



Consiglio Nazionale  
delle Ricerche

**INAIL**

ISTITUTO NAZIONALE PER L'ASSICURAZIONE  
CONTRO GLI INFORTUNI SUL LAVORO

# Sviluppo di adesivi per legno privi di formaldeide a partire da proteine vegetali



Benedetto Pizzo, Bernardo Grossi

*Istituto per la BioEconomia (IBE)*

[benedetto.pizzo@ibe.cnr.it](mailto:benedetto.pizzo@ibe.cnr.it)

[www.freefores.cnr.it](http://www.freefores.cnr.it)

**12 novembre 2019**

Logge Uffizi Corti, Firenze

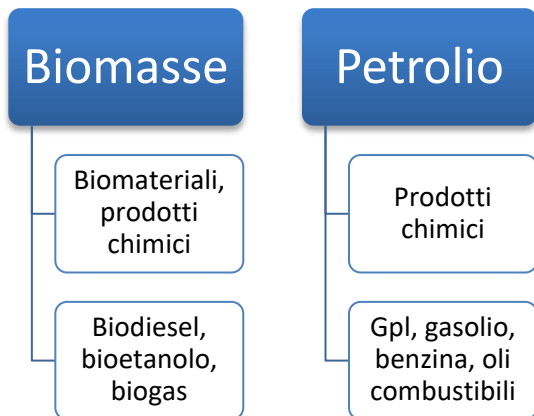
**Workshop finale progetto FREEFORES**



ACCADEMIA DEI GEORGOFILI



*“Attività che consiste nell'integrazione di processi di conversione della biomassa di natura chimica, fisica o microbiologica al fine di produrre biocarburanti, prodotti biochimici ad alto valore aggiunto e bioenergia. Gli impianti ricadenti in unico sito dedicati alle lavorazioni e alle trasformazioni necessarie ai predetti processi compongono una fattispecie impiantistica denominata bioraffineria. Nell'ambito della attività di bioraffinazione rientrano differenti tipologie di materie prime in ingresso e di processi.”<sup>1</sup>*



- Biomasse (colture e alberi dedicati all'energia, prodotti agroalimentari, piante acquatiche, rifiuti e scarti di prodotti alimentari) come materie prime in ingresso<sup>2</sup>.

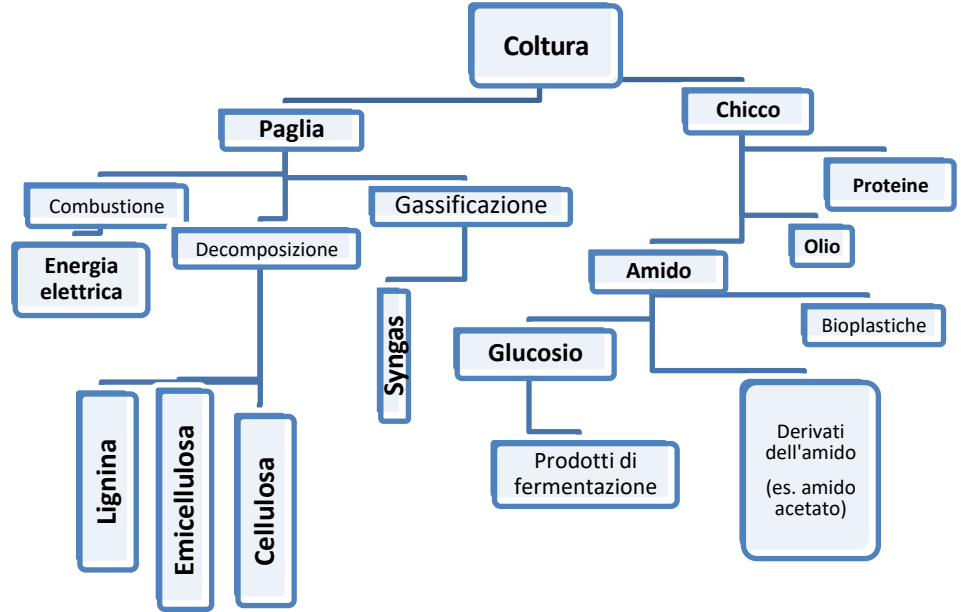
<sup>1</sup> [http://www.gazzettaufficiale.it/atto/serie\\_generale/caricaArticolo](http://www.gazzettaufficiale.it/atto/serie_generale/caricaArticolo)

<sup>2</sup> W. J. Clinton, . *Developing and promoting biobased products and bioenergy*, Executive order 13101/13134, 1999 Washington D.C.

