

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento Territorio e Sistemi Agro-Forestali

Corso di laurea magistrale in Scienze Forestali ed Ambientali

Studio su adesivi naturali a base di amido di mais e tannino per l'incollaggio del legno

Relatore

Prof. *Gianluca Tondi*

Laureanda/o

Maurizio Avancini

Matricola n.

2063118

ANNO ACCADEMICO 2023/2024

SOMMARIO

1. INTRODUZIONE.....	7
1.1 TEORIE SULL'ADESIONE.....	8
1.2 BREVE STORIA DEGLI ADESIVI PER INCOLLARE IL LEGNO.....	12
1.3 ADESIVI A BASE DI AMIDO.....	13
1.4 CARATTERISTICHE E COMPOSIZIONE DELL'AMIDO.....	14
1.5 TANNINO.....	16
1.6 ESAMETILENTETRAMMINA (ESAMMINA).....	18
1.7 IDROSSIDO DI SODIO.....	19
2. OBIETTIVI.....	20
3. MATERIALI E METODI.....	21
3.1 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI DI LEGNO.....	21
3.2 PREPARAZIONE ADESIVI.....	21
3.3 INCOLLAGGIO DEI CAMPIONI.....	23
3.4 TEST MECCANICI SUI CAMPIONI.....	25
3.5 TEST IN ACQUA.....	27
3.6 TMA.....	28
3.7 ANALISI SPETTROSCOPICA INFRAROSSI (FTIR).....	29
4. ANALISI DEI RISULTATI.....	30
4.1 DILUIZIONE DELLA COLLA.....	30
4.2 METODO DI INCOLLAGGIO DEI CAMPIONI.....	31
4.3 TEST SU LEGNO SECCO.....	32
4.3.1 EFFETTO COLLE CON DIVERSE PERCENTUALI DI TANNINO DI QUEBRACHO SULLA QUANTITA' DI AMIDO, COLLE SENZA ESAMMINA.....	32
4.3.2 EFFETTO COLLE CON DIVERSE PERCENTUALI DI TANNINO SULLA QUANTITA' DI AMIDO (LA QUANTITA' DI ESAMMINA È PROPORZIONALE AL TANNINO)	34
4.3.3 EFFETTO DELLE DIVERSE PERCENTUALI DI ESAMMINA SUL TANNINO.....	36
4.3.4 EFFETTO COLLE CON DIVERSE PERCENTUALI DI TANNINO SULLA QUANTITA' DI AMIDO, QUANTITA' DI NaOH PROPORZIONALE ALL'AMIDO, COLLE SENZA ESAMMINA.....	37
4.4 TEST SU LEGNO UMIDO.....	38

4.4.1	EFFETTO COLLE CON DIVERSE PERCENTUALI DI TANNINO SULL'AMIDO, COLLE SENZA ESAMMINA E TEST MESSI IN ACQUA PER 3 ORE.....	38
4.4.2	EFFETTO COLLE CON DIVERSE PERCENTUALI DI ESAMMINA SUL TANNINO, CONCENTRAZIONE TANNINO PARI AL 10% SULL'AMIDO, TEST IN ACQUA 3 ORE.....	39
4.4.3	EFFETTO COLLE CON DIVERSE PERCENTUALI DI TANNINO SULL'AMIDO, ESAMMINA PROPPORZIONALE ALLA QUANTITA' DI TANNINO, TEST IN ACQUA 3 ORE.....	40
4.4.4	EFFETTO COLLE CON DIVERSE PERCENTUALI DI TANNINO SULL'AMIDO, QUANTITA' DI ESAMMINA COSTANTE (0,1 g), TEST IN ACQUA 3 ORE.....	41
4.5	ANALISI TERMOMECCANICA (TMA).....	42
4.6	ANALISI SPETTROSCOPICA AD INFRAROSSI (FTIR).....	44
5.	DISCUSSIONE DEI RISULTATI.....	45
5.1	CONDIZIONI DI INCOLLAGGIO.....	45
5.2	EFFETTO COLLE CON DIVERSE PERCENTUALI DI TANNINO DI QUEBRACHO SULLA QUANTITA' DI AMIDO, COLLE SENZA ESAMMINA	45
5.3	EFFETTO COLLE CON DIVERSE PERCENTUALI DI TANNINO DI CASTAGNO SULLA QUANTITA' DI AMIDO, COLLE SENZA ESAMMINA.....	45
5.4	EFFETTO COLLE CON DIVERSE PERCENTUALI DI TANNINO DI QUEBRACHO SULLA QUANTITA' DI AMIDO, ESAMMINA PROPORZIONALE AL TANNINO.....	46
5.5	EFFETTO COLLE CON DIVERSE PERCENTUALI DI TANNINO DI CASTAGNO SULLA QUANTITA' DI AMIDO, ESAMMINA PROPORZIONALE AL TANNINO.....	47
5.6	EFFETTO COLLE CON DIVERSE PERCENTUALI DI TANNINO SULLA QUANTITA' DI AMIDO, QUANTITA' DI NAOH PROPORZIONALE ALL'AMIDO, COLLE SENZA ESAMMINA.....	48
5.7	TEST IN ACQUA.....	48
5.8	ANALISI TERMOMECCANICA (TMA).....	49
5.9	ANALISI SPETTROSCOPICA TRASFORMATA A FOURIER (FTIR).....	50
6.	CONCLUSIONI.....	51
	BIBLIOGRAFIA.....	52

RIASSUNTO

Negli ultimi anni gli adesivi per legno di origine biologica hanno suscitato un crescente interesse nell'ambito industriale e della ricerca come alternativa ecologica e rinnovabile rispetto alle colle sintetiche a base di petrolio impiegati nell'industria del legno. In questo studio sono sperimentate resine a base di amido e tannino per l'incollaggio del legno.

Partendo dalla formulazione di una colla trovata in letteratura [55] si è andati a ricercare quali fossero le concentrazioni ottimali di acqua distillata, tannino, amido, esammina ed idrossido di sodio che dessero al prodotto le migliori caratteristiche chimico-fisiche.

Gli adesivi sono stati applicati su listelli di legno massello di faggio (norma EN 205:2016). Le condizioni ottimali di pressione e temperatura durante la fase di incollaggio sono le seguenti: $T=140$ °C e $t=13$ min. Sono stati eseguiti i test a trazione (shear test) sui giunti di adesivo sia per l'incollaggio di legno secco (norma EN 205:2016) sia per l'incollaggio di legno umido (norma EN 204:2016). Per capire il comportamento delle resine sono stati inoltre eseguiti il test termomeccanico (TMA) (analisi meccanica) e l'analisi spettroscopica ad infrarossi (FTIR) (analisi chimica).

Svolgendo i test su legno secco si riscontra che andando ad aumentare le concentrazioni di tannino di quebracho fino al 30% sulla quantità di amido e mantenendo la concentrazione di esammina proporzionale al tannino le proprietà meccaniche dell'adesivo aumentano costantemente fino a raggiungere valori di resistenza a trazione di $11,38$ N/mm². Allo stesso modo utilizzando il tannino di castagno si riscontra il valore di resistenza a trazione massimo pari a $10,34$ N/mm² quando si ha una concentrazione del tannino pari al 10% (l'esammina è sempre proporzionale alla quantità di tannino).

Svolgendo i test su legno secco senza utilizzare l'esammina si riscontra che la concentrazione di tannino di quebracho ottimale si attesta al 20% ($10,89$ N/mm²) mentre, nel caso di utilizzo di tannino di castagno, il valore di concentrazione ottimale si riscontra al valore del 10% ($9,87$ N/mm²).

Utilizzando il tannino di quebracho otteniamo risultati migliori aumentando la concentrazione di tannino e di esammina poiché questo tipo di tannino è definito condensato ed è altamente reattivo con l'esammina. Al contrario, il tannino di castagno è un tannino idrolizzabile con poca affinità all'agente reticolante esammina.

Nell'esecuzione dei test su legno umido (norma EN204:2016) si riscontra invece che aumentando la percentuale di entrambi i tipi di tannino sull'amido (20 e 30%) le caratteristiche meccaniche diminuiscono sensibilmente (rispetto alla concentrazione del 10%). Questo comportamento è attribuibile al fatto che le molecole di tannino creano delle disomogeneità all'interno del reticolo formato dalle catene di amido e che quindi l'acqua riesca a penetrare maggiormente nella linea adesiva. L'utilizzo dell'esammina come indurente in questo tipo di test comporta scarsi miglioramenti nelle caratteristiche meccaniche degli adesivi.

Lo studio ha ottenuto alcune ottime formulazioni di adesivo alle quali sono state attribuite la classe qualitativa D1 per resine di incollaggio per legno secco (≥ 10 N/mm²) e la classe D2 per colle di incollaggio per legno umido (≥ 8 N/mm²) (norma EN205:2016).

ABSTRACT

In recent years, adhesives for wood of biological origin have generated increasing interest in both the industrial and research sectors as an ecological and renewable alternative to synthetic adhesives derived from petroleum, commonly used in the wood industry. This study focused on experimenting with starch and tannin-based resins for wood bonding.

Starting from a glue formulation found in the literature [55], the optimal concentrations of distilled water, tannin, starch, hexamine, and sodium hydroxide were investigated to achieve the best physico-chemical-mechanical properties.

The adhesives were applied to solid beech wood strips (according to standard EN 205:2016). The optimal conditions for pressure and temperature during the bonding phase were determined as follows: $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $t=13\text{ min}$. Shear tests were conducted on adhesive joints for both dry wood bonding (standard EN 205:2016) and wet wood bonding (standard EN 204:2016). To understand the behavior of the resins, thermo-mechanical analysis (TMA) (mechanical analysis) and infrared spectroscopic analysis (INFR) (chemical analysis) tests were also performed.

For dry wood tests, it was observed that increasing the concentrations of quebracho tannin up to 30% of the starch quantity, while maintaining the hexamine concentration proportional to the tannin, consistently improved the mechanical properties of the adhesive, reaching tensile strength values of 11.38 N/mm^2 . Similarly, using chestnut tannin, the maximum tensile strength value of 10.34 N/mm^2 was achieved with a tannin concentration of 10% (hexamine was always proportional to the tannin quantity).

For dry wood tests without using hexamine, the optimal concentration of quebracho tannin was found to be 20% (10.89 N/mm^2). In the case of chestnut tannin, the optimal concentrations was found at 10% (9.87 N/mm^2).

Quebracho tannin yielded better results when increasing both tannin and hexamine concentrations, as this type of tannin is condensed and highly reactive with hexamine. In contrast, chestnut tannin is a hydrolyzable tannin with little affinity for the cross-linking agent hexamine.

In wet wood tests, increasing the percentage of both types of tannin on starch (20% and 30%) led to a significant decrease in mechanical characteristics compared to the 10% concentration. This behavior is attributed to the fact that tannin molecules create inhomogeneities within the network formed by starch chains, allowing water to penetrate more into the adhesive line. The use of hexamine as a hardener in this type of test did not improve the mechanical properties of the adhesives.

The study achieved some excellent adhesive formulations, classified as D1 for bonding resins for dry wood ($\geq 10\text{ N/mm}^2$) and D2 for bonding glues for wet wood ($\geq 8\text{ N/mm}^2$) according to standard EN 205:2016.

1. INTRODUZIONE

L'uso degli adesivi per unire oggetti è essenziale sia nell'industria che nella vita quotidiana, permettendo di creare compositi, semplificare trasporti e comunicazioni, garantire sicurezza e igiene negli alimenti e migliorare la qualità della vita. Oltre 2,3 milioni di tonnellate di adesivi vengono prodotte ed utilizzate annualmente in Europa, con una tendenza crescente. I produttori offrono oltre 250.000 tipologie diverse, ognuna adatta a specifiche esigenze di utilizzo, come resistenza a temperature estreme o flessibilità. L'incollaggio è l'atto di unire due superfici usando un adesivo. Secondo la norma UNI EN 923, un adesivo è una sostanza non metallica che unisce materiali tramite fissaggio superficiale (adesione), creando una giunzione con forza interna (coesione) adeguata. L'adesione può unire materiali diversi o simili, mentre la coesione si riferisce alla forza interna dell'adesivo stesso. Le interazioni tra adesivo e substrato coinvolgono sia l'area di contatto diretto (zona di adesione) che lo strato superficiale dell'adesivo vicino al substrato (zona di transizione) [1].

Nella zona di coesione l'adesivo mantiene le sue caratteristiche normali, mentre nella zona di adesione subisce modifiche strutturali e di composizione a causa del contatto con le superfici dei substrati, risultando in proprietà differenti rispetto alla zona di coesione. La zona di transizione, compresa tra queste due zone, mostra variazioni continue nella struttura e composizione dell'adesivo, potenzialmente compromettendo la sua efficacia ottimale [1].



Figura 1: sezione di un giunto incollato

1.1 TEORIE SULL'ADESIONE

Esistono varie teorie sull'adesione tra adesivo e substrato e possono essere organizzate temporalmente secondo il loro impatto sul processo di adesione. Nessuna di queste teorie, singolarmente considerata, è in grado di spiegare pienamente l'intero fenomeno dell'adesione, ma una combinazione di esse offre una descrizione più completa [2].

TEORIA DELL'ASSORBIMENTO:

Questa teoria è anche conosciuta come "teoria dell'energia superficiale" o "teoria termodinamica", ed è applicabile in molte situazioni in cui un liquido è a contatto con un solido. Si basa sull'idea di bagnabilità del solido, espressa in termini dell'angolo di contatto tra il liquido e la superficie solida, come mostrato nella figura 2. Se l'angolo formato tra la superficie del solido e la linea tangente al liquido è $< 90^\circ$ (come nella figura a sinistra), significa che il liquido si diffonde bene sul solido, creando una corretta bagnabilità che permette di ottenere buoni livelli di adesione. Questa condizione è tipica dei materiali idrofili, che sono affini all'acqua e ad altri liquidi. Al contrario, se l'angolo di contatto è $> 90^\circ$ (come nella figura a destra), la superficie non mostra una buona bagnabilità e di conseguenza non raggiunge livelli elevati di adesione. Questo è solitamente il caso dei materiali idrofobi, che hanno scarsa affinità con i liquidi. La corretta bagnabilità del liquido sulla superficie solida è quindi fondamentale per ottenere un'adesione efficace [2].

