



Consiglio Nazionale
delle Ricerche

INAIL

ISTITUTO NAZIONALE PER L'ASSICURAZIONE
CONTRO GLI INFORTUNI SUL LAVORO

Sintesi di colle geopolimeriche modificate, e valutazione dell'emissione di formaldeide dalle colle sviluppate nel progetto e dalla segagione di materiali legnosi incollati con resine commerciali e quelle sviluppate nel progetto



Piero Ciccioi¹, Laura Lilla¹, Sabrina Gualtieri² Rosanna Mabilia³ e Paolo Ciccioi¹

¹ Istituto dei Sistemi Biologici (ISB), Area della Ricerca di Roma 1, 00015 Monterotondo Scalo

² Istituto Istituto di scienza e tecnologia dei materiali ceramici (ISTEC), Via Granarolo, 48018, Faenza

³ Dipartimento di Scienze Bio Agroalimentari (DISBA), Piazzale Aldo Moro, 00185, Roma

piero.ciccioi@cnr.it

www.freefores.cnr.it

12 novembre 2019

Logge Uffizi Corti, Firenze



ACCADEMIA DEI GEORGOFILII

Workshop finale progetto FREEFORES

Attività previste per le UO 3 e 4



- 1) Determinazione dell'emissione di HCHO dai componenti liquidi delle resine industriali a base di urea-formaldeide (UF) e di polivinilacetato (PVA) e di quelle sviluppate nel progetto, per una possibile definizione quantitativa dei livelli accettabili da usare nel progetto.
- 2) Sviluppo di resine geopolimeriche (K-PSS) addizionate e non con fluidificanti organici per l'incollaggio di legno di abete per usi strutturali.
- 3) Messa a punto di una metodologia per il campionamento di polveri fini ed ultrafini ($<2,5 \mu\text{m}$) e per la valutazione dell'emissione di HCHO e VOC durante il processo di segazione di pioppo ed abete, e dei loro manufatti legnosi incollati con resine industriali e con quelle sviluppate nel progetto. L'emissione di VOC era inclusa in quanto alcuni di essi possono essere tossici (benzene), altri possono ossidarsi fotochimicamente a produrre HCHO.

Emissione di HCHO dalle varie resine



Per definire il significato di resine HCHO-Free, era fondamentale saper misurare l'emissione di HCHO dalle matrici liquide delle colle stesse. Non esistendo una metodologia ufficiale per questo tipo di determinazione, le etichette delle colle commerciali non fanno specifico riferimento alla potenziale tossicità derivante dal rilascio di HCHO dai liquidi usati.

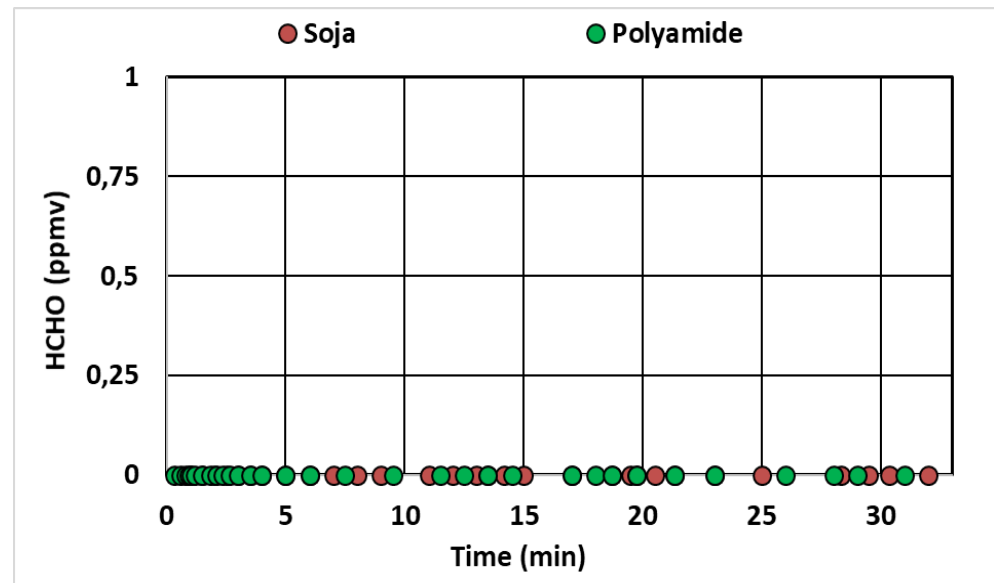
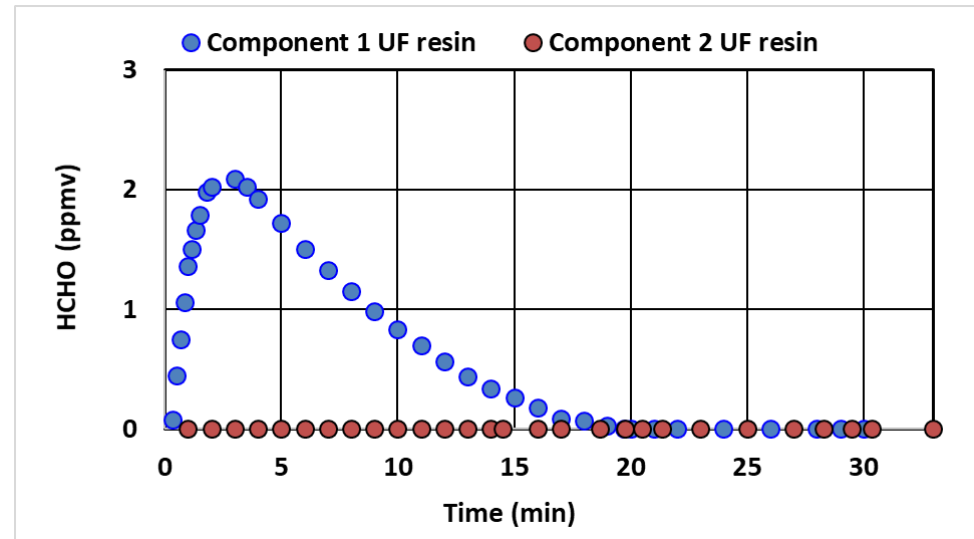
Per questo è stata sviluppata nel progetto **un'originale metodologia head-space in grado di rilevare il rilascio di HCHO da minime quantità di colla.**

Emissione di HCHO dalle resine



La Figura in alto mostra i profili generati dalla componente formaleidica (componente 1) ed ureica (componente 2) di una resina UF commerciale fornita dalla U.O. 2.

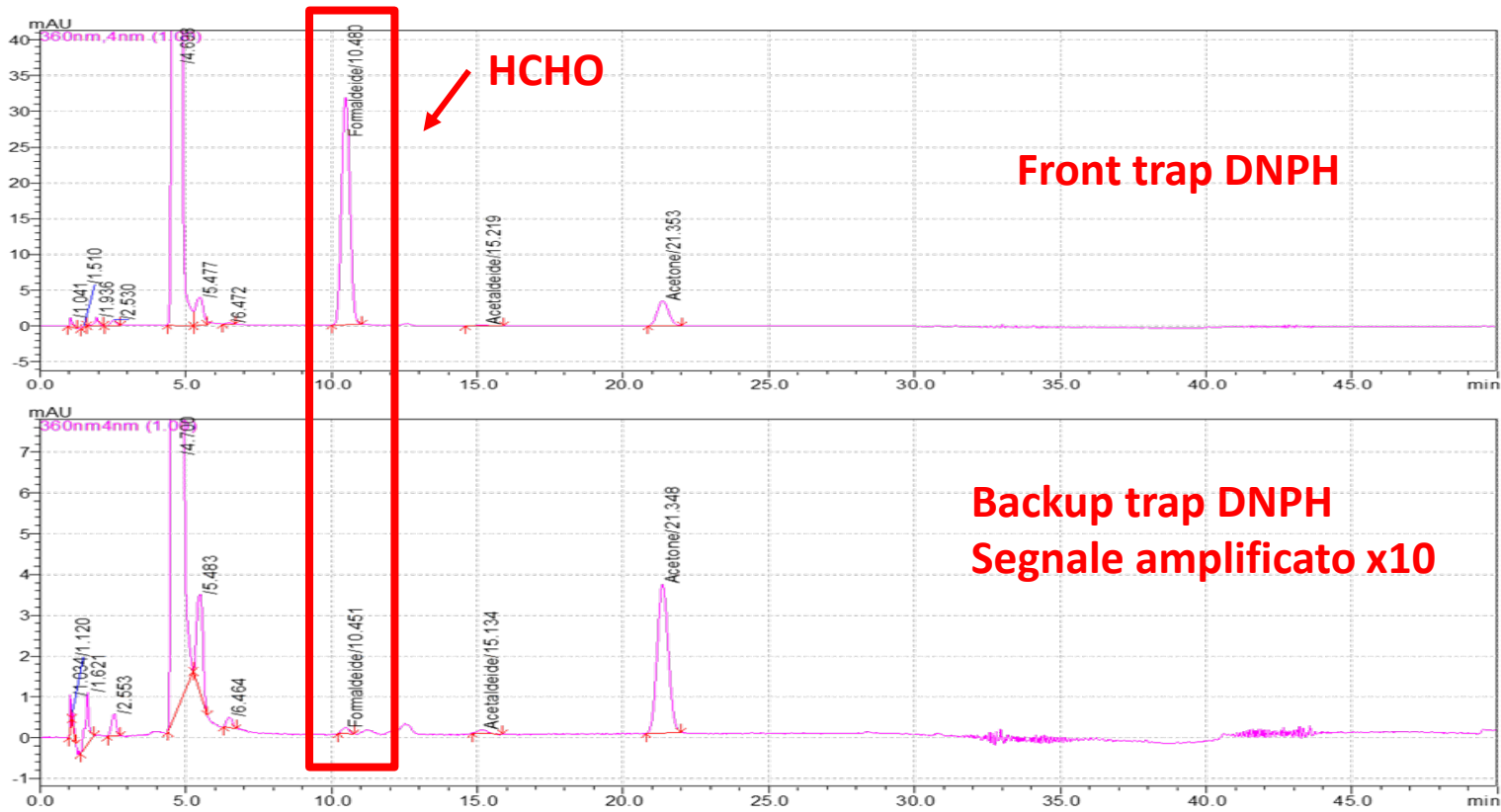
In basso è riportato il profilo ottenuto dalla componente di una colla basata su proteine estratte dalla soja e dal composto usato come reticolante. Tali colle sono state sviluppate e fornite dalla U.O. 2





Emissione di HCHO dalle resine

I dati ottenuti usando un rivelatore elettrochimico sono stati poi confermati con il **metodo di riferimento per la HCHO**. Esso è basato sull'uso di cartucce trattate con 2,4-dinitrofenilidrazina (DNPH) in grado di trattenere tutti i carbonili convertendoli nei corrispondenti idrazoni che possono essere poi estratti e quantificati per cromatografia liquida.