# Bioraffineria



## Bioraffineria da intero raccolto di cereali



Produzione annuale di biomasse da piante: 170 miliardi tons.

- 6 miliardi sfruttate (3.0-3.5% per scopi non alimentari)

Es. Composizione di un seme di mais: 71% di amido  
4.5% di trigliceridi  
10% di **proteine**  
14.5% di pentosani, fibre, cellulosa, lignina e carotenoidi.



- **Proteine animali** (Da ossa, corna, unghie di animali, cartilagine. Proteine che hanno una funzione strutturale nella componente biologica di origine).
  - Buona resistenza a secco/ bassa resistenza all'umidità.
  - Attaccabili da muffe e funghi.
  - Applicabili ad una determinata T.
- **Proteine vegetali** (Principalmente dalla soia)
  - Molto buona resistenza a secco/ bassa resistenza all'umidità
  - Applicabili anche a T ambiente.



# Adesivi a base di proteine vegetali



**Start** 1918. Laucks Company (Seattle)

 1923: Olympia Veener Co.

 1926-1942. Depositati 38 brevetti.

 1945. Soppiantate da resine fenolo-formaldeide.

**ADESIVI DI PROTEINE DI SOIA**

V. Adesivi di casella - Adesivi di colla animale.

1. Questi adesivi presentano scarsa tenacità ma le loro caratteristiche sono più pregiate di quelli a base di caseina, di quelli al vitruvato per cespugliatura e modello d'impiego.

Infatti la resistenza all'acqua di questi adesivi si raggiunge con l'impiego di toni albitrosi, la cui qualità deve essere un po' superiore a quella in uso negli adesivi di caseina.

In genere si riducono di calcio ed si allungano di sodio si aggiungono opportune quantità di idrato di sodio e di solfato di carbonio. Quest'ultima sostanza non solo migliora la resistenza all'acqua ma anche la tenacità della colla.

2. Una formula di base è la seguente:

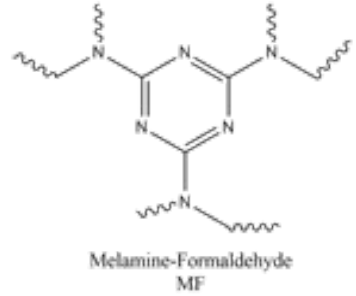
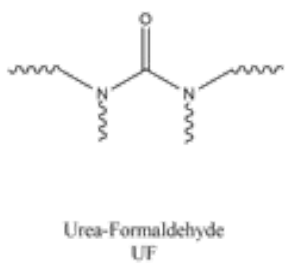
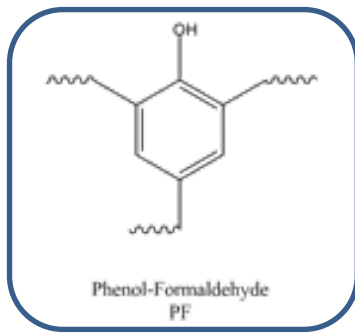
|                            |    |
|----------------------------|----|
| farina di soia             | 30 |
| idrato di sodio (sol. 10%) | 11 |
| idrato di calcio           | 5  |
| idrato di sodio            | 15 |
| solfato di carbonio        | 5  |
| solfato di rame            | 12 |

3. Spesso la farina di soia viene addizionata di caseina ottenendo in tal modo degli adesivi per mobili in genere.

Una composizione di tale tipo è la seguente, la quale si adatta soprattutto per impieghi commerciali presentandosi in polvere da confezionare, quindi come le comuni colle di caseina:

|                         |    |
|-------------------------|----|
| farina di soia          | 57 |
| caseina liquida, polv.  | 15 |
| idrato di calcio, polv. | 12 |
| farina di legno         | 5  |
| carbonato di sodio      | 5  |
| ossido di zinco         | 5  |
| cloruro di calcio       | 5  |