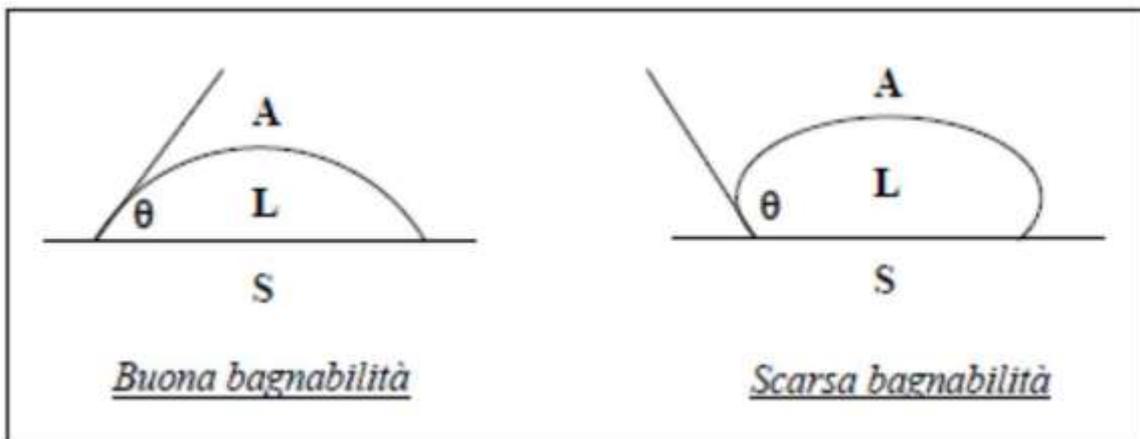


Figura 2: bagnabilità nella teoria dell'adsorbimento

TEORIA DELL'AGGROVIGLIAMENTO MECCANICO:

Questa teoria si concentra sull'adesione tra superfici attraverso il riempimento di piccoli vuoti con un liquido che poi si solidifica o si trasforma. Questo liquido agisce come un "collante", creando un legame solido tra le superfici. Il processo coinvolge il liquido che penetra nei piccoli spazi della superficie solida, creando un ponte tra i materiali e combinando le loro proprietà. La viscosità del liquido e la temperatura giocano un ruolo chiave: determinano quanto bene il liquido possa fluire nei vuoti e diventare solido, influenzando la forza del legame tra i materiali. In sostanza, questa teoria spiega come il riempimento dei vuoti con un liquido che si solidifica sia cruciale per unire saldamente le superfici [2].



Figura 3: diagramma schematico dei meccanismi di interlocking meccanico

TEORIA DELLA DIFFUSIONE:

La teoria della diffusione si basa sull'idea che due materiali sono solubili tra loro se sono sufficientemente compatibili, ossia se i loro parametri di solubilità sono simili e vengono posti in stretto contatto. In queste condizioni, i materiali si mescolano e si dissolvono l'uno nell'altro, creando un'interfaccia costituita da una soluzione dei due. Questo tipo di unione non presenterà interruzioni o discontinuità tra le proprietà fisiche dei materiali originali. Inizialmente proposta da Voyutskii e Vakula, questa teoria è considerata fondamentale nelle interazioni tra polimeri, specialmente nella creazione di giunzioni incollate. Perché la diffusione avvenga in una giunzione con adesivo, è necessaria una similitudine nei parametri di solubilità sia tra i materiali che tra l'adesivo stesso [3].

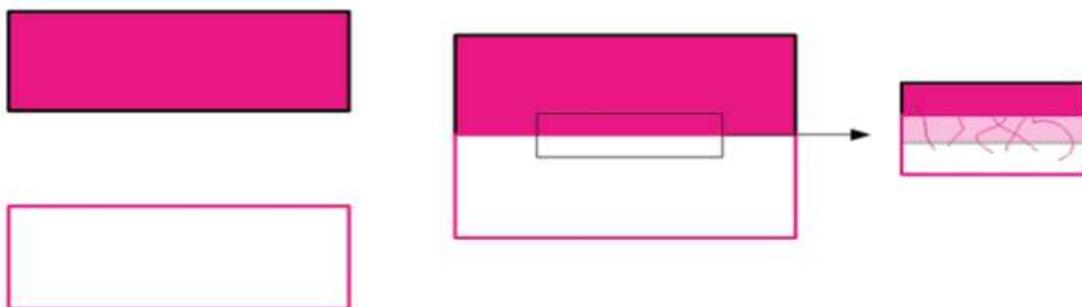


Figura 4: Schematizzazione della teoria della diffusione: due materiali compatibili vengono posti a stretto contatto portando alla formazione di una interfase che ne determina l'adesione

TEORIA ELETTROSTATICA:

Il concetto del meccanismo dell'adesione elettrostatica, introdotto per la prima volta nel 1948, si basa sull'idea fondamentale di considerare le superfici unite come le piastre di un condensatore elettrico. Secondo questo principio, avviene un trasferimento di carica attraverso queste superfici, e la resistenza di adesione tra di esse è attribuita alle forze elettrostatiche. Immaginare le superfici come piastre di un condensatore implica che ci sia un potenziale elettrico che può causare il trasferimento di carica tra di esse. Questo trasferimento di carica e la conseguente interazione elettrostatica tra le superfici unite contribuiscono alla resistenza dell'adesione. In sostanza, questo meccanismo suggerisce che le forze elettrostatiche svolgono un ruolo chiave nell'adesione delle superfici, simile all'interazione elettrostatica tra le piastre di un condensatore [3].

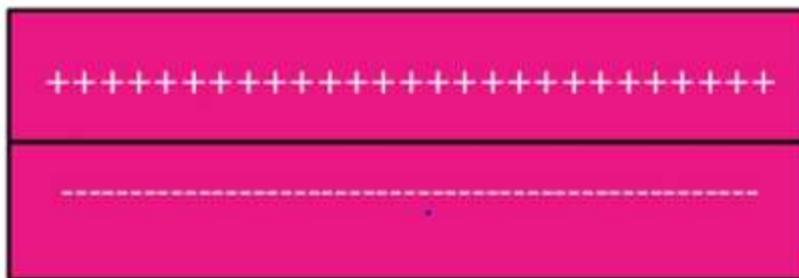


Figura 5: Schematizzazione dell'adesione elettrostatica attribuita al trasferimento di carica da un materiale elettropositivo ad uno elettronegativo

TEORIA DEL LEGAME CHIMICO COVALENTE:

Il legame covalente è cruciale per l'adesione e la resistenza delle giunzioni incollate. Questo tipo di legame si verifica quando due atomi condividono una coppia di elettroni, stabilendo un collegamento molto forte. L'energia di legame nei legami covalenti è significativamente maggiore rispetto all'energia di superficie libera del materiale stesso, a volte addirittura mille volte più grande. La formazione di legami covalenti tra materiali e adesivi è fondamentale per ottenere giunzioni incollate di alta resistenza. Questa teoria è di grande importanza nello studio e nella caratterizzazione degli agenti di coesione, specialmente quando si tratta di materiali compositi e giunzioni incollate tra materiali che sono chimicamente diversi, come ad esempio fibre di vetro e poliestere, resine epossidiche e alluminio, polipropilene e talco. Recenti studi hanno evidenziato che anche il legame idrogeno può raggiungere livelli di resistenza simili a quelli dei legami covalenti, specialmente nei casi di adesivi basati su resine epossidiche, poliuretaniche, proteiche e formaldeide. Ciò implica che, sebbene il legame covalente sia estremamente forte, altri tipi di legami, come il legame idrogeno, possono offrire prestazioni di resistenza comparabili in determinate condizioni e con specifici materiali adesivi [3].

TEORIA ACIDO-BASE:

Questa teoria si basa sulla correlazione delle interazioni acido-base proposta da Drago, Fowkes, Mostafa e altri studiosi. Essa è utilizzata per interpretare le interazioni durante l'assorbimento, ovvero l'accumulo di sostanze fluide liquide o gassose su una superficie solida o liquida, specialmente nei polimeri. Questa teoria si concentra sul concetto di interazioni polari tra molecole, che vengono identificate come interazioni acido-base. Questo approccio è ampiamente utilizzato nella chimica delle superfici e nell'adesione, soprattutto nel settore della produzione di circuiti elettronici stampati. Essenzialmente, identifica e considera le interazioni polari tra molecole, come se fossero interazioni tra acidi e basi, per comprendere meglio il modo in cui le sostanze fluide liquide o gassose vengono assorbite e interagiscono con le superfici dei polimeri. Questo modello teorico è prezioso nel settore della produzione di circuiti elettronici stampati, in quanto aiuta a comprendere e ottimizzare l'adesione e le interazioni tra materiali durante il processo di produzione [3].

TEORIA DEL CONFINE DEBOLE:

Il concetto di WBL, che sta per "Weak Boundary Layer" o "Strato Limite Debole", è stato introdotto per la prima volta da Bikerman nella scienza dell'adesione. Questo concetto identifica tre principali classi di WBL:

- 1) Bolle d'aria: sono spazi vuoti o bolle d'aria intrappolate tra la superficie incollata e l'adesivo, compromettendo l'adesione.
- 2) Impurità all'interfaccia: si riferiscono a contaminazioni o particelle estranee presenti tra la superficie e l'adesivo, compromettendo la qualità dell'adesione.
- 3) Reazioni chimiche indesiderate: si verificano quando i materiali della giunzione e l'adesivo reagiscono in modo indesiderato, compromettendo l'efficacia dell'adesione.

La presenza di un WBL sulle superfici della giunzione può essere responsabile della bassa resistenza meccanica della giunzione stessa. L'interfaccia della giunzione diventa quindi la zona più vulnerabile in una giunzione incollata quando è presente un WBL. Tuttavia, se vengono seguite le procedure corrette per la preparazione delle superfici in una giunzione, il WBL non rappresenta un problema significativo. Ciò implica che attraverso la corretta preparazione delle superfici, come la pulizia accurata e l'eliminazione di contaminanti, bolle d'aria e materiali estranei, è possibile evitare o ridurre la formazione di un WBL e quindi migliorare la qualità e la resistenza dell'adesione [3].

1.2 BREVE STORIA DEGLI ADESIVI PER INCOLLARE IL LEGNO

Gli esseri umani primitivi, passando da uno stile di vita nomade ad uno sedentario, necessitavano di strutture e mobili più permanenti. Molti di questi venivano realizzati utilizzando connettori meccanici, ma gli esseri umani cercavano anche adesivi ottenuti da piante e animali. Alcuni, come il sangue, la pece, le gomme e il lattice di gomma, potevano essere utilizzati come adesivi e sigillanti senza alcun processo. Altri, come la caseina dal latte, le proteine di soia e gli adesivi di collagene, richiedevano un maggiore processo di lavorazione. Colle derivate da fonti animali sono state usate per molto tempo; le colle di pesce hanno avuto origine nell'800 e quelle di soia nel 1900.

I primi adesivi per legno avevano una resistenza limitata perché venivano utilizzati per applicazioni interne, come i mobili. Il desiderio di utilizzare il legno in modo più efficiente è stato un impulso per lo sviluppo degli adesivi nel XIX e XX secolo. Due sviluppi precoci importanti sono stati l'uso della caseina per la produzione di travi lamellari e degli adesivi derivanti dalla soia per il compensato interno.

Nonostante alcuni adesivi biologici abbiano ottenuto buone caratteristiche si è passati sempre più all'utilizzo di adesivi sintetici a partire dagli anni '30, principalmente per motivi economici, resistenza all'acqua e facilità di utilizzo.

I tannini sono stati utilizzati per molti anni come adesivo per il legno nei luoghi in cui sono facilmente disponibili e dove i fenolici sono più limitati nell'offerta e più costosi.

Gli adesivi sintetici come il fenolo-formaldeide, uno dei primi polimeri sintetici, e la sua applicazione per l'incollaggio del legno negli anni '30 hanno permesso lo sviluppo del compensato esterno resistente. Il fenolo-formaldeide ha permesso lo sviluppo del compensato esterno ed adesivi simili come il resorcina-formaldeide e il fenolo-resorcina-formaldeide hanno permesso lo sviluppo di prodotti in legno strutturali più duraturi. L'urea-formaldeide, essendo un adesivo a basso costo ed efficace, ha portato all'espansione di prodotti interni resistenti e allo sviluppo di nuovi prodotti in pannello. Gli adesivi melammina-formaldeide, essendo più resistenti all'acqua ma più costosi dell'urea-formaldeide, sono stati utilizzati per migliorare gli adesivi urea-formaldeide o usati da soli come adesivo esterno, soprattutto al di fuori del Nord America.

Dopo la Seconda Guerra Mondiale c'è stato un periodo importante per lo sviluppo e la crescita di molti altri polimeri sintetici. Alcuni sono stati utilizzati come adesivi per il legno molto efficaci. I principali sono stati il polivinilacetato, gli isocianati e il poliuretano. Altri erano resine alifatiche, resine epossidiche e adesivi per l'edilizia [4]. Un vantaggio principale di questi adesivi è stato la possibilità di formulare una vasta gamma di proprietà, a seconda dei tipi e del rapporto dei monomeri. Un vantaggio importante degli adesivi sintetici rispetto ai prodotti naturali è stata la capacità di formulare la struttura di polimerizzazione anziché cercare di utilizzare ciò che la natura ha fornito [5].

Gli adesivi sintetici hanno vantaggi in termini di prestazioni ma hanno il problema di rilasciare una elevata quantità di formaldeide.

La ricerca di alternative alle risorse petrolifere rappresenta l'unica soluzione per far fronte alla crescente scarsità di tali risorse. Le materie prime tradizionalmente impiegate negli adesivi per legno stanno progressivamente cedendo il passo a biopolimeri rinnovabili, come le proteine della soia [6]

[7] [8], il tannino naturale [9] [10] [11] e l'amido [12]. Quest'ultimo, in particolare, è un biopolimero rinnovabile, biodegradabile, economico e ampiamente disponibile, utilizzato diffusamente come legante, collante e pasta [13]-[20]. Tra i vari biopolimeri menzionati, l'amido spicca per la sua ampia disponibilità e convenienza economica, e molti studi hanno dimostrato risultati comparabili in termini di prestazioni.