Emissione di HCHO dalle resine



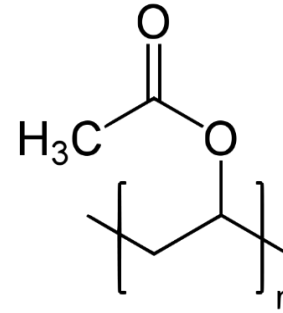
I dati nella Tabella mostrano che nelle colle proteiche investigate la HCHO era assente o presente a livelli molto bassi se comparati alle resine UF, ma erano anche bassi rispetto a resine commerciali D2 a base di polivinil acetato (PVA), la cui presenza di HCHO nei liquidi non era menzionata nell'etichetta.

Tipo di Resina o Componente	HCHO ($\mu\text{g/g}$)	
HCHO Comp. UFR	11,6	$\pm 2,5$
UREA Comp. UFR	<0,1	$\pm 0,1$
JATROPHA IVALSA	0,9	$\pm 0,4$
SOIA IVALSA	<0,1	$\pm 0,1$
RETICOLANTE IVALSA	<0,1	+ 0,1
Resina PVA Commerciale D2	36,9	$\pm 13,5$

Emissione di HCHO dalle resine

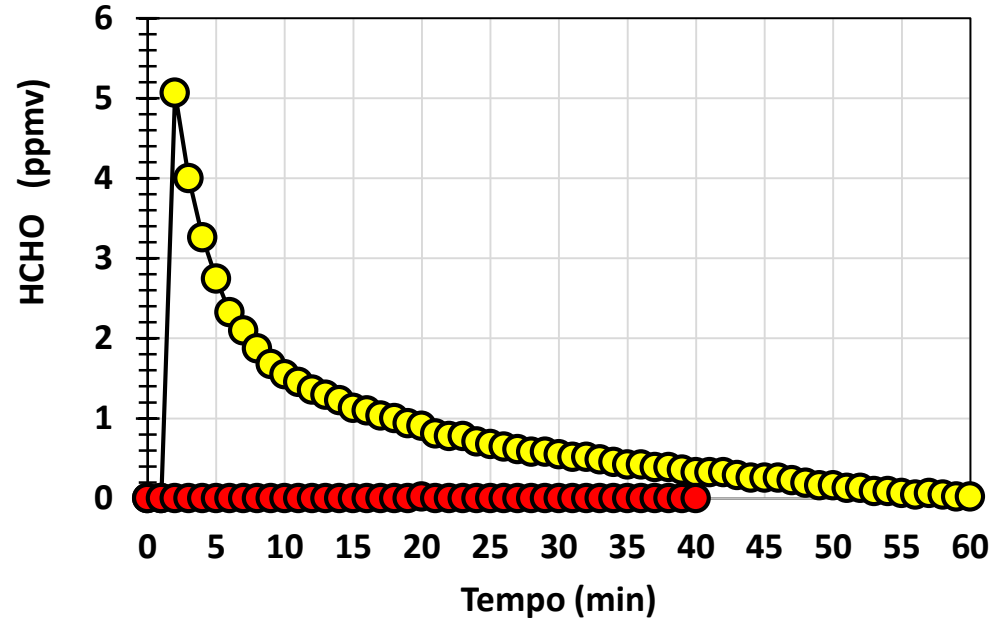


La Figura paragona invece l'emissione di una resina commerciale PVA con il profilo generato da una colla KPSS geopolimerica usata per l'incollaggio di materiali rocciosi.



● PVA R ● KPSS Geop

Analogamente alle resine organiche derivate dalle proteine, il KPSS non emette HCHO. I profili sono diversi da quelli riportati nelle Figure precedenti poiché si è usato un altro rivelatore EC e si è lavorato a flusso più alto.



Emissione di HCHO dalle resine



Le osservazioni fatte sulle colle commerciali a base di PVA indicano che il rilascio di HCHO non è specifico delle resine UF, ma è più comune di quanto non si creda, in quanto HCHO viene comunemente aggiunta come fungicida e battericida.

Anche se la quantità di HCHO introdotta dal produttore nel liquido è talmente modesta da non essere riportata nella scheda di sicurezza, la volatilità della HCHO è tale da produrre notevoli concentrazioni in aria. Pertanto resine considerate prive di HCHO sulla base della composizione liquida indicata dal produttore, potrebbero risultare ugualmente tossiche per la salute delle resine UF.

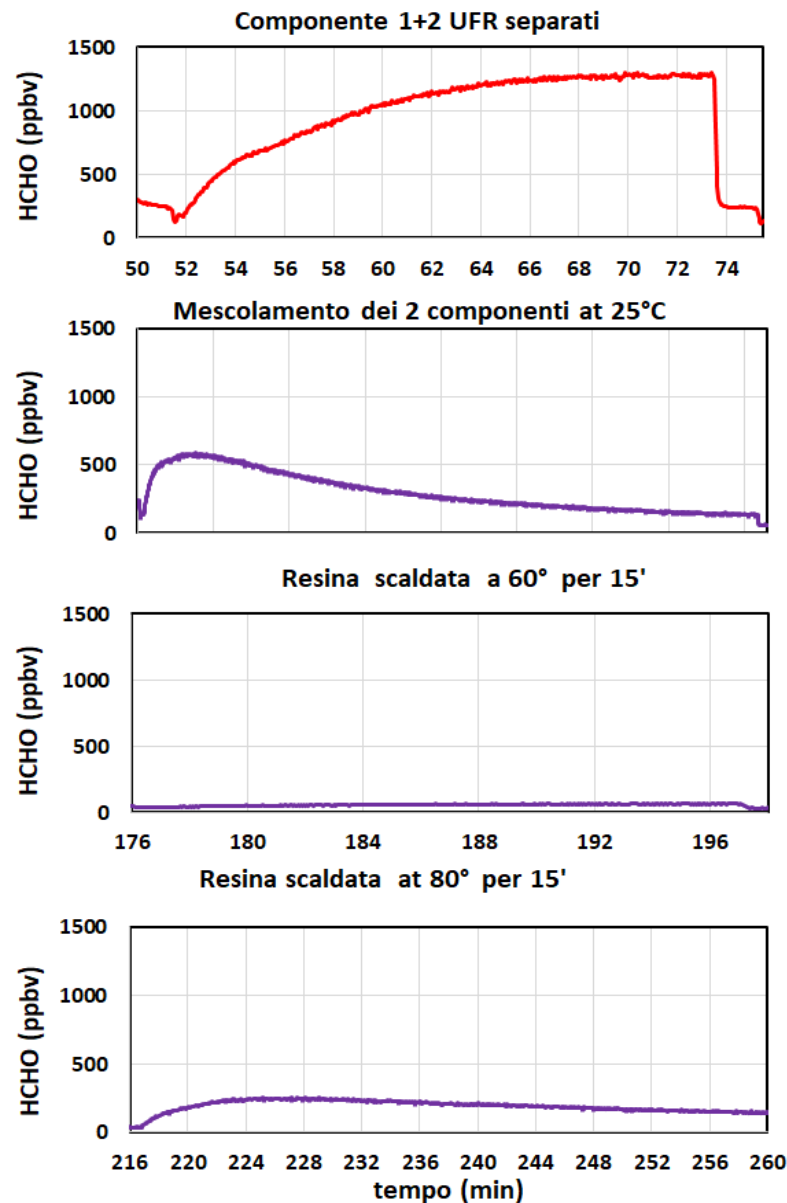
Sulla base dei risultati ottenuti si è convenuto di considerare una colla priva di HCHO quando la quantità rilasciata dai suoi componenti è uguale o minore di $1 \mu\text{g/g}$ (ca. 1 ppm/w) misurato con il metodo sviluppato nel progetto.

Emissione di HCHO dalle resine



Esperimenti effettuati sul comportamento delle colle UF in camere a maggior volume hanno mostrato che l'emissione di HCHO varia a seconda degli stadi di preparazione del collante (mescolamento e reticolazione, consolidamento termico) **ma non cessa mai totalmente.**

Il dato si riferisce a 210 mg di resina UF costituita da 200 mg del componente 1 e 10 mg del componente 2, fatta reagire in una camera di 500 cm³ di plexiglas, flussata a 100 mL/min di gas.

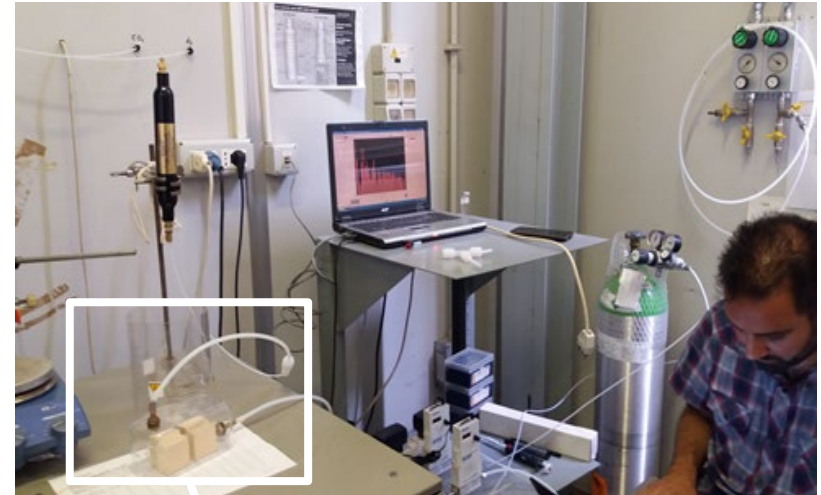


Emissione di HCHO dalle resine



Per valutare in che misura la HCHO nella colla UF industriale influisca sull'emissione totale di HCHO dal legno, gli esperimenti riportati nella Figura precedente sono stati replicati usando dei provini di pioppo, delle stesse dimensioni usate per i test di resistenza al taglio.

Per poter misurare la quantità di HCHO a livello di tracce e misurare contemporaneamente l'emissione di altri VOC dal legno è stato usato come rivelatore un PTR-MS-TOF, in grado di rivelare le specie organiche emesse a livello di ppb-ppt.

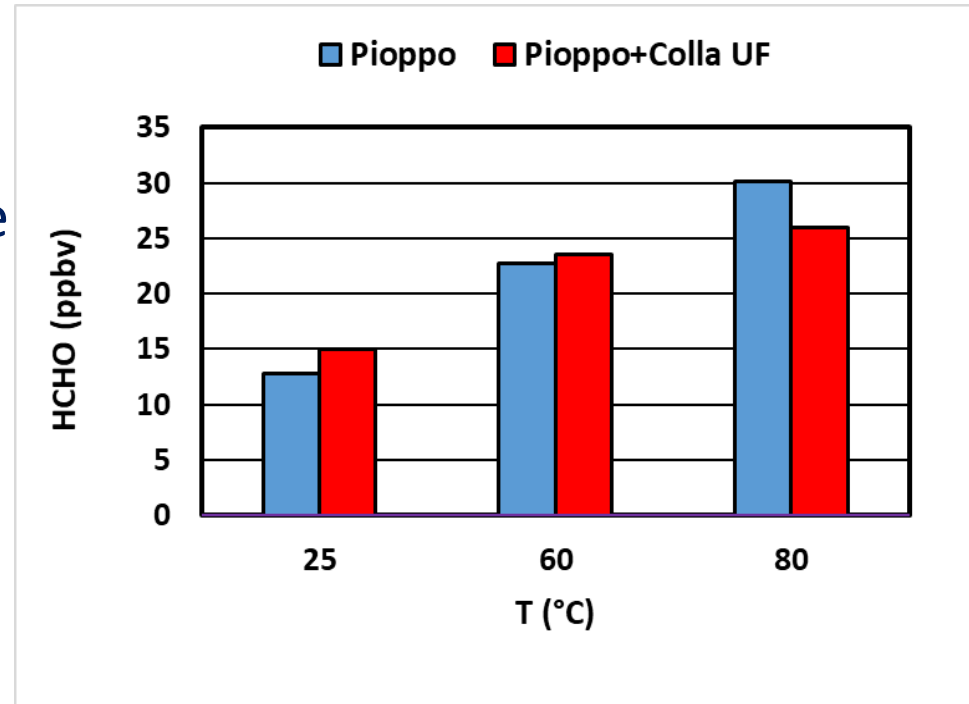


Emissione di HCHO dalle resine



La Figura mostra come a temperatura ambiente l'emissione di HCHO dai provini di pioppo incollato con una resina UF sia solo leggermente superiore a quella del legno tal quale.