Per l'impiego si mescola:



Irving Fink Laucks (1882-1981)

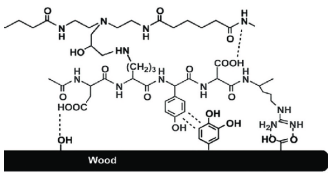


# Adesivi a base di proteine

- I materiali proteici quando lavorano come adesivi devono essere in grado di congiungersi a una superficie (adesione) e di possedere adeguata forza interna (coesione).



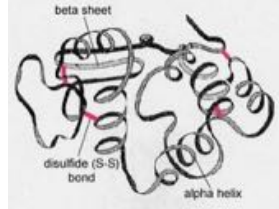
Zona di adesione



- Interazioni deboli adesivo/substrato
- Interazioni deboli intermolecolari
- Ancoraggio meccanico adesivo/substrato

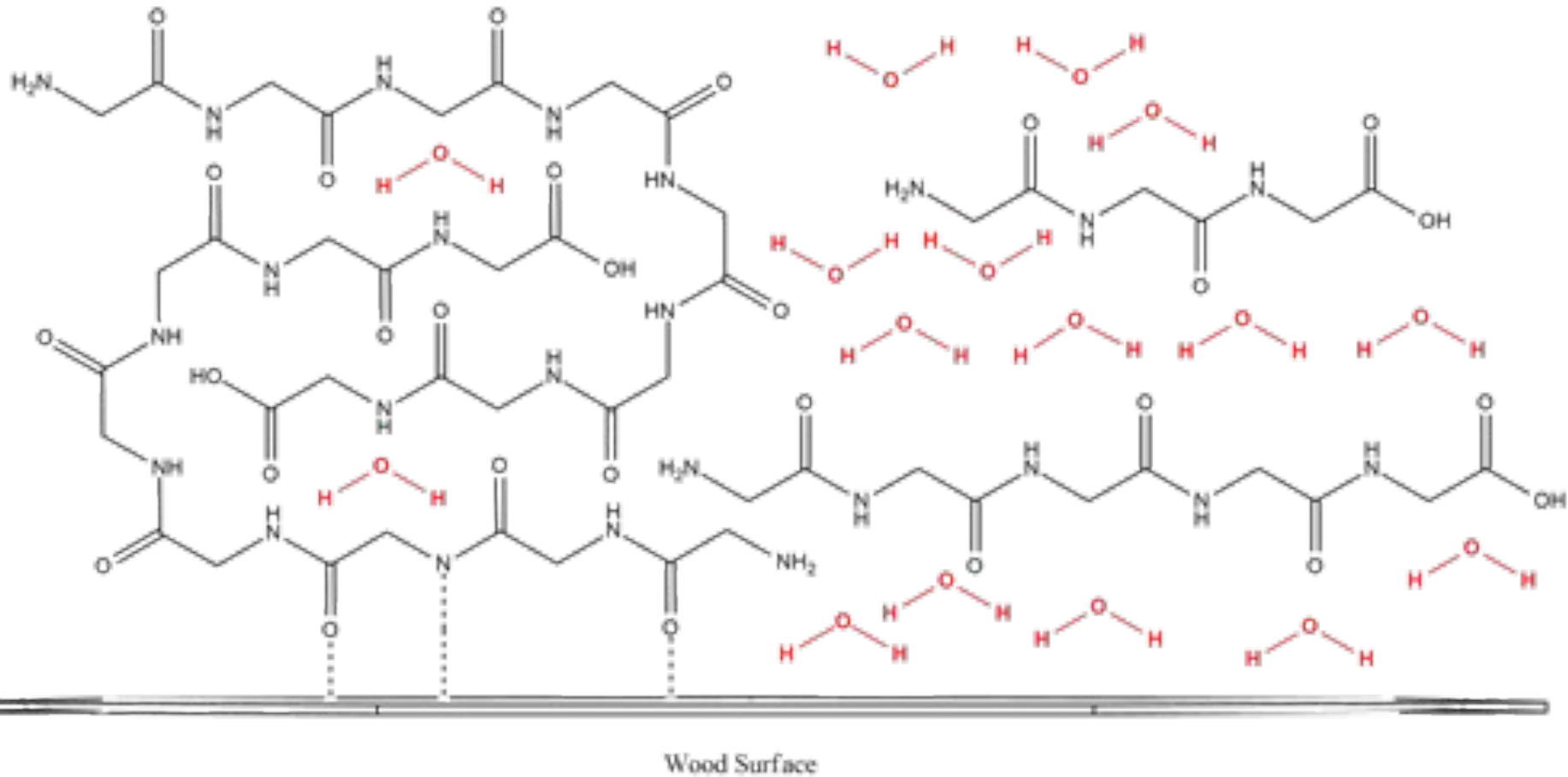
L'indurimento avviene sia per processo fisico (evaporazione del solvente, H<sub>2</sub>O) che per reticolazione (dovuta all'azione di agenti esterni).