1.3 ADESIVI A BASE DI AMIDO

L'amido, un materiale conveniente con ottime proprietà adesive e capacità di formare pellicole, si prospetta come un candidato promettente per la creazione di adesivi per legno a base biologica. Gli adesivi derivati dall'amido sono comunemente composti da quattro principali costituenti, come rappresentato nella figura 6. Tuttavia, sebbene l'amido sia impiegato per formulare adesivi biologici, la sua capacità adesiva si basa principalmente su forze di legame ad idrogeno, notevolmente più deboli rispetto ai legami chimici. Questi adesivi mostrano inoltre una limitata resistenza all'acqua, essendo propensi a interagire con le molecole d'acqua tramite legami ad idrogeno. Di conseguenza, è essenziale apportare modifiche all'amido per potenziare la struttura molecolare e la viscosità dell'adesivo, al fine di migliorarne l'efficacia. Diversi approcci, come trattamenti chimici, fisici ed enzimatici, sono stati esplorati per ottimizzare le proprietà degli adesivi a base di amido [21].



Figura 6: i quattro principali costituenti degli adesivi a base di amido

1.4 CARATTERISTICHE E COMPOSIZIONE DELL'AMIDO

L'amido è un polisaccaride, polimero dello zucchero a sei atomi di carbonio D-glucosio. La struttura del monosaccaride D-glucosio può essere rappresentata sia sotto forma di catena aperta sia di anello (figura 7). L'amido è composto da unità di D-glucosio, chiamato omoglucano o glucopiranosio, e da due bio-macromolecole principali: l'amilosio e l'amilopectina.

Composizione dell'amido:

- Amilosio: L'amilosio è un polimero relativamente lungo e lineare composto quasi interamente da α -1,4-legato D glucopiranosio (Figura 7). L'amilosio ha un peso molecolare di circa $1 \times 10^5 - 1 \times 10^6$ e un grado di polimerizzazione (DP) per numero (DPn) di 324 - 4920, con circa 9 - 20 punti di ramificazione equivalenti a 3 - 11 catene per molecola [22]-[28]. Un altro attributo ben noto dell'amilosio è la sua capacità di formare un gel dopo che il granulo di amido è stato cotto, cioè gelatinizzato e trasformato in pasta. Questa proprietà è evidente nel comportamento di certi amidi contenenti amilosio. L'amido di frumento, di riso e soprattutto quello di mais ad alto contenuto di amilosio isolato da piante di mais ibride sono considerati amidi gelificanti. La formazione del gel è principalmente il risultato della riassociazione (cioè retrogradazione) dei polimeri di amido solubilizzati dopo la cottura e può avvenire piuttosto rapidamente con il polimero lineare amilosio [29] [30] [31] [32] [33].
- Amilopectina: La letteratura propone diversi modelli per le configurazioni elicoidali, le catene di ramificazione, i modelli di cluster e le dimensioni molecolari dell'amilopectina. L'amilopectina, la molecola predominante nella maggior parte degli amidi normali, è un polimero ramificato molto più grande dell'amilosio. L'amilopectina è composta da segmenti di glucosio α -1,4-legati e congiunti da punti di ramificazione α -1,6-legati [34]-[40]. Le catene più piccole hanno un grado medio di polimerizzazione (DP) di circa 15, mentre quello delle catene più grandi è di circa 45.

Gli altri componenti presenti nei granuli di amido, come proteine, grassi, umidità e ceneri (minerali e sali), sono normalmente presenti in quantità molto limitate [41] [42] [43] [44]. È importante considerare il rapporto tra amilosio e amilopectina all'interno di un particolare tipo di amido per valutarne l'efficacia come adesivo. La composizione di amilosio e amilopectina varia tra i diversi tipi di amido, come indicato nella tabella 1.

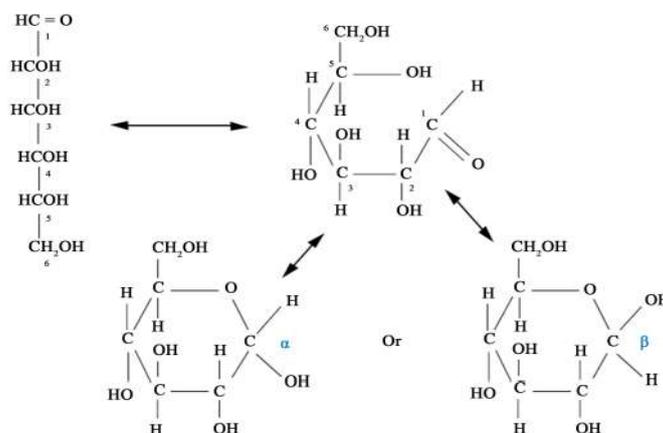


Figura 7: Strutture a catena aperta e ad anello piranosio dello zucchero esoso D-glucosio

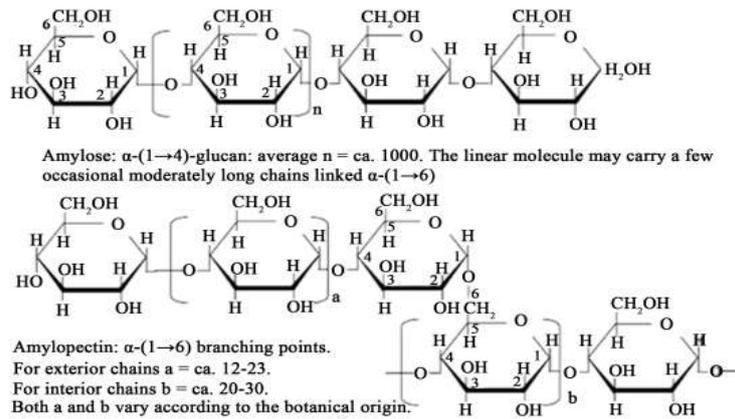


Figura 8: struttura dell'amilosio e dell'amilopectina

Starch Type	Amylose Content (%)	Amylopectin Content (%)
Dent corn	25	75
Waxy corn	<1	>99
Tapioca	17	83
Potato	20	80
High-amylase corn	55 - 70 (or higher)	45 - 30 (or lower)
Wheat	25	75
Rice	19	81

Tabella 1: approssimazione del contenuto di amilosio e amilopectina nei principali tipi di amido

1.5 TANNINO

I tannini rappresentano una categoria di composti polifenolici, generalmente solubili in acqua, caratterizzati da un peso molecolare compreso tra 500 e 30.000 u (unità di massa atomica) [45] e con la capacità di interagire con proteine e poliammidi. Questi composti sono ampiamente diffusi in natura ed in particolare nelle piante del clade delle embriofite. Si possono trovare in varie parti della pianta, inclusi i frutti [46].

I tannini sono noti per le loro proprietà astringenti e hanno avuto diverse applicazioni storiche, come nel processo di conciatura delle pelli, nelle tinture, nella produzione di vino per influenzarne il gusto, nelle diete degli animali e nella preparazione di adesivi. La presenza di tannini nelle piante svolge diverse funzioni biologiche, inclusa la difesa contro predatori e patogeni, oltre alla regolazione della crescita [47].

Essi possono essere suddivisi principalmente in due categorie, tannini idrolizzabili e tannini condensati, in base alle loro diverse strutture e origini.

TANNINI CONDENSATI

I tannini condensati, noti anche come proantocianidine, costituiscono un gruppo di oligomeri e polimeri in cui le sub-unità di flavonoli sono legate tra loro attraverso legami C-C13. Le diverse varietà di flavonoli si distinguono tra loro in base ai sostituenti R1 e R3, mentre R2 è comunemente un gruppo OH, e in alcuni casi è esterificato con un'unità di acido gallico, formando così i catechin-gallati [50]. La Figura 9 mostra i principali monomeri che compongono i tannini condensati.

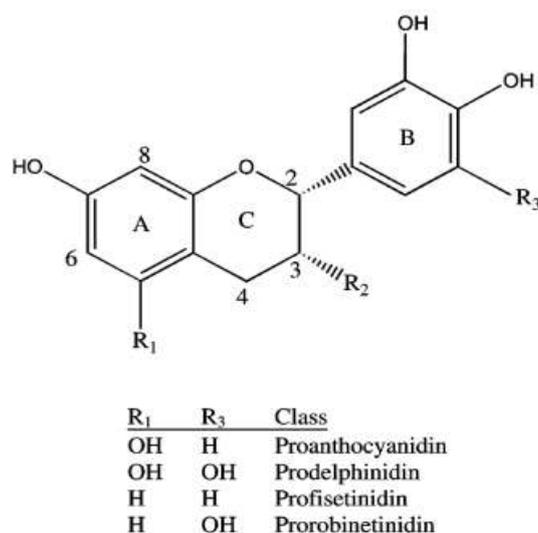


Figura 9: unità costitutive dei tannini condensati in relazione ai sostituenti R1 e R3

TANNINI IDROLIZZABILI

I tannini idrolizzabili prendono il nome dalla loro capacità di essere idrolizzati nei loro costituenti. Questa categoria include i gallotannini, che consistono in un'unità centrale di zucchero esterificata con diverse molecole di acido gallico (un esempio è l'acido tannico), e gli ellagitannini, in cui l'unità centrale è circondata da molecole di acido esaidrossifenico (HHDP) o acido ellagico, derivante dalla condensazione del primo [47][48][49]. Nella Figura 10 sono riportati alcuni esempi di strutture fondamentali dei tannini idrolizzabili.

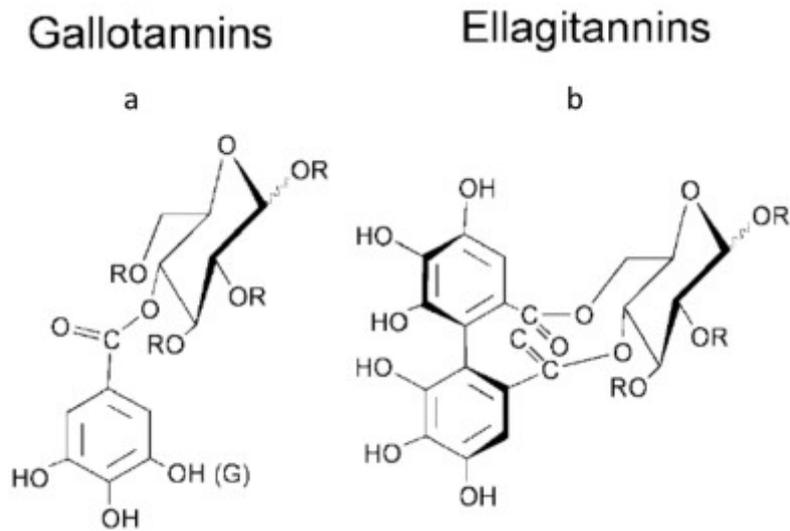


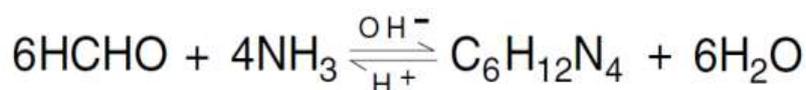
Figura 10: struttura della glucogallina (a) e dell'HHDP-glucopiranosio (b), strutture base di gallotannini ed elagitannini

1.6 ESAMETILENTETRAMMINA (ESAMMINA)

L'esammina ($C_6H_{12}N_4$) è un reagente versatile per la sintesi organica. Si presenta sotto forma di una polvere cristallina bianca, solubile in acqua, alcoli ed acetone, e caratterizzata da un odore simile a quello delle ammine. Il pH varia tra 7,0 e 9,0, con una solubilità di 100 g/l in acqua a 20 °C. La densità a questa temperatura è di 1,331 g/m³.

L'esammina non è fusibile, ma sublima a 260-295 °C. Il punto di infiammabilità è a 250 °C, mentre la temperatura di accensione è a 390 °C. Durante la termolisi, vengono rilasciati NO_x, CO, CO₂ e HCHO, mentre durante la combustione si generano CO₂, N₂, NO_x e tracce di NH₃, ma non HCN. L'idrolisi dell'esammina libera HCHO e NH₃ [51]. L'esammina è facilmente infiammabile e sensibilizzante, oltre a possedere un effetto corrosivo su metalli come alluminio e zinco; pertanto, non dovrebbe essere utilizzato in combinazione con acidi e ossidanti.

Spesso, l'esammina è considerata come una sorta di formaldeide. La presenza di sostanze nocive è molto bassa e le soluzioni diluite possono essere degradate biologicamente. La sintesi di esammina avviene attraverso la reazione di HCHO con NH₃ in fase liquida o in fase di vapore [51] come mostrato nella seguente reazione:



L'esammina è una molecola eterociclica con una struttura altamente stabile, caratterizzata dalla presenza di quattro posizioni di connessione, ciascuna occupata da atomi di azoto, e da gruppi metilenici altamente reattivi (-CH₂-) tra gli atomi di azoto. Questa molecola ha varie applicazioni, come ad esempio nel settore della produzione di adesivi fenolici, dove agisce come agente di reticolazione e indurente. Trova impiego anche nella produzione di acido nitrilotriacetico, come materia prima per esplosivi, acceleratore di vulcanizzazione nell'industria della gomma, e come biocida nei fluidi utilizzati per la lavorazione dei metalli.

In passato, l'esammina è stata utilizzata come conservante nell'industria alimentare, principalmente per conservare il pesce. Nel campo medico, viene impiegato con i nomi di Methenamin o Urotropin per il trattamento delle infezioni delle vie urinarie [51].

Nella figura 12 viene riportata la struttura dell'esammina.

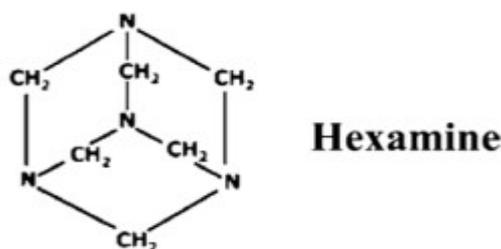
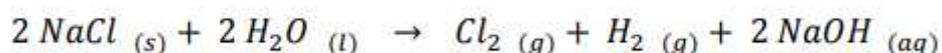


Figura 12: struttura dell'esammina

1.7 IDROSSIDO DI SODIO

L'idrossido di sodio è un solido igroscopico, incolore e inodore, con un pH compreso tra 12,3 e 13,5 (a 0,13-1,3 g/l di acqua). NaOH scioglie molto bene in acqua, generando una notevole produzione di calore. Ha un punto di ebollizione di 1390 °C e un punto di fusione di 318,4 °C. All'aria reagisce gradualmente con il biossido di carbonio formando bicarbonato di sodio. La densità del NaOH è di 2,13 g/cm³ [52].