Aumentando la temperatura tale differenza si riduce fino a quando a 80°C l'emissione del legno tal quale risulta superiore a quella del legno incollato, indicando come la presenza della colla sia tale da ridurre lo scambio di HCHO con l'aria esterna nella parte saldata.



Emissione di HCHO dalle resine



Questa spiegazione è supportata dal fatto che molti degli altri VOC emessi dal legno seguono un trend analogo a quello della HCHO.

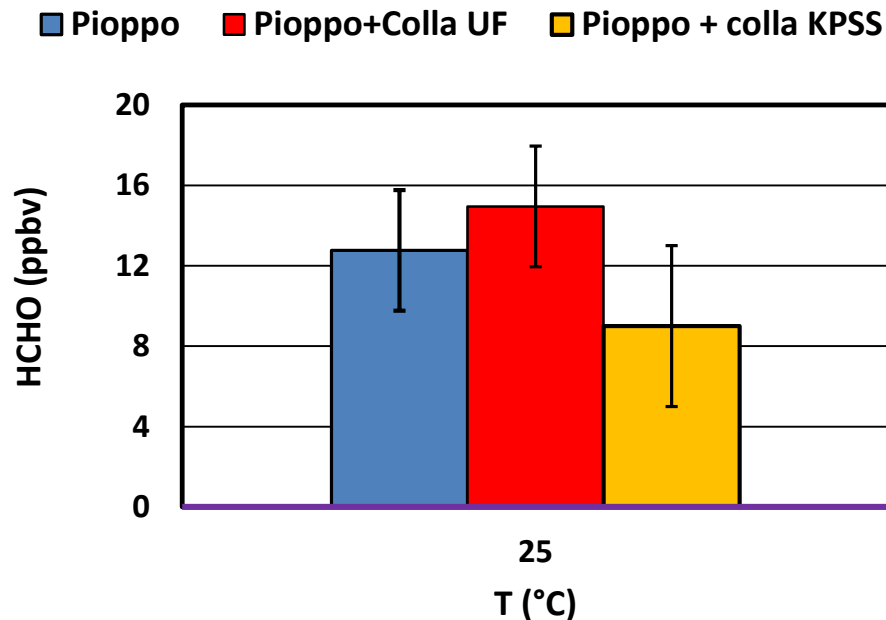
Tra i volatili emessi dal **pioppo** per riscaldamento interessante è la presenza di una sostanziale quantità di **acido acetico**, accompagnata da buone quantità di metanolo.

Isoprene e monoterpeni sono invece presenti a livello di tracce, come il benzene ed il toluene. Come si vedrà in seguito, l'emissione di acido acetico rappresenta un elemento caratteristico dell'emissione di materiali ottenuti usando legno di pioppo.

Emissione di HCHO dalle resine



In ogni caso, a temperatura ambiente la differenza nell'emissione di HCHO tra il legno di pioppo ed i materiali di pioppo incollati con resine UF ed altre resine è molto piccola, e la matrice legnosa rappresenta la maggiore sorgente di HCHO, se non si generano processi di degradazione della resina o distruzione della matrice legnosa.



Sviluppo di resine geopolimeriche



I geopolimeri sono stati proposti dalle U.O. 3 e 4 come possibili sostituti delle resine contenenti formaldeide in quanto mostrano buone proprietà adesive per rocce, alcuni metalli ed altri materiali, e sono caratterizzate da un'elevata stabilità termica ($>1400^{\circ}\text{C}$) ed una buona resistenza a compressione uniassiale ($>40\text{ Mpa}$).



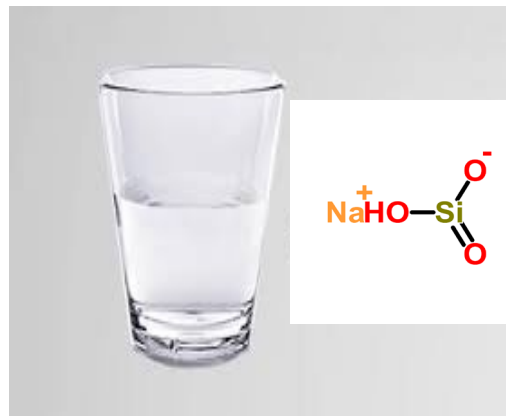
Sviluppo di resine geopolimeriche



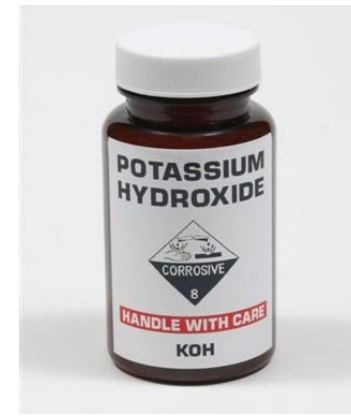
Sono stati proposti soprattutto, però, perché si ottengono per reazione di **METACAOLINO**, un materiale *amorfo* allumino-silicatico ottenuto per trattamento di argille a base di kaolinite, con quantità appropriate di silicati liquidi di **K** o **Na** (*water glasses*) addizionate con **Alcali forti** (come **NaOH** o **KOH**). Essi non contengono dunque componenti organici



+



+



Nel progetto FREEFORES è stata usata una formulazione tale da ottenere un geopolimero di polisilossialato (PSS) con una composizione:

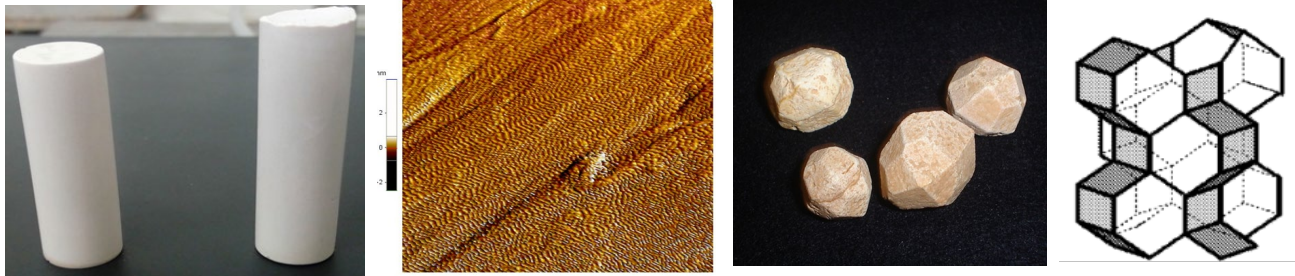


In cui il rapporto Si/Al è uguale a 2 K^+ è il solo catione compensatore. Da cui l'acronimo K-PSS.

Sviluppo di resine geopolimeriche



Mescolando i reagenti in proporzioni stechiometriche il geopolimero è composto da un **insieme 3D di nanocristalli di leucite** collegati tra loro in modo random. La struttura disordinata di nano cristalli è analoga a quella di un cemento idraulico, ma ha caratteristiche chimiche più vicine a quelle dei cementi pozzolanici sviluppati dagli antichi Romani. La qualità del cemento ottenuto è verificabile mediante tecniche NMR allo stato solido.



Il K-PSS è stato scelto nel progetto sulla base dei risultati ottenuti in un precedente progetto (MECAGEOPOLY), in cui si è visto che questo tipo di geopolimero è in grado di resistere a temperature superiori a 1600°C senza fondere, ha un'elevata resistenza a compressione uniassiale (fino a 50 Mpa) e che può essere sintetizzato attraverso diversi processi tecnologici. In principio può essere ottenuto aggiungendo piccole quantità di materiali alluminosilicatici di scarto, in un'ottica di economia circolare.

Sviluppo di resine geopolimeriche



Data la sua resistenza al calore è stato proposto per **applicazioni strutturali**, dove potrebbe limitare i danni prodotti dal fuoco. Di conseguenza, le prove di adesività sono state effettuate su listelli di **legno di abete (Picea abies)** che è il materiale più usato per impieghi strutturali.

Inizialmente il geopolimero K-PSS è stato applicato in modo simile a quanto viene normalmente fatto con le rocce, dove il cemento risulta in molti casi più resistente dello stesso materiale incollato.

La colla è stata applicata ai due lati dei provini delle dimensioni richieste sia per i test a secco che in condizioni di saturazione del legno.



Sviluppo di resine geopolimeriche



Sebbene a secco il geopolimero K-PSS mostrava una resistenza a sforzi di taglio (ca. 2.7-3 MPa) inferiore a quella di colle organiche commerciali ed alcune di quelle organiche sviluppate dall'unità (>6 MPa in molti casi), **gli standard minimi erano comunque superati e l'emissione di HCHO risultava uguale o inferiore a quella del legno tal quale.**

Tuttavia quando il provino veniva saturato in acqua, i due pezzi del si staccavano sotto una leggera pressione indicando che il K-PSS tal quale era incapace di soddisfare gli standards richiesti ad una colla per usi strutturali.



Sviluppo di resine geopolimeriche



L'analisi delle superfici di rottura indicava che la penetrazione del K-PSS all'interno delle fibre legnose era piuttosto limitata e questo poteva essere dovuto sia alla viscosità della pasta che al limitato tempo di contatto della pasta stessa con la matrice legnosa prima dell'applicazione della pressione tra le due metà del provino.

L'abbondante presenza di resina organica a base terpenica nella struttura dell'abete rappresentava inoltre un serio ostacolo alla penetrazione di una pasta idrofila all'interno delle fibre legnose, in quanto tale resina è essenzialmente idrofoba.

Mentre il carteggio della superficie suggerito dalla U.O.2 si rivelava ideale nell'aumentare l'adesività delle colle organiche, nel caso del K-PSS esso risultava nocivo.

Nocivo risultava anche il curing a 60°C del cemento in quando riduceva ulteriormente la penetrazione della colla all'interno della fibra aumentando la viscosità della pasta.

Sviluppo di resine geopolimeriche



Molti modi erano indicati in letteratura per rendere la pasta geopolimerica più fluida ed il geopolimero più elastico, e tutte consistono nell'aggiunta di piccole quantità di composti organici al geopolimero.