Zona di coesione



- Legami peptidici
- Legami covalenti (ponti disolfuro etc)
- Interazioni deboli intermolecolari

# Adesivi a base di proteine



Delaminazione: distacco dell'adesivo dal legno.



# Adesivi a base di proteine vegetali



## Materiali proteici studiati:

1. Isolato proteico di soia (DuPont)
2. Concentrato proteico di Jatropha (Agroils Technologies SpA)
3. Farina di canapa (ParodiNutra srl)
4. Concentrato proteico di cotone (Agroils Technologies SpA)
5. Farina di carrubo (Raft srl)
6. Farina di vinacciolo (Vegea srl)
7. Concentrato proteico di mais (Roquette SpA)
8. Farina di soia (Agroils Technologies SpA)

- Impiego di prodotti di derivazione non petrolchimica. 😊
- Scarti di lavorazione agricole. 😊
- Valutazione di più materiali proteici (approvvigionamento) 😞



Bassa resistenza all'acqua 😞



## Fasi della ricerca



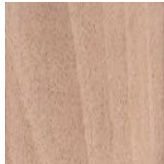
### COMPOSIZIONE DEI MATERIALI

- Analisi Prot/Carb./Lignina
- Analisi IR



### PROVE DI SOLUBILITÀ

- H<sub>2</sub>O r.t.
- H<sub>2</sub>O 103°C



### INCOLLAGGIO SU SUPPORTO STANDARD

- Legno di faggio



### INCOLLAGGIO SU PANNELLO COMPENSATO

- Sfogliati di pioppo
- 3 strati



### TEST MECCANICI

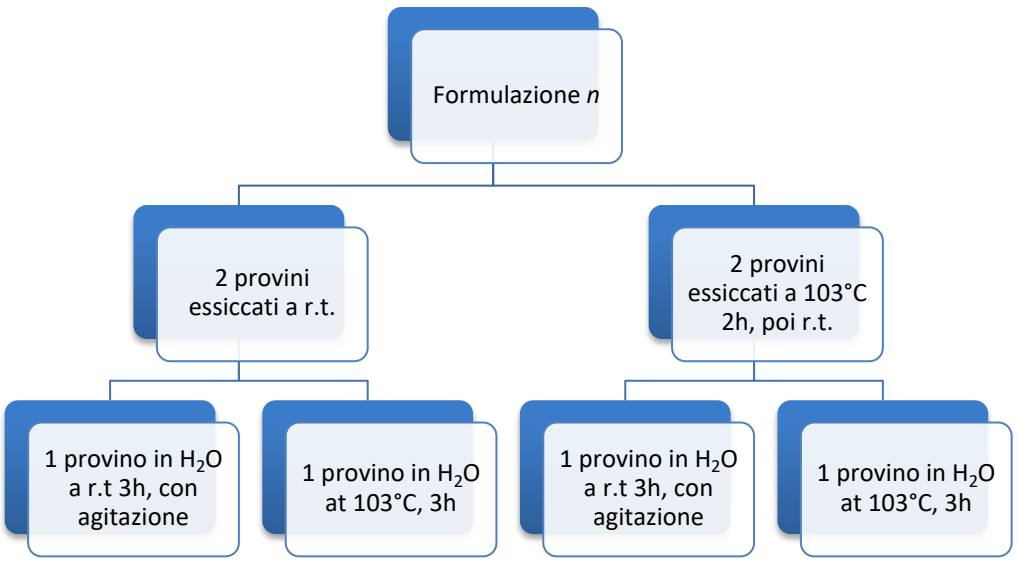
- EN205
- EN314

# Prove di solubilità



- Essiccazione *a caldo* (simulano le condizioni di una pressa industriale) e *a freddo* (temp.ambiente, riferimento).
- Immersione in H<sub>2</sub>O (dissoluzione delle frazioni solubili)
- Essiccazione dei provini e calcolo del residuo insolubile e dello swelling:

$$R.i. (\%) : R.s._f - R.s._i / R.s._i$$



Formulazione