L'idrossido di sodio è una delle sostanze chimiche più importanti nell'industria e viene prodotto industrialmente attraverso varie tecniche, in particolare mediante elettrolisi del cloruro di sodio (NaCl) per ottenere idrossido di sodio (NaOH), idrogeno (H₂) e cloro (Cl₂) come mostrato nella seguente reazione:



È importante notare che il NaOH può causare gravi ustioni poiché reagisce con l'umidità della pelle formando idrossido di sodio. La gravità dell'infortunio dipende dalla durata dell'esposizione, dalla concentrazione, dalla quantità e dalla natura delle misure di trattamento adottate [52]. Evitare il contatto con metalli (leggeri) poiché potrebbe verificarsi lo sviluppo di gas o vapori pericolosi, inclusa la formazione di idrogeno, con conseguente rischio di esplosione. Si sconsiglia anche il contatto con acidi e composti di ammonio, che possono generare ammoniaca [53]. L'aggiunta di NaOH modifica gli estratti di tannino, riducendo la viscosità come già accennato. Ciò può comportare la decomposizione di polimeri carboidrati. Di conseguenza, l'idrossido di sodio agisce anche come catalizzatore nella produzione di resine [54].

2. OBIETTIVI

L'obiettivo di questo elaborato è quello di ricercare formulazioni di adesivi a base di amido di mais e di tannino di quebracho o di castagno che ottengano buoni risultati di resistenza a trazione.

Sono stati studiati gli effetti delle diverse concentrazioni di questi due componenti all'interno dell'adesivo e si è inoltre ricercato il ruolo che ha l'esamina nella reticolazione di queste resine.

I test sono stati eseguiti sia su legno secco (norma EN 205:2016) che su legno umido (norma EN 204:2016) per ricercare gli effetti che hanno i componenti dell'adesivo nelle diverse condizioni e ottimizzare la resistenza della colla in acqua.

Per dare una spiegazione più completa delle interazioni tra i composti degli adesivi sono inoltre state eseguite l'analisi termomeccanica (TMA) e l'analisi spettroscopica ad infrarossi (FTIR) su alcuni campioni.

3. MATERIALI E METODI

3.1 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI DI LEGNO

I campioni di legno utilizzati per fissare gli adesivi naturali devono avere specifiche dimensioni secondo la norma EN 205:2016. Questi listelli devono essere di legno di faggio ed avere le seguenti dimensioni: 12 cm di lunghezza × 2 cm di larghezza × 0,5 cm di spessore.

3.2 PREPARAZIONE ADESIVI

Nella preparazione degli adesivi, che sono stati prodotti al fine di individuare gli effetti che le varie formulazioni hanno sulle proprietà chimico-fisiche-meccaniche delle colle, sono stati utilizzati i seguenti componenti:

- Acqua distillata;
- Amido di mais;
- Tannino di quebracho (*Schinopsis Lorentzii*);
- Tannino di castagno (*Castanea Sativa*);
- Esammina diluita in soluzione acquosa al 33%;
- Idrossido di sodio (NaOH) diluito in soluzione acquosa al 33%.

Nella preparazione della colla i componenti vanno inseriti e mescolati nel seguente ordine:

- 1) Viene inserita all'interno di un Becker l'acqua distillata
- 2) Si inserisce l'amido e si mescola fino al completo discioglimento in soluzione;
- 3) Si inserisce il tannino e si mescola fino al completo discioglimento in soluzione;
- 4) Si inserisce con un contagocce graduato l'esammina al 33% e si mescola;
- 5) Si inserisce con un contagocce graduato l'idrossido di sodio al 33% e si mescola fino a che la soluzione sia omogenea.

La formulazione della colla originale dal quale questo lavoro ha preso ispirazione [55] è così composta:

- Sulla quantità di acqua distillata (10 g) si inserisce il 65% di amido di mais (6,5 g);
- Sulla quantità di amido di mais (6,5 g) si inserisce il 10 % di tannino (0,65 g);
- Sulla quantità di tannino (0,65 g) si inserisce il 5 % di esameina solida (0,1 g di esameina al 33%);
- Sulla quantità di acqua distillata (10 g) si inserisce il 50 % di idrossido di sodio al 33 % (5 ml).

Partendo da questa formulazione sono stati sviluppati 23 diversi adesivi che si distinguono dalla colla sopra descritta per via del cambiamento delle concentrazioni di acqua distillata, amido di mais, tannino di quebracho e castagno, esameina ed idrossido di sodio.

Nella tabella 2 vengono riportate le 23 formulazioni di adesivo sviluppate:

FORMULAZIONE	% AMIDO	%TANNINO QUEBRACHO SU AMIDO	%TANNINO CASTAGNO SU AMIDO	%ESAMMINA SU TANNINO	NaOH (ml)
1	100	/	/	/	5
2	90	10	/	/	5
3	80	20	/	/	5
4	70	30	/	/	5
5	50	50	/	/	5
6	90	/	10	/	5
7	80	/	20	/	5
8	70	/	30	/	5
9	50	/	50	/	5
10	90	10	/	5	5
11	80	20	/	5	5
12	70	30	/	5	5
13	90	/	10	5	5
14	80	/	20	5	5
15	70	/	30	5	5
16	90	10	/	10	5
17	90	/	10	10	5
18	70	30	/	5	2,5
19	70	/	30	5	2,5
20	80	20	/	2,5	5
21	80	/	20	2,5	5
22	50	50	/	5	2,5
23	50	/	50	5	2,5

Tabella 2: formulazione degli adesivi

3.3 INCOLLAGGIO DEI CAMPIONI

Dopo aver preparato l'adesivo si procede con l'incollaggio dei campioni. Vengono presi due listelli di legno delle dimensioni 12×2×0,5 cm (come descritto nel paragrafo PREPARAZIONE CAMPIONI LEGNO) e viene scritto su entrambe le facce il codice rappresentativo della colla utilizzata.

Grazie all'utilizzo di una bilancia con precisione fino al millesimo di grammo viene pesato uno dei due listelli e ne viene indicata la tara. Successivamente viene applicata su una faccia del listello una quantità di colla pari a $0,4 \pm 0,05$ g e viene spalmata grazie ad una spatola in maniera omogenea lungo tutta la superficie. In seguito, si posiziona l'altro listello sopra quello contenente la colla seguendo la disposizione a "spina di pesce" (la direzione delle fibrature del legno deve essere convergente al centro) seguendo le disposizioni della norma EN 205:2016.

La serie di test per ogni tipo di adesivo è composta da sei campioni. Dopo aver incollato l'ultimo campione si aspettano dieci minuti prima di inserire l'intera serie all'interno della pressa (tempo necessario per completo attecchimento dell'adesivo sul substrato).

In seguito, i campioni vengono inseriti tra due lastre di acciaio uniformemente lungo la superficie di esse e vengono posti all'interno della pressa (figura 14).

Le condizioni di pressatura indicate nel monitor della pressa sono le seguenti:

- TEMPERATURA DEL PIATTO SUPERIORE: 140 °C;
- TEMPERATURA DEL PIATTO INFERIORE: 140 °C;
- TEMPO DI PRESSATURA: 13 minuti;
- PRESSIONE: a contatto;

Quando finiscono i tredici minuti di pressa il piatto superiore si alza nuovamente ed è possibile rimuovere le due lastre di acciaio contenenti i campioni incollati. Una volta incollati i campioni vengono lasciati a riequilibrare per almeno 24 ore.



Figura 13: metodologia di incollaggio campioni



Figura 14: disposizione dei campioni in pressa



Figura 15: pressa utilizzata BOLOGNA PRESSE

3.4 TEST MECCANICI SUI CAMPIONI

Per eseguire il test a trazione della linea di adesivo tra i due substrati vanno applicati dei determinati tagli sul campione. Dopo aver svolto l'incollaggio i campioni devono rimanere a riposo per una settimana prima di poter essere tagliati.

Per eseguire il taglio si devono seguire i seguenti passaggi descritti dalla norma EN 205:2016:

- Si identifica il punto a metà lunghezza del campione (circa 6 cm dalle due estremità)
- Si procede con il segnare a 0,5 cm dal punto medio i punti dove verrà eseguito il taglio. Questi due punti si trovano rispettivamente sulle facce opposte del campione (uno su un listello e l'altro sull'altro listello)
- Dopo aver eseguito tali segni si procede con il taglio grazie ad una circolare, la quale viene impostata con una profondità di lama di circa 5 mm (il taglio deve arrivare almeno allo strato di colla tra i due listelli) (figura 16).

Infine, ogni campione viene inserito all'interno delle due morse del macchinario per i test meccanici dei materiali (figura 17) e si procede con l'esecuzione della prova "TEST TRAZIONE LEGNO".

Prima di eseguire questa prova vanno inserite le informazioni caratteristiche del campione:

- 1) Codice di identificazione del campione;
- 2) Larghezza: indica la distanza tra i due tagli opposti lungo il campione descritti in precedenza (circa 10 mm);
- 3) Spessore: indica la larghezza dei listelli incollati (20 mm).

Infine, il macchinario, dopo aver eseguito il test, indica a quale forza massima il campione si rompe.



Figura 16: campione preparato per il test a trazione



Figura 17: macchinario per eseguire i test meccanici GALDABINI QUASAR 25

Nel grafico 1 vengono riportate le curve risultanti dal software Lab Test 3 del macchinario GALDABINI QUASAR 25 in seguito dell'esecuzione del test "trazione legno" su una serie di campioni.

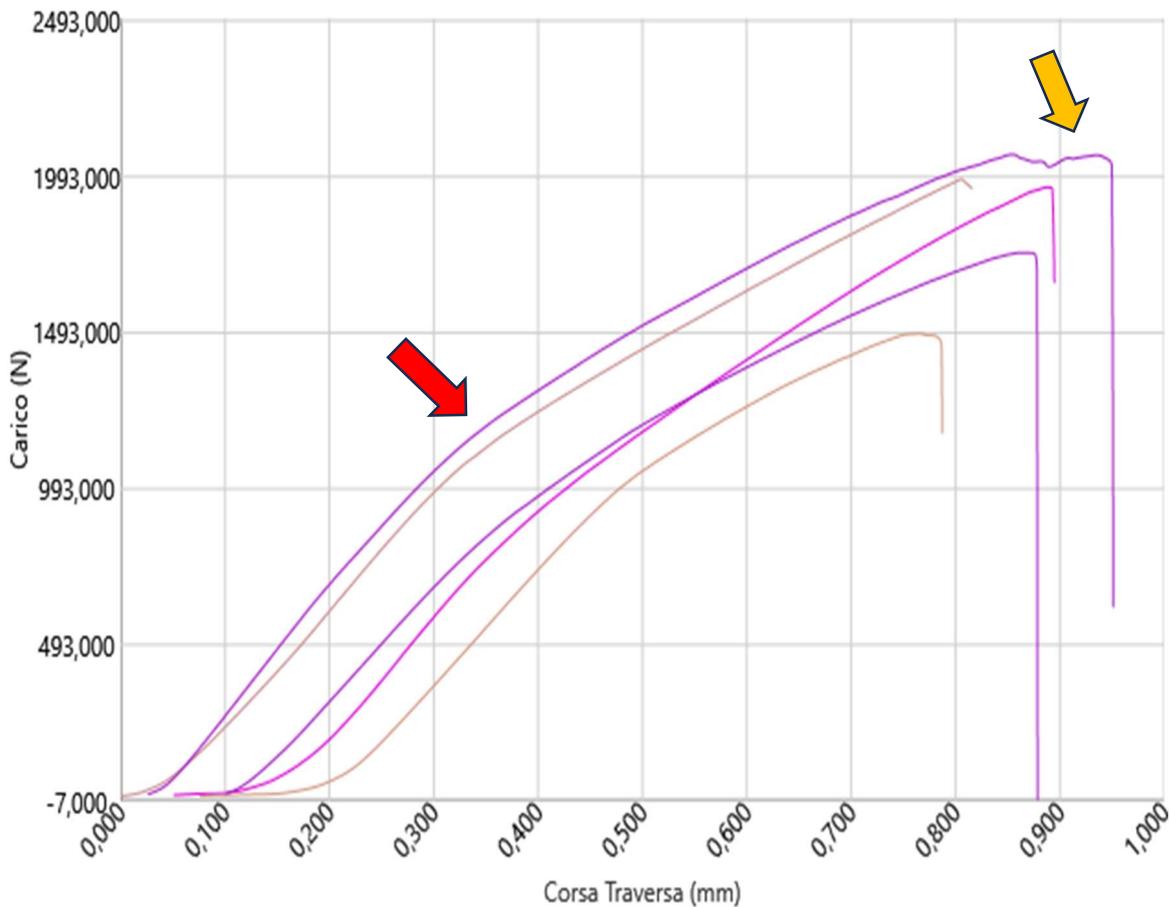


Grafico 1: Curve risultanti dal software Lab Test 3 del macchinario GALDABINI QUASAR 25 in seguito all'esecuzione del test "trazione legno" su una serie di campioni

Dal punto di origine del grafico al punto di flesso della curva (freccia rossa) il campione si trova nella fase elastica e ciò vuol dire che, se interrompessimo il test fino a quel punto, il materiale ritorna alle sue condizioni di partenza senza subire alcuna modifica.

Dal punto di flesso (freccia rossa) al punto di apice della curva (freccia gialla) il campione si trova nella fase plastica e ciò vuol dire che, se interrompessimo il test in questo frangente, il materiale viene deformato in maniera irreversibile e quindi non ritornerà più alle sue condizioni originali.

Dopo l'apice della curva troviamo che la curva scende in maniera verticale e ciò indica la fase di rottura nel quale si ha il totale distacco del campione.

3.5 TEST IN ACQUA

Per svolgere i test sulla durabilità dell'adesivo in acqua si sono seguiti i metodi descritti dalla norma EN 204:2016.