Dopo molti tentativi, incluso l'uso di proteine, poletilenglicoli (PEG-500) e glicerina, i risultati più incoraggianti sono stati ottenuti mediante l'aggiunta di minime quantità di polivinilacetato (PVA) nella fase terminale della formazione della pasta geopolimerica.

Il PVA è ampiamente disponibile in commercio sotto forma di colle per l'incollaggio di carta e materiali legnosi, ma come indicato negli esperimenti precedenti contiene elevate quantità di HCHO, e dunque andava aggiunto in quantità e modalità tali da superare i test di emissione che ci eravamo fissati.

L'approccio seguito è stato dunque quello di preparare una soluzione contenente 100 mg di PVA diluita in una uguale quantità di acqua a 70°C e di aggiungere 30-40 gocce di questa soluzione per ogni 10 g di colla geopolimerica.

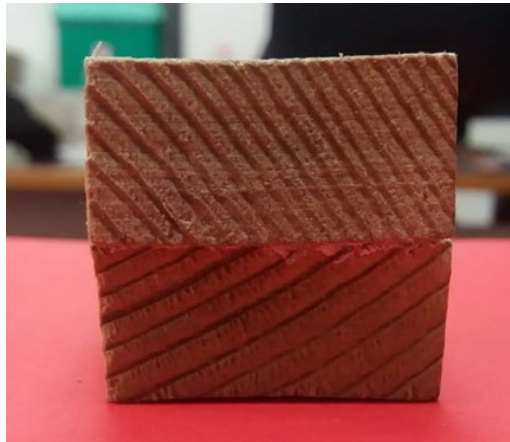
Sviluppo di resine geopolimeriche



Dopo 10 minuti dal mescolamento dei reagenti inorganici effettuata in bagno ultrasonico e sotto agitazione, veniva aggiunta la soluzione diluita di PVA che veniva mischiata per altri 5 minuti e poi stesa sul legno. La Figura si riferisce all'incollaggio dei listelli usati negli esperimenti di segazione.

Cruciale ai fini del risultato finale è risultato essere il tempo di contatto del K-PSS modificato con il legno prima dell'incollaggio dei 2 pezzi e dell'applicazione della pressione. Esso va dai 7 agli 8 minuti. La pressione va poi applicata progressivamente e mantenuta per almeno 4-5 giorni.

Sviluppo di resine geopolimeriche



In questo modo è stato possibile ottenere un numero sufficiente di campioni in grado di superare i tests di taglio in condizioni di saturazione, che, in alcuni casi, sono stati immersi in acqua per più di 3 mesi senza staccarsi-

Data la maggiore fluidità della pasta, si è capito anche che la formazione del cemento K-PSS risultava molto più lenta che nelle rocce, ed era consigliabile fare i tests di taglio a secco e saturazione non prima di 3 mesi dopo l'incollaggio del campione.

Questo spiega perché alcune delle prove sono ancora in corso.

Sviluppo di resine geopolimeriche



I risultati ottenuti indicavano **che esiste ancora un ampio margine per migliorare le prestazioni dei collanti K-PSS modificati con PVA.**

Pensiamo che aggiungendo piccolissime quantità di solventi organici, quali etanolo, alla pasta addizionata con PVA sia possibile aumentare la penetrazione del collante all'interno delle fibre legnose muovendo le resine terpeniche all'interno del legno.

Finora non sono state fatte prove con legno di pioppo che è privo di tali resine. Dato che questo legno contiene acido acetico, è possibile che esso possa favorire l'azione del fluidificante PVA, che anch'esso contiene acido acetico libero.

.

Sviluppo di resine geopolimeriche



In ogni caso, colle geopolimeriche K-PSS modificate con PVA sono state usate per costruire compensati da sottoporre a segagione per la raccolta di polveri fini su cui effettuare tests biologici.

Essi consistevano di 3 listelli di abete dello spessore di 0,4 mm saldati tra loro con collante geopolimerico. La larghezza dei listelli era di 7 cm mentre la loro lunghezza era di 25 cm.



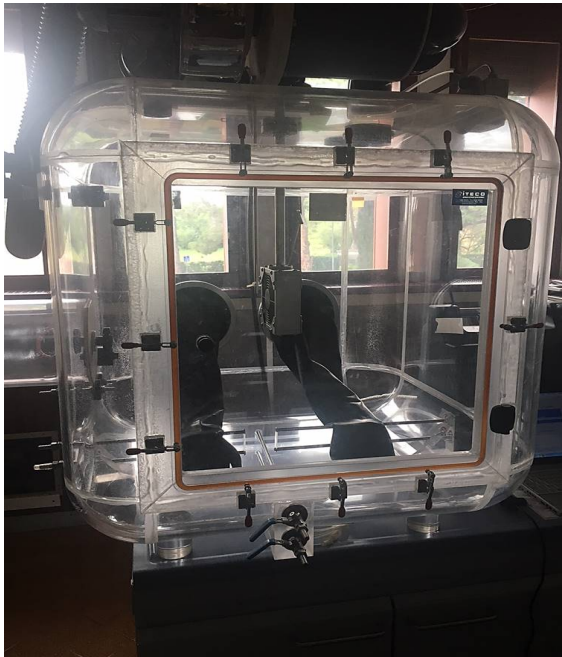
Emissione di HCHO, VOC e PM 2,5 nel processo di segagione



Il progetto prevedeva che polveri fini $<2,5 \mu\text{m}$ prodotte dalla segagione dei legni usati e quelli incollati con le varie resine sviluppate nel progetto fossero raccolte su filtro per effettuare su di essi dei tests biologici e chimici, e che si potesse anche misurare le emissioni di HCHO e VOC durante questo processo, che è in assoluto quello più comune nella manifattura del legno.

Originariamente si era pensato che le prove di segagione si potessero effettuare nella camera di testing di 1 m^3 presente presso la Sede INAIL di Monte Porzio Catone.

Nel corso del progetto ci si è resi conto che il volume non consentiva di effettuare le prove in sicurezza, in quanto si doveva usare una sega circolare difficile da installare e controllare dall'esterno.



Emissione di HCHO, VOC e PM nel processo di segagione



La U.O. 3 ha proposto la possibilità di effettuare le prove di segagione in una camera di 23 m³, che era in fase di testing per studiare il comportamento dell'emissione di particolato ed inquinanti gassosi da vari tipi di processi. Anche se tests sull'emissione di particolato fine da segagione di legno non erano previsti, esse rappresentavano un'ulteriore opportunità di validare le possibilità della camera in studi differenti.



Emissione di HCHO, VOC e PM nel processo di segagione



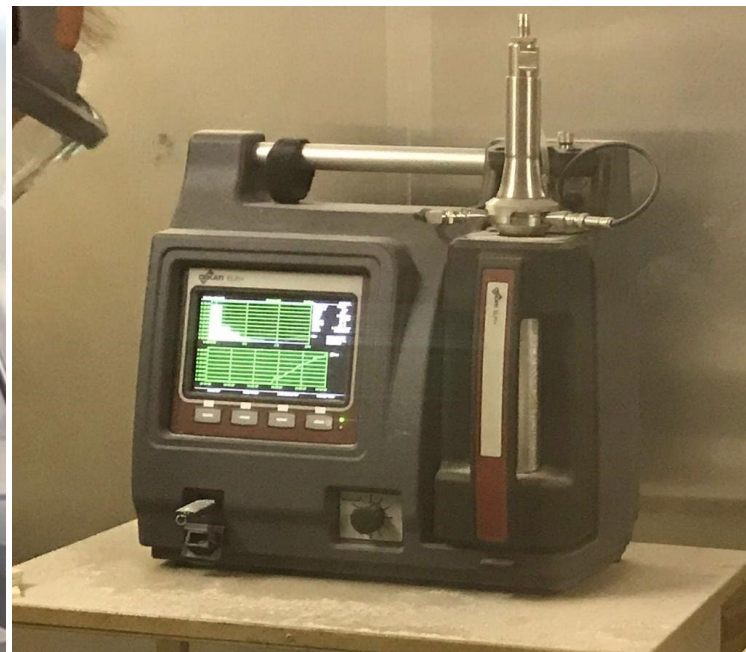
Come si vede dalle Figure essa poteva ospitare all'interno una sega circolare professionale, un sensore GRIMM per la conta del particolato, un MOUDI ed un nano-MOUDI per la collezione di particolato fino a livelli di nanometri, ed un campionatore per la raccolta delle polveri <math><2,5 \text{ um}</math>. All'esterno, ma con inlet nella camera, era possibile collegare un ELPI, un SMPS ed un PTR-MS. Erano poi disponibili vari slots per i campionamenti con trappole.



Emissione di HCHO, VOC e PM nel processo di segagione



Come si può vedere dalle Figure , l'uso della camera permetteva il campionamento delle polveri e dei gas e consentiva di simulare in modo alquanto realistico le operazioni di una segheria effettuando le prove in assoluta sicurezza. Con l'ELPI ed il GRIMM era possibile inoltre avere indicazioni real-time sul numero di particelle emesse in vari intervalli aerodinamici, fino a livello di nanoparticelle (20-50 nm).



Emissione di HCHO, VOC e PM nel processo di segagione



La necessità di usare una larga panoplia di strumenti per la misura del particolato fine ed ultrafine nasceva da alcune osservazioni iniziali fatte nel progetto in cui si **era rivelata dall'unità INAIL la presenza di nanoparticelle** in polveri di segagione collezionate dalla U.O. 2. Data la loro potenziale tossicità, si è ritenuto opportuno investigare anche questo aspetto mediante tecniche diverse in grado di fornire indicazioni sul loro peso, sul loro numero e sulla loro morfologia. Questo ha giustificato l'uso di sofisticate apparecchiature come l'ELPI, il MOUDI e nano-MOUDI nel progetto. Esse consentivano infatti di effettuare delle osservazioni al SEM sui campioni di varie dimensioni granulometriche. La parte relativa alle nanoparticelle nei processi di segagione sarà l'oggetto della presentazione del prossimo relatore.

In questa relazione il fuoco sarà centrato sulle particelle con diametro aerodinamico maggiore di $0,3 \mu\text{m}$ e sull'emissione di VOC e HCHO.

Emissione di HCHO, VOC e PM nel processo di segagione



Tre campagne di misura sono state effettuate nel progetto: La prima è stata effettuata dall' **8 all'11 aprile del 2019** con lo scopo di risolvere i problemi logistici ed organizzativi connesse alla gestione delle varie strumentazioni, e di fornire indicazioni preliminari sulla dinamica di emissione di HCHO, VOC e particolato durante il processo di segagione. Sulla base dei risultati ottenuti in questa campagna sono stati definiti i protocolli di misura necessari per collezionare quantità sufficienti di particolato $<2,5 \mu\text{m}$ per i test biologici e chimici e per la determinazione delle quantità di HCHO e VOC nei processi di segagione dei legno di pioppo e abete e dei relativi manufatti.

Altre 2 campagne sono state effettuate il **24-28 giugno 2019** ed il **7-10 ottobre 2019**. La prima si è concentrata sulla **segagione di pioppo e di compensati incollati con due resine proteiche ed una resina UF**. La seconda su **quella di abete e di un compensato incollato con K-PSS modificato**.

