolizare a ligninei presupune un timp de reacție lung, temperaturi ridicate și un procent de participare mic al ligninei. Astfel, pentru fenolarea lignosulfonatului de amoniu, condițiile optime sunt reprezentate de o temperatură de 120 °C, timp de 160 minute și un procent de participare a lignosulfonatului de maxim 30% (Alonso *et al.*, 2005).

1.2.6. Adezivi din extract de proteine

În efortul de a dezvolta adezivi cu emisie scăzută de formaldehidă, unii cercetători s-au îndreptat către adezivi cu extract de proteine din *Rhodotorula rubra* (Núñez-Decap *et al.*, 2018).

Adezivi pe bază de proteine din soia au fost folosiți în câteva aplicații pentru fabricarea de plăci aglomerate sau placaj, dar s-a observat că au atârnat o rezistență scăzută la apă, cât și o vâscozitate mare. Astfel, unii cercetători au obținut un adeziv pe bază de proteine din soia, dar cu performanțe modeste (Fapeng *et al.*, 2017). Proteinele din soia, în alte studii, au fost amestecate cu lignină, pentru a îmbunătăți rezistența la apă a adezivului și s-a observat că lignina, cu dimensiuni mai mici a particulelor, a crescut rezistența la apă a adezivului (Pradyawong *et al.*, 2017).

1.2.7 Adezivi UF cu emisie scăzută de formaldehidă

Marele dezavantaj al acestor adezivi îl reprezintă rezistența scăzută la apă și emisiile de formaldehidă, care uneori pot depăși nivelul E1, nivelul maxim admis pentru produsele de interior. Unele cercetări au investigat reducerea emisiei de formaldehidă a adezivilor UF prin diverse metode: schimbarea rețetei de preparare, prin adăugarea de captori de formaldehidă diferiți, dar și prin modificarea parametrilor tehnologici de presare (timp, temperatură, presiune). La nivel de laborator s-a constatat că raportul molar uree: formaldehidă de 1:0,7 oferă un echilibru acceptabil între emisia de formaldehidă și rezistențe mecanice ale panourilor (Pizzi *et al.*, 1994a).

1.2.8. Reducerea emisiilor de formaldehidă cu adăugarea de nano-argilă (Closite Na⁺)

Unele cercetări au arătat că un adaos de nano-argilă contribuie la îmbunătățirea rezistențelor mecanice ale unor panouri din aşchii de lemn cu adezivi pe bază de lignină (Younesi-Kordkheili *et al.*, 2015).

Un alt studiu (Ismița *et al.*, 2018) a investigat rolul nano-argilei (Closite Na⁺) în reducerea emisiilor de formaldehidă din plăcile de aşchii de lemn. Closite Na⁺ a fost adăugat în diferite concentrații și s-a observat că, prin adăugarea de Closite Na⁺ a existat o reducere vizibilă a emisiilor de formaldehidă din plăci. Ca și materiale s-au folosit aşchii din tulpini de bambus, uscate până la umiditatea de 6%.

Nano-argila Closite Na⁺ a fost adăugată la rășina UF cu proporții de 1%, 3% și 5%. Procentul de participare a rășinii UF a fost de 10% din masa de aşchii de lemn în stare uscată. Pentru determinarea emisiei de formaldehidă s-a folosit metoda desicatorului. Rezultatele studiului au arătat că folosirea de Closite Na⁺ în fabricarea panourilor din aşchii de bambus reduce emisia de formaldehidă.

1.2.9. Utilizarea agenților de reticulare în fabricarea plăcilor din aşchii de lemn

Agenții de reticulare sunt substanțe care favorizează formarea de legături intermoleculare, covalente sau ionice între lanțurile de polimeri (Solt *et al.*, 2019).

O metodă de reducere a emisiei de formaldehidă este înlocuirea formaldehidei cu substanțe cu mecanisme similare de reacție. Una dintre aceste substanțe este glioxalul (Mansouri *et al.*, 2011).

Un alt agent de reticulare utilizat în domeniul compozitelor pe bază de lemn este PMDI. Unii cercetători (Younessi-Kordkheili and Pizzi, 2018) au fabricat panouri din aşchii de lemn utilizând adezivi pe bază de răşini ure-formaldehidice cu adiție de glioxal, sintetizat în condiții acide slabe.

1.3 Concluzii privind metodele de reducere a emisiei de formaldehidă

- ❑ Valorile admisibile pentru ca panourile din aşchii de lemn să fie încadrate în clasa de emisie de formaldehidă E1, trebuie să fie mai mici de 0,1 ppm (EN 717-1: 2004 – metoda camerei), respectiv 3,5 mg/m²h (EN 717-2: 1995 – metoda analizei gazului).
- ❑ Pentru ca panourile să se încadreze în clasele de emisie Super E0 (corespunzătoare clasei de emisie F****), pentru care valoarea determinată prin metoda camerei este 0,04 ppm, utilizând metoda analizei gazului, valoarea măsurată trebuie să se situeze sub 1,4 mg/m²h.
- ❑ Valorile emisiei de formaldehidă măsurate pentru câteva specii de lemn masiv (fag, brad, molid, stejar și pin) se încadrează între 0,114 mg/m²h – 0,431 mg/m²h pentru umidități ale lemnului peste 50% și între 0,034 mg/m²h – 0,086 mg/m²h pentru umidități ale lemnului sub 10%. Speciile care au înregistrat cele mai mari valori ale emisiei în stare umedă au fost stejarul și bradul, iar în stare uscată pinul și bradul. Valorile cele mai mici, în ambele situații, le-a înregistrat fagul.
- ❑ Metodele de reducere a emisiei de formaldehidă din panourile de aşchii de lemn au în vedere utilizarea bio-adezivilor (ca extract din plante, biomasă lemnoasă, proteine vegetale și animale, etc.), utilizarea captorilor de formaldehidă din resurse naturale în răşinile petrochimice (bio-uleiuri, tanin, soia sau lignină), utilizarea agenților de reticulare, care favorizează formarea de legături intermoleculare, covalente sau ionice între lanțurile de polimeri (glioxal, PMDI, zaharuri, furfurool și alcool furfuralic, acid citric, anhidridă maleică, etc.)
- ❑ Bio-adezivii pe bază de lignină și lignosulfonați ocupă un loc important în cercetările privind reducerea emisiei de formaldehidă a panourilor de PAL. Există cercetări numeroase în vederea măririi reactivității ligninei, dovedit fiind că reactivitatea acesteia este scăzută în stare pură. Cele mai utilizate metode sunt: oxidarea, fenolarea, hidroximetilarea. Lignina este folosită și ca substituent al fenolului în răşina fenol-formaldehidică, cu rezultate bune de substituție de până la 20-30%, conform cercetărilor din literatura de specialitate.
- ❑ Există puține studii legate de utilizarea lignosulfonatului de magneziu în fabricarea bio-adezivilor pentru panourile din aşchii de lemn. Cercetări recente privind utilizarea acestui lignosulfonat la fabricarea panourilor de MDF au apreciat favorabil potențialul acestuia în fabricarea panourilor pe bază de lemn.

Capitolul 2. Obiectivele tezei de doctorat

Obiectivul general al tezei de doctorat îl constituie realizarea de plăci din aşchii de lemn cu emisie scăzută de formaldehidă, folosind în acest scop lignosulfonatul de magneziu. Plăcile astfel realizate trebuie să îndeplinească condițiile de rezistență mecanică impuse de standardul european SR EN 312:2004 pentru plăcile destinate îmbinărilor (inclusiv pentru mobilier) utilizate în mediu uscat.

Cercetările efectuate în prezenta teză de doctorat au avut în vedere următoarele obiective specifice:

- ❑ Studiu preliminar privind modificarea chimică a lignosulfonatului de magneziu în vederea măririi reactivității acestuia, aplicând două metode: oxidarea și hidroxilarea.
- ❑ Selectarea adezivului modificat chimic cu potențialul cel mai mare în fabricarea panourilor din aşchii de lemn, prin utilizarea celor două variante de adeziv în realizarea în condiții de laborator a unor panouri de aşchii de lemn și testarea acestora la coeziune internă și compararea rezultatelor.
- ❑ Îmbunătățirea rețetelor prin adăugarea unor agenți de reticulare: PMDI (1%, 2% și 3%) și glucoză (15% din lignină – substanță uscată).
- ❑ Determinarea emisiei de formaldehidă prin metoda analizei gazului conform ISO 12460-3:2015 (revizuit ISO 12460-3:2020) și compararea rezultatelor cu limitele admisibile pentru emisii din clasa E1 și Super E0 (F***, F****).
- ❑ Determinarea modulului de elasticitate (MOE) și a rezistenței la încovoiere (MOR) conform standardului SR EN 310: 1996 și a rezistenței la tracțiune perpendicular pe fețele panoului – coeziunea internă (IB) conform SR EN 319: 1997 și compararea rezultatelor cu cerințele standardului SR EN 312: 2004.
- ❑ Stabilirea rețetelor optime de bio-adeziv pe bază de lignină pentru obținerea emisiilor reduse de formaldehidă și cu performanțe mecanice în limitele admisibile, conform standardului SR EN 312: 2004, pentru panouri de tip P2 - pentru plăcile destinate îmbinărilor (inclusiv pentru mobilier) utilizate în mediu uscat.

Strategia de implementare a acestor obiective este prezentată schematic în Fig. 1.

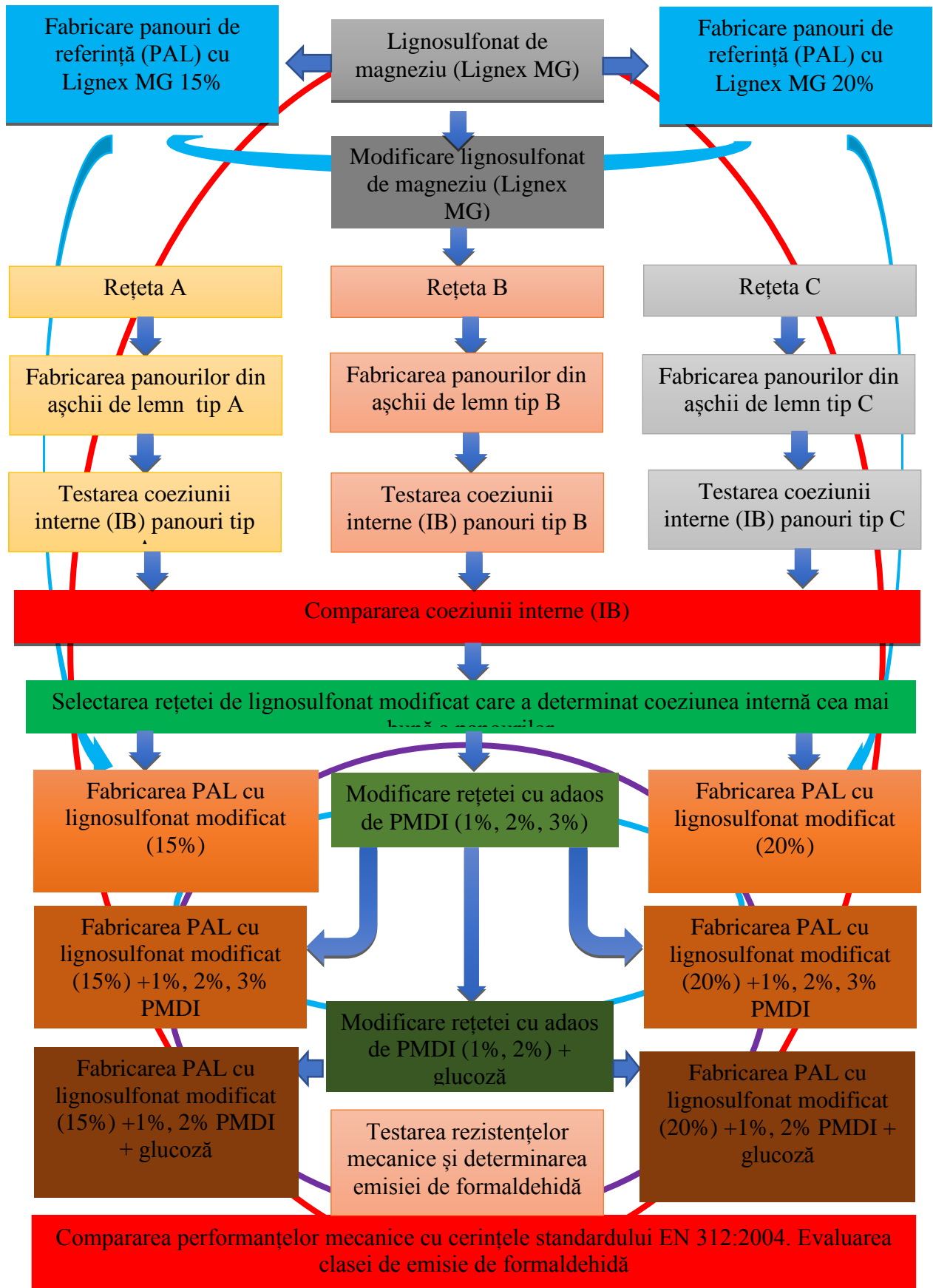


Fig. 1. Strategia de îndeplinire a obiectivelor tezei

Capitolul 3. Cercetări preliminare privind modificarea lignosulfonatului de magneziu

3.1. Obiectivul cercetării

Cercetările preliminare au urmărit mărirea reactivității lignosulfonatului de magneziu prin modificarea chimică a acestuia, utilizând două metode: hidroximetilarea și oxidarea și trei rețete, notate cu A, B și C. Primele două rețete (Adezivii A și B) au avut la bază două metode de hidroximetilare a ligninei preluate din literatura de specialitate (Patent CN104245799A, 2003; Malutan *et al.*, 2008), iar a treia rețetă (Hemmilä *et al.*, 2013) s-a bazat pe oxidarea cu H₂O₂ a ligninei.

Dintre cei trei adezivi, s-a selectat unul singur, punându-se în balanță rezistența la coeziune internă a panourilor din aşchii de lemn realizate în regim de laborator cu cei trei adezivi, în condiții identice și totodată, gradul de dificultate a metodei de preparare a adezivului.

3.2. Caracteristicile lignosulfonatului de magneziu în stare nemodificată

S-a folosit în prepararea adezivului pentru fabricarea plăcilor din aşchii de lemn, lignosulfonat de magneziu (Lignex MG), procurat de la firma Sappi Boitech GmbH (Düsseldorf, Germania), în stare nemodificată. Aspectul lignosulfonatului de magneziu este sub formă de pudră.

3.2.1. Caracteristicile Lignex MG

Caracteristicile lignosulfonatului de magneziu (Lignex MG), așa cum rezultă din fișa tehnică eliberată de producător, sunt următoarele:

- conținut de substanță uscată: 93±2 %
- conținut de magneziu: 6 ± 1% min
- pH (10% soluție): 5,5 ± 1%
- densitatea în vrac : 400 kg/m³
- temperatura de aprindere : 530°C
- insolubilitate în apă: 1% max
- umiditate: 7% max

3.2.2. Analiza FTIR

Analiza spectroscopică (FTIR) s-a realizat pentru trei variante de prezentare ale lignosulfonatului de magneziu, și anume: în stare pură (pudră), așa cum a fost livrat de către producător și amestecat cu apă și uscat în două moduri: reticulat în etuvă și la temperatura mediului. Reticularea lignosulfonatului s-a realizat la 160 °C, timp de 15 min. Acest proces s-a desfășurat cu ajutorul etuvei de laborator (Binder ED 115, Tuttlingen, Germania). Pentru lignosulfonatul de magneziu reticulat și uscat la temperatura mediului, prepararea mostrelor a presupus amestecarea pudrei (10 părți) cu apă (1 parte), iar amestecul a fost aplicat apoi ca peliculă pe lamele de microscop. O lamelă a fost lăsată să se întărească la temperatura camerei timp de 5 zile, iar cealaltă a fost introdusă în etuva de laborator pentru reticulare.

Spectrele comparative ale pulberii de lignosulfonat de magneziu, adezivului uscat la aer preparat din pulbere de lignosulfonat de magneziu și apă (10 la 1) și adezivului reticulat la 160 °C timp de 15 minute sunt similare în ceea ce privește benzile de absorbție, indicând o structură chimică similară.

Există unele diferențe în intensitățile relative ale benzilor de absorbție în intervalul 1600 cm^{-1} - 1000 cm^{-1} față de absorbția -OH la 3400 cm^{-1} (cu intensitate cvasi-constantă datorită spectrelor normal-min-max).). Apa prezentă în probele analizate contribuie la absorbția la 3400 cm^{-1} . Aceste diferențe ar putea fi legate de conținutul diferit de apă din cele trei tipuri de probe.