Dopo essere stati incollati, i campioni devono rimanere a riposo per 24 ore (un giorno intero) prima di poter essere inseriti in acqua distillata. I campioni sono stati introdotti all'interno di un Becker contenente acqua distillata e vengono lasciati completamente immersi (grazie all'aiuto di un peso superiore) per tre ore (figura 18). I campioni vengono poi estratti e lasciati a riposo per una settimana prima di eseguire i tagli per i test a trazione (descritti nel paragrafo sopra).

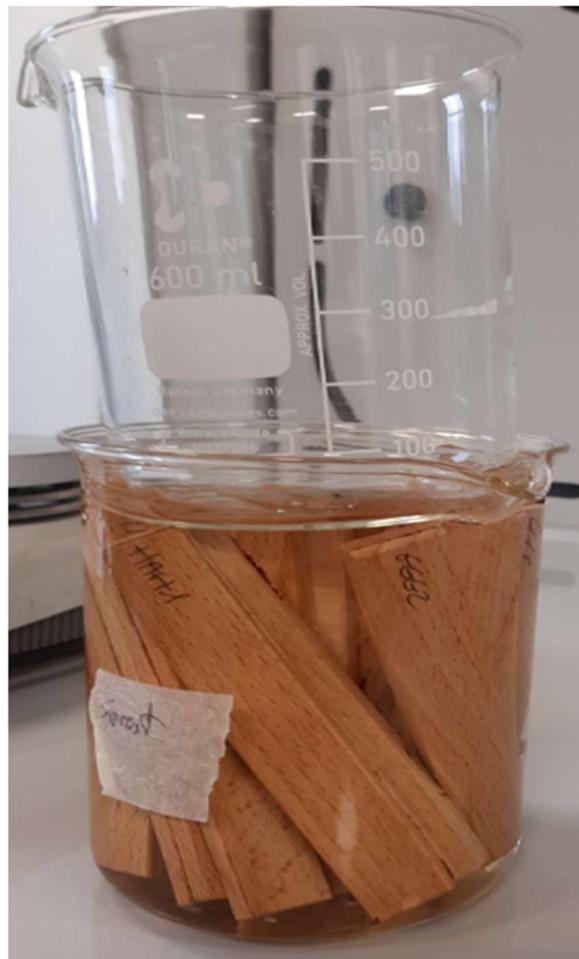


Figura 18: campioni immersi in acqua distillata

3.6 TMA

L'Analisi Termomeccanica (TMA) è stata condotta utilizzando strumentazione Mettler Toledo TMA/SDTA840 (Mettler Toledo, Columbus, OH, USA) (figura 20) dotata di una sonda piezometrica a tre punti. I campioni sono stati preparati applicando circa 20 mg di formulazioni a base di tannino (prima della polimerizzazione) tra due strati di legno di faggio (15 mm × 5 mm × 1,5 mm) (figura 19).

Per questa analisi è stato adottato un metodo non isotermico: è stata impostata una velocità di riscaldamento di 10°C al minuto, e sui campioni è stata applicata un ciclo di forza di 0,1/0,5 N. Ogni ciclo di forza è durato 12 secondi, diviso in intervalli di 6 secondi per l'applicazione della forza e il rilassamento.

Il modulo di Young (MOE) è stato calcolato per ciascun caso di prova attraverso la relazione tra la forza e la deflessione utilizzando l'equazione seguente:

$$MOE = \frac{L^3}{4bh^3} \times \frac{\Delta F}{\Delta f}$$

Dove:

- L rappresenta la lunghezza
- b indica la larghezza
- h indica l'altezza dei campioni
- F è la forza applicata
- f è la deflessione causata dal carico applicato

Questa equazione consente di determinare il modulo di elasticità, una proprietà meccanica critica che indica la rigidità del materiale in risposta ad una forza applicata.



Figura 19: campione inserito nel macchinario



Figura 20: strumentazione Mettler Toledo TMA/SDTA840 (Mettler Toledo, Columbus, OH, USA)

3.7 ANALISI SPETTROSCOPICA INFRAROSSA (FTIR)

La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR) è considerata una tecnica molto efficace per studiare e comprendere la chimica e la chimica superficiale in vari tipi di materiali. È un metodo per determinare la struttura delle molecole che raccolgono uno spettro vibrazionale molecolare. Se esposti alla radiazione infrarossa, le molecole del campione assorbono selettivamente le radiazioni di lunghezze d'onda specifiche che causano il cambiamento del momento di dipolo delle molecole del campione. Di conseguenza, i livelli di energia vibrazionale delle molecole del campione si trasferiscono dallo stato fondamentale allo stato eccitato. La frequenza del picco di assorbimento è determinata dal divario di energia vibrazionale. Il numero di picchi di assorbimento è correlato al numero di libertà vibrazionale della molecola. L'intensità dei picchi di assorbimento è correlata al cambiamento del momento di dipolo ed alla possibilità di transizione dei livelli di energia. Pertanto, analizzando lo spettro infrarosso, si possono ottenere prontamente informazioni sulla struttura di una molecola.

Sono stati inviati tre diversi campioni ad analizzare nel laboratorio di chimica nazionale sloveno, i quali erano così composti:

- CAMPIONE 1: amido di mais (6,5 g) + idrossido di sodio (5 ml);
- CAMPIONE 2: tannino di quebracho (0,65 g) + esamina (0,1 g);
- CAMPIONE 3: adesivo composto da 6,5 g di amido di mais, 15 g di H₂O, 0,65 g di tannino di quebracho, 0,1 g di esamina e 5 ml di NaOH.

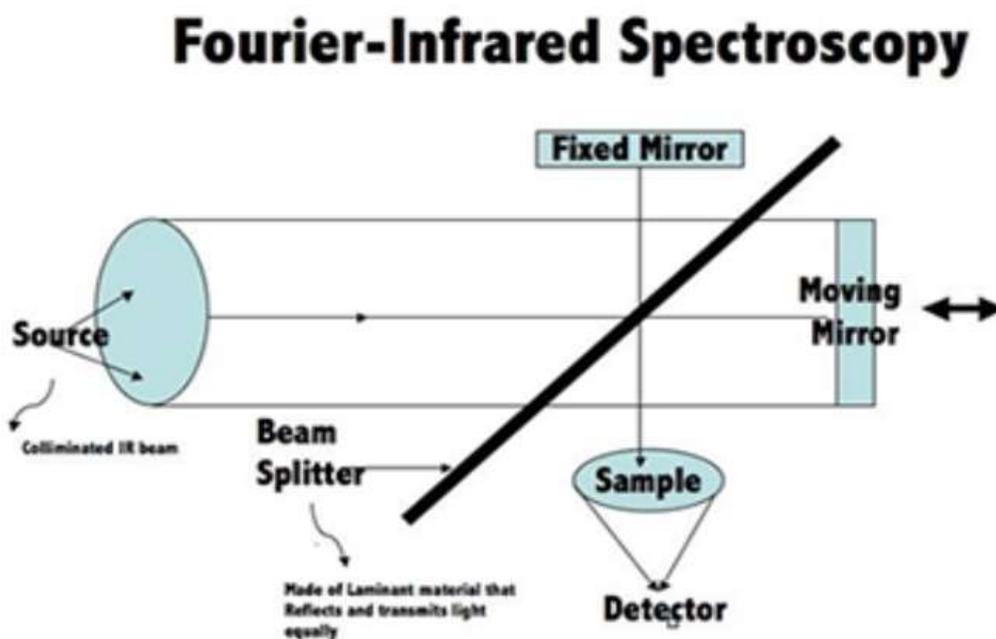


Figura 21: schema analisi spettroscopica infrarossi trasformata a Fourier (FTIR)

4 ANALISI DEI DATI

4.1 DILUIZIONE DELLA COLLA

La formulazione della colla originale è così composta:

- 10 g di H₂O
- 6,5 g amido di mais (su H₂O 65% amido)
- 0,65 g tannino (su amido 10% tannino)
- 0,1 g esamina al 33% (su tannino 5% di esamina solida)
- 5 ml NaOH al 33% (su H₂O 50% di NaOH diluito al 33%)

Partendo da questa formulazione sono state eseguite diverse prove per diluire la colla con una maggiore quantità d'acqua. La colla è stata testata diluendola con un quantitativo rispetto all'originale di acqua pari a 3 volte, 5 volte e 10 volte. La colla che ha avuto una diluizione con un quantitativo triplo di acqua ha ottenuto risultati migliori e maggiormente omogenei della colla di partenza per cui in seguito anche tutti gli altri test sono stati eseguiti con un quantitativo triplo di acqua rispetto alla formulazione di partenza. Le colle con 5 e 10 volte il quantitativo d'acqua di partenza hanno ottenuto dei risultati sensibilmente più bassi per cui non sono state più utilizzate queste formulazioni. I risultati vengono riportati nel grafico 2.

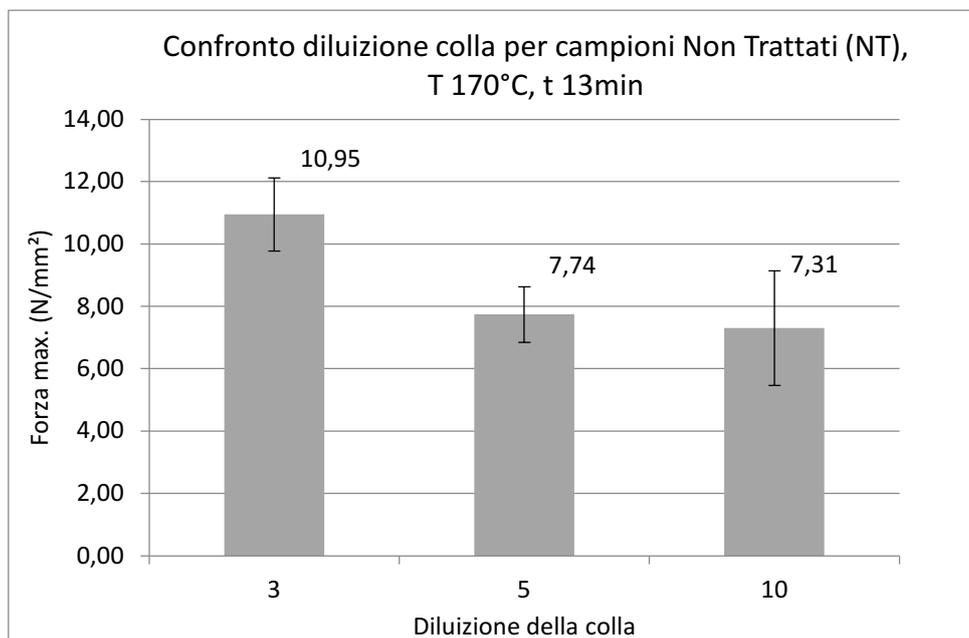


Grafico 2: confronto diluizione delle colle

4.2 METODO DI INCOLLAGGIO DEI CAMPIONI

Eseguendo varie serie di test per ogni condizione di tempo e temperatura durante la pressatura dei campioni incollati si è notato che le condizioni ottimali di incollaggio dei campioni sono pari ad una temperatura di pressa pari a 140° ed un tempo pari a 13'. I risultati vengono riportati nei grafici 3 e 4.