Emissione di HCHO, VOC e PM nel processo di segagione



Il protocollo sviluppato per le due campagne finali **consisteva nella segagione di un volume totale di legno** tal quale e di manufatti incollati di **1.200 cm³**, da effettuarsi in **10 fasi di 120 cm³** ciascuna intervallata da **30-45 minuti**. Ciò forniva una sufficiente quantità di campione di particolato <2,5 μm (5-6 mg) per le determinazioni chimiche e biologiche, che era caratterizzato da una distribuzione granulometrica che teneva conto sia dei processi di emissione che della dinamica di aggregazione e deposizione del particolato nella camera.

In totale le operazioni di segagione richiedevano **7 ore circa**, ma il campionamento e la misura del **particolato proseguiva per altre 14 ore** fino a che il **particolato all'interno della camera si era ridotto a livelli ambientali**. Il campionamento della HCHO e dei VOC su cartucce veniva effettuato durante la segagione e dopo evacuazione della camera.

Emissione di HCHO, VOC e PM nel processo di segagione



Come spesso accade in esperimenti così complessi, non tutto è andato come previsto. All'inizio della seconda campagna un corto circuito ha messo fuori uso il PTR-MS collegato alla camera, che è ancora in riparazione presso la ditta fornitrice. Lo spettrometro FT-IR appena ritornato dalla riparazione è anch'esso risultato inagibile nella seconda campagna. Poiché la pompa del rivelatore elettrochimico non era in grado di sopportare l'enorme caduta di pressione generata dalla polvere depositata sul filtro in ingresso, non è stato possibile avere i dati di HCHO e VOC in tempo reale, e ci si è dovuti affidare ai valori ottenuti con le trappole campionate durante le operazioni di segagione. Tuttavia indicazioni generiche sull'evoluzione dei gas e particelle vennero ottenute con un sistema low-cost portatile a stato solido PCE, che veniva attivato per pochi minuti dall'operatore all'inizio di ogni fase in cui si effettuava la segagione. In un caso ciò ci è stato molto utile per prendere decisioni sulla prosecuzione di un esperimento.

Emissione di HCHO, VOC e PM nel processo di segagione



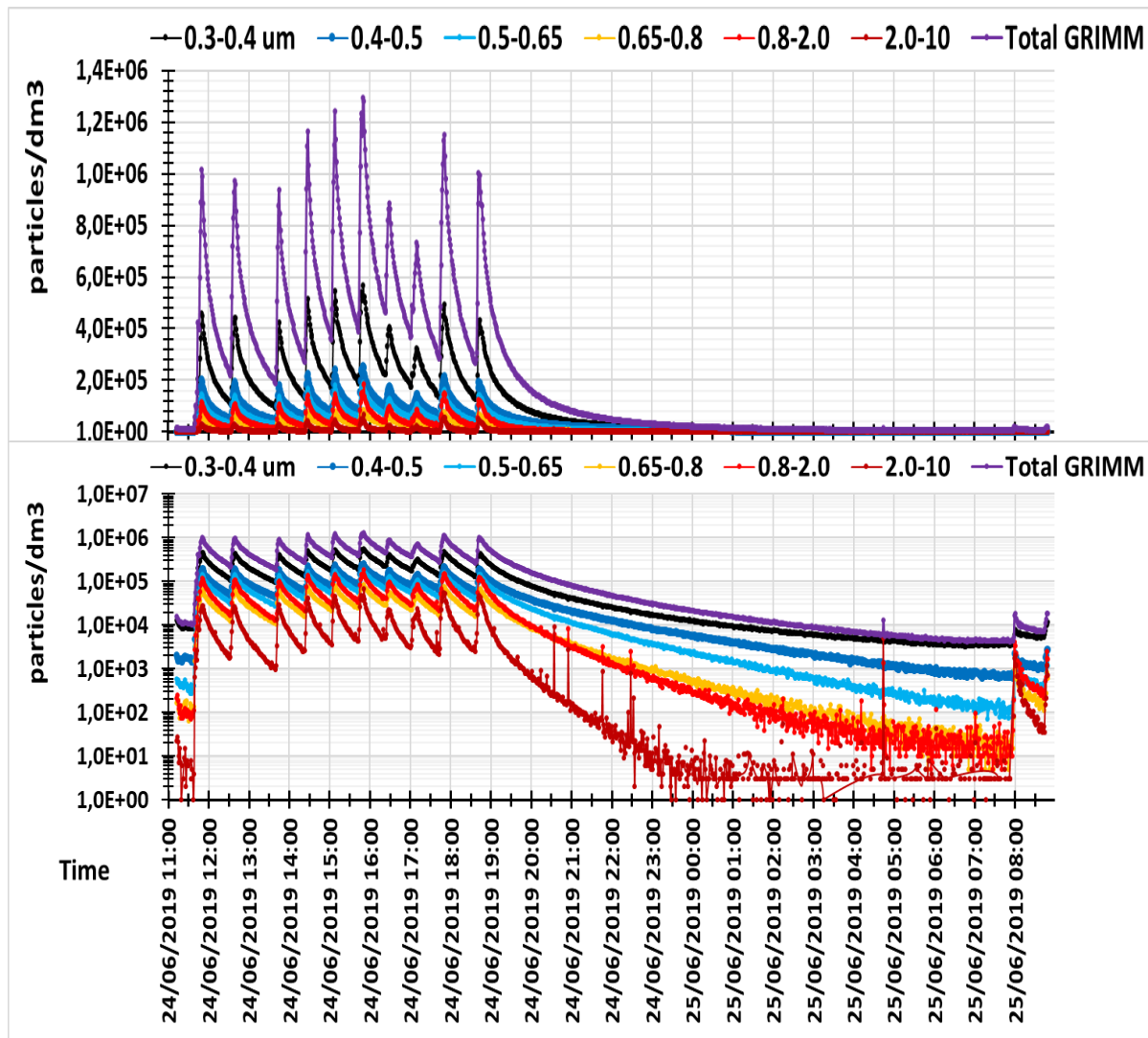
Come spesso accade in esperimenti così complessi, non tutto è andato come previsto. All'inizio della seconda campagna un corto circuito ha messo fuori uso il PTR-MS collegato alla camera che è ancora in riparazione presso la ditta fornitrice. Lo spettrometro FT-IR appena ritornato dalla riparazione è anch'esso risultato inagibile nella seconda campagna. Poiché la pompa del rivelatore elettrochimico non era in grado di sopportare l'enorme caduta di pressione generata dalla polvere depositata sul filtro in ingresso, non è stato possibile di avere i dati di HCHO e VOC in tempo reale, e ci si è dovuti affidare ai valori ottenuti con le trappole campionate durante le operazioni di segagione. Tuttavia indicazioni generiche sull'evoluzione dei gas e particelle vennero ottenute con un sistema low-cost portatile a stato solido PCE, che veniva attivato per pochi minuti dall'operatore all'inizio di ogni fase in cui si effettuava la segagione. In un caso ciò ci è stato molto utile per prendere decisioni sulla prosecuzione di un esperimento.

Emissione di HCHO, VOC e PM nel processo di segagione



Nelle Figure è mostrata la tipica evoluzione di particolato legnoso $>0,3 \mu\text{m}$ durante il processo di segagione. Essa, con diverse intensità, si è osservata in tutti i casi.

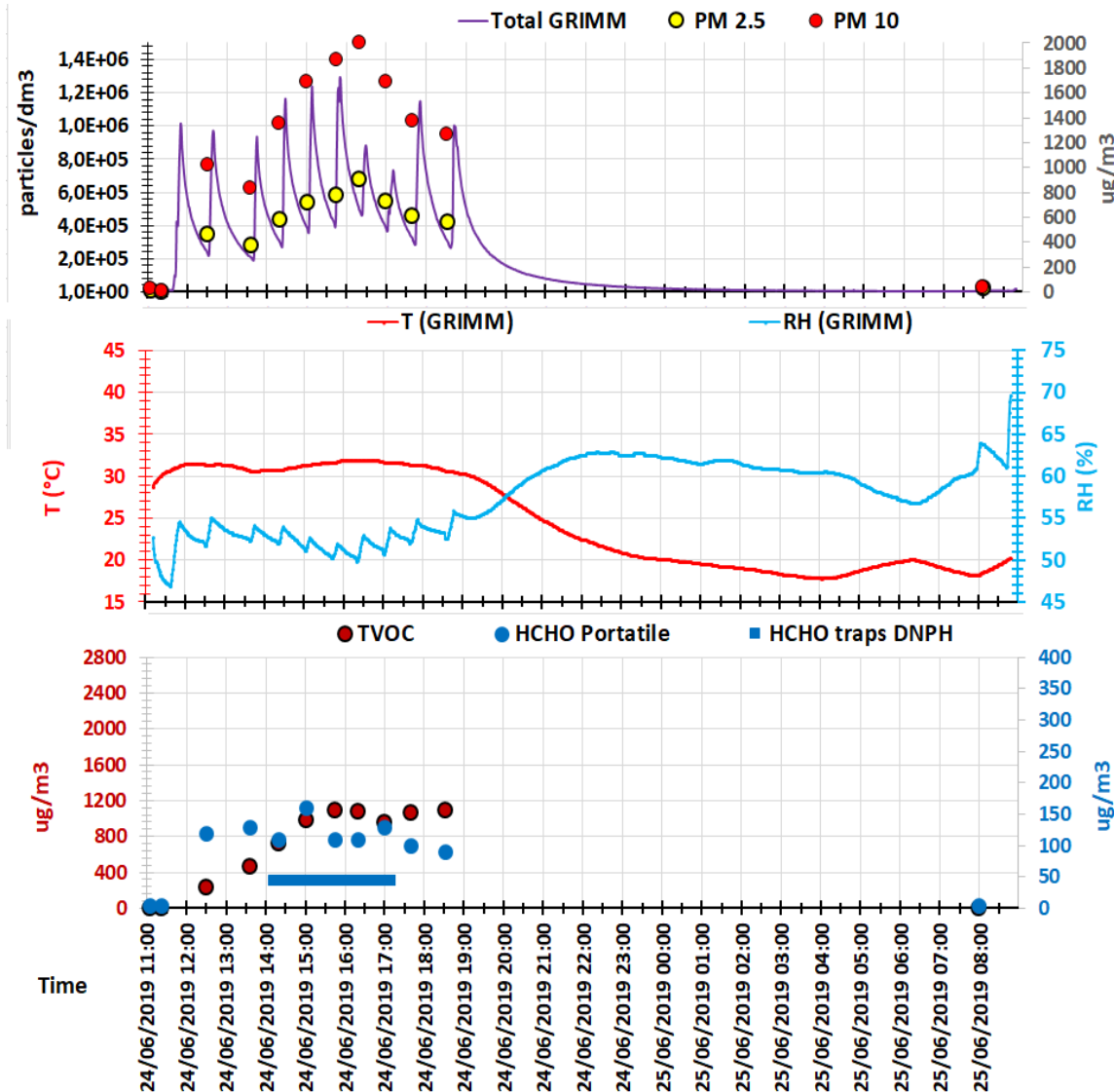
E' caratterizzata da picchi di emissione che coincidono con il momento in cui il materiale viene segato. La cessazione della segagione produce un rapido decadimento del particolato per deposizione che è messo ben in evidenza dal plot logaritmico. In ogni caso la frazione dominante risultava sempre essere la più fine.