Pentru adezivul reticulat este mai bine evidențiată absorbția la 1332 cm^{-1} . În concluzie, se poate spune că spectre similare indică un mecanism fizic de legare, bazat în principal pe caracterul termoplastic al ligninei (Fig. 2).

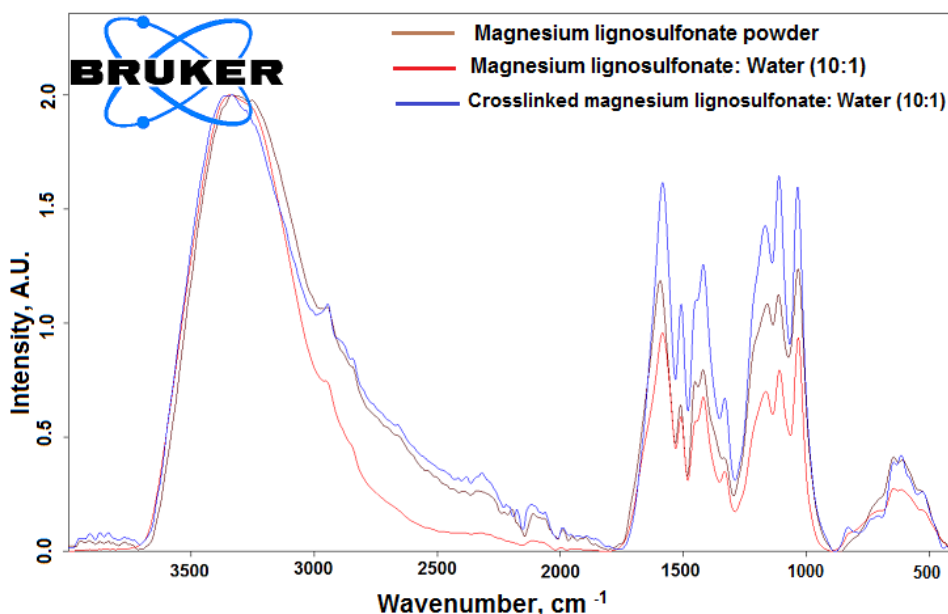


Fig. 2. Graficele obținute în analiza spectroscopică FTIR pentru lignina pudră (linia maro), lignina pudră în amestec cu apă și uscată la temperatura camerei (linia roșie) și lignina în amestec cu apă, reticulată la 160°C timp de 15 min. (linia albastră)

3.3. Cercetări experimentale privind modificarea lignosulfonatului de magneziu

În vederea măririi reactivității lignosulfonatului de magneziu, cele mai utilizate metode în literatura de specialitate sunt hidroximetilarea (Malutan *et al.*, 2008; Aro *et al.*, 2017) și oxidarea (Hu *et al.*, 2011; Hemmilä *et al.*, 2013; Fernandes *et al.* 2019).

Scopul acestei cercetări a fost selectarea metodei și rețetei de modificare chimică a lignosulfonatului de magneziu, pentru a obține un adeziv utilizabil în compoziția panourilor din aşchii de lemn (PAL), care să înlocuiască integral adezivii ureo-formaldehidici clasici și să confere panourilor rezistențe mecanice acceptabile.

Această cercetare s-a desfășurat în cadrul laboratorului din cadrul Facultății de Resurse Naturale din Cadrul Universității Teheran din Iran. S-a ales pentru comparație coeziunea internă a panourilor (conform SR EN 319 – 1997), care exprimă cel mai bine adeziunea între aşchiile de lemn încleiate .

Astfel, s-au ales din literatura de specialitate, trei rețete de mărire a reactivității lignosulfonatului de magneziu:

Rețeta A: hidroximetilarea ligninei (US Patent Application, 2019);

Reţeta B: hidroximetilarea ligninei (Malutan *et al.*, 2008);

Reţeta C: oxidarea ligninei (Hemmilä *et al.*, 2013).

S-au utilizat aceste trei reţete de adezivi pentru fabricarea în condiţii de laborator, a unor panouri din aşchii de lemn, cu densitatea ţintă de 600 kg/m^3 şi cu dimensiuni de $450 \text{ mm} \times 450 \text{ mm} \times 16 \text{ mm}$, după presarea panourilor.

Configuraţia monostratificată a plăcilor din aşchii de lemn a fost obţinută folosind ca materie primă aşchii din lemn de fag cu dimensiuni cuprinse între $8,6 \text{ mm} - 13,5 \text{ mm}$ pentru lungime, $0,5 \text{ mm} - 2,4 \text{ mm}$ pentru lăţime şi $0,5 \text{ mm} - 1,4 \text{ mm}$ pentru grosime.

Dimensiunile particulelor de lemn au fost măsurate folosind un microscop Nikon YS100, fabricat în China, cu o precizie de $0,01 \text{ mm}$.

3.3.1. Prepararea adezivului cu reţeta A

Pentru realizarea adezivului cu reţeta A, s-au folosit următoarele:

Apă	836 g
NaOH 50%	584 g
Lignosulfonat de magneziu	1270 g
Fenol	39 g
Formaldehidă 37%	79 g

Apa şi NaOH au fost amestecate şi încălzite. Lignina a fost dispersată încet în amestecul de apă, iar temperatura a fost crescută până la 60° C . Atunci când toata lignina a fost dispersată, s-a crescut temperatura la 75° C timp de 1,5 ore. În urma acestui proces, lignina a devenit alcalină şi a putut fi folosită ca adeziv în următoarea compoziţie: 38 g fenol (90%) s-a amestecat cu 105 g lignină alcalină, după care s-au adăugat 79 g formaldehidă (37%) treptat. NaOH s-a utilizat drept catalizator. Temperatura a fost menţinută sub 75° C . După aceea, temperatura a crescut la $85^\circ \text{ C} - 90^\circ \text{ C}$ până când vâscozitatea compoziţiei formate a fost aproximativ 415 cps (vâscozitatea s-a măsurat la o temperatură de 25° C).

Conţinutul de substanţă uscată a adezivului astfel obţinut, a fost de 45,2%.

3.3.2. Prepararea adezivului cu reţeta B

Pentru reţeta B s-a folosit modificarea lignosulfonatului printr-o reacţie de hidroximetilare. S-a utilizat o soluţie de formaldehidă cu concentraţie de 37%, în mediu alcalin, utilizând soluţie de NaOH cu concentraţie de 3% (g/g). Astfel, lignosulfonatul a fost amestecat cu 100 ml soluţie de NaOH 3% corespunzând unui raport de NaOH/lignosulfonat egal cu 0,08 (g/g). Temperatura amestecului rezultat a avut 25° C , iar pH-ul măsurat a fost 9,7. Hidroximetilarea ligninei s-a realizat prin adăugarea unei soluţii de formaldehidă 37%, utilizând un raport $\text{CH}_2\text{O/lignosulfonat}$ de 0,258 (g/g), la temperatura camerei. După aceasta, temperatura a fost ridicată mai întâi la 50° C şi apoi, treptat, la 90° C . Timpul total de reacţie a fost de 3 ore. Conţinutul de substanţă uscată a adezivului astfel obţinut, a fost de 48,3%.

3.3.3. Prepararea adezivului cu reţeta C

Pentru această reţetă, lignina a fost oxidată cu peroxid de hidrogen 30% (H_2O_2) şi conţinutul final de H_2O_2 a fost de 5,7% din greutatea răşinii. NaOH s-a folosit pentru a creşte pH-ul la 9.

Reţeta de preparare a fost următoarea:

Lignosulfonat de magneziu	316 g
Apă oxigenată 30%	24 g
Apă distilată	169 ml
Hidroxid de sodiu 50%	50 ml

Conţinutul de substanţă uscată a adezivului astfel obţinut, a fost de 56,5%.

3.4. Concluzii privind reţeta de modificare a lignosulfonatului de magneziu

Panourile din PAL monostratificat au fost produse în condiţii de laborator, așa cum s-a explicat în subcapitolul 3.3., unde au fost utilizate cele trei reţete de adezivi. După condiţionarea panourilor, epruvetele au fost debitate și supuse protocolului de încercări mecanice, conform SR EN 319:1997, în vederea determinării coeziunii interne (IB). Pentru acest test a fost folosită maşina de testare universală- Instron. Şase epruvete debitate din fiecare panou au fost testate pentru IB și rezultatele au fost apoi comparate.

Comparaţia rezultatelor coeziunii interne a panourilor realizate cu lignosulfonat de magneziu modificat prin hidroximetilare (reţeta A și reţeta B) și oxidare (reţeta C) este prezentată în Fig. 3 și este exprimată procentual. Conform acestor rezultate, procesul de oxidare a lignosulfonatului cu H_2O_2 a determinat obţinerea unui adeziv (reţeta C) cu rezultate mai bune materializate în coeziunea internă a panourilor din aşchii de lemn decât cu ceilalţi doi adezivi.

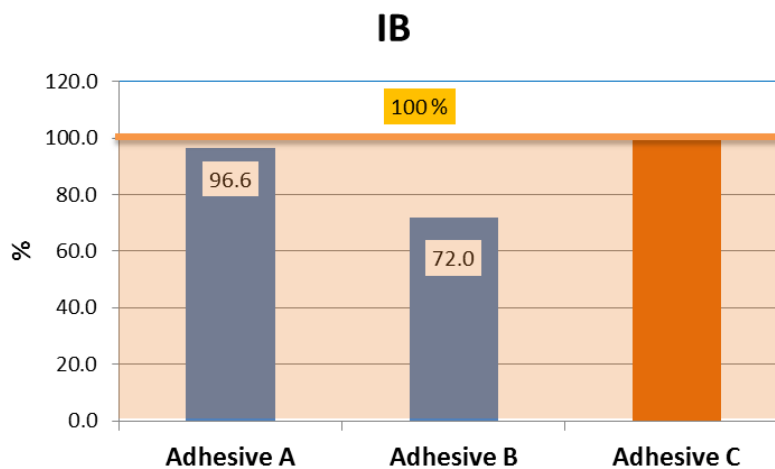


Fig. 3. Comparaţia rezultatelor coeziunii interne, determinată pentru panouri de PAL realizate cu utilizarea celor trei tipuri de adezivi

Se poate observa că adezivul cu reţeta C a dovedit o bună aderenţă la particulele de lemn, panoul fabricat cu acest adeziv conducând la cea mai mare rezistenţă a coeziunii interne (considerată 100% pentru comparaţie), foarte apropiată de cea obţinută cu reţeta A (reprezentând 96,6% din valoarea obţinută la panourile realizate cu adeziv C).

Având și avantajul unei adeziuni mai bune între particulele de lemn ale panourilor din aşchii, așa cum a demonstrat testul de coeziune internă, reţeta cu care se vor continua cercetările este reţeta C, obţinută prin reactivarea lignosulfonatului prin procesul de oxidare cu apă oxigenată.

Capitolul 4. Cercetări experimentale privind realizarea și testarea panourilor din aşchii de lemn cu adeziv pe bază de lignosulfonat de magneziu modificat prin oxidare cu H₂O₂

4.1. Obiectivul cercetării

Obiectivele stabilite pentru panourile realizate din aşchii de lemn cu adeziv pe bază de lignosulfonat de magneziu modificat prin oxidare cu H₂O₂ au fost:

- Procurarea și analiza gravimetrică a aşchiilor de lemn utilizate în producția plăcilor din aşchii de lemn și determinarea umidității acestora;
- Stabilirea unei densități țintă a panourilor din aşchii de lemn, similară cu cea a panourilor de PAL fabricate cu adezivi ureo-formaldehidici;
- Utilizarea rețetei C, de oxidare a lignosulfonatului de magneziu cu apă oxigenată, pentru obținerea bio-adezivului;
- Fabricarea în condiții de laborator a panourilor din aşchii de lemn, cu utilizarea bio-adezivului în proporție de 15%, respective 20% (substanță uscată) din masa de aşchii de lemn în stare anhidră; s-au stabilit aceste procente, deoarece cercetări anterioare (Hemmilä *et al.*, 2013) au demonstrat că un procent de 10% în compoziția unui panou din aşchii de lemn este insuficient pentru a atinge performanțele mecanice cerute.
- Testarea rezistențelor mecanice ale panourilor: modulul de elasticitate (MOE) și rezistența la încovoiere (MOR), conform EN 310:1993, rezistența la tracțiune perpendicular pe fețele panoului – coeziunea internă (IB) conform EN 319:1993 și compararea rezultatelor cu limitele impuse de standardul EN 312: 2004 pentru panourile de tip P2, destinate utilizării în condiții de interior, inclusiv pentru mobilier.
- Analiza profilului densității pe grosimea panoului;
- Analiza spectroscopică (FTIR) a adezivului pe bază de lignosulfonat.
- Analiza microscopică a structurii panourilor din aşchii de lemn, pentru care s-a utilizat bio-adezivul pe bază de lignosulfonat.

4.2. Investigarea materiei prime și a adezivului

4.2.1. Granulometria și mărimea aşchiilor

Pentru fabricarea panourilor de PAL cu emisie scăzută de formaldehidă, s-au utilizat aşchii de lemn de la compania *Kastamonu România S.A.* Aşchiile sunt un amestec din specia fag (30%) și din specii de răşinoase (70%). Din totalul aşchiilor, 5% sunt reprezentate de coajă (Lengyel, 2018).

S-a determinat mai întâi umiditatea aşchiilor, așa cum au fost primite de la furnizor, conform EN 322:1993. Umiditatea rezultată ca medie a trei determinări, a fost de 6,8%.

Aşchiile (grosiere și fine) au fost, de asemenea, analizate granulometric, utilizând aparatul cu site vibratoare tip Retsch, fabricat în Germania, din dotarea laboratorului de chimie al Facultății de Design de Mobilier și Inginerie a Lemnului – Universitatea Transilvania din Braşov.

Procentele de participare, atât pentru aşchiile grosiere, cât și pentru cele fine, sunt prezentate în Tabelul 2.

Tabel 2. Procentele de participare ale aşchiilor colectate în sitele vibratoare, în %

Tipul aşchiilor	Mărimea ochiurilor sitelor, în mm										
	4,00 x 4,00	3,15 x 3,15	2,00 x 2,00	1,25 x 1,25	1,00 x 1,00	0,80 x 0,80	0,53 x 0,53	0,40 x 0,40	0,16 x 0,16	Rest	
Grosiere	4,8%	2%	28%	38,4%	15,2%	-	-	-	-	-	11,6%
Fine	-	-	-	-	50,4%	12%	18%	11,6%	6,4%	1,6%	
Rolul în structura PAL	Aşchii grosiere				-	-	-	PRAF (nu se foloseşte)			
						Aşchii fine					

Analiza fracțiilor de participare a aşchiilor a demonstrat că un procent mare pentru cele grosiere îl reprezintă segmentul colectat în sitele cu ochiuri de 1,25 mm x 1,25 mm (aproape 40%), în timp ce pentru aşchiile fine, segmentul majoritar îl reprezintă cel colectat în sita cu ochiuri de 1,00 x 1,00. Ca urmare, pentru un control asupra structurii PAL-ului, s-a ales ca segmentul de aşchii grosiere să fie cel aferent particulelor colectate de la sita cu ochiuri de minim 1,25 mm x 1,25 mm, în timp ce pentru cele fine, dimensiunile minime ale particulelor să fie cele colectate în sita cu ochiuri de 0,53 mm x 0,53 mm, iar cele maxime în sita cu ochiuri de 1,00 mm x 1,00 mm.

Măsurarea lungimii și lățimii aşchiilor (Fig. 4) a fost efectuată în soft-ul AutoCAD, iar grosimea a fost măsurată cu un şubler electronic cu o precizie de 0,01 mm. În acest fel, s-au stabilit intervale de variație dimensională pentru fiecare set de particule obținute în sitele utilizate în cercetarea experimentală.