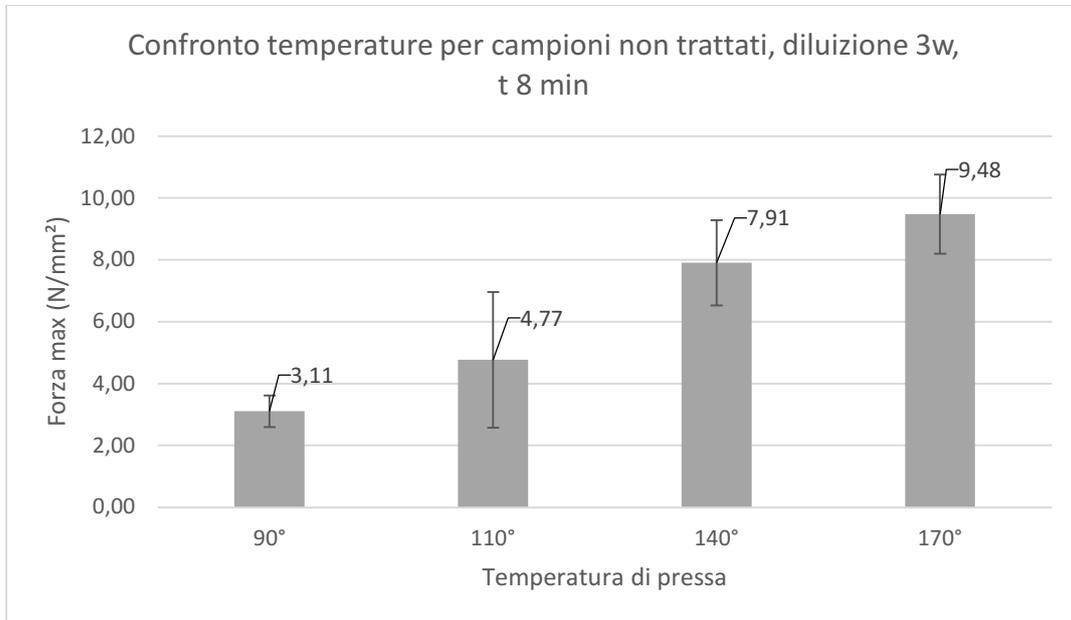


Grafico 3: Confronto temperature di pressa, tempo 8 minuti

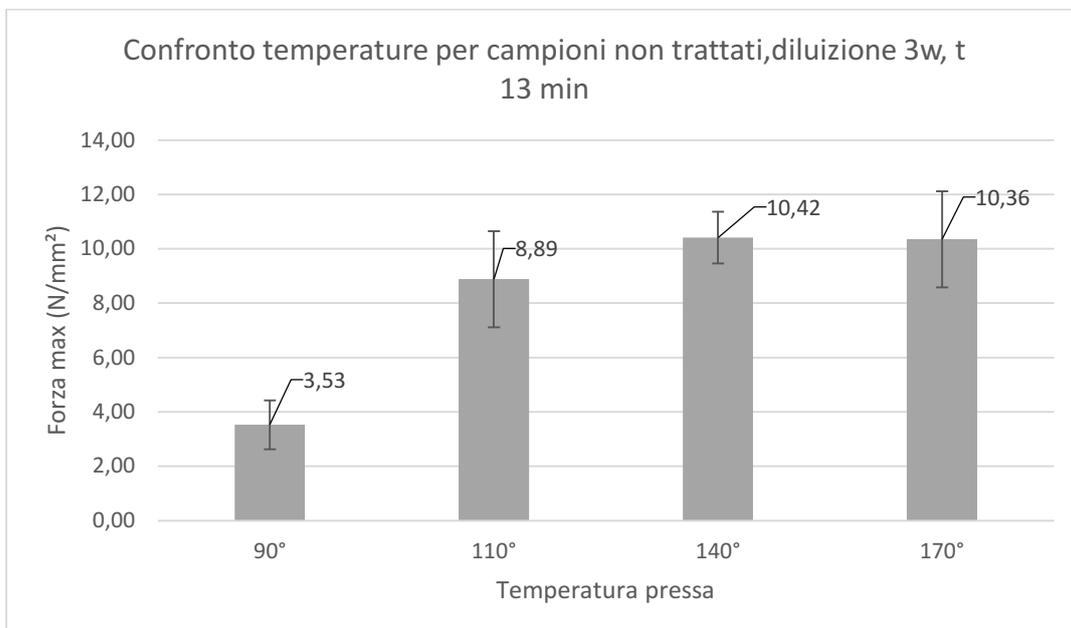


Grafico 4: Confronto temperature di pressa, tempo 13 minuti

4.3 TEST SU LEGNO SECCO

4.3.1 EFFETTO COLLE CON DIVERSE PERCENTUALI DI TANNINO SULLA QUANTITA' DI AMIDO, COLLE SENZA ESAMMINA

1) TANNINO DI QUEBRACHO

In questa serie di sperimentazioni della colla sono stati variati solo i contenuti di tannino e di amido poiché tutti questi tipi di adesivi non contengono esammina. Sono stati aumentati i contenuti di tannino in proporzione all'amido al 20,30,50% e rispettivamente le quantità di amido sono state sottratte dall'aggiunta del tannino. Analizzando il grafico 5 si ottiene come optimum di resistenza a trazione del materiale quando l'adesivo ha una concentrazione di tannino sull'amido pari al 20% (Forza max= 10,89 N/mm²).

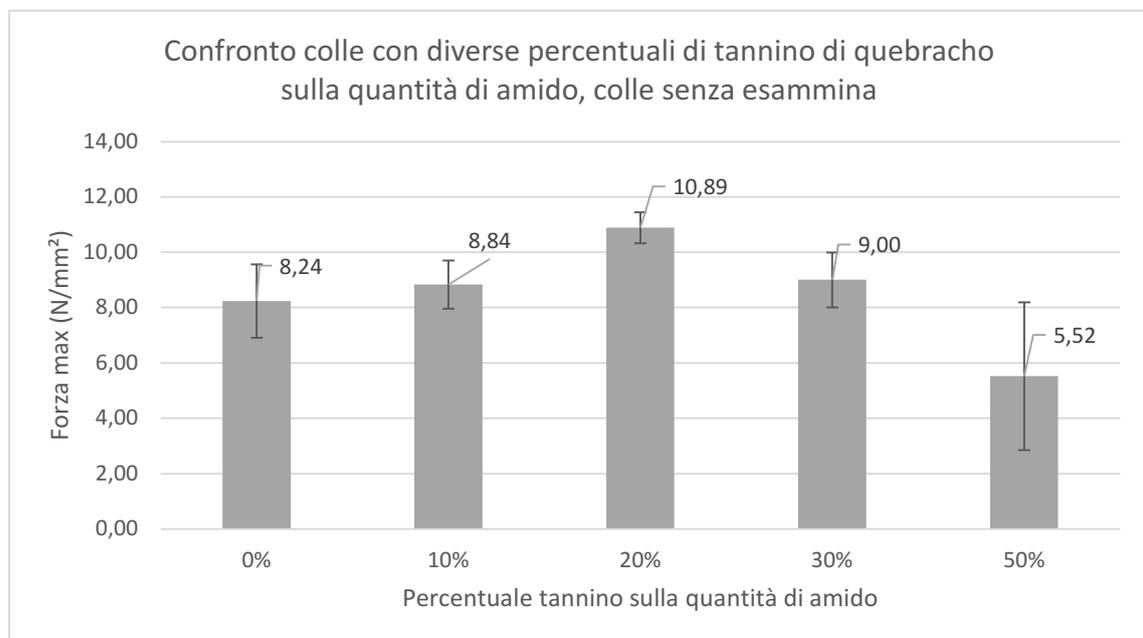


Grafico 5: Confronto colle con diverse percentuali di tannino sulla quantità di amido, senza esammina

2) TANNINO DI CASTAGNO

Utilizzando il tannino di castagno otteniamo dei risultati diversi poiché non troviamo più un optimum che si attesta sulla concentrazione del 20% ma troviamo il risultato migliore a concentrazione di tannino sull'amido pari al 10% con un valore di 9,87 N/mm². Anche in questo caso si nota che oltre i valori di concentrazione del 30% la resistenza a trazione dell'adesivo decresce sensibilmente. I risultati sono riportati nel grafico 6.

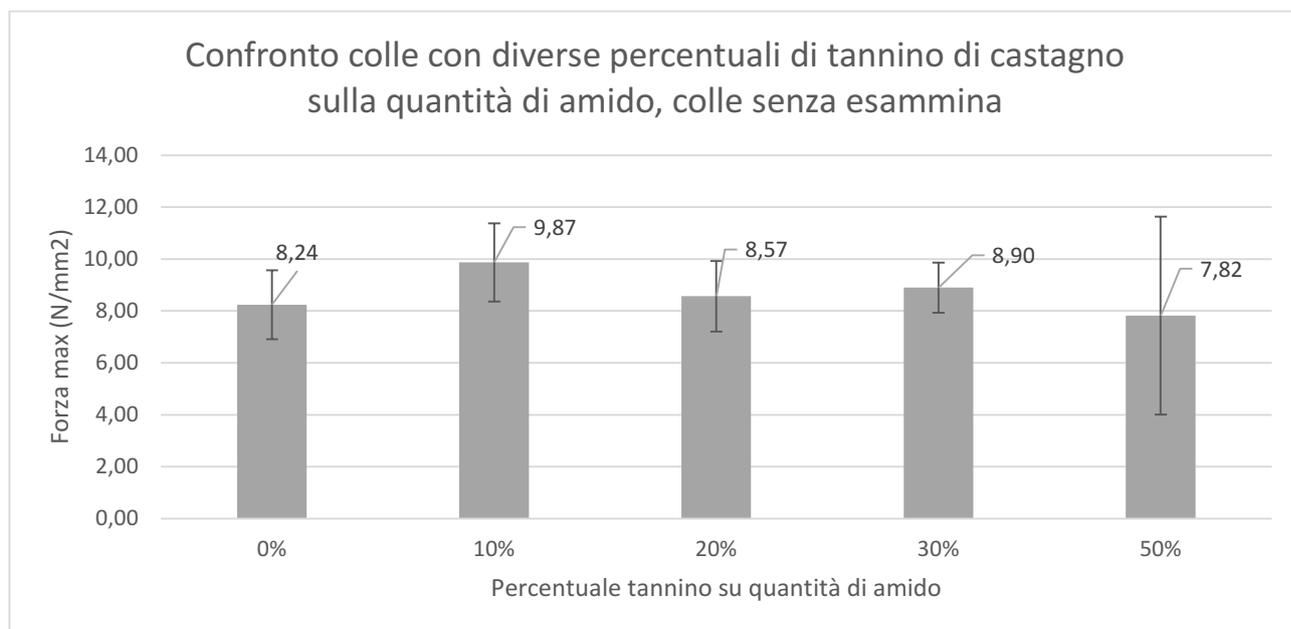


Grafico 6: Confronto colle con diverse percentuali di tannino sulla quantità di amido, senza esameina

Nel grafico 7 vengono riportati i risultati del confronto delle colle con diverse percentuali di entrambi i tannini sulla quantità di amido senza l'utilizzo di esameina.

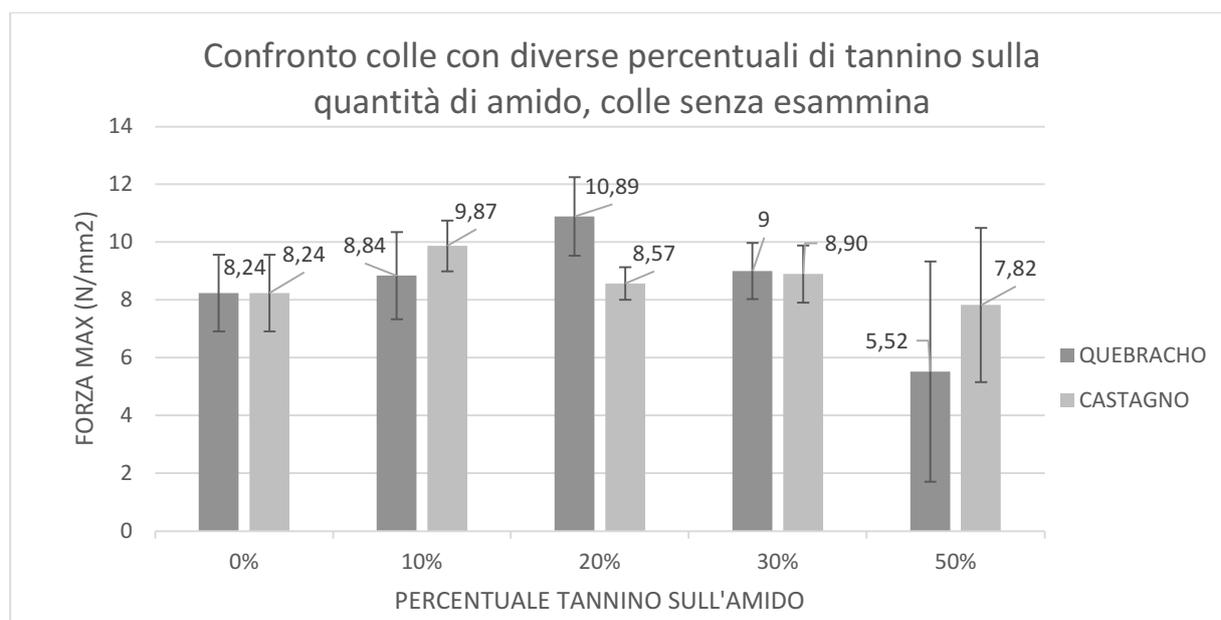


Grafico 7: Confronto colle con diverse percentuali di entrambi i tannini sulla quantità di amido, senza esameina

4.3.2 EFFETTO COLLE CON DIVERSE PERCENTUALI DI TANNINO SULLA QUANTITA' DI AMIDO (LA QUANTITA' DI ESAMMINA È PROPORZIONALE AL TANNINO)

1) TANNINO QUEBRACHO

Per quanto riguarda il tannino di quebracho si nota come la formulazione della colla migliori le proprie caratteristiche meccaniche all'aumentare fino al 30% la concentrazione di tannino sull'amido ed in proporzione allo stesso la quantità di esammina arrivando ad un valore con il 30% di tannino sull'amido pari a Forza max=11,38 N/mm².

I risultati vengono riportati nel grafico 8.

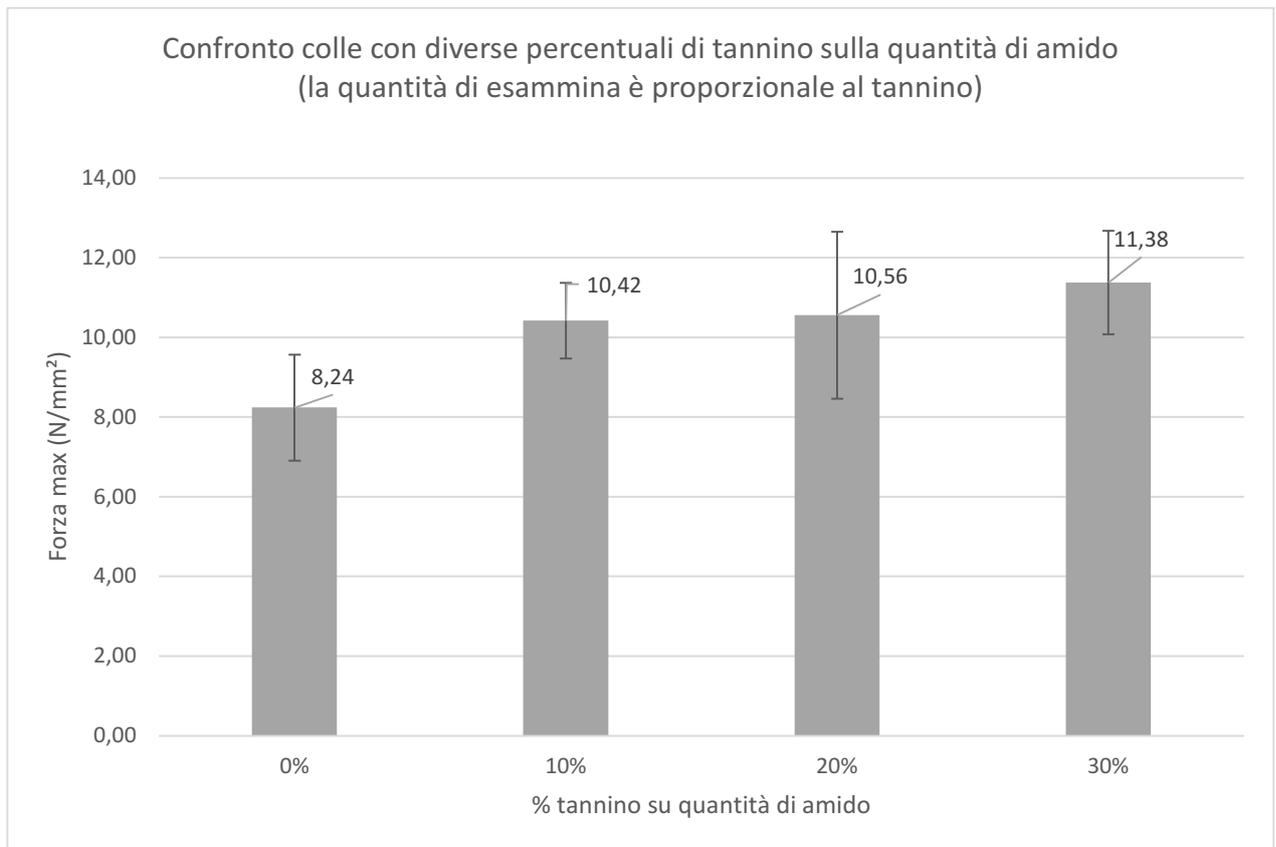


Grafico 8: Confronto colle con diverse percentuali di tannino sulla quantità di amido, esammina proporzionale al tannino

2) TANNINO DI CASTAGNO

Per quanto riguarda il tannino di castagno si nota come la formulazione base della colla (10% di tannino sull'amido) ottiene i risultati migliori (Forza max=10,34 N/mm²). Aumentando le concentrazioni di tannino sull'amido al 20% e 30% e di conseguenza anche quelle di esamina (proporzionale al tannino) le caratteristiche meccaniche dell'adesivo decrescono sensibilmente con valori di 9,5 N/mm² (20%) e di 7,48 N/mm² (30%). I risultati sono riportati nel grafico 9.