Emissione di HCHO, VOC e PM nel processo di segagione



Le Figure mostrano gli andamenti di T e RH, e quelli di PM 2,5, PM 10, VOC totali ed HCHO ottenuti con il sensore low-cost a stato solido della PCE durante la segagione del campione di pioppo. Malgrado la HCHO sia largamente sovrastimata, e, parzialmente anche i VOC totali, i dati forniscono utili indicazioni sull'evoluzione di composti organici durante il processo di segagione. Interessante è anche l'emissione di acqua dal processo che può favorire la nucleazione e condensazione di particolato



Emissione di HCHO, VOC e PM nel processo di segagione



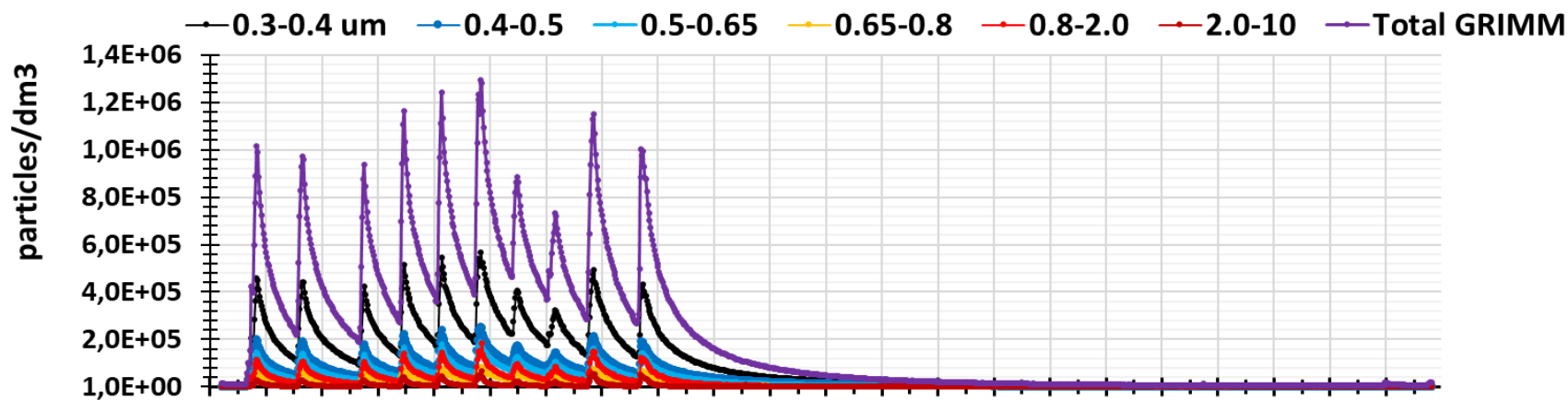
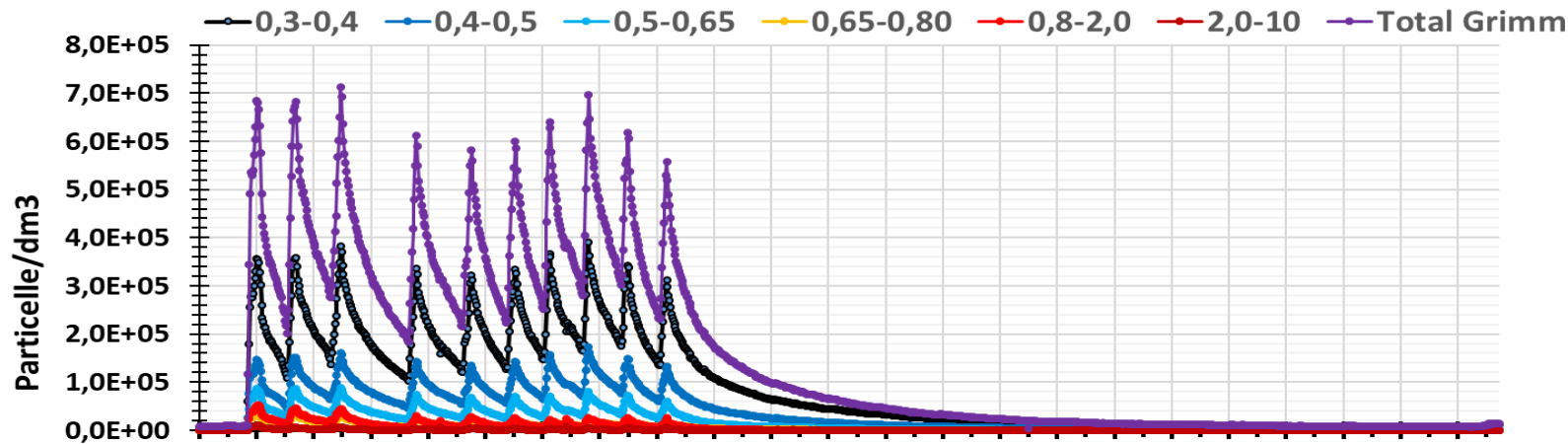
PRINCIPIANTE



ESPERTO

Malgrado 2 operatori diversi e con macchine diverse si siano cimentati nella segagione di legni e compensati diversi, il protocollo seguito ha consentito di ottenere dei risultati molto riproducibili.

Emissione di HCHO, VOC e PM nel processo di segagione

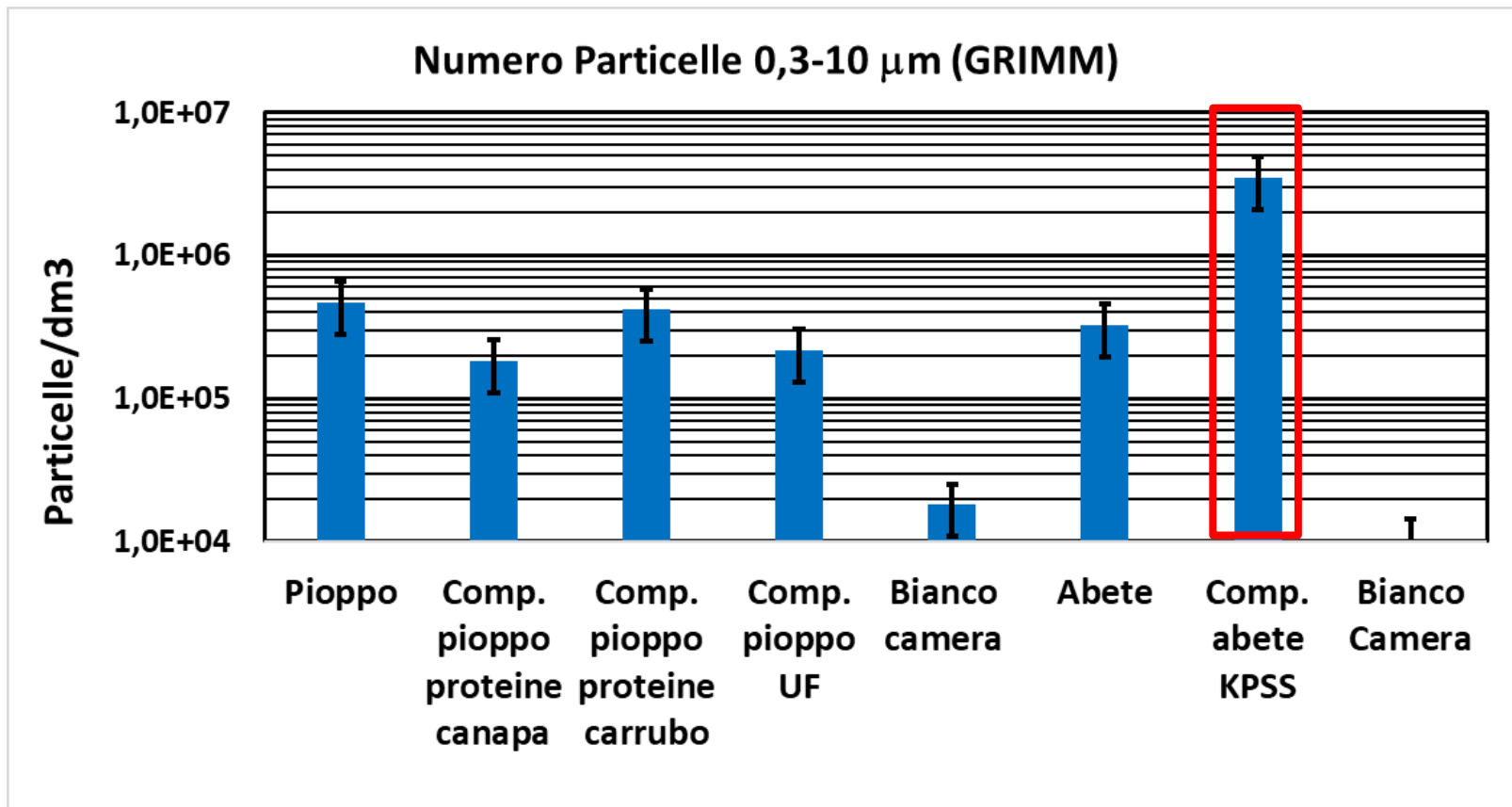


Nella Figura in alto sono riportati i profili di particolato >0,3 μm ottenuti sull'abete tal quale il giorno 8/10/2019 mentre nella Figura in basso quelli relativi al pioppo ottenuti il 24/06/2018.

Emissione di HCHO, VOC e PM nel processo di segagione



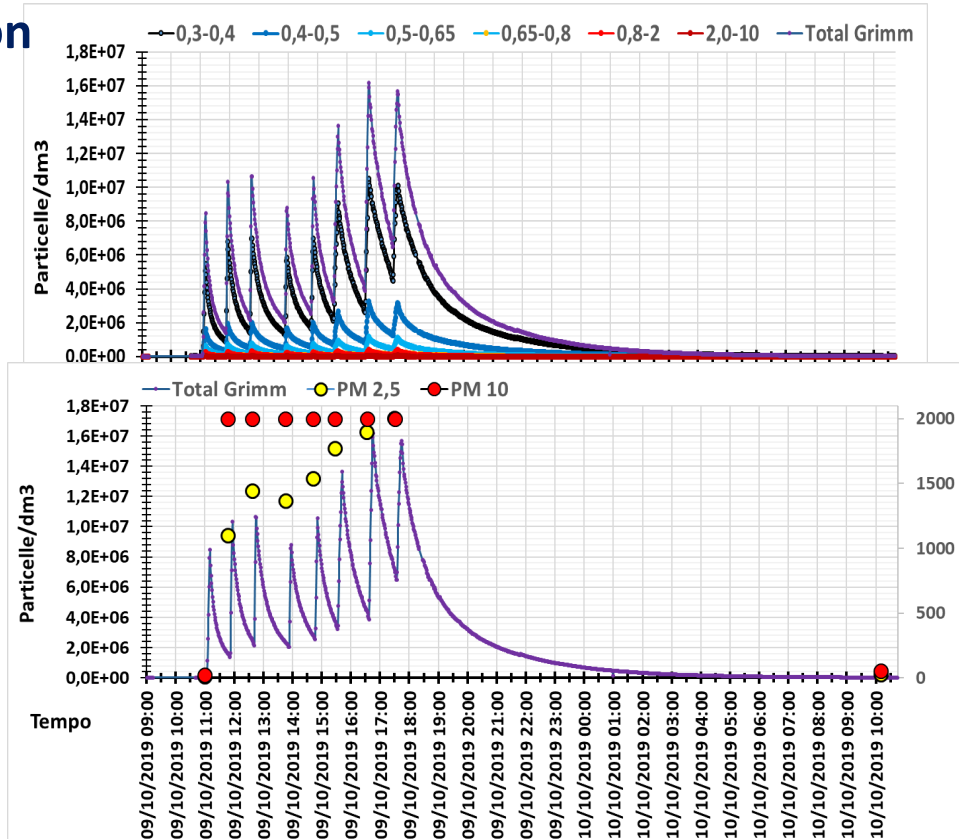
Questa estrema riproducibilità del protocollo di misura consentiva di comparare i dati ottenuti nelle varie campagne su differenti campioni. Nel grafico sono riportati i dati del numero di particelle totali misurate dal GRIMM durante la segagione dei materiali investigati.