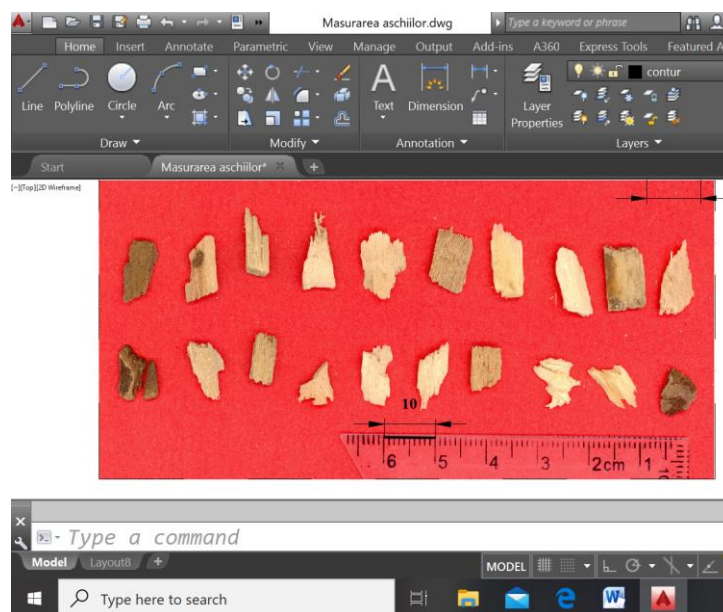


Fig. 4. Ajustarea la scara 1:1 în AutoCAD a imaginii scanate în vederea măsurării dimensiunilor aşchiilor (lungime și lățime)

Centralizarea datelor este prezentată în Tabelul 3, ca intervale de dimensiuni pentru lungimile, lățimile și grosimile aşchiilor colectate în fiecare sită.

Tabelul 3. Variațiile dimensionale ale așchiilor colectate în fiecare sită în parte

Mărime ochiuri sită mm ²	Interval de dimensiuni, mm		
	Lungime	Lățime,	Grosime
4,00 x 4,00	7,6 – 25,8	4,1-10,6	0,2-4,1
3,15 x 3,15	6,1 - 18	4,1- 5,7	0,4-3,1
2,00 x 2,00	4,2 - 34,1	1,1 – 5,2	0,2-1,8
1,25 x 1,25	3,7 – 25,6	0,9 – 3,4	0,1-1,6
1,00 x 1,00	2,4 – 19,5	0,5 – 1,7	0,2-0,9

În funcție de măsurătorile prezentate în Tabelul 3 se pot stabili dimensiunile așchiilor grosiere și fine, care se vor utiliza la fabricarea în condiții de laborator a panourilor de PAL cu emisie scăzută de formaldehidă. Astfel, pentru așchiile grosiere lungimea variază între 3,7 mm și 34,1 mm, lățimea între 0,9 mm și 10,6 mm, iar grosimea între 0,1 mm și 4,1 mm.

Pentru așchiile fine lungimea maximă măsurată este 19,5 mm, lățimea maximă măsurată este de 1,7 mm, iar grosimea maximă măsurată este 1,6 mm.

4.2.2. Caracteristicile lignosulfonatului de magneziu modificat prin oxidare

Pentru mărirea reactivității lignosulfonatului de magneziu, s-a utilizat procedeul de oxidare, având la bază rețeta de preparare utilizată de alți cercetători (Hemmilä *et al.*, 2013). Procentele de participare pentru apa oxigenată, apa distilată și hidroxid de sodiu, raportate la cantitatea de lignosulfonat de magneziu, sunt prezentate în Tabelul 4.

Tabel 4. Rețeta de preparare a adezivului rezultat din oxidarea lignosulfonatului de magneziu

Material	Cantitate în rețetă
Lignosulfonat de magneziu	460 g
Apă oxigenată 30%	35 g (7,6% din cantitatea de lignosulfonat de magneziu)
Apă distilată	246 ml (53,5% din cantitatea de lignosulfonat de magneziu)
Hidroxid de sodiu 50%	66 ml (14,3% din cantitatea de lignosulfonat de magneziu)

La prepararea adezivului rezultat în urma oxidării lignosulfonatului de magneziu, o vâscozitate scăzută și aglomerări de adeziv în anumite zone ale panoului fabricat au rezultat în experimentul anterior prezentat în Capitolul 3. Pentru a permite o mai bună răspândire a adezivului între așchiile de lemn rețeta a fost modificată prin adăugarea de apă distilată. La rețetă s-a adăugat apă distilată, astfel încât să se obțină un timp de curgere de 16 s prin cupa de vâscozitate STAS Φ 6 mm, la o temperatură de 20 °C. În același timp, deoarece rezultatele testului mecanic de coeziune internă nu au fost în limitele acceptabile, rata de participare a apei oxigenate a crescut de la 5,7% la 7,6%, după cum se poate observa în Tabelul 4. Caracteristicile adezivului rezultat sunt prezentate în Tabelul 5.

Tabel 5. Caracteristicile adezivului obținut prin oxidarea lignosulfonatului de magneziu

Caracteristica	Valoare
Conținut de substanță uscată	57%
pH	8,9%-9%
Timpul de scurgere prin cupa vîscozometrică STAS Φ 6 mm	16 s
Reactivitate adeziv pe baie de nisip la 160 °C	3 min 15 s

4.3. Fabricarea și testarea panourilor cu lignosulfonat de magneziu în stare nemodificată și modificată prin oxidare

Panourile cu structură monostratificată, au avut în compoziție 65% particule grosiere și 35% particule fine, sortate conform selecției efectuate în subcapitolul 4.2.1. Densitatea țintă stabilită pentru panourile din aşchii de lemn a fost de 650 kg/m^3 , comparabilă cu cea a plăcilor din aşchii de lemn fabricate cu adeziv ureo-formaldehidic, fabricate la Kastamonu SA România

Codificarea panourilor în funcție de tipul de adeziv și proporția de participare a acestuia în compoziția panoului, este prezentată în Tabelul 6.

Tabelul 6. Codificarea panourilor, componența și proporția de adeziv

Codul panoului experimental	Tip adeziv	Proporție adeziv (din masa totală a aşchiilor), în %
L15	Lignosulfonat de magneziu pudră	15%
L20	Lignosulfonat de magneziu pudră	20%
L50	Lignosulfonat de magneziu pudră	50%
LO 15	Lignosulfonat de magneziu oxidat	15%
LO 20	Lignosulfonat de magneziu oxidat	20%

4.3.1. Metode și echipamentele utilizate pentru fabricarea și testarea panourilor

Pentru presarea panourilor s-a folosit presa din dotarea *Laboratorului de materiale compozite* din cadrul Facultății de Design de Mobilier și Inginerie a Lemnului. Presa are posibilitate de încălzire a platanelor până la temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ și cu dimensiunile platanului de $450 \text{ mm} \times 450 \text{ mm}$ (lungime x lățime).

Pentru formarea panourilor s-au utilizat rame din lemn de fag cu dimensiunile interioare de $420 \text{ mm} \times 420 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$, respectiv $420 \times 180 \times 50 \text{ mm}$, iar pentru pre-presare s-a utilizat un capac din PAL melaminat de 18 mm grosime. Rama s-a așezat pe o tablă din oțel de 3 mm grosime, acoperită cu hârtie termorezistentă. După pre-presarea covorului s-au scos rama și capacul, s-a acoperit covorul cu hârtie termorezistentă și o nouă tablă din oțel. Pentru a menține grosimea panoului în timpul presării, s-au utilizat opritori din oțel, cu grosime de 16 mm . Cel puțin două panouri din fiecare tip au fost realizate.

Adezivul și particulele de lemn au fost amestecate mecanic (cu un mixer cu paletă), timp de 10 minute. Amestecul a fost apoi plasat în rama de formare și pre-presat manual cu capacul. Apoi rama a fost îndepărtată și covorul a fost presat la cald în presa de laborator la $180 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 16 minute, cu o presiune de $2,5 \text{ N/mm}^2$.

După ce au fost scoase din presă, panourile au fost condiționate la o temperatură de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ și o umiditate relativă de 65% , timp de 7 zile, apoi debitate în epruvete în vederea testării pentru determinarea proprietăților mecanice, a profilului densității pe grosimea panoului și pentru determinarea emisiei de formaldehidă.

Determinarea rezistenţei la încovoiere (MOR) şi a modului de elasticitate (MOE)

Testarea rezistenţei la încovoiere s-a desfăşurat conform standardului EN 310:1996 şi constă în aplicarea unei sarcini în mijlocul unei epruvete susţinute pe două reazeme (Fig. 5), cu ajutorul unui dispozitiv special din dotarea maşinii de încercat universală Zwick/Roell Z010.



Fig. 5. Testul rezistenţei la încovoiere

Determinarea coeziunii interne (IB) sau rezistenţei la tracţiune perpendiculară pe feţele panoului

Acest test se desfăşoară conform standardului EN 319:1997 şi se supune epruveta la un efort de tracţiune, uniform repartizat, până la rupere. Rezistenţa la tracţiune perpendiculară este determinată de încărcarea maximă raportată la suprafaţa epruvetei (Fig. 6).

Epruvetele au formă pătrată cu latura de 50 (+/-1 mm) şi înainte de testare se condiţionează la o umiditate $U=65 (+/-5)\%$ şi o temperatură de $T = 20 (+/-2)^\circ\text{C}$.



Fig. 6 Modul de testare pentru determinarea coeziunii interne

Emisia de formaldehidă s-a determinat prin metoda de analiză a gazului în cadrul laboratorului de chimie, aflat la Facultatea de Design de Mobilier şi Inginerie a Lemnului, iar rezultatele au fost comparate cu limitele impuse pentru emisiile de formaldehidă de standardul ISO 12460-3:2015. Metoda constă în expunerea unei epruvete pe o perioadă de 4 ore, la o temperatură de 600°C într-o incintă închisă, respectiv camera *Timber test*, producţie Noua Zeelandă (Fig. 7).

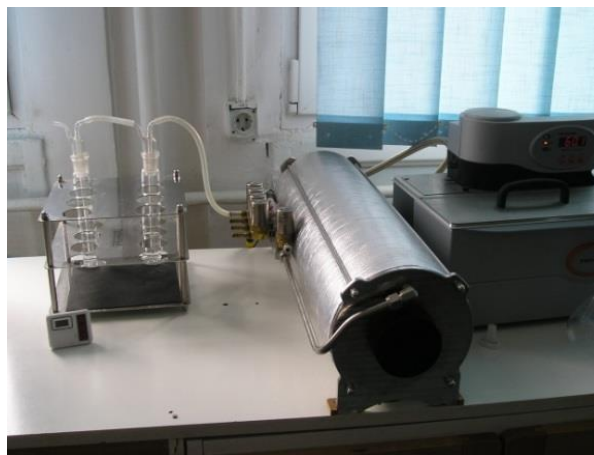


Fig. 7. Echipamentul pentru determinarea emisiei de formaldehidă prin metoda analizei gazului (camera *Timber test*)

Determinarea emisiei de formaldehidă prin metoda analizei gazului presupune parcurgerea mai multor faze de lucru:

- Eșantionarea și debitarea epruvetelor la o lungime de $400 (\pm 1)$ mm și o lățime de $50 (\pm 1)$ mm.
- Condiționarea epruvetelor la o temperatură de (20 ± 2) °C și o umiditate relativă a aerului de $(65 \pm 5)\%$.
- Fiecare epruvetă s-a înfășurat ermetic, imediat după debitare, și s-a păstrat într-un mediu cu temperatură constantă.
- Se consideră masa constantă, atunci când rezultatele a două cântăriri la un interval de cel puțin 24 de ore, nu diferă cu mai mult de 0,1% din masa epruvetelor.
- Pentru testare, probele au fost sigilate pe margine cu folie autoadeziva rezistentă la temperaturi ridicate (≥ 60 °C);
- Determinarea emisiei de formaldehidă a fost efectuată în cel mult 72 de ore de la prelevare.

Probele de testare cu dimensiuni de 400 mm x 50 mm x 16 mm și margini sigilate cu bandă de aluminiu, au fost plasate într-o cameră închisă în care condițiile (temperatura, umiditatea relativă mai mică de 3% și fluxul de aer de (60 ± 3) L/h și presiunea între 1000 Pa și 1200 Pa) au fost controlate în timpul testului. După patru ore de testare, concentrația de formaldehidă în apă a fost determinată fotometric.

Emisia de formaldehidă (în $\text{mg}/\text{m}^2\text{h}$) a fost calculată pe baza acestei concentrații, a timpului de prelevare și a zonei expuse a probei. Testele au fost efectuate pe două replici, folosind două probe diferite pentru fiecare tip de panou, iar valoarea medie obținută s-a comparat cu valoarea minimă de $3.5 \text{ mg}/\text{m}^2\text{h}$, clasificată ca și clasă de emisie E1, conform standardului european.

Variația profilului densității panourilor pe grosimea acestora (VDP)

Acest test s-a desfășurat cu ajutorul echipamentului cu raze X, DPX 300 (IMAL, Italia), aflat în dotarea laboratorului din cadrul Institutului de Cercetare-Dezvoltare al Universității Transilvania din Braşov .

Pentru testare s-au debitat epruvete pătrate cu latura de $50 (+/-1)$ mm. S-au măsurat dimensiunile epruvetelor cu ajutorul aparatului echipamentului și s-au cântărit apoi pe balanța EU-C-LCD 2002, produsă de compania Gibertini, Italia. Aceste aparate intră în dotarea echipamentului DPX 300.

După ce s-a măsurat și cântărit epruveta, aceasta s-a introdus în interiorul aparatului pentru a determina profilul densității cu ajutorul razelor X.

Analiza microscopică a structurii panourilor din aşchii de lemn

Investigația microscopică a fost efectuată pe stereo-microscopul NIKON SMZ 18-LOT2 (Nikon Instruments, Tokyo, Japonia), cu capacitate de mărire de 30x și 180x (Fig. 8).

Investigația microscopică a fost efectuată pe canturile probelor pregătite pentru testarea profilului densității pe grosimea panoului. Scopul investigației microscopice a fost acela de a analiza interfața dintre particulele de lemn și adeziv, observând în același timp defectele structurale care ar putea afecta proprietățile mecanice ale panourilor.

Analiza microscopică completează testul de investigare a profilului densității de-a lungul grosimii panoului, oferind informații suplimentare legate de zona de miez a panourilor, care are de regulă o densitate mai joasă și care influențează proprietățile mecanice ale acestora și în mod special coeziunea internă (IB).



Fig. 8. NIKON SMZ 18-LOT2 Stereo-microscop utilizat pentru analiza microscopică a panourilor

4.3.2. Rezultatele testelor mecanice

Așa cum s-a dovedit prin analiza FTIR, adeziunea cu aşchiile de lemn, în cazul utilizării lignosulfonatului pudră, s-a realizat datorită caracterului termoplast al ligninei. Se poate observa din rezultatele prezentate în Fig. 9, că odată cu creșterea procentului de lignosulfonat în compoziția panourilor din aşchii de lemn, au crescut și rezistențele mecanice, dar valorile obținute se situează sub limitele minime impuse de standardul SR EN 312:2004, atât pentru panourile de tip P1 (plăci de uz general, utilizate în mediu uscat), cât și pentru panouri de tip P2 (destinate plăcilor pentru îmbinări interioare, inclusiv mobilier, utilizate în mediu uscat).

Există o creștere mare a modulului de elasticitate pentru panourile cu un conținut de lignosulfonat de 50%, ceea ce arată că acest tip de panouri are o rigiditate ridicată. Limitele impuse de standardul SR EN 312: 2004 pentru panourile de tip P1 și P2 cu grosimea de 16 mm sunt prezentate în Tabelul 7.

Tabel 7. Limitele rezistențelor mecanice pentru panouri de tip P1 și P2 (SR EN 312:2004)

Tip panou	Destinație	MOE (N/mm ²)	MOR (N/mm ²)	IB (N/mm ²)
P1	Plăci de uz general, utilizate în mediu uscat	-	11,5	0,24

P2	Plăci pentru îmbinări interioare, inclusiv mobilier, utilizate în mediu uscat)	1600	13,0	0,35
----	--	------	------	------

După cum se poate vedea în Figurile 9, proprietățile mecanice ale plăcilor de particule s-au îmbunătățit pentru cazul în care lignosulfonatul de magneziu modificat prin oxidare a fost utilizat ca adeziv.

Creșterea mai mare de peste 50% a fost înregistrată pentru modulul de elasticitate (MOE), pentru ratele de participare la lignosulfonat de 15%, respectiv 20%.

De asemenea, s-a observat că pentru o rată de participare a lignosulfonatului de 20% din greutatea particulelor în stare anhidră, în varianta în care a fost utilizat ca adeziv lignosulfonatul modificat prin oxidare, performanța mecanică a panourilor a fost similară cu cea a plăcilor de particule la care pulberea de lignosulfonat a fost nemodificată și a fost utilizat pentru o rată de participare de 50% (cu o mică diferență între rezultatele coeziunii interne). În comparație cu modulul de elasticitate (MOE) al panourilor cu pulbere de lignosulfonat 50%, panourile cu lignină oxidată (ambele cu o rată de participare de 15% și 20%) au înregistrat valori mai mici (aproape jumătate din valoarea L 50), ceea ce indică o valoare mai mare a elasticității acestor panouri.