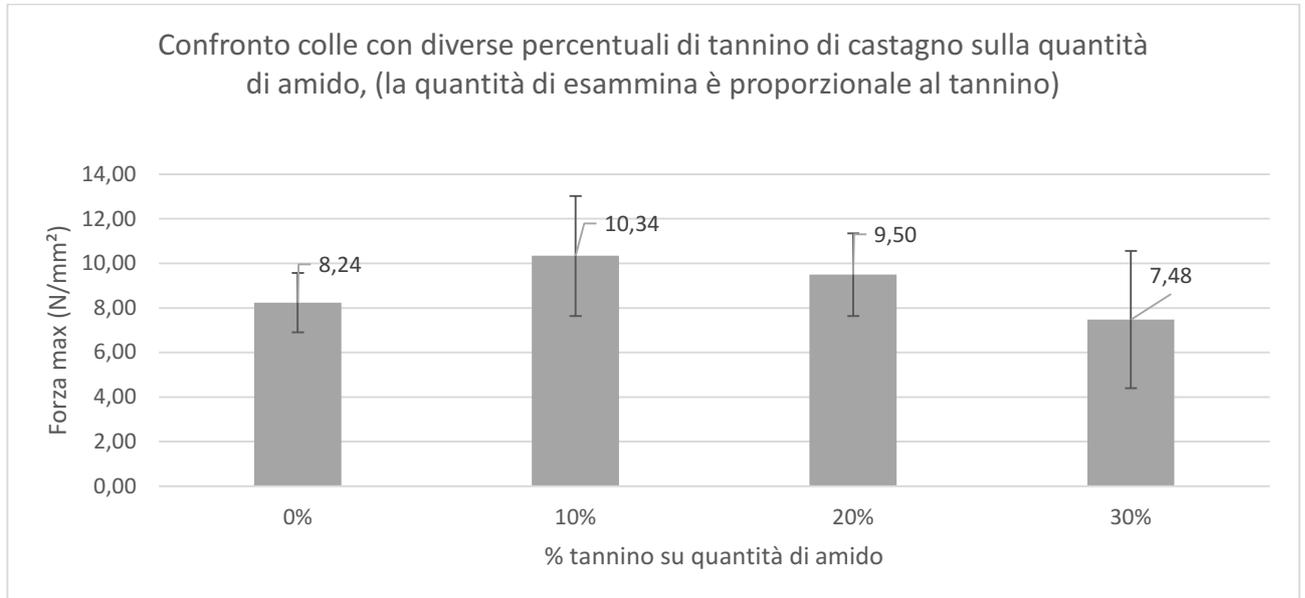


Grafico 9: Confronto colle con diverse percentuali di tannino sulla quantità di amido, esamina proporzionale al tannino

Nel grafico 10 vengono riportati i risultati del confronto delle colle con diverse percentuali di entrambi i tannini sulla quantità di amido e di esamina proporzionale al tannino.

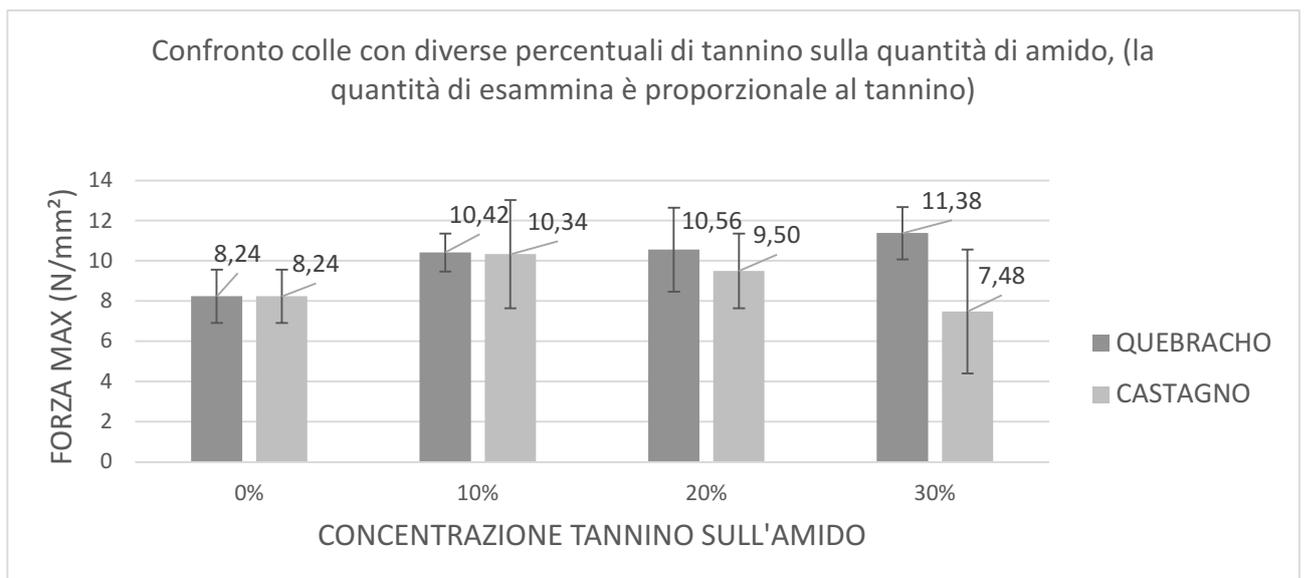


Grafico 10: Confronto colle con diverse percentuali di entrambi i tannini sulla quantità di amido, esamina proporzionale al tannino

4.3.3 EFFETTO DELLE DIVERSE PERCENTUALI DI ESAMMINA SUL TANNINO

Mantenendo invariate le concentrazioni di tannino sull'amido (su amido 10% di tannino) ed aumentando solo la concentrazione di esammina solida sul tannino si nota come il valore ottimale di resistenza a trazione della colla si attesti con i valori di 5% di esammina solida sul tannino (formulazione originale) (Forza max=10,42 N/mm²).

I risultati vengono riportati nel grafico 11.

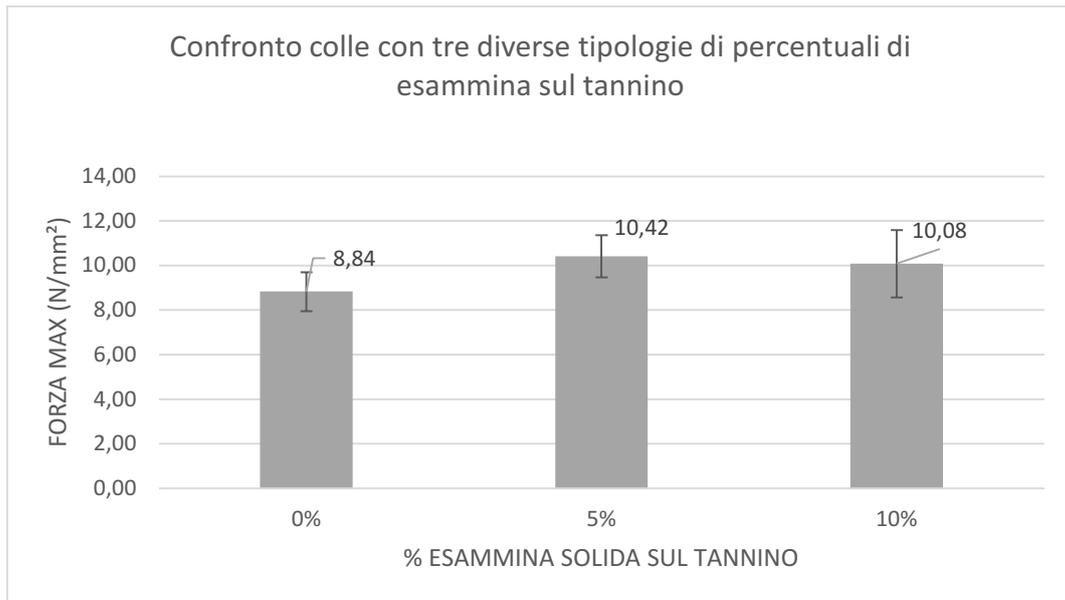


Grafico 11: Confronto colle con diverse percentuali di esammina sul tannino

4.3.4 EFFETTO COLLE CON DIVERSE PERCENTUALI DI TANNINO SULLA QUANTITA' DI AMIDO, QUANTITA' DI NaOH PROPORZIONALE ALL'AMIDO, COLLE SENZA ESAMMINA

Fino ad ora tutte le serie di test eseguite hanno mantenuto costante le concentrazioni di NaOH diluito al 33% in soluzione che si attesta avere una concentrazione pari al 50% sul contenuto di acqua. Ora si analizzano due serie di test che hanno un contenuto di tannino di quebracho e castagno pari al 30% sull'amido e il quantitativo di amido viene sottratto dall'aggiunta di tannino; il quantitativo di NaOH presente in queste due formulazioni è proporzionale all'amido poiché è proprio l'amido che reagisce con l'idrossido di sodio. Confrontando i risultati delle formulazioni in cui l'idrossido di sodio è proporzionale all'amido e le formulazioni in cui NaOH mantiene un valore fisso (proporzionale all'acqua che non varia mai) si deduce che i risultati ottenuti con il tannino di quebracho sono quasi gli stessi (9,97 e 9 N/mm²) mentre nel caso si utilizzi il tannino di castagno i risultati peggiorano sensibilmente se si utilizza una concentrazione di NaOH proporzionale all'amido (7,76 e 10,03 N/mm²).

I risultati vengono riportati nel grafico 12.

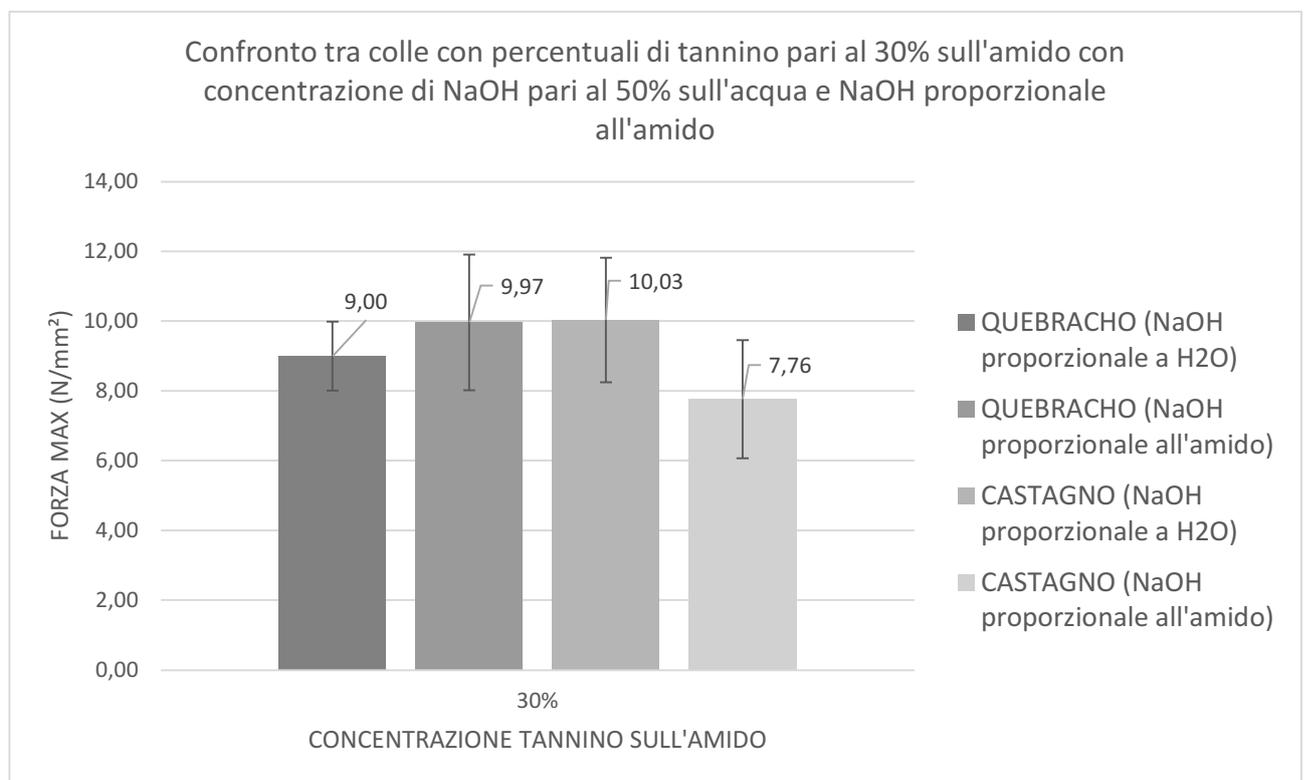


Grafico 12: confronto colle con percentuali di tannino pari al 30% sull'amido con concentrazione di NaOH pari al 50% sull'acqua e NaOH proporzionale all'amido

4.4 TEST SU LEGNO UMIDO

4.4.1 EFFETTO COLLE CON DIVERSE PERCENTUALI DI TANNINO SULL'AMIDO, COLLE SENZA ESAMMINA E TEST MESSI IN ACQUA PER 3 ORE

Analizzando la tenuta dell'adesivo dopo aver immerso i campioni in acqua distillata per 3 ore si può notare che la concentrazione pari al 10% di tannino sull'amido conferisce i risultati migliori con valori che si attestano pari a 9,34 N/mm² per il tannino di quebracho e 9,07 N/mm² per quello di castagno. Aumentando la concentrazione del tannino sull'amido si nota una evidente decrescita dei valori di resistenza a trazione dell'adesivo poiché troviamo valori per il quebracho pari a 7,45 (20%) e 7,64 (30%) N/mm² e per il castagno pari a 5,9 (20%) e 5,39 (30%) N/mm².