Essiccazione



Prova di solubilità

# Prove di incollaggio



G (secco): 90 g/m<sup>2</sup>  
T: 105-115°C/150°C  
P: 1.2 MPa  
t: 10-15 min.



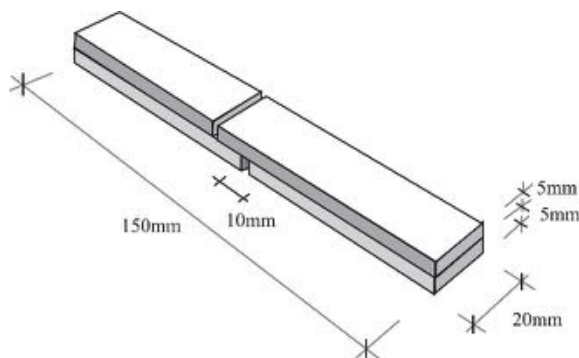
Camera climatica  
20°C, 65% u.r.  
1 settimana



# Prove di incollaggio (EN 205)

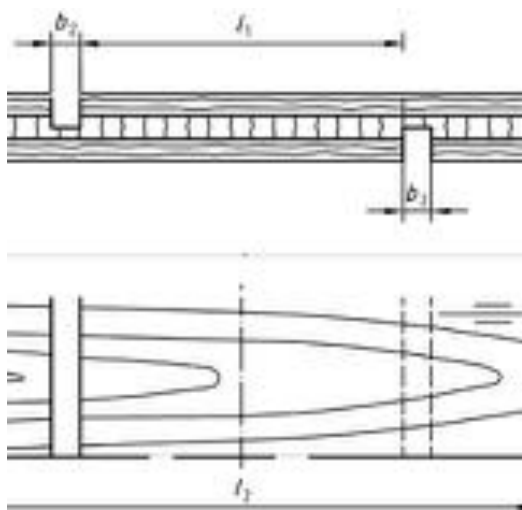


- Incollaggio EN205.
- Classe di durabilità target: D3. *Interni soggetti a esposizioni brevi e frequenti ad acqua corrente o condensata e/o soggetti ad un'elevata umidità dell'aria per periodi di tempo prolungati. Esterni protetti dalle intemperie.*



| Condizionamenti   | Tensione di rottura, N/mm <sup>2</sup> |
|---|--|
| 7 g in atmosfera normale (20°C e 65% u.r.)                | ≥ 10                                   |
| • 7 g in atmosfera normale<br>• 4 g in acqua a T ambiente | ≥ 2                                    |

# Prove di incollaggio (EN314)



**Classe 2:** *Condizioni umide – Condizioni esterne protette. Es. protezione da rivestimento oppure luogo esterno coperto da tetto.*

EN314

- Orientamento perpendicolare degli strati
- Condizionamento: immersione 24 h in acqua a r.t.
- Valore di accettabilità della resistenza: 0.4 MPa

| $\tau$ (MPa)          | Asportato (%) |
|-----------------------|---------------|
| $0.2 \leq \tau < 0.4$ | $\geq 80$     |
| $0.4 \leq \tau < 0.6$ | $\geq 60$     |
| $0.6 \leq \tau < 1.0$ | $\geq 40$     |
| $1.0 \leq \tau$       | Non richiesto |

$\tau$ : Resistenza al taglio per trazione

Determinazione dell'asportato





Trattamenti in H<sub>2</sub>O a rt: l'isolato esibisce un gap maggiore tra essiccazione a rt ed essiccazione termica.