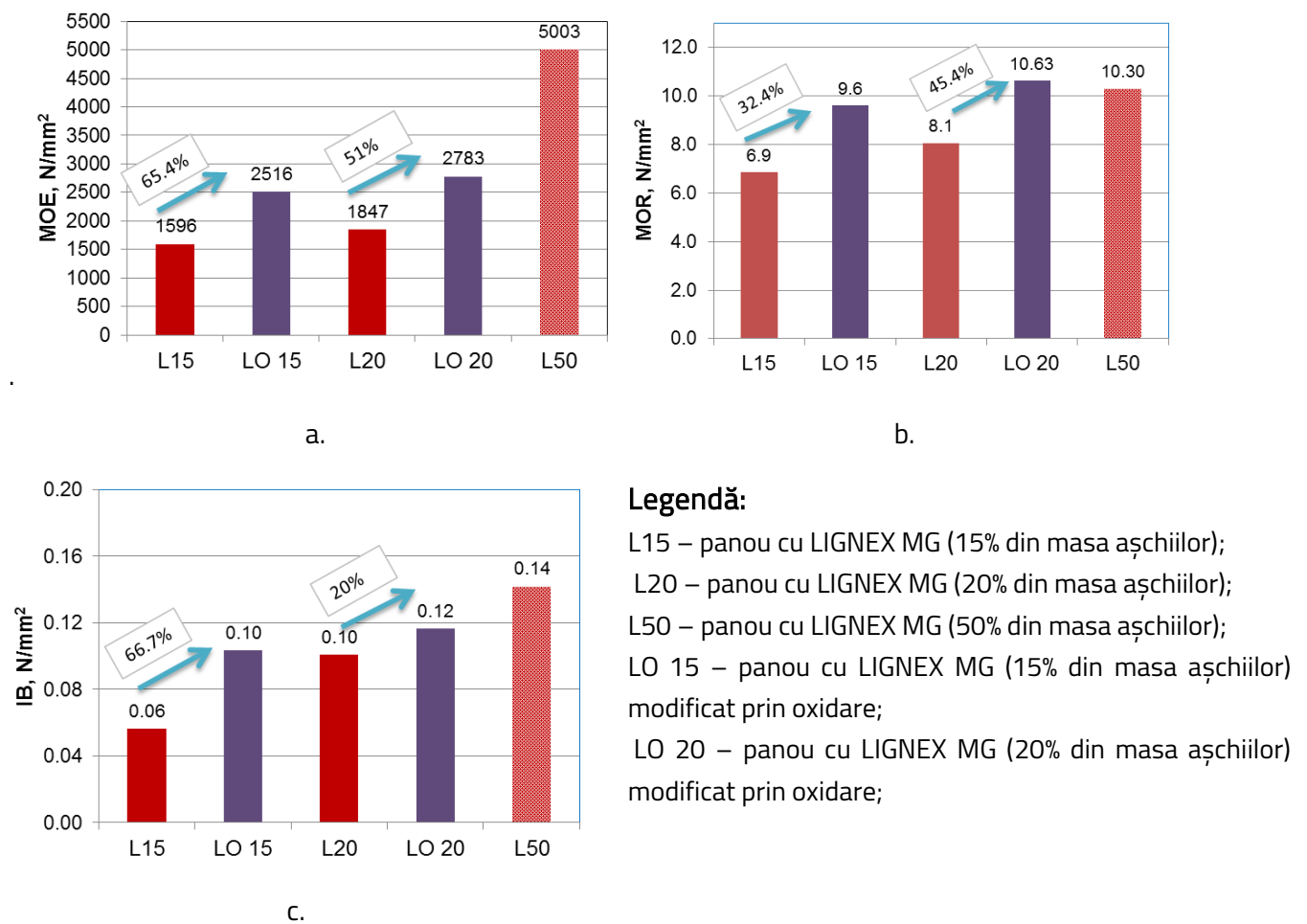


Fig. 9. Comparație între rezistențele mecanice ale panourilor realizate cu lignosulfonat pudră nemodificat și modificat chimic prin oxidare.

4.3.3. Profilul densităţii pe grosimea panourilor fabricate cu lignosulfonat nemodificat chimic și modificat prin oxidare (VDP)

Studii referitoare la profilul densităţii pe grosimea panourilor de PAL (Gamage *et al.*, 2009), au demonstrat că pentru rezultate ale MOE și MOR relativ ridicate, densitatea vârfului maxim al profilului trebuie să fie mai mare de 900 kg/m^3 și densitatea medie a miezului, mai mare de 600 kg/m^3 . În plus, s-a dovedit că procesul tehnologic are o importanță foarte mare în „modelarea” acestui profil.

Plăcile cu timp de presare mai mic au vârful maxim al densităţii mai aproape de suprafața plăcii, întrucât timpul de presare crescut deplasează densitatea maximă a suprafeței către miez.

De asemenea, o presiune inițială ridicată și un timp scurt de închidere a preseii, rezultă în fețe cu densitate mai mare și miez cu o densitate mai mică, în timp ce o presiune inițială mai mică și un timp mai lung de închidere a preseii, produce o densitate mai uniformă pe grosimea plăcii.

De asemenea, s-a constatat că umiditatea aşchiilor din miez crește umflarea în grosime și reduce densitatea medie a plăcii. Pornind de la aceste considerente, se poate spune că plăcile experimentale realizate în cadrul prezentei teze de doctorat se încadrează în categoria celor cu timp îndelungat de presare (16 min), deci vârful densităţii maxime este deplasat către miez, așa cum se poate vedea în Fig. 10.

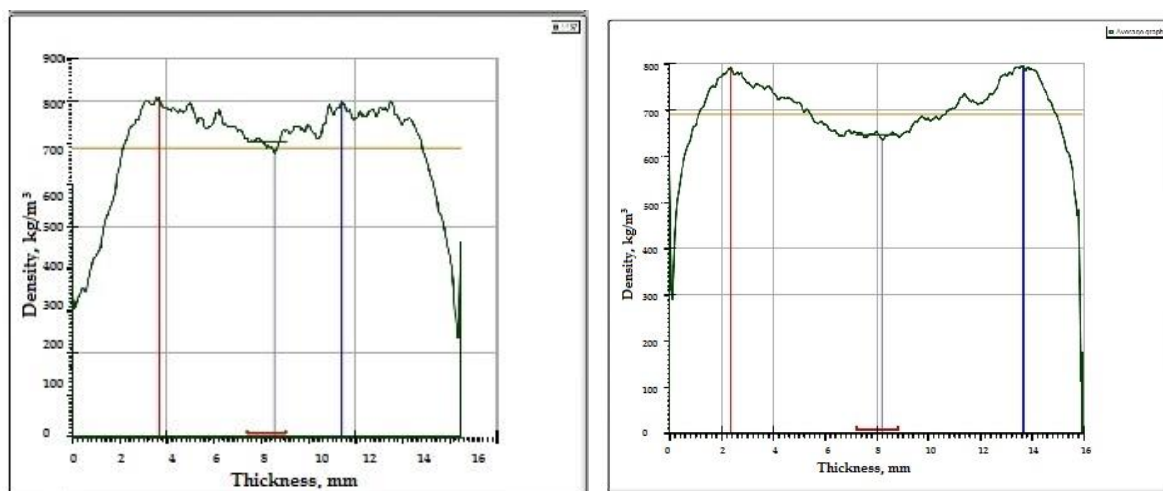


Fig. 10. Profilul densităţii pentru panourile realizate cu lignosulfonat de magneziu (LIGNEX MG) modificat chimic prin oxidare; a. în proporție de 15%; b. în proporție de 20% (selecție).

Pentru panourile cu adeziv preparat prin oxidarea lignosulfonatului de magneziu (Fig. 10), tehnologia de presare cu un timp de presare de 16 min pare a fi defavorabilă vârfului densităţii maxime, care se situează la 3 mm-4 mm de suprafețe pentru panourile cu 15% adeziv și aprox. 2 mm pentru panourile cu 20% adeziv.

Este posibil ca modificarea tehnologiei în acest caz, prin micșorarea timpului de presare și exercitarea unei presiuni mai înalte la începutul procesului de presare, să îmbunătățească profilul densităţii cu vârfuri ale densităţii maxime mai aproape de suprafețe, ceea ce ar influența pozitiv și rezistențele mecanice ale panourilor.

4.3.4. Analiza microscopică a structurii panourilor fabricate cu lignosulfonat nemodificat chimic și modificat prin oxidare

Analiza microscopică s-a realizat pentru panourile cu adeziv preparat din lignosulfonat de magneziu modificat chimic prin oxidare, pentru a putea observa mai bine adeziunea acestuia cu așchiile de lemn. Fig. 11 prezintă imagini ale cantului probei, mărite de 30 de ori. Imaginile din fig. 11 arată numeroase goluri de dimensiuni mici, situate atât în miezul panoului, cât și aproape de fețele acestuia.

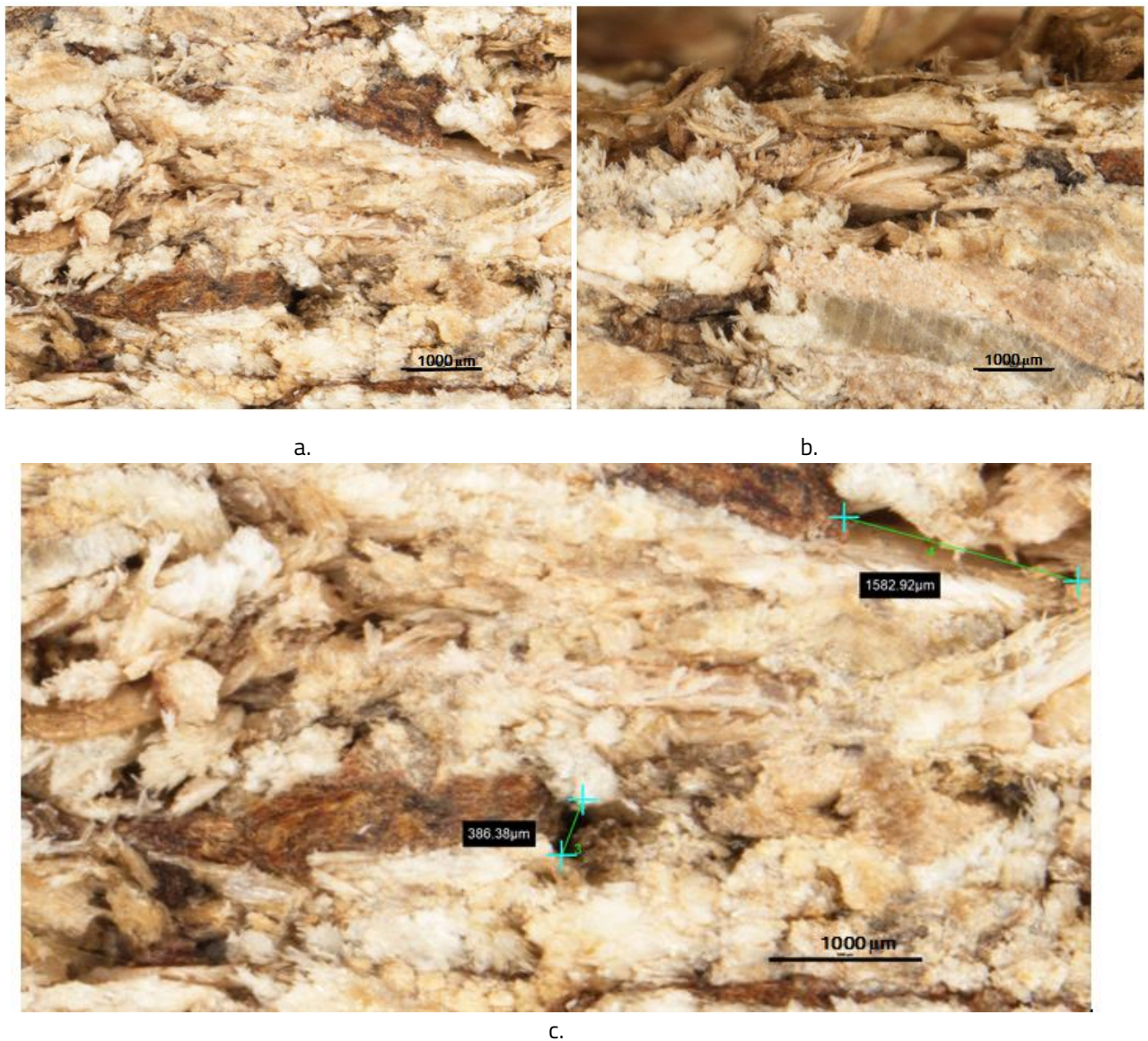


Fig. 11. Imagini mărite la microscop de 30 de ori pentru cantul panoului (LO 15); a. mijloc; b. margine; c. centru cu măsurători ale golurilor.

4.3.5. Emisia de formaldehidă a panourilor fabricate cu lignosulfonat nemodificat chimic și modificat prin oxidare

În Tabelul 8 sunt prezentate rezultatele determinărilor privind emisia de formaldehidă a panourilor cu pulbere de lignosulfonat de magneziu, nemodificată chimic (L 15 și L 20), cu 15% și respectiv 20% proporție de participare și, de asemenea, pentru panourile realizate cu adeziv obținut prin oxidarea lignosulfonatului (LO 15 și L 20), cu aceleași proporții de participare ca cele anterioare.

Tabelul 8. Emisia de formaldehidă pentru panourile cu lignosulfonat nemodificat chimic (L 15 și L 20) și modificat prin oxidare (LO 15 și LO 20)

Caracteristica analizată	Tip panou			
	L 15	LO 15	L 20	LO 20
Emisia de formaldehidă, în mg/m ² ·h, determinată prin metoda analizei gazului	0,850	0,541	0,789	0,616

Rezultatele determinărilor privind emisia de formaldehidă arată că aceste panouri se situează în clasamentul referitor la emisii mult sub limita de 3,5 mg/m²·h corespunzătoare clasei de emisii E1 și se apropie de valorile determinate pentru lemn masiv (Salem and Böhm, 2013), valori corespunzătoare clasei de emisii ultra-joase (E0).

4.3.6. Concluzii privind emisia de formaldehidă și performanțele mecanice ale panourilor cu adeziv pe bază de lignosulfonat de magneziu modificat prin oxidare cu H₂O₂ ca adeziv

- ❑ Utilizarea lignosulfonatului de magneziu LIGNEX MG în stare pură (pulbere), ca adeziv cu caracteristici termoplastice, a dus la obținerea unor panouri din aşchii de lemn cu performanțe slabe din punct de vedere al caracteristicilor mecanice, care nu îndeplinesc condițiile impuse de standardul SR EN 312: 2004, nici pentru plăci de uz general (P1), nici pentru plăci destinate îmbinărilor în mediu uscat (P2).
- ❑ Procesul de oxidare a lignosulfonatului de magneziu cu apă oxigenată (H₂O₂) și aducerea cu ajutorul hidroxidului de sodiu (NaOH) la un pH bazic (= 9), a adus îmbunătățiri în performanțele mecanice ale panourilor, dar nu suficient.
- ❑ Profilul densității pe grosimea panourilor experimentale prezentate în acest capitol a arătat că vârful maxim al densității se atinge la 2 mm⁻³ mm de fețele panoului, ceea ce explică rezistențele mecanice mai slabe. Cercetări viitoare vor putea stabili o tehnologie care să îmbunătățească acest profil în cazul utilizării ca adeziv a lignosulfonatului oxidat, cu atingerea unui maxim al densității mai aproape de fețele panoului, prin reducerea timpilor de presare și exercitarea unei presiuni mai ridicate la începutul procesului de presare.
- ❑ Emisiile de formaldehidă determinate pentru panourile din aşchii de lemn încleiate cu lignosulfonat de magneziu în stare pură (L 15 și L 20), dar și pentru cele cu modificare chimică a lignosulfonatului prin oxidare (LO 15 și LO 20) se încadrează în categoria ultra-joasă, sau emisie de "formaldehidă Super E0", corespunzând clasei de emisie de formaldehidă japoneze F****.
- ❑ S-a observat că prin procedeul de oxidare a lignosulfonatului utilizat ca adeziv, scade și emisia de formaldehidă.