Emissione di HCHO, VOC e PM nel processo di segagione



Il caso del campione di abete incollato con K-PSS modificato è l'unico in cui si è fatta eccezione al protocollo. Sulla base delle indicazioni fornite dal sensore low-cost PCE e del GRIMM si è interrotto l'esperimento quando il segnale del PM 2,5 superava 2mg/m³. Questa scelta si è rivelata saggia in quanto una prosecuzione dell'esperimento avrebbe compromesso il campionamento del PM 2,5 da usare per i saggi biologici.

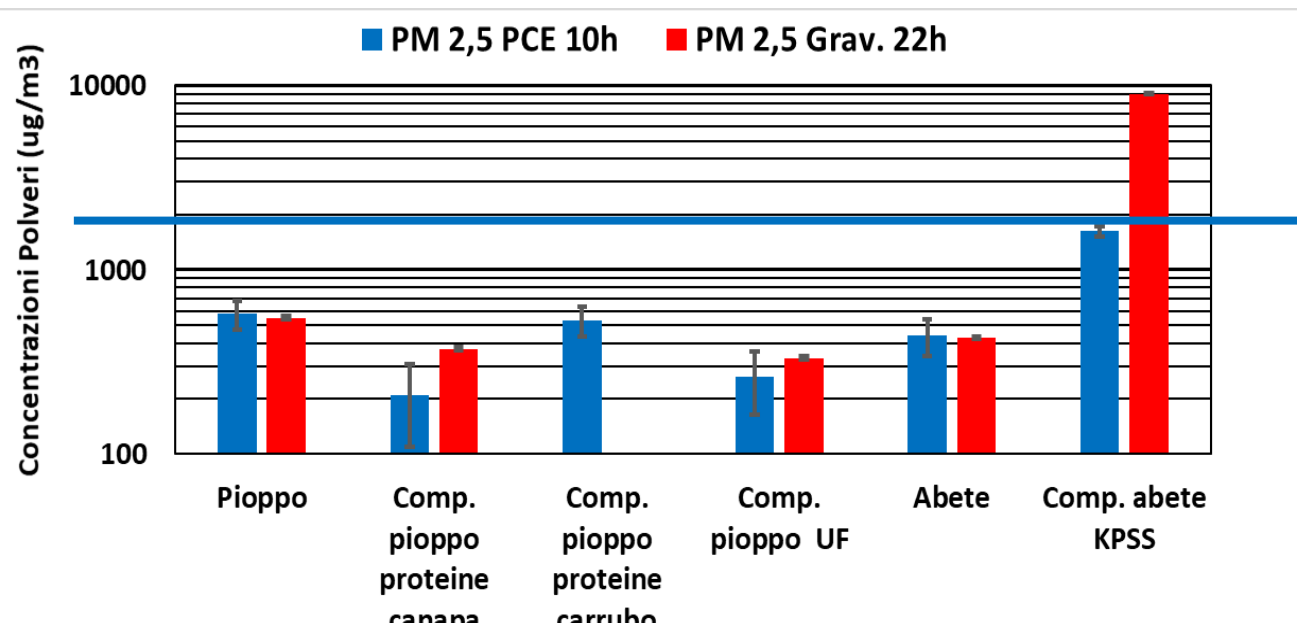


Nel valutare i dati si dovrà dunque considerare che i valori ottenuti in questo esperimento si riferiscono all'80% della massa legnosa usata negli altri esperimenti.

Emissione di HCHO, VOC e PM nel processo di segagione



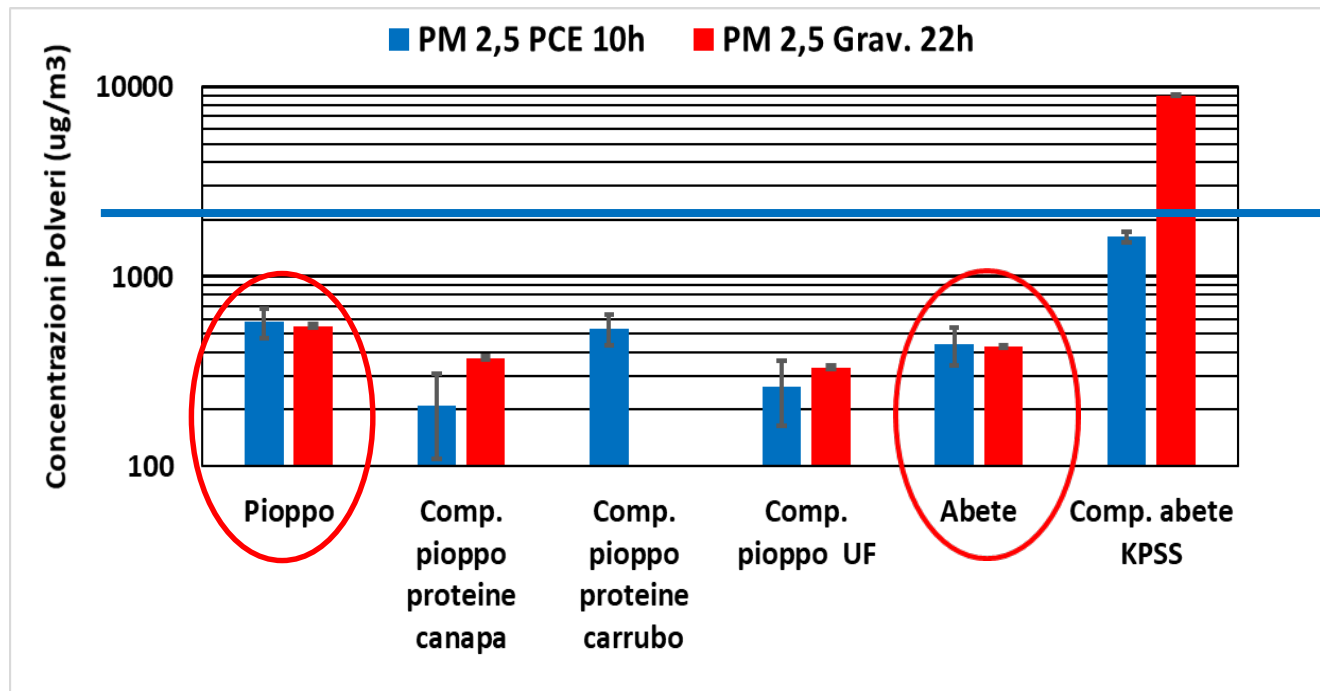
I dati sul numero delle particelle misurate dal GRIMM risultavano perfettamente coerenti con i dati ottenuti con il metodo gravimetrico e quelli misurati con il sensore low-cost PCE, in quanto le **più elevate concentrazioni di PM 2,5 venivano raggiunte dai listelli di abete incollati con il geopolimero K-PSS modificato**. Ciò non deve sorprendere in quanto il geopolimero è un cemento silicatico che di per sé produce molte particelle per abrasione-segagione, che hanno anche una densità 3 volte superiore a quella media del legno.



Emissione di HCHO, VOC e PM nel processo di segagione



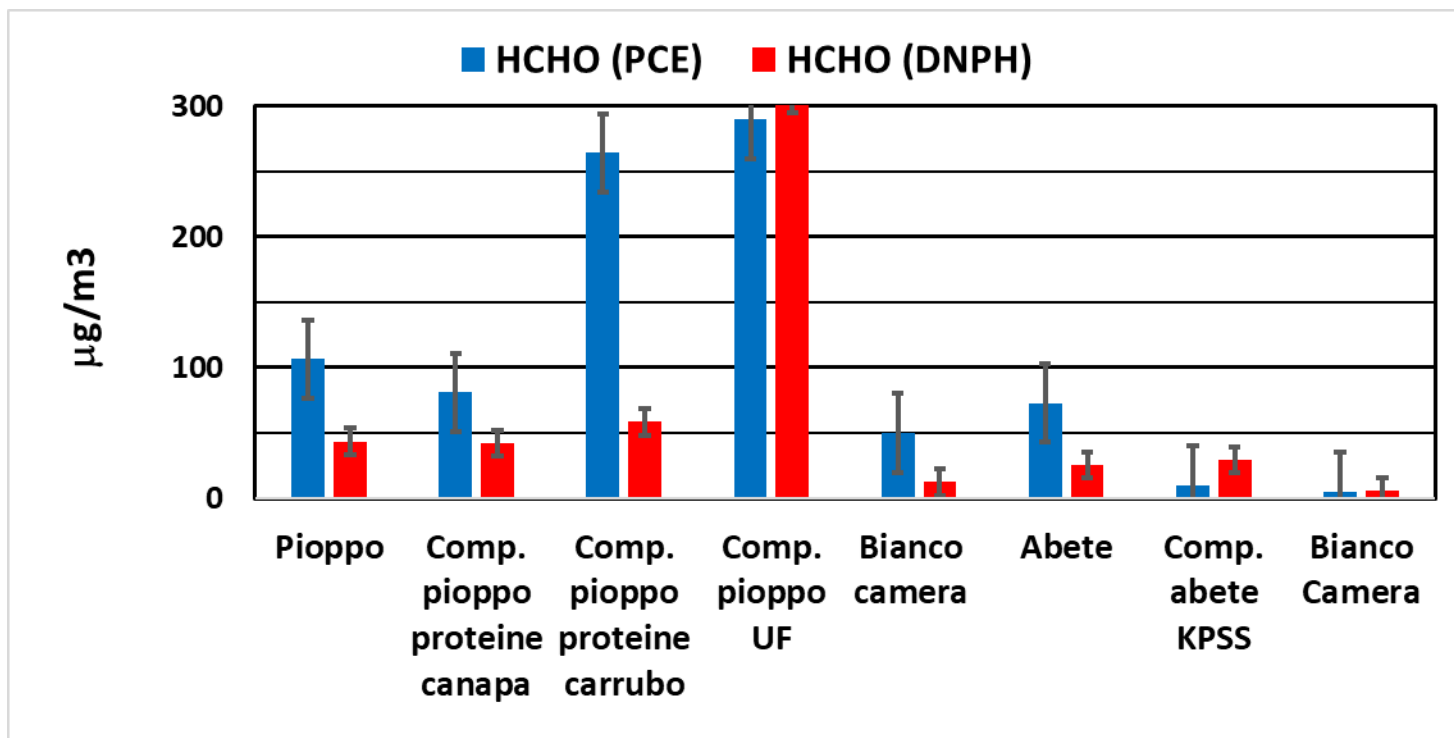
E' interessante notare come a parità di massa segata il **pioppo e l'abete** producono quantità comparabili di particolato $<2,5 \mu\text{m}$ e che quelle dei compensati in pioppo incollati con proteine di canapa e resina UF sono più bassi di quelle prodotte dal legno tal quale. Per quanto concerne il compensato incollato con la resina a base di carrubo, la quantità emessa risulta comparabile a quella del legno.