Contributo alla denaturazione da parte di alte T

Materiali più ricchi in proteine: si dissolvono in H<sub>2</sub>O a 103 °C.



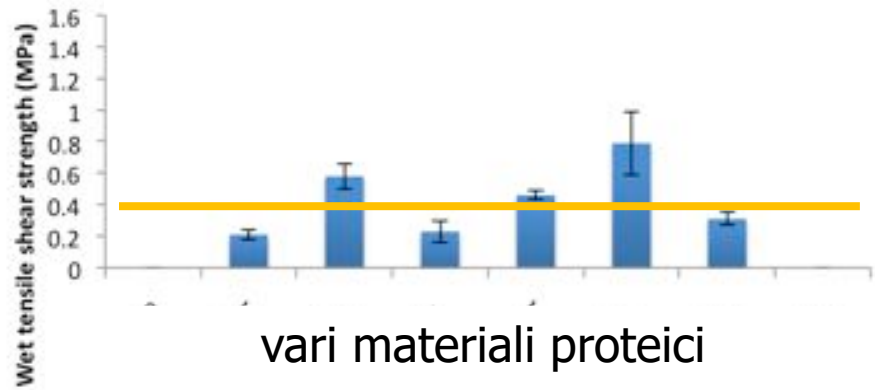
Maggiore esposizione al solvente della parte idrofilica dei materiali proteici.

Materiali meno raffinati: valori più alti di residuo insolubile, anche dopo essiccazione a rt.

# Aggiunta di additivi reticolanti



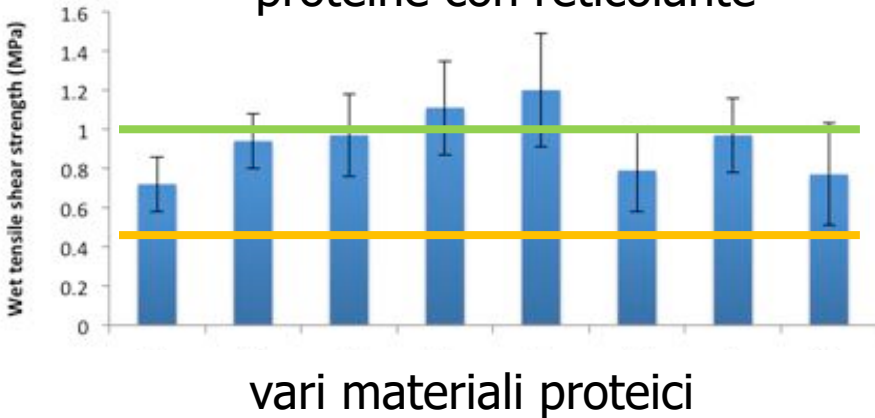
proteine tal quali



Alcune proteine tal quali superano il valore di soglia fissato dalla norma EN314.

Non superano il valore minimo di asportato pari al 40%, associato ai valori di resistenza al taglio per trazione (tra 0.6 e 0.7 MPa).

proteine con reticolante



Tutti i materiali additivati con il reticolante superano il valore soglia di resistenza al taglio per trazione.

Per alcuni materiali proteici (> 1.0 MPa) non è richiesta l'analisi visiva dell'asportato (%).





- Un alto contenuto di proteine nel materiale vegetale rende l'adesivo molto resistente a secco.
- Alcuni materiali proteici meno raffinati esibiscono una minore resistenza al taglio per trazione a secco. Invece, in condizioni umide la resistenza varia da modesta a buona.
- Molte formulazioni additivate con reticolante hanno mostrato ottimi risultati in accordo a EN314.



Grazie per l'attenzione!

# Ringraziamenti



Rosanna Mabilia 

Paolo Ciccioli 

Antonio Varriale 

Paola Tassone 

Giovanni Venturini Del Greco 

Andrea Comparini 