Capitolul 5. Cercetări experimentale privind realizarea și testarea panourilor din aşchii de lemn cu adeziv pe bază de lignosulfonat de magneziu modificat prin oxidare cu H_2O_2 și adăugarea de agenți de reticulare

5.1. Obiectivul cercetării

- ❑ Îmbunătățirea rețetei de adeziv prin adăugarea unor agenți de reticulare recomandați de literatura de specialitate (Solt *et al.*, 2019): PMDI și glucoză;
- ❑ Mărirea graduală a procentului de participare a PMDI în rețeta de lignosulfonat oxidat, începând cu 1% din masa totală de aşchii considerată în stare anhidră, până la atingerea limitelor impuse panourilor de tip P2 de standardul SR EN 312:2004, pentru MOE, MOR și IB;
- ❑ Îmbunătățirea rețetelor cu procent mic de participare a polimerului PMDI, prin adiție de glucoză, pentru mărirea reactivității ligninei din compoziție. Procentul de participare a glucozei este de 15% din cantitatea de adeziv;
- ❑ Testarea rezistențelor mecanice ale panourilor fabricate cu noile rețete și compararea rezultatelor;
- ❑ Determinarea profilului densității pe grosimea panourilor și interpretarea rezultatelor.
- ❑ Analiza microscopică a structurii canturilor panourilor realizate experimental, prin mărirea imaginilor de 30 de ori, respective de 180 de ori;
- ❑ Realizarea analizei spectroscopice FTIR pentru probe extrase din panourile fabricate în condiții de laborator cu noile rețete;
- ❑ Determinarea emisiei de formaldehidă pentru panourile realizate cu noile rețete.

5.2. Fabricarea și testarea panourilor cu lignosulfonat de magneziu modificat prin oxidare cu H_2O_2 și agenți de reticulare (PMDI și glucoză)

Investigarea adezivilor și influența agenților de reticulare utilizați în cercetare, respectiv PMDI și glucoză, s-a realizat pe trei direcții:

- fabricarea în condiții de laborator a panourilor cu noile rețete de adezivi;
- testarea performanțelor mecanice ale panourilor;
- analiza spectroscopică a adezivilor din componența panourilor experimentale realizate în această etapă. Această analiză s-a realizat pe mostre extrase din structura panourilor.
- analiza microscopică a structurii pe grosimea (cantul) panourilor, pe epruvete debitate pentru testul de coeziune internă (IB) și profilul densității.

5.2.1. Rețetele de preparare a adezivilor pe bază de lignosulfonat de magneziu modificat prin oxidare cu H_2O_2 și adăugarea de agenți de reticulare (PMDI și glucoză)

Așa cum rezultă din literatura de specialitate, pe lângă PMDI, zaharurile sunt considerate agenți de reticulare, având rolul de a favoriza formarea de legături intramoleculare între polimeri (Solt *et al.*, 2019). Zaharurile sunt purtătoare ale unor grupări de alcool primar și secundar, care, teoretic pot genera reacții de reticulare.

Rezultatele încorporării zaharurilor în adezivi cu și fără emisie de formaldehidă au fost investigate de (Belgacem and Gandini, 2003), în baza reacției de transformare controlată a acestora în furan. Rășinile furanice pot fi utilizate în combinație cu formaldehidă, uree, fenoli și cazeină, aducând o contribuție pozitivă la capacitatea de aderență a particulelor lignocelulozice. Glucoza este un monomer purtător a patru grupări de alcool secundar și o grupare de alcool primar. Unii cercetători au utilizat-o în prepararea unor adezivi poliuretani (Xi *et al.*, 2018).

Rețetele de preparare a adezivilor din această etapă a cercetărilor experimentale vor verifica ipoteza utilizării zaharurilor (respectiv glucozei) ca agenți de reticulare. S-a stabilit o proporție de 15% adaos de glucoză din cantitatea de lignosulfonat de magneziu, substanță uscată. Adaosul de glucoză va fi utilizat în rețetele cu lignosulfonat de magneziu (LIGNEX MG) modificat prin oxidare și adaos de 1%, respectiv de 2% PMDI. Codurile și compoziția panourilor fabricate în condiții de laborator în această etapă a cercetării sunt prezentate în Tabelul 9.

Tabelul 9. Codificarea panourilor, componența și proporția de adeziv

Codul panoului experimental	Proporție din masa totală a așchiilor, în %		Proporție din masa de LIGNEX MG, în %	
	LIGNEX MG modificat prin oxidare (conținut substanță uscată)	PMDI	Glucoză	
LO 15 P1	15%	1%	-	
LO 20 P1	20%	1%	-	
LO 15 P2	15%	2%	-	
LO 20 P2	20%	2%	-	
LO 15 P3	15%	3%	-	
LO 20 P3	20%	3%	-	
LO 15 P1G	15%	1%	15%	
LO 20 P1G	20%	1%	15%	
LO 15 P2G	15%	2%	15%	
LO 20 P2G	20%	2%	15%	

5.2.2. Fabricarea panourilor în condiții de laborator

Pentru fabricarea panourilor s-au utilizat așchii de lemn de la compania producătoare de panouri din așchii de lemn, *Kastamonu S.A România* în următoarea proporție:

- 65 % așchii grosiere;
- 35 % așchii fine

Așchiile, cu umiditate de aproximativ 10%, au fost amestecate împreună, pentru a obține o structură monostratificată a panourilor. Densitatea stabilită ca obiectiv a fost de 650 Kg/m³, densitate comparabilă cu cea a panourilor de PAL cu adezivi ureo-formaldehidici fabricate la *Kastamonu SA România*, de unde provin așchiile de lemn.

S-au utilizat rame de formare a panourilor din cherestea de fag cu dimensiunile de 420 mm x 420 mm x 16 mm și 420 mm x 180 mm x 16 mm. Aceste dimensiuni permit obținerea epruvetelor pentru testările fizice și mecanice ale panourilor. Pentru cel de-al doilea tip de ramă s-a adaptat rețeta de preparare a adezivilor la masa de așchii calculată pentru volumul ramei. Adezivul a fost pregătit înainte de formarea plăcii. Rata de participare a lignosulfonatului de magneziu (conținut substanță

uscată) a fost de 15% și 20% din greutatea totală a aşchiilor de lemn considerat în stare anhidră. Pentru reţetele în care a fost introdusă și glucoză, aceasta fost dizolvată în apa distilată și introdusă în amestecul de lignosulfonat, apă oxigenată și hidroxid de sodiu.

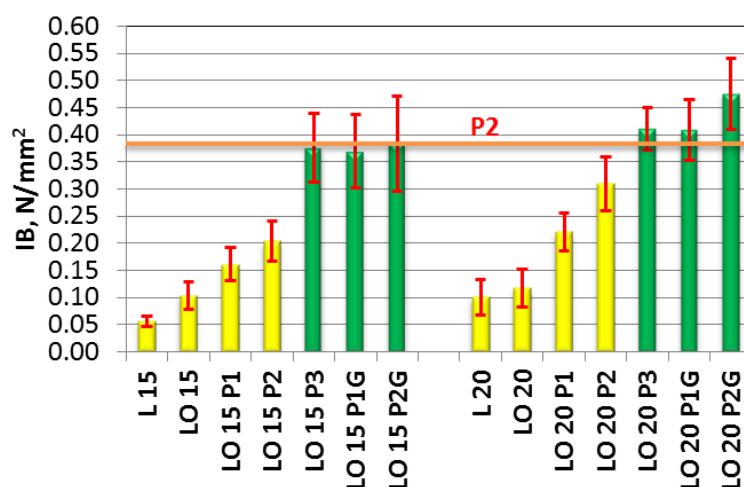
Particulele din lemn au fost amestecate mecanic timp de 10 min cu adezivul preparat, apoi s-a introdus PMDI în amestecul rezultat și s-a continuat încă 5 min omogenizarea mecanică a amestecului. Amestecul a fost apoi aşezat pe straturi în ramele de formare și pre-presat manual. S-au utilizat două table din oţel pentru contactul cu platanele preseii. Între cele două table și covorul de aşchii s-au amplasat coli de hârtie termorezistentă. După pre-presarea covorului, rama de formare a fost îndepărtată și covorul a fost introdus în presă, între cele două table și presat la cald la temperatura de 180 °C timp de 16 minute, sub o presiune de 2,5 N/mm². După ce au fost scoase din presă, panourile au fost condiţionate la o temperatură de 20 °C și o umiditate relativă de 65% timp de 7 zile.

După condiţionare, panourile experimentale au fost tăiate în probe pentru testarea proprietăţilor mecanice, a profilului densităţii și a emisiei de formaldehidă, conform schemelor prezentate în capitolul anterior, pentru celelalte panouri experimentale. Au fost fabricate cel puțin câte două replici pentru fiecare tip de panou.

5.2.3. Rezultatele testelor mecanice

Pentru a compara proprietăţile mecanice ale tuturor panourilor din PAL care utilizează ca materie primă adeziv pe bază de lignosulfonat de magneziu LIGNEX MG, rezultatele investigaţiilor efectuate asupra proprietăţilor mecanice au fost centralizate și exemplificate în diagrama prezentată în Fig. 12. Coloanele colorate în galben reprezintă valorile care nu se încadrează în limitele admisibile, iar cele colorate în verde sunt cele care au depășit limitele inferioare ale proprietăţilor mecanice stipulate în standardul SR EN 312:2004.

Rezultatele prezentate în aceste grafice arată că plăcile aglomerate care îndeplinesc condiţiile impuse pentru panourile tip P2 cu aplicarea în mediu uscat pentru panouri îmbinate (inclusiv mobil), sunt panourile cu 15% și 20% adeziv pe bază de lignină oxidată (din lignosulfonat de magneziu) și adaos de 3% PMDI (LO 15 P3 și LO 20 P3), sau 1% PMDI și glucoză (LO 15 P1G și LO 20 P1G) și 2% PMDI și glucoză (LO 15 P2G și LO 20 P2G).



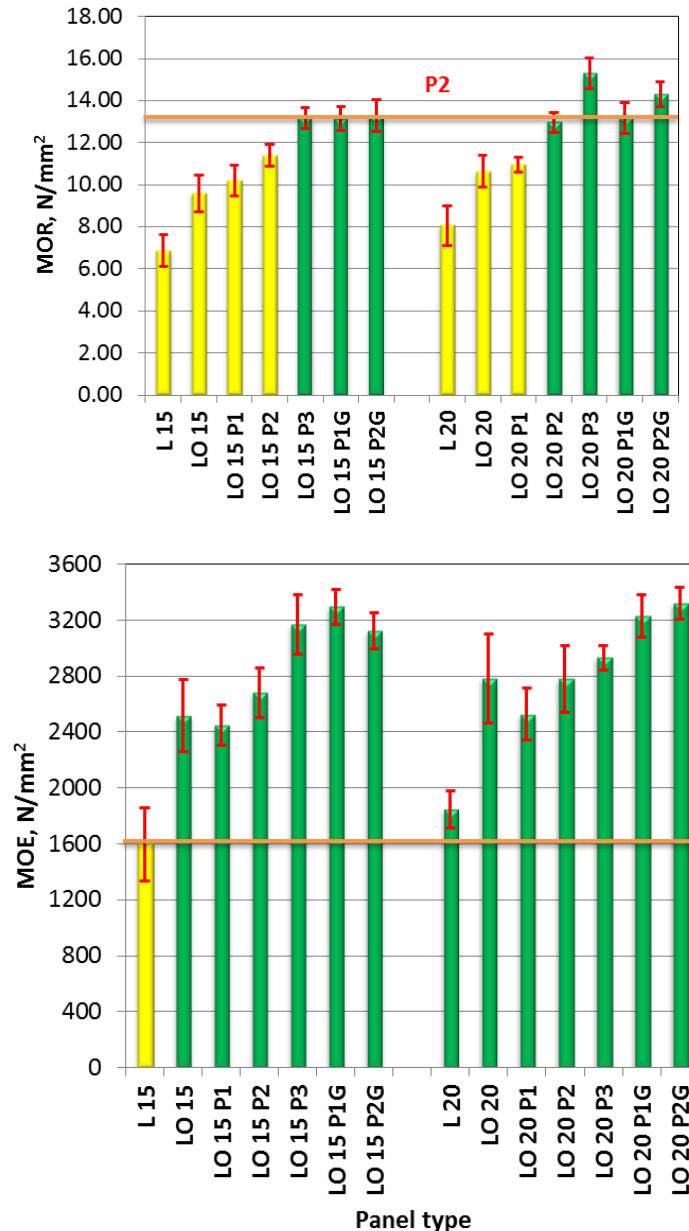


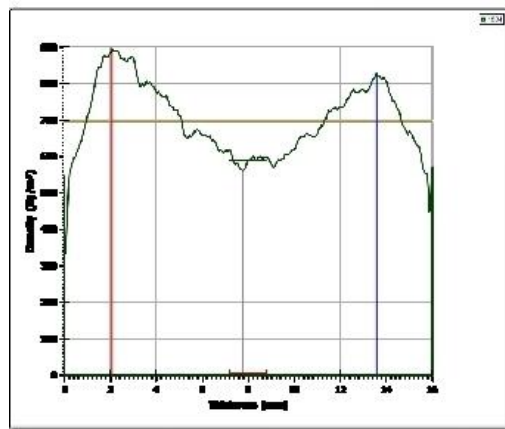
Fig. 12. Centralizarea rezultatelor pentru proprietățile mecanice (IB, MOR și MOE) ale panourilor cu adezivi pe bază de lignosulfonat de magneziu LIGNEX MG.

5.2.4. Profilul densității pe grosimea panourilor (VDP)

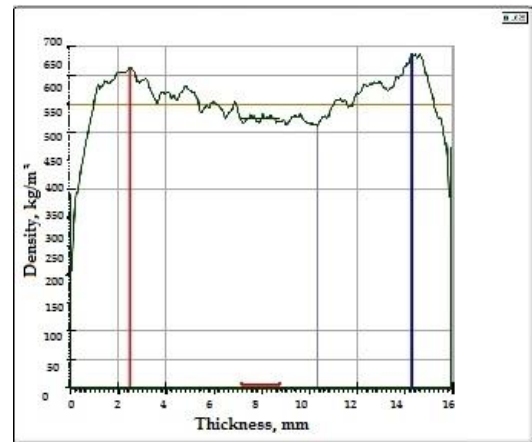
Analizând profilele densităților ca observație generală, se poate remarca faptul că o dată cu creșterea procentului de participare a PMDI și cu adăția de glucoză, diferența densității între suprafețele panoului și miez se reduce și de asemenea, distanța între maximum densității și fețele panoului devine mai mică, ceea ce denotă faptul că spre zona de suprafață vor crește rezistențele mecanice.

Acest lucru a fost dovedit și de rezultatele la testele mecanice, unde s-a observat o creștere semnificativă a coeziunii interne (IB) pentru panourile cu adăție mai mare de PMDI și glucoză. Diferențe majore ale profilului densității Fig. 13, între panourile cu 15 % adeziv și cele cu 20% adeziv nu se observă, singura diferență o reprezintă profilul mai adâncit în zona de mijloc (a miezului) pentru cele cu conținut mai mic de adeziv.

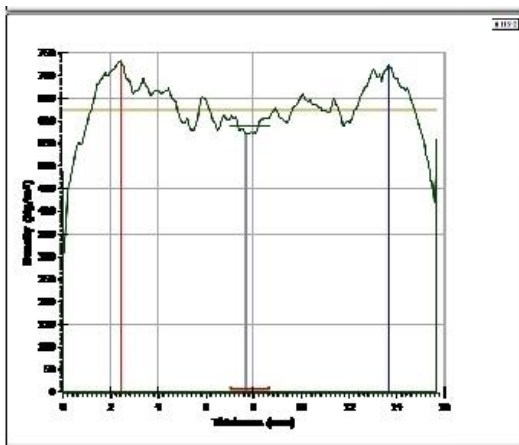
În concluzie, profilul densităţii pe grosimea panoului este un instrument bun de anticipare a comportamentului acestuia la rezistenţele mecanice şi totodată are avantajul că nu este un test distructiv.



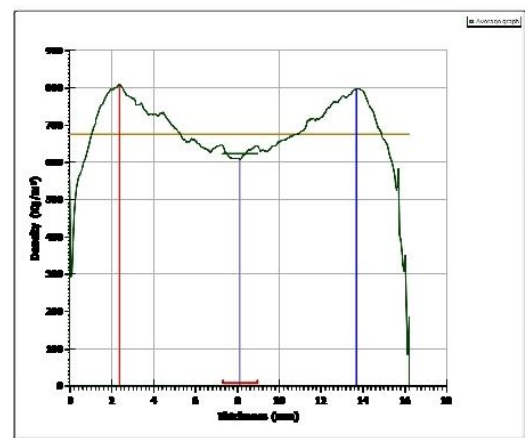
a.