Emissione di HCHO, VOC e PM nel processo di segagione



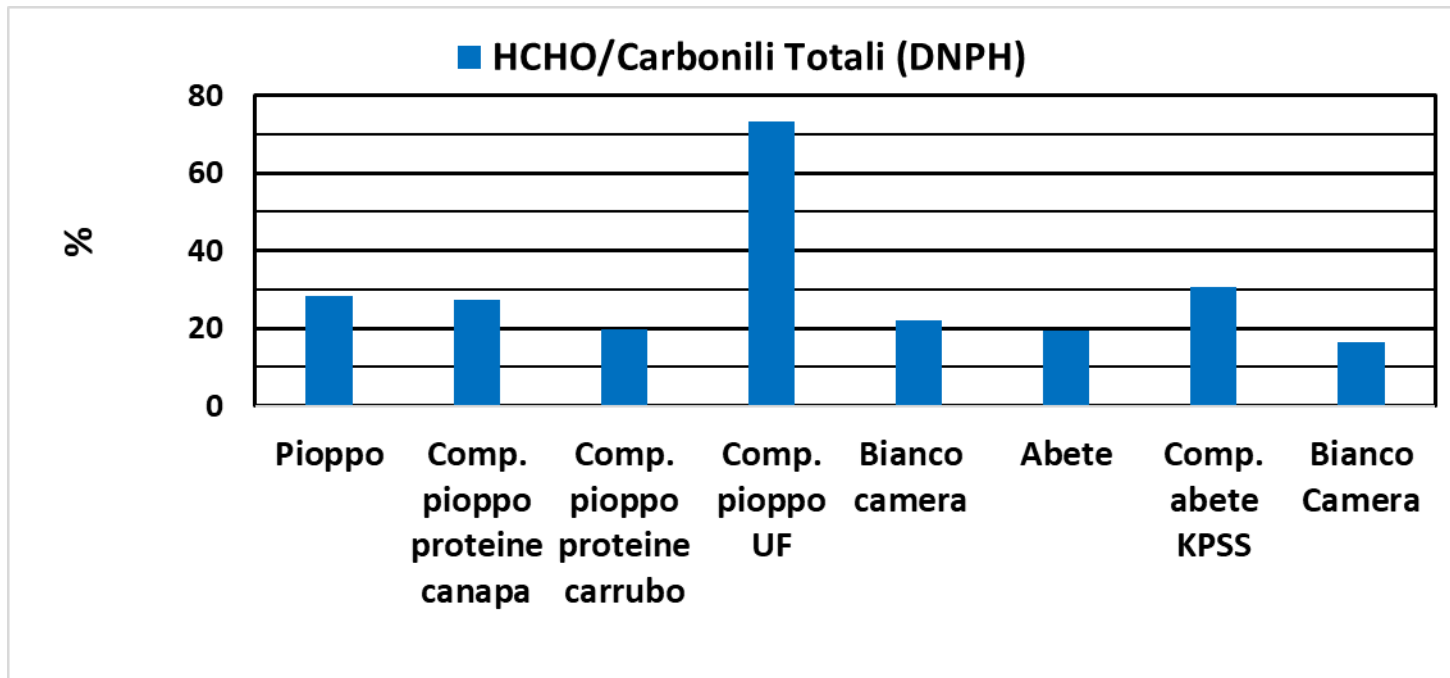
Per quanto concerne la HCHO, tutti i manufatti incollati con le resine sviluppate nel progetto emettono formaldeide in quantità non molto diverse dalle corrispondenti matrici non incollate, ed il solo ad emettere fortissime quantità di HCHO è il compensato incollato con la resina UF commerciale.



Emissione di HCHO, VOC e PM nel processo di segagione



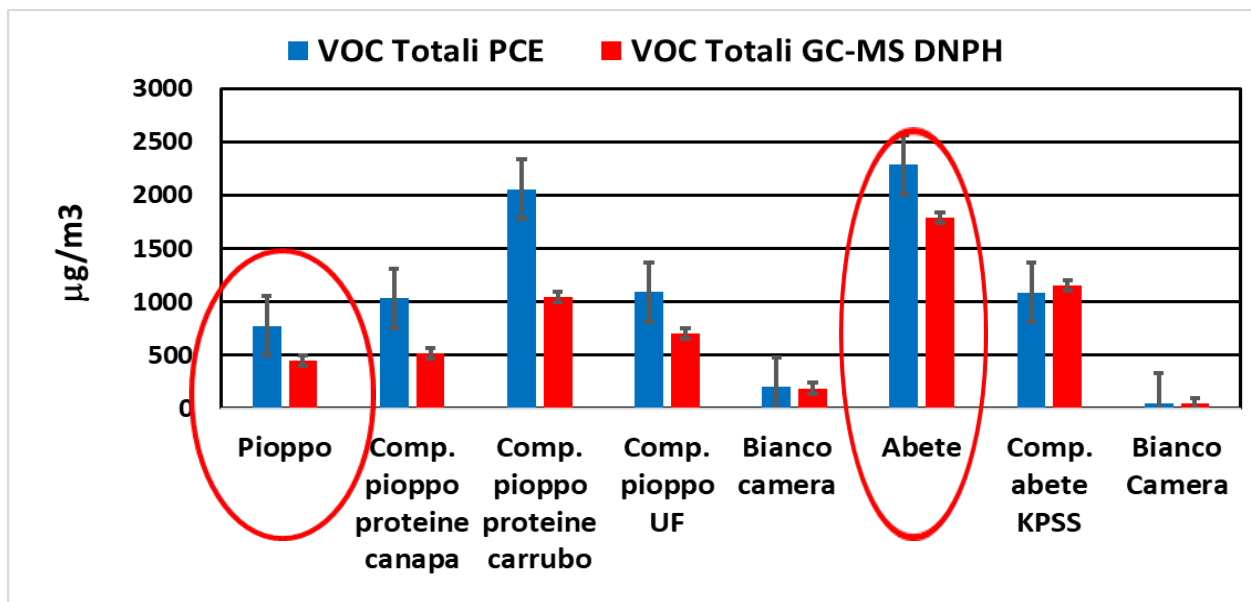
La Figura mostra come, con la sola eccezione del campione di pioppo incollato con resina UF, il rapporto HCHO/carbonili totali nei vari campioni, inclusi i fondi della camera, si mantenga tra il 20 ed 30%.



Emissione di HCHO, VOC e PM nel processo di segagione



Per quanto concerne i VOC si osservava **una differenza notevole tra pioppo ed abete**. I **VOC emessi dal pioppo sono generalmente 3-4 volte più bassi di quelli emessi dall'abete**. Tra i manufatti in pioppo l'emissione **più bassa** risultava quella della segagione di compensato incollato **con la proteina di canapa**, mentre la **più alta** da quella di compensato incollato con proteina di **carrubo**, il compensato industriale si collocava tra i due. Per quanto concerne l'abete, una ridotta emissione da parte del compensato con K-PSS modificato è solo apparente, in quanto si riferisce ad una quantità di segato più bassa del 20% rispetto al legno tal quale.



Emissione di HCHO, VOC e PM nel processo di segagione



Per quanto concerne i VOC emessi, **la composizione rifletteva essenzialmente quella dei legni usati**, con piccolissime variazioni.

Il profilo dei materiali **in pioppo** era dominato **dall'acido acetico**, che ne determina il contenuto totale.

Nel segato di compensato incollato con proteine di carrubo si ha presenza di **furanaldeide** e **composti furanici** in maggiori quantità. Il compensato incollato con proteine di canapa si caratterizza per la presenza di **α -dicloridrina** a livello di tracce. Presenti sono anche terpeni in tracce. Il resto sono carbonili tra l'esanale ed il decanale.

Emissione di HCHO, VOC e PM nel processo di segagione



Il profilo dei materiali **in abete** era dominato invece **dalla frazione terpenica**, in cui **α -pinene, canfene, β -pinene, γ -terpinene e D-limonene (5)** erano i **componenti principali**.

In ambedue i campioni erano visibili piccole quantità di **toluene, xileni ed etilbenzeni**. Se si tiene conto della differenza tra la massa legnosa segata, si può considerare che i profili GC-MS erano praticamente gli stessi.

CONCLUSIONI



Sulla base dei risultati ottenuti si può concludere che:

- 1) la **segagione** di manufatti in **pioppo e abete** incollati con le resine organiche ed inorganiche sviluppate nel progetto produce un'emissione di **HCHO comparabile o di poco superiore a quella dei legni usati**, e che essa è in ogni caso **molto minore dei materiali incollati con resine UF industriali**.
- 2) L'emissione di **PM 2,5** risultante dalla segagione di tutti i **materiali in pioppo incollati con resine organiche**, si **discosta di poco da quella del pioppo stesso**, con una maggiore emissione per le resine proteiche di carrubo che è però da confermare

CONCLUSIONI



L'emissione da segagione **di materiali in abete incollate con geopolimero K-PSS modificato** risulta invece ca. **10 volte più elevata di quella dell'abete tal quale e di tutti gli altri manufatti investigati. Questo ne scoraggia fortemente l'uso.**

- 3) La segagione di **manufatti in pioppo e abete incollati con le resine organiche ed inorganiche sviluppate nel progetto** produce un'emissione di **VOC comparabile** a quella dei legni usati, e solo nel caso del carrubo si osserva una maggiore emissione con la presenza di furanaldeide.



- 4) La **metodologia sviluppata** per la misura delle polveri, HCHO e VOC risultante dalla segagione di materiali legnosi consente di fare **una valutazione esaustiva** della potenziale tossicità derivante dall'impiego di colle sia organiche che inorganiche intese a rimpiazzare le colle industriali UF. Essa mostra che **il semplice sviluppo di colle prive di HCHO non è sufficiente ad renderne sicuro l'uso**. Come sarà illustrato dal prossimo relatore, altre considerazioni **concernenti l'emissione di nanoparticelle dal processo di segagione** debbono essere fatte.

RINGRAZIAMENTI



Si ringraziano i colleghi Ettore Guerriero di IIA, e Emanuele Pallozzi di IRET per il notevole l'aiuto prestato nella effettuazione delle campagne all'interno della camera di prova.