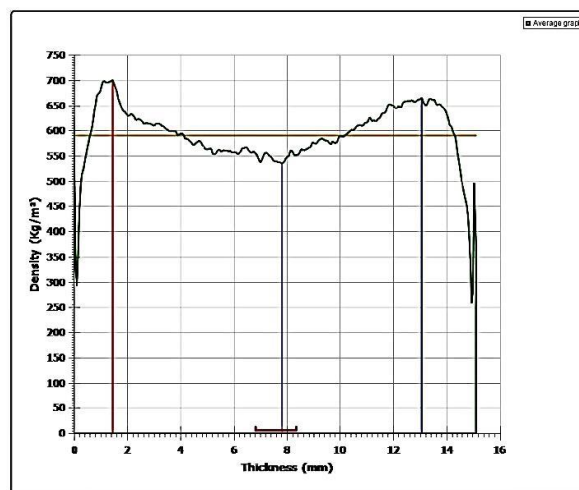
b.



c.



d.

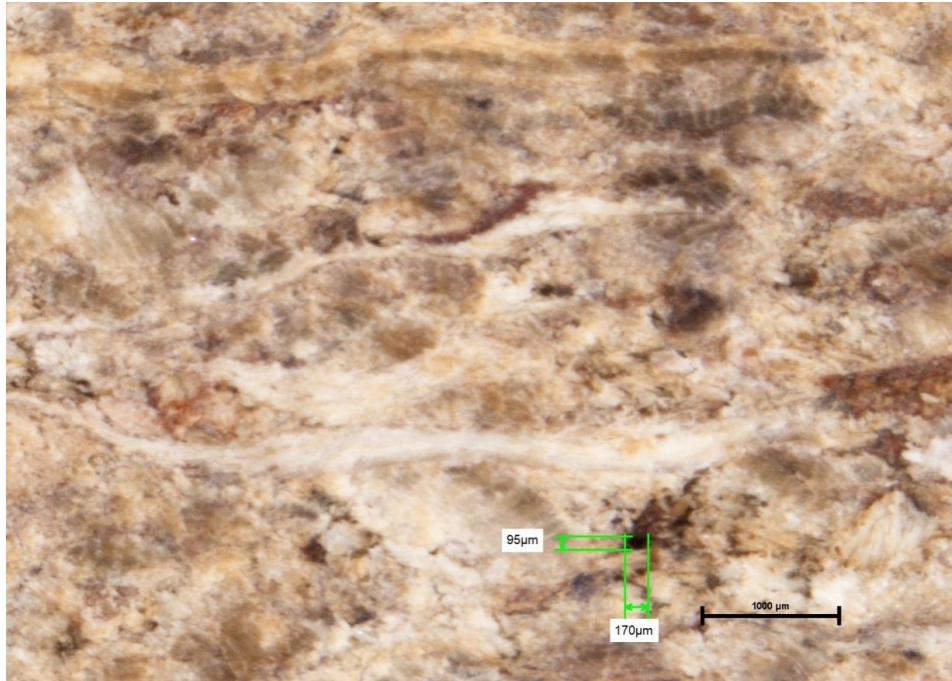


e.

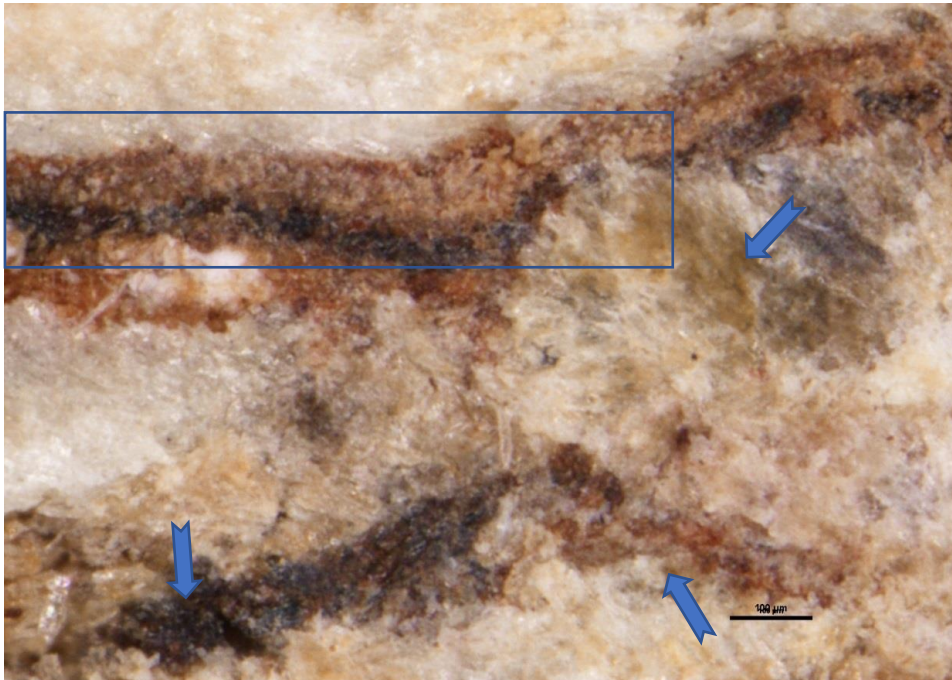
Fig. 13. Profilul densităţii pentru panourile realizate cu lignosulfonat de magneziu (LIGNEX MG F) modificat chimic prin oxidare, în proporţie de 20%; a. cu adaos de 1% PMDI; b. cu adaos de 2% PMDI; c. cu adaos de 3% PMDI; d. cu adaos de 1% PMDI şi glucoză; e. cu adaos de 2% PMDI şi glucoză.

5.2.5. Analiza microscopică a structurii panourilor

Analiza microscopică la stereo-microscopul Nikon SMZ18 s-a realizat pentru panourile cu adeziv preparat din lignosulfonat de magneziu modificat chimic prin oxidare, la care s-au adăugat gradual 1%, 2% și 3% PMDI, apoi glucoză pentru rețetele cu 1% și 2% PMDI.



a.



b.

Fig. 14 Imagini mărite la microscop de 30 de ori pentru cantul panoului (LO 15 P1); a. mijloc; b. interfața adeziv-așchii de lemn (mărire de 180 de ori).

Analiza microscopică a structurii acestor panouri s-a făcut prin mărirea imaginii de 30x, iar pentru zonele de interfață dintre adeziv și particulele de lemn s-a aplicat o mărire a imaginii de 180x. Pentru analiza microscopică s-au utilizat epruvetele de 50 mm x 50 mm, pregătite pentru testul de coeziune internă și analiza profilului densității pe grosime.

S-au cercetat la microscop cu atenție atât zonele de miez, cât și cele ale fețelor și s-au scos în evidență prin înregistrarea imaginilor, zonele semnificative din punct de vedere al structurii și anume cele în care s-au remarcat goluri, sau aglomerări de adeziv, sau zone de interferență între aşchii și adeziv, prin mărire a imaginilor de 30x și 180x.

Se remarcă culoarea galben-transparentă a adezivului în zonele de contact dintre aşchii, iar în zona încadrată în dreptunghiul albastru se poate observa aglomerarea de adeziv dintr-un gol din structură, de culoare maro-transparent, culoare dată de cantitatea mai mare de adeziv acumulată în acea zonă.

Au fost observate la nivel macroscopic goluri între aşchiile încleiate în toate structurile, în cele cu glucoză utilizată ca agent de reticulare fiind de dimensiuni mai mici și mai rare, iar pentru structurile cu 3% PMDI (LO 15 P3 și LO 20 P3) prezența acestor goluri a fost extrem de rară. Dacă pentru structurile realizate cu 1% PMDI (LO 15P1 și LO 20P1) s-au măsurat goluri cu lungimi de 894 μm și 634 μm , pentru cele cu 2% PMDI (LO 15P2 și LO 20P2) aceste dimensiuni s-au dovedit a fi mai reduse: s-au măsurat goluri de 443 μm și 225 μm . Pentru structurile cu 1% PMDI și aditie de glucoză (LO 15P1G și LO 20P1G) s-au măsurat dimensiuni ale golurilor de 327 μm x 136 μm , respectiv 171 μm x 75 μm , iar pentru panourile cu 2% PMDI și glucoză (LO 15P2G și LO 20P2G) s-a observat o structură destul de compactă (măsurându-se pentru varianta de panou cu 15% adeziv, goluri de 170 μm x 95 μm).

Ca observație generală, s-a remarcat că repartizarea golurilor pe grosimea panoului s-a concentrat pe zona de miez la majoritatea panourilor, existând zone densificate (la 2 mm - 4 mm de margine), unde aceste goluri sunt mult mai puține, sau chiar absente.

În Fig. 15 sunt prezentate două asemenea exemple (pentru panoul LO 20 P1 - stânga și LO 20 P2 - dreapta), unde cu săgeată albastră este marcată marginea panoului, corespunzătoare uneia dintre fețe. Prin analogie cu graficele de profil ale densității pe grosimea panoului, aceste zone densificate corespund cu vârfurile de maxim ale densității, situate în general la panourile experimentale studiate în acest capitol la 2 mm – 4 mm de fețe.

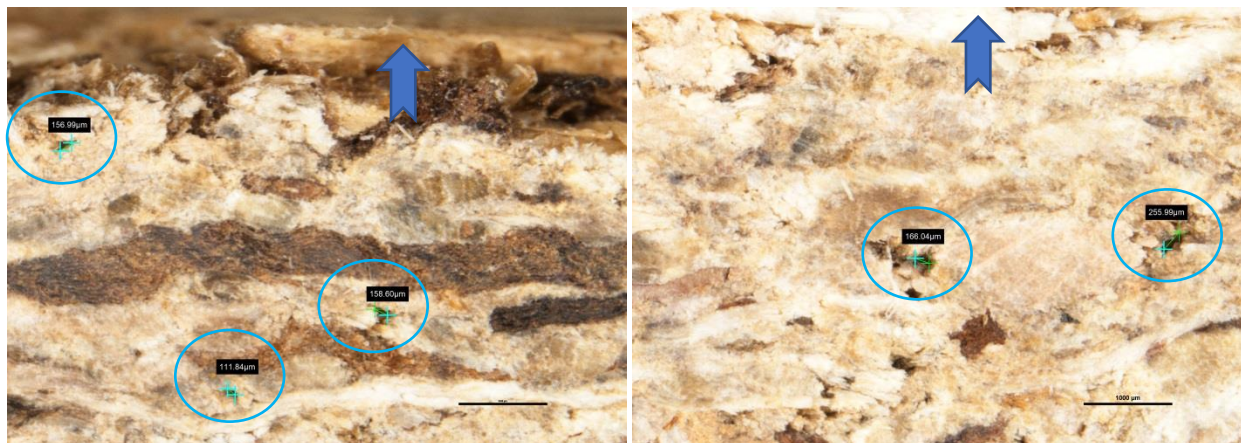


Fig. 15. Imagini mărite la microscop de 30 de ori pentru cantul panoului (LO 20 P1); a. mijloc; b. interfața adeziv-aşchii de lemn (mărire de 180 de ori).

5.3. Analiza FTIR a adezivilor pe bază de lignosulfonat de magneziu modificat prin oxidare cu H_2O_2 și adaos de PMDI și glucoză

Probele pentru analiza spectroscopică Fourier (FTIR) a fost efectuată pe probe extrase din panourile experimentale, din zonele cu aglomerări de adeziv observate în analiza microscopică. S-au utilizat panourile experimentale cu procent mai mare de adeziv (20%) pentru toate tipurile de structuri, iar modificările structurale au fost comparate cu cele ale adezivului rezultat din lignosulfonatul pulbere în amestec cu apa (10:1) și reticulat (L20 Ad L1-R) în imaginea din Fig. 16.

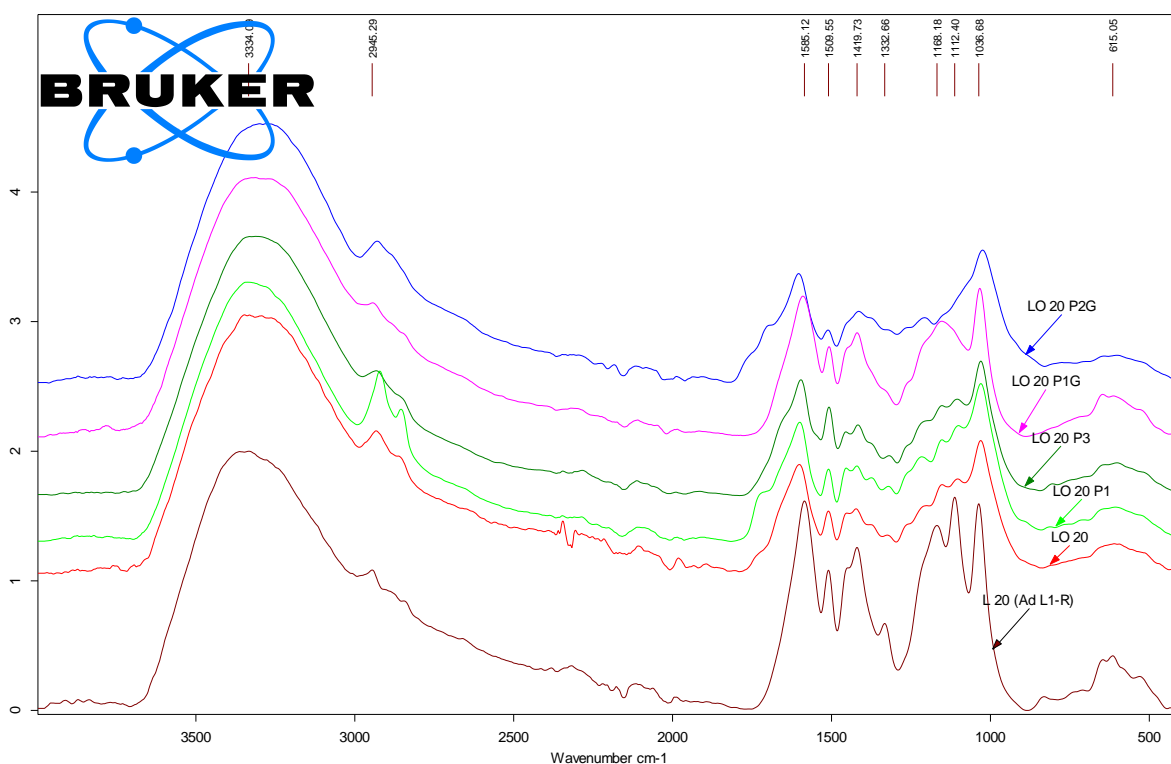


Fig. 16. Analiza FTIR în benzile de la 400 cm^{-1} la 4000 cm^{-1}

S-au observat modificări structurale datorate adăugării de glucoză ca agent de reticulare la lignina oxidată (LO 20 P1G, LO 20 P2G) (Fig. 60), cum ar fi: creșterea benzii de absorbție 1422 cm^{-1} , creșterea benzii 1152 cm^{-1} , care cumulează și absorbția la 1220 cm^{-1} . Pentru LO 20 P1G, se observă un umăr la banda de absorbție de 1760 cm^{-1} , un vârf mic la 1700 cm^{-1} (grupare carbonil în structura uretanică), scăderea vibrației scheletice a ligninei la 1515 cm^{-1} și absorbție crescută la 1216 cm^{-1} , care este caracteristică structurilor de uretan.

Toate aceste modificări structurale sugerează implicarea glucozei și a ligninei în reticularea cu PMDI.

5.4. Emisia de formaldehidă a panourilor fabricate cu adeziv pe bază de lignosulfonat de magneziu modificat prin oxidare cu H₂O₂ și adaos de PMDI și glucoză

Rezultatele emisiilor de formaldehidă obținute pentru panourile realizate cu cu adeziv pe bază de lignină modificată chimic prin oxidare, adiție de PMDI și glucoză, sunt prezentate în Tabelul 10.

Table 10. Valorile emisiei de formaldehidă pentru panourile cu adeziv pe bază de lignosulfonat de magneziu modificat prin oxidare cu H₂O₂ și adaos de PMDI și glucoză

Panouri cu 15% adeziv		Panouri cu 20% adeziv	
LO 15 P1	0,547	LO 20 P1	0,553
LO 15 P2	0,509	LO 20 P2	0,477
LO 15 P3	0,433	LO 20 P3	0,401
LO 15 P1G	0,33	LO 20 P1G	0,386
LO 15 P2G	0,32	LO 20 P2G	0,347

Rezultatele din Tabelul 10 arată că valorile emisiilor de formaldehidă sunt sub limita maximă impusă de standard pentru clasa de emisie E1 (3,5 mg/m²h). Pentru panourile cu 15% adeziv în componență, emisia de formaldehidă a fost cu de 6,4 ori, până la 10,9 ori mai mică decât valoarea acceptabilă pentru clasa de emisie E1, valorile cele mai scăzute înregistrându-se pentru panourile cu aport mare de PMDI și glucoză.

Pentru panourile cu 20% adeziv în componență, emisia de formaldehidă a fost cu de 6,3 ori, până la 10 ori mai mică decât valoarea acceptabilă pentru clasa de emisie E1, valorile cele mai scăzute înregistrându-se, de asemenea, pentru panourile cu aport mare de PMDI și glucoză.

O comparație între toate panourile experimentale studiate în această teză de doctorat, datele privind emisia de formaldehidă au fost centralizate în graficele din Fig. 17.

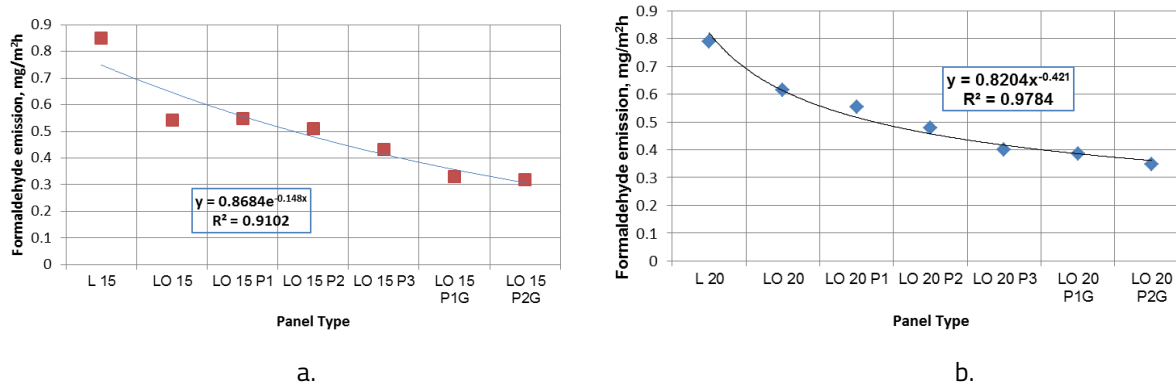


Fig. 17. Curbele de variație a emisiei de formaldehidă în funcție de contribuția PMDI și a glucozei în rețetele de adezivi; a. pentru panouri cu 15% adeziv; b. pentru panouri cu 20% adeziv

Datorită toleranței superioare la umiditate a PMDI, nu a fost necesar să se usuce particulele de lemn la niveluri mai mici de 4%, conținutul de umiditate al particulelor de lemn a variat între 10% și 15%, ceea ce este ideal pentru încliere (Costa, 2013). Conținutul ridicat de umiditate facilitează viteza de hidroliză și transportul formaldehidei din panoul de plăci aglomerate (Eom *et al.*, 2006). Așa cum se

arată în Fig. 17, s-a obținut un grad ridicat de corelație ($R^2 = 0.91$, respectiv 0.97) între cantitatea de formaldehidă eliberată și procentul de PMDI, respectiv cel de PMDI-glucoză.

Scăderea emisiilor de formaldehidă odată cu creșterea nivelului de PMDI și glucoză ar putea fi explicată prin întărirea mai rapidă a filmului adeziv format de PMDI pe suprafețele particulelor, care poate împiedica eliberarea formalhidei de pe suprafețele particulelor (Eom *et al.*, 2006). Această teorie este susținută de imaginile microscopice, care au arătat o bună aderență la interfața dintre așchiile de lemn și adeziv. Mai mulți cercetători (Costa, 2013; Eom *et al.*, 2006; Kim *et al.*, 2006), au raportat că substanțele cu grupări hidroxil contribuie atât la coeziunea internă ridicată a plăcii, cât și la emisia redusă de formaldehidă a plăcilor aglomerate (Hansen *et al.*, 2012).

Pe baza acestei teorii, D-glucoza, care are grupe hidroxil în compoziția sa, poate reduce astfel emisia de formaldehidă, așa cum se poate observa pentru panourile LO 20 P1G și LO 20 P2G. Valorile emisiilor de formaldehidă sunt mult mai mici decât limita standardizată specificată pentru clasa E1 ($3,5 \text{ mg/m}^2\text{h}$) [EN 13986:2004 +A1:2015]. Se poate observa că valorile emisiilor de formaldehidă obținute sunt apropiate de cele ale unor specii naturale de lemn (brad Douglas și stejar: $0,397 \text{ mg/m}^2\text{h}$ și respectiv $0,43 \text{ mg/m}^2\text{h}$) (Salem *et al.*, 2013).

5.5. Concluzii privind emisia de formaldehidă și performanțele mecanice ale panourilor cu adeziv pe bază de lignosulfonat de magneziu modificat prin oxidare cu H_2O_2 și agenți de reticulare (PMDI și glucoză)

- ❑ Utilizarea lignosulfonatului de magneziu în stare pură (pulbere) ca adeziv în construcția panourilor din așchii de lemn nu aduce performanțele mecanice cerute unor panouri de uz general în mediu uscat (tip P1) sau ale unor panouri pentru îmbinări, inclusiv mobilier, pentru utilizare în mediu uscat (panouri tip P2), conform SR EN 312:2004.
- ❑ Oxidarea lignosulfonatului de magneziu cu apă oxigenată la temperatura mediului ambiant și aducerea amestecului, cu ajutorul NaOH, la un pH bazic = 9, nu a adus îmbunătățirile necesare pentru ca panourile să ajungă la performanțele mecanice cerute.
- ❑ Aportul de PMDI s-a făcut simțit în performanțele mecanice cerute panourilor, numai pentru un aport de 3% din masa totală a așchiilor în rețeta adezivului.
- ❑ Adăosul de glucoză a îmbunătățit simțitor coeziunea internă (IB) și rezistența la încovoiere (MOR) a structurilor cu 1% și 2% PMDI, la valori peste limitele minime impuse de SR EN 312:2004, deci poate fi o variantă de mărire a reactivității ligninei în prezența PMDI.
- ❑ Modificările structurale rezultate în urma analizei FTIR a tuturor adezivilor pe bază de lignosulfonat modificat prin oxidare cu H_2O_2 și adăugarea de PMDI și glucoză, sugerează implicarea glucozei și a ligninei în reticularea cu PMDI.
- ❑ Atât analiza microscopică a structurii panourilor, cât și graficele de profil ale densității pe grosimea panoului, indică zone densificate, care corespund cu vârfurile de maxim ale densității, situate în general la panourile experimentale studiate în acest capitol la 2 mm – 4 mm de fețe.
- ❑ Valorile emisiilor de formaldehidă obținute sunt apropiate de cele ale unor specii naturale de lemn (brad, Douglas și stejar), acestea au valori de 6,3 până la 10,9 ori mai mici decât valoarea limită admisibilă de $3,5 \text{ mg/m}^2\text{h}$, prin adăugarea de PMDI și glucoză, tinzând către clasa de emisie super E0.

- ❑ Există trei variante de adezivi care au avut rezultate pozitive în ceea ce priveşte fabricarea de panouri din aşchii de lemn cu caracteristici mecanice acceptabile şi "zero" formaldehidă, care au la bază lignosulfonatul de magneziu modificat prin oxidare cu apă oxigenată (7,5%) în prezenţa NaOH până la un pH = 9 cu (în procent de 15% sau 20% din masa de aşchii uscate):
 1. Adiţia unui procent de 3% PMDI (din masa de aşchii uscate), în compoziţia adezivului.
 2. Adiţia unui procent de 1% PMDI (din masa de aşchii uscate) şi 15% glucoză (din cantitatea de lignosulfonat).
 3. Adiţia unui procent de 2% PMDI (din masa de aşchii uscate) şi 15% glucoză (din cantitatea de lignosulfonat).
- ❑ Din punct de vedere economic, variantele cu procent mai mic de PMDI (1%) din cele menţionate anterior şi adiţie de glucoză sunt mai avantajoase.
- ❑ Un procent de participare de 15% a lignosulfonatului e suficient pentru a depăşi cu puţin limitele admisibile ale rezistenţelor mecanice, dar valorile mai mari, "de siguranţă" se obţin pentru un procent de participare de 20% a lignosulfonatului.

Capitolul 6. Concluzii generale. Contribuţii originale. Diseminarea rezultatelor. Direcţii viitoare de cercetare.

6.1. Concluzii generale

Această teză de doctorat a avut ca scop realizarea unor panouri lignocelulozice cu emisie scăzută de formaldehidă. Studiul literaturii de specialitate din domeniu a creat o direcţie de cercetare în rezolvarea temei de doctorat, bazată pe utilizarea ligninei, o resursă naturală, provenită ca deşeu din fabricarea celulozei.

Studiile de specialitate referitoare la utilizarea ligninei au arătat că reactivitatea acesteia în stare naturală este redusă, motiv pentru care s-au studiat diverse metode de mărire a reactivităţii acesteia, una dintre aceste metode fiind hidroximetilarea şi oxidarea.

Cercetările preliminare realizate pentru selectarea metodei, de hidroximetilare sau oxidare, au avut în vedere două reţete de hidroximetilare şi o reţetă mai simplă de preparare prin oxidarea ligninei. Pentru cercetarea experimentală s-a utilizat lignosulfonatul de magneziu LIGNEX MG, furnizat de firma Sappi Biotech GmbH, din Stockstadt, Germania, special pentru aceste studii.

Metodele de hidroximetilare a ligninei au fost mai dificile decât cea de oxidare, acest lucru constituind un avantaj luat în considerare la alegerea reţetei finale pentru continuarea studiilor. Adezivii preparaţi prin cele trei metode au fost utilizaţi la fabricarea unor panouri de tip PAL, din care s-au debitat epruvete şi s-au realizat teste mecanice de coeziune internă.

Datorită rezultatelor bune obţinute cu lignina modificată prin oxidare şi dat fiind şi avantajul uşurinţei preparării, a fost aleasă această metodă pentru continuarea cercetării. Deşi această reţetă de oxidare nu a dat rezultatele dorite pentru performanţa mecanică a panourilor, s-a dovedit în urma cercetărilor experimentale că adiţia unor agenţi de reticulare precum PMDI şi glucoza au un efect pozitiv în acest sens. În literatura de specialitate aceştia sunt încadraţi şi în categoria bio-captorilor, cu rol de reducere a emisiei de formaldehidă.

În cercetarea experimentală, pentru rezolvarea temei de doctorat, s-au realizat plăci din aşchii de lemn cu variante de adezivi bazaţi pe un aport de 15%, respectiv 20% lignosulfonat de magneziu,

calculat din masa de aşchii uscate a panoului, la care s-au adăugat gradual PMDI (1%, 2% și 3%), apoi glucoză (15% din masa lignosulfonatului). Aceste panouri au fost testate pentru rezistențele mecanice conform SR EN 310: 1993 pentru determinarea rezistenței la încovoiere (MOR) și a modulul de elasticitate (MOE) și SR EN 319: 1993 pentru determinarea coeziunii interne (IB).

Rezultatele au fost comparate cu limitele impuse de standardul european pentru plăcile din aşchii de lemn conform standardului SR EN 312:2004 pentru plăcile P2, destinate mediului interior, inclusiv mobilierului. În afară de rezistențele mecanice, s-a investigat profilul densității panourilor, s-a analizat la nivel microscopic structura acestora și s-a determinat emisia de formaldehidă prin metoda de analiză a gazului.

În urma cercetărilor efectuate, se pot trage următoarele concluzii:

- ❑ Utilizarea lignosulfonatului de magneziu LIGNEX MG în stare pură (pulbere), ca adeziv cu caracteristici termoplastice, a dus la obținerea unor panouri din aşchii de lemn cu performanțe slabe din punct de vedere al caracteristicilor mecanice, care nu îndeplinesc condițiile impuse de standardul SR EN 312: 2004, nici pentru plăci de uz general (P1), nici pentru plăci destinate îmbinărilor în mediu uscat (P2).
- ❑ Procesul de oxidare a lignosulfonatului de magneziu cu apă oxigenată (H_2O_2) și aducerea cu ajutorul hidroxidului de sodiu (NaOH) la un pH 43bazic (= 9), a adus îmbunătățiri în performanțele mecanice ale panourilor, dar nu suficient.
- ❑ Emisiile de formaldehidă determinate pentru panourile din aşchii de lemn încleiate cu lignosulfonat de magneziu în stare pură (L 15 și L 20), dar și pentru cele cu modificare chimică a lignosulfonatului prin oxidare (LO 15 și LO 20) se încadrează în categoria ultra-joasă, sau emisie de "formaldehidă 0".
- ❑ S-a observat că prin procedeul de oxidare a lignosulfonatului utilizat ca adeziv, scade și emisia de formaldehidă, comparativ cu utilizarea lignosulfonatului pulbere ca adeziv.
- ❑ Aportul de PMDI s-a făcut simțit în performanțele mecanice cerute panourilor, numai pentru un aport de 3% din masa totală a aşchiilor în rețeta adezivului.
- ❑ Adaosul de glucoză a îmbunătățit simțitor coeziunea internă (IB) și rezistența la încovoiere (MOR) a structurilor cu 1% și 2% PMDI. Aceste panouri (LO 15 P1G, LO 15 P2G LO 20 P1G LO 20 P2G) sunt posibile variante de plăci aglomerate cu emisie scăzută de formaldehidă și performanțe mecanice bune. Modificările structurale rezultate în urma analizei FTIR a tuturor adezivilor pe bază de lignosulfonat modificat prin oxidare cu H_2O_2 și aditie de PMDI și glucoză, sugerează implicarea glucozei și a ligninei în reticularea cu PMDI.
- ❑ Atât analiza microscopică a structurii panourilor, cât și graficele de profil ale densității pe grosimea panoului, indică zone densificate, care corespund cu vârfurile de maxim din profilul densității pe grosimea panoului, situate în general la panourile experimentale din acest studiu la 2 mm – 4 mm de fețe. Conform unor cercetări din literatura de specialitate, acest profil se poate modifica prin ajustarea tehnologiei de presare și apropierea zonei densificate de fețele panourilor, ceea ce duce la creșterea rezistențelor mecanice.
- ❑ Valorile emisiilor de formaldehidă obținute pentru toate panourile din acest studio sunt apropiate de cele ale unor specii naturale de lemn (brad, Douglas și stejar), acestea au valori de 6,3 până la 10,9 ori mai mici decât valoarea limită admisibilă de 3,5 mg/m²h, datorită aditiei de PMDI și glucoză.

- ❑ Există trei variante de adezivi care au avut rezultate pozitive în ceea ce priveşte fabricarea de panouri din aşchii de lemn cu caracteristici mecanice acceptabile şi "zero" formaldehidă, care au la bază lignosulfonatul de magneziu modificat prin oxidare cu apă oxigenată (7.5%) în prezenţa NaOH până la un pH = 9 cu (în procent de 15% sau 20% din masa de aşchii uscate).
 1. Adiţia unui procent de 3% PMDI (din masa de aşchii uscate), în compoziţia adezivului.
 2. Adiţia unui procent de 1% PMDI (din masa de aşchii uscate) şi 15% glucoză (din cantitatea de lignosulfonat).
 3. Adiţia unui procent de 2% PMDI (din masa de aşchii uscate) şi 15% glucoză (din cantitatea de lignosulfonat).
- ❑ Din punct de vedere economic, variantele cu procent mai mic de PMDI (1%) din cele menţionate anterior şi adiţie de glucoză sunt mai avantajoase.
- ❑ Un procent de participare de 15% a lignosulfonatului e suficient pentru a depăşi cu puţin limitele admisibile ale rezistenţelor mecanice, dar valorile mai mari, "de siguranţă" se obţin pentru un procent de participare a lignosulfonatului de 20%.

6.2. Contribuţii originale

- ❑ Compararea metodelor de creştere a reactivităţii lignosulfonaţilor, respectiv oxidarea şi hidroximetilarea şi selectarea reţetei adecvate, în baza cercetărilor experimentale efectuate în teză.
- ❑ Elaborarea reţetelor (14 reţete) şi prepararea adezivilor pe bază de lignosulfonat de magneziu şi îmbunătăţirea acestora, în mod original, utilizând agenţi de reticulare şi bio-captori de formaldehidă identificaţi în literatura de specialitate.
- ❑ Elaborarea metodei experimentale de identificare a reţetelor de adezivi adecvate care vor fi utilizate în vederea obţinerii plăcilor aglomerate cu emisie scăzută de formaldehidă şi performanţe mecanice bune.
- ❑ Stabilirea tehnologiei şi fabricarea în condiţii de laborator a plăcilor aglomerate experimentale (peste 70 de panouri), folosind reţetele originale de adeziv.
- ❑ Cercetările şi testele efectuate la nivel de laborator au dovedit că au rezultat şase structuri de panouri din aşchii de lemn, cu adezivi pe bază de lignosulfonat de magneziu, care să îndeplinească performanţele mecanice cerute pentru panouri destinate îmbinărilor, inclusiv mobilier, cu utilizare în mediu uscat şi cu emisii de formaldehidă apropiate de cele ale lemnului masiv, şi anume:

LO 15 P3 – panou cu adeziv pe bază de LIGNEX MG (15% din masa aşchiilor) oxidat şi adaos de 3% PMDI;

LO 20 P3 – panou cu adeziv pe bază de LIGNEX MG (20% din masa aşchiilor) oxidat şi adaos de 3% PMDI;

LO 15 P1G – panou cu adeziv pe bază de LIGNEX MG (15% din masa aşchiilor) oxidat, adaos de 1% PMDI şi glucoză;

LO 20 P1G – panou cu adeziv pe bază de LIGNEX MG (20% din masa aşchiilor) oxidat, adaos de 1% PMDI şi glucoză;

LO 15 P2G – panou cu adeziv pe bază de LIGNEX MG (15% din masa aşchiilor) oxidat, adaos de 2% PMDI și glucoză;

LO 20 P2G – panou cu adeziv pe bază de LIGNEX MG (20% din masa aşchiilor) oxidat, adaos de 2% PMDI și glucoză;

Aceste panouri din PAL au fost fabricate pe baza rețetelor originale de adezivi și a tehnologiei propuse de autorul tezei.

6.3. Diseminarea rezultatelor

Rezultatele cercetărilor efectuate în cadrul prezentei teze de doctorat au fost diseminate prin publicarea unui articol indexat ISI Web of Knowledge în jurnalul Applied Sciences, cu factor de impact 2.679, un articol în revista Pro Ligno, indexată BDI și o participare la conferință internațională și un articol acceptat spre publicare în jurnalul Pro Ligno, vol. 17, nr.4 din 2021.

Titlurile articolelor sunt:

1. Balea Paul, G., Timar, M.C., Zeleniuc, O., Lunguleasa, A., Cosereanu, C. (2021). Mechanical Properties and Formaldehyde Release of Particleboard Made with Lignin-based Adhesives, Applied Sciences 11, 8720. DOI: 1
2. Balea (Paul), G.M., Coșereanu, C. (2019). Influence of lignin-based adhesives upon the properties of particleboards made from rape straws, Pro Ligno 15 (1), pp. 49-54.
3. Balea (Paul), G.M., Coșereanu, C., Pourtahmasi, K. (2019). Lignin based adhesive for particleboard manufacturing and formaldehyde emission. Proceedings of the International Conference "Wood Science and Engineering in the Third Millennium", ICWSE, Braşov, 2019.
4. Balea (Paul), G.M., Coșereanu, C. Particleboard with low formaldehyde emission. Mechanical strength and resistance to water. Acceptat spre publicare în jurnalul Pro Ligno 17 (4).

Autorul tezei de doctorat este primul autor al tuturor manuscriselor publicate.

6.4. Direcții viitoare de cercetare

- ❑ Îmbunătățirea profilului densității panourilor prin ajustarea parametrilor tehnologici de presare: micșorarea timpului de presare, mărirea presiunii la începutul procesului, micșorarea timpului de închidere a preseii, pentru mutarea zonei de densificare maximă a panoului cât mai aproape de suprafață;
- ❑ Verificarea rețetelor de adezivi pe bază de lignină, elaborate în această teză de doctorat și pe panouri de PAL tristratificate;
- ❑ Verificarea rețetelor elaborate în această teză de doctorat în regim industrial, pentru validarea rezultatelor la scară mai largă;
- ❑ Investigarea absorbției de apă și umflarea în grosime a panourilor la imersie în apă timp de 2 ore și 24 de ore;

- ✦ Utilizarea altor tipuri de lignine (Kraft, lignosulfonat de amoniu, etc) în prepararea adezivilor cu reţetele elaborate în această teză de doctorat și verificarea lor în fabricarea panourilor din aşchii de lemn;

- ✦ Utilizarea reţetelor de adezivi din această cercetare și pentru fabricarea panourilor din fibre de lemn.

- ✦ Continuarea cercetărilor din această lucrare cu utilizarea panourilor pentru furniruire și diverse tipuri de îmbinări specifice construcției mobilierului.

- ✦ Studii și cercetări privind prelucrabilitatea tehnologică a acestor panouri: tăiere, frezare, șlefuire, etc.

BIBLIOGRAFIA

- Alonso, M. V., Oliet, M., Rodriguez, F., Garcia, J., Gilarranz, M.A. and Rodriguez, J.J. (2005). Modification of ammonium lignosulfonate by phenolation for use in phenolic resins,. *Bioresource Technology* 96, pp. 1013-1018.
- Aro, T.; Fatehi, P. (2017). Production and Application of Lignosulfonates and Sulfonated Lignin, *Chem Sus Chem* 10, pp. 1861 –1877.
- Belgacem, M.N., Gandini, A. (2003). Furan-Based Adhesives. Chapter 30, in *Handdbook of Adhesive Technology*, second edition, Taylor & Francis Group, LLC.
- Boran, S., Usta, M., Gümüşkaya, E. (2011). Decreasing formaldehyde emission from medium density fiberboard panels produced by adding different amine compounds to urea formaldehyde resin. *Int. J. Adhes. Adhes* 31, pp. 674-678.
- Costa, N. (2013). Adhesive systems for low formaldehyde emission wood-based panels. Disertation presented for the degree of Doctor of Phylosophy in Chemical and Biological Engineering. Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal. Available at: https://www.researchgate.net/publication/260639431_Adhesive_systems_for_low_formaldehyde_emission_wood-based_panels.
- Eom, Y.-G.; Kim, H.-J.; Kim, J.-S.; Kim, S.-M.; Kim, J.-A. (2006). Reduction of Formaldehyde Emission from Particleboards by BioScavengers. *J. Korean Wood Sci. Technol.* 34, 29–41.
- EN 13986:2004+A1:2015. Wood-based panels for use in construction - Characteristics, evaluation of conformity and marking. European Commitee for Standardization.
- ISO 12460-3:2020. Wood-based panels — Determination of formaldehyde release — Part 3: Gas analysis method. International Organization for Standardization 2020.
- EN 322. Wood-based panels – Determination of moisture content. 1993. European Committee for Standardization: Brussels, Belgium.
- EN 323. Wood-based panels – Determination of density. British Standards 1993. European Committee for Standardization: Brussels, Belgium.
- Fapeng, W., Jifu, W., Chunpeng, W., Fuxiang, C., Xiaohuan, L. and Jiuyin, P. (2017). Fabrication of soybean protein-acrylate composite mini-emulsion toward wood adhesive. *European Journal of Wood and Wood Product* 76: pp. 305-313.
- Fernandes, M.R.C.; Huang, X.; Abbenhuis, H.C.I.; Hensen, E.J.M. (2019). Lignin oxidation with an organic peroxide and subsequent aromatic ring opening, *International Journal of Biological Macromolecules* 123, pp. 1044–1051.
- Gamage, N., Setunge, S., Jollands, M., Hague, J. (2009). Properties of hardwood saw mill residue-based particleboards as affected by processing parameters, *Industrial Crops and Products* 29, pp. 248-254.
- Hansen, E.L.; Naerum, L.; Nissen, P. (2012). Method of Reducing the Formaldehyde Emission of a Mineral Fibre Product, and Mineral Fibre Product with Reduced Formaldehyde Emission. Patent BR112013013409A2, 14 June 2012.
- Hemmilä, V.; Trischler, J.; Sandberg, D. (2013). Lignin – an adhesive raw material of the future or waste of research energy, Brischke, C. & Meyer, L. (Eds.) Proc. 9th Meeting of the Northern

- European Network for Wood Science and Engineering (WSE), Hannover, Germany, September 11-12, pp. 98-103.
- Hu, L.; Pan, H.; Zhou, Y.; Zhang, M. (2011). Methods to Improve Lignin's Reactivity as a Phenol Substitute and as a Replacement for Other Phenolic Compounds: a Brief Review, *BioResources* 6(3), pp. 3515-3525.
- Ismita, N., Ranjan, M., Semwal, P and Prakash, A. (2018). Reduction in formaldehyde emission liberation from urea formaldehyde due to Cloisite Na⁺ addition. *International Journal of Chemical Studies* 6(2), pp. 3502-3504.
- ISO 12460-3:2015. Wood-based panels — Determination of formaldehyde release — Part 3: Gas analysis method. Standard revised by ISO 12460-3:2020. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- Kim, S.; Kim, H.-J.; Kim, H.-S.; Lee, H.H. (2006). Effect of bio-scavengers on the curing behavior and bonding properties of melamineformaldehyde resins. *Macromol. Mater. Eng.*, 291, 1027–1034.
- Klapiszewski, L.; Jamrozik, A.; Strzemiecka, B.; Matykiewicz, D.; Voelkel, A.; Jesionowski, T. (2017). Activation of Magnesium Lignosulfonate and Kraft Lignin: Influence on the Properties of Phenolic Resin-Based Composites for Potential Applications in Abrasive Materials, *Int. J. Mol. Sci.* 18(6), 1224.
- Lengyel, K. (2018). Contributions to the manufacturing technology of wooden particleboards (PB) with a view to improving some of their properties, Doctoral thesis, Universitatea Transilvania Brasov, Brasov, Romania, 2018.
- Malutan, T.; Nicu, R.; Popa, V.I. (2008). Contribution to the Study of Hydroxymetylation Reaction of Alkali Lignin, *BioResources* 3(1), pp. 13-20.
- Mansouri, H.R., Navarrete, P., Pizzi, A., Tapin-Lingua, S., Benjelloun-Mlayah, B., Pasch, H., Rigolet, S. (2011). Synthetic-resin-free wood panel adhesives from mixed low molecular mass lignin and tannin. *European Journal of Wood and Wood Products* 69(2), pp.221-229 .
- Neimsuwan, T., Hengniran, P., Siramon, P., Punsuvon, V.. (2017). Effect of tannin addition as a bio-scavenger on formaldehyde content in particleboard. *Journal of Tropical Forest Research* 1(2), pp. 45-56.
- Núñez-Decap, M., Ballerini-Arroyo, A. and Alarcón-Enos, J. (2018). Sustainable particleboards with low formaldehyde emissions based on yeast protein extract adhesives *Rhodotorula rubra*. *European Journal of Wood and Wood Products* 76, pp.1279-1286.
- Papadopoulou, E. (2009). *Adhesives from renewable resources for binding wood-based panels*. Available at: https://www.researchgate.net/publication/228979458_Adhesives_from_renewable_resources_for_binding_wood-based_panels.
- Pizzi, A., Lipschitz, L. and Valenzuela, J. (1994a). Theory and practice of the preparation of low formaldehyde emission UF adhesives. *Holzforschung* 48, pp. 254-261.
- Pizzi, A., Tekely, P. and Panamgama, L.A. (1996). A Different Approach to Low Formaldehyde Emission Aminoplastic Wood Adhesives. *Holzforschung* 50, pp. 481-485.
- Pizzi, A. (2013). Bioadhesives for Wood and Fibres: A critical Review. *Adhesion Adhesives* 1(1), pp. 88-113.

- Pradyawong, S., Qi, G., Li, N., Sun, X.S. and Wang, D. (2017). Adhesion properties of soy protein adhesives enhanced by biomass lignin. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 75, pp. 66-73.
- Roumeli, E., Papadopoulou, E., Pavlidou, E., Vourlias, G., Bikiaris, D., Paraskevopoulos, K. and Chrissafis, K. (2012). Characterization and thermal analysis of urea-formaldehyde/ nanoSiO₂ resins. *Thermochimica Acta* 527, pp. 33-39.
- Salem, M.Z.M., Böhm, M. (2013). Understanding of formaldehyde emissions from solid wood: An overview. *Bioresources* 8(3), pp. 4775-4790..
- Solt, P.; Konnerth, J.; Gindl-Altmutter, W.; Kantner, W.; Moser, J.; Mitter, R.; van Herwijnen, H.W.G. (2019). Technological Performance of formaldehyde-free adhesive alternatives for particleboard industries, *Int J Adhes Adhes*, 94, pp. 99–131.
- SR EN 310. Wood-based panels. Determination of modulus of elasticity in bending and of bending strength. 1993. European Committee for Standardization: Brussels, Belgium.
- SR EN 319. Particleboards and fibreboards. Determination of tensile strength perpendicular to the plane of the board. 1993. European Committee for Standardization: Brussels, Belgium.
- SR EN 312. Particleboards. Specifications. 2004. European Committee for Standardization: Brussels, Belgium.
- Tejado, A., Pena, C., Labidi, J., Echeverria, J.M., Mondragon, I. (2007). Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Bioresource Technology* 98, 1655-1663.
- US Patent Application (2019). Method for increasing the reactivity of lignin (Application #20190177585). Available on <https://patents.justia.com/patent/20190177585>
- Xi, X., Pizzi, A., Delmotte, L. (2018). Isocyanate-Free Polyurethane Coatings and Adhesives from Mono- and Di-Saccharides. *Polymers* 10, 402. Doi:10.3390/polym10040402.
- Younesi-Kordkheili H., Pizzi, A., Niyatzade, G. (2015). Reduction of Formaldehyde Emission from Particleboard by Phenolated Kraft Lignin. *The Journal of Adhesion* 92(6), pp.485-497.
- Younessi-Kordkheili, H., Pizzi, A. (2018). Improving the physical and mechanical properties of particleboards made from urea-glyoxal resin by addition of pMDI. *Eur.J. Wood Prod* 76(6).

Websites:

<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01284153/document>

<https://www.hindawi.com/journals/ijps/2018/9349721/>

<http://www.cosmob.it/en/2021/03/11/formaldehyde-new-version-of-the-gas-analysis-test-method-uni-en-iso-12460-32021/>

Rezumat (RO/EN)

Teza de doctorat intitulată "Cercetări privind realizarea unor compozite ligno celulozice cu emisie scăzută de formaldehidă" abordează un domeniu important al cercetărilor actuale în domeniul adezivilor bio cu emisie scăzută de formaldehidă. Rezultatele acestei cercetări aduce beneficii din punct de vedere al emisiilor de formaldehidăși utilizează materiale naturale în compoziția adezivilor.

Obiectivul general al tezei de doctorat îl constituie realizarea de plăci din aşchii de lemn cu emisie scăzută de formaldehidă,

În urma cercetărilor efectuate, se poate trage concluzia că utilizarea lignosulfonatului de magneziu Lignex MG în obținerea de panouri din aşchii de lemn nu a dus la obținerea performanțelor mecanice conform standardului SR EN 312: 2004 cu adaosul de glucoză s-a îmbunătățit simțitor coeziunea internă (IB) și rezistența la încovoiere (MOR) a structurilor cu 1% și 2% PMDI, la valori peste limitele minime impuse de SR EN 312:2004, deci poate fi o variantă de mărire a reactivității ligninei în prezența PMDI.

Valorile emisiilor de formaldehidă obținute pentru toate panourile din acest studio sunt apropiate de cele ale unor specii naturale de lemn (brad, Douglas și stejar), acestea au valori de 6.3 până la 10.9 ori mai mici decât valoarea limită admisibilă de 3.5 mg/m²h, datorită adității de PMDI și glucoză iar din punct de vedere economic, variantele cu adição de glucoză sunt mai avantajoase.

Short summary

The doctoral thesis entitled "Research on the development of low-formaldehyde lignocellulosic composites" addresses an important area of current research in the field of low-formaldehyde bio-adhesives. The result of this research brings benefits in terms of formaldehyde emissions and uses natural materials in the composition of adhesives.

The general objective of the doctoral thesis is the production of particleboards with low formaldehyde emission, using for this purpose magnesium lignosulfonate. The particleboard must meet the mechanical strengths requirements imposed by the European standard SR EN 312: 2004 for the panels designed for jointing (including furniture) use in dry environment (type P2).

With the research done, it can be concluded that the use of Lignex MG magnesium lignosulfonate in manufacturing particleboard panels did not lead to mechanical performance according to SR EN 312: 2004 but with addition of glucose in the adhesive recipes has improved the internal bond (IB) and bending strength (MOR) of the structures for PMDI participation rates of 1% and 2% (based on the weight of the dry wood particles), at values above the minimum limits imposed by SR EN 312: 2004. The addition of glucose in the adhesive recipes could be a variant of increasing the reactivity of lignin in the presence of PMDI.

The formaldehyde emission values obtained for all panels in this study are close to those of some natural wood species (fir, Douglas and oak), having values of 6.3 to 10.9 times lower than the permissible limit value of 3.5 mg/m²h, due to the addition of PMDI and glucose. From the economic point of view, the variants with addition of glucose instead of PMDI are more advantageous.