Si nota che entrambi i tannini offrono risultati molto positivi e simili tra loro a concentrazioni pari al 10% mentre, a concentrazioni maggiori (20 e 30%), il tannino di castagno offre risultati nettamente peggiori rispetto a quello di quebracho.

I risultati vengono riportati nel grafico 13.

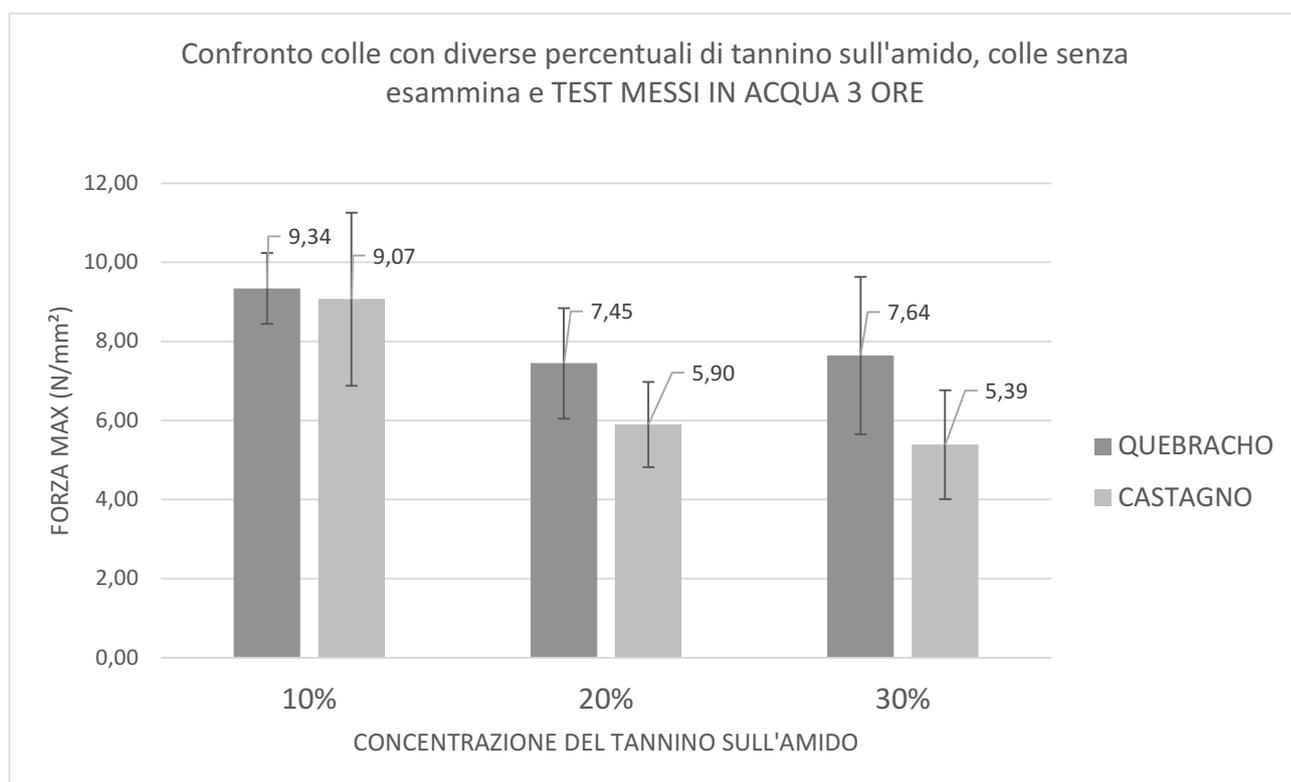


Grafico 13: Confronto colle con diverse percentuali di tannino sull'amido, senza esammina e test messi in acqua per 3 ore

4.4.2 EFFETTO COLLE CON DIVERSE PERCENTUALI DI ESAMMINA SUL TANNINO, CONCENTRAZIONE TANNINO PARI AL 10% SULL'AMIDO, TEST IN ACQUA 3 ORE.

Nel grafico 14 viene spiegato l'effetto che ha la sola esamina all'interno di una stessa formulazione. È stato scelto di utilizzare una colla con la percentuale di tannino sull'amido pari al 20 % e di variare invece la percentuale di esamina sul tannino analizzando i valori di concentrazione pari allo 0, 5 e 10%. Si nota come i valori più alti vengono raggiunti con una concentrazione di esamina sul tannino pari allo 0 (senza) e 5% mentre per valori del 10% la resistenza a trazione inizia a decrescere se si utilizza il tannino di castagno.

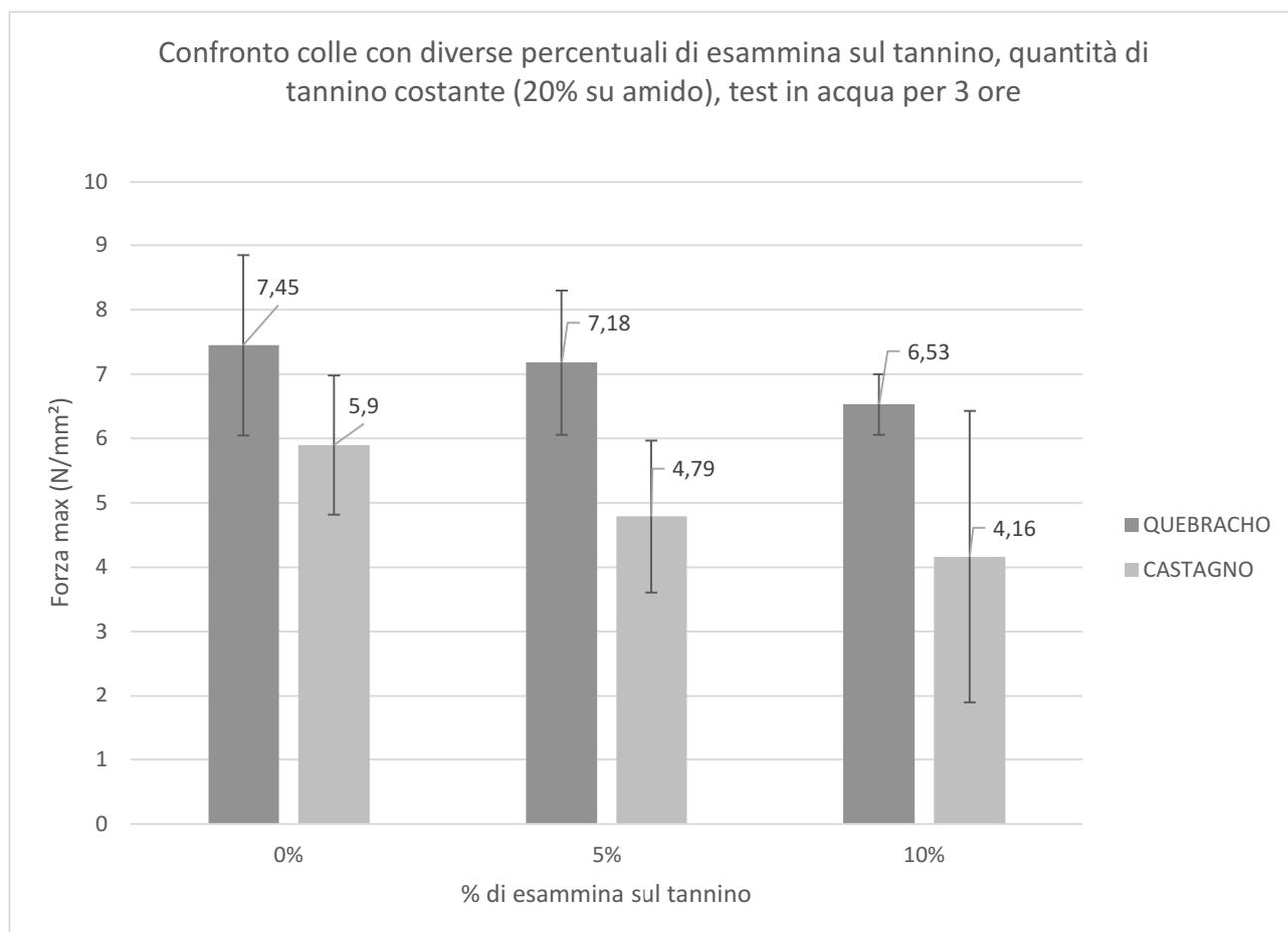


Grafico 14: Confronto colle con diverse percentuali di esamina sul tannino, concentrazione di tannino pari al 10% su amido, test messi in acqua 3 ore

4.4.3 EFFETTO COLLE CON DIVERSE PERCENTUALI DI TANNINO SULL'AMIDO, ESAMMINA PROPORZIONALE ALLA QUANTITA' DI TANNINO, TEST IN ACQUA 3 ORE.

In questo caso si è scelto di confrontare adesivi all'interno dei quali la quantità di tannino varia dal 10% sulla quantità di amido al 20% e rispettivamente l'esamina si attesta a valori pari al 5% sulla quantità di tannino. È evidente che i risultati migliori si attestano a valori di tannino ed esamina minori (10% tannino sull'amido e 5% esamina sul tannino).

I risultati vengono riportati nel grafico 15.

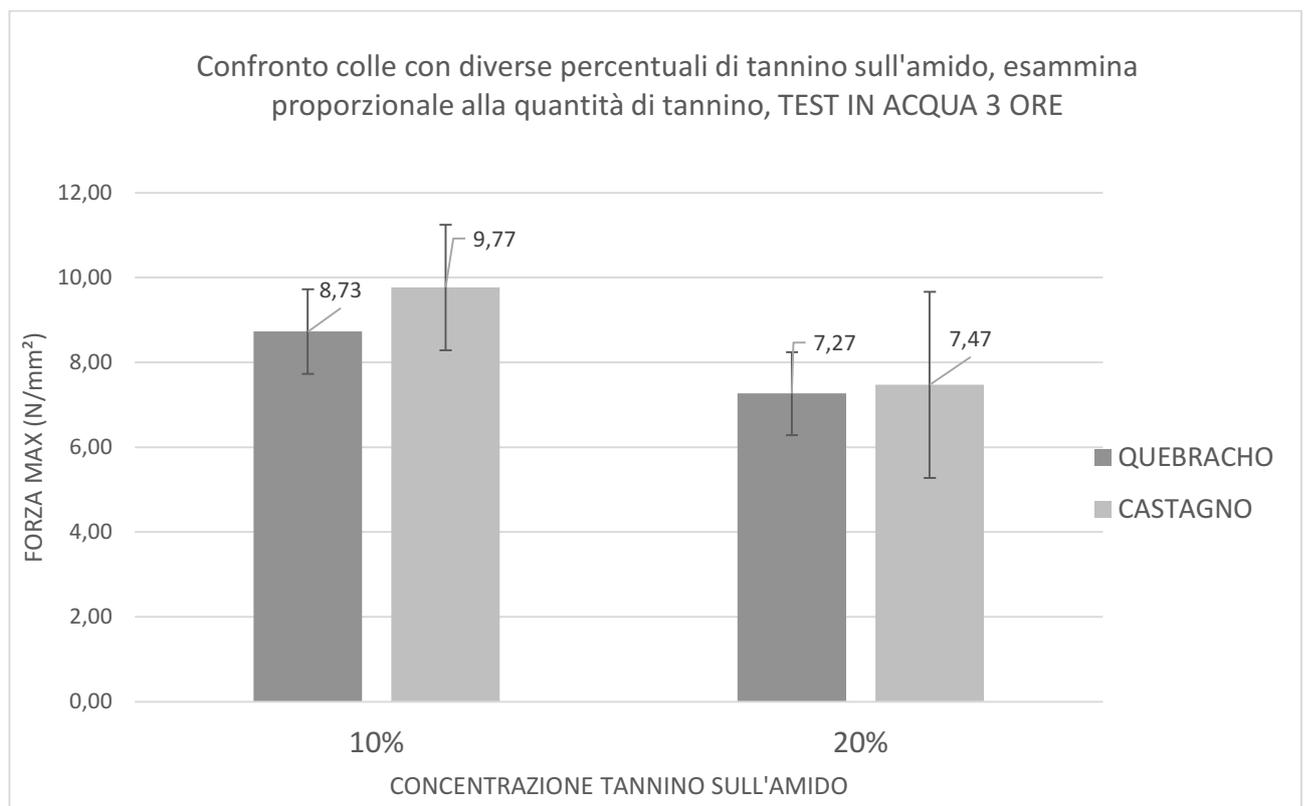


Grafico 15: Confronto colle con diverse percentuali di tannino sull'amido, esamina proporzionale alla quantità di tannino, test messi in acqua 3 ore.

4.4.4 EFFETTO COLLE CON DIVERSE PERCENTUALI DI TANNINO SULL'AMIDO, QUANTITA' DI ESAMMINA COSTANTE (0,1 g), TEST IN ACQUA 3 ORE.

Questo grafico rappresenta due tipi di test eseguiti con entrambi i tipi di tannino all'interno dei quali la quantità di esamina rimane la stessa (0,1 g) ma le concentrazioni di tannino sull'amido variano dal 10 al 20%. Si nota come i risultati ottenuti da concentrazione di tannino sull'amido pari al 10% diano risultati molto positivi e nettamente superiori a quelli ottenuti con concentrazioni pari al 20%.

I risultati vengono riportati nel grafico 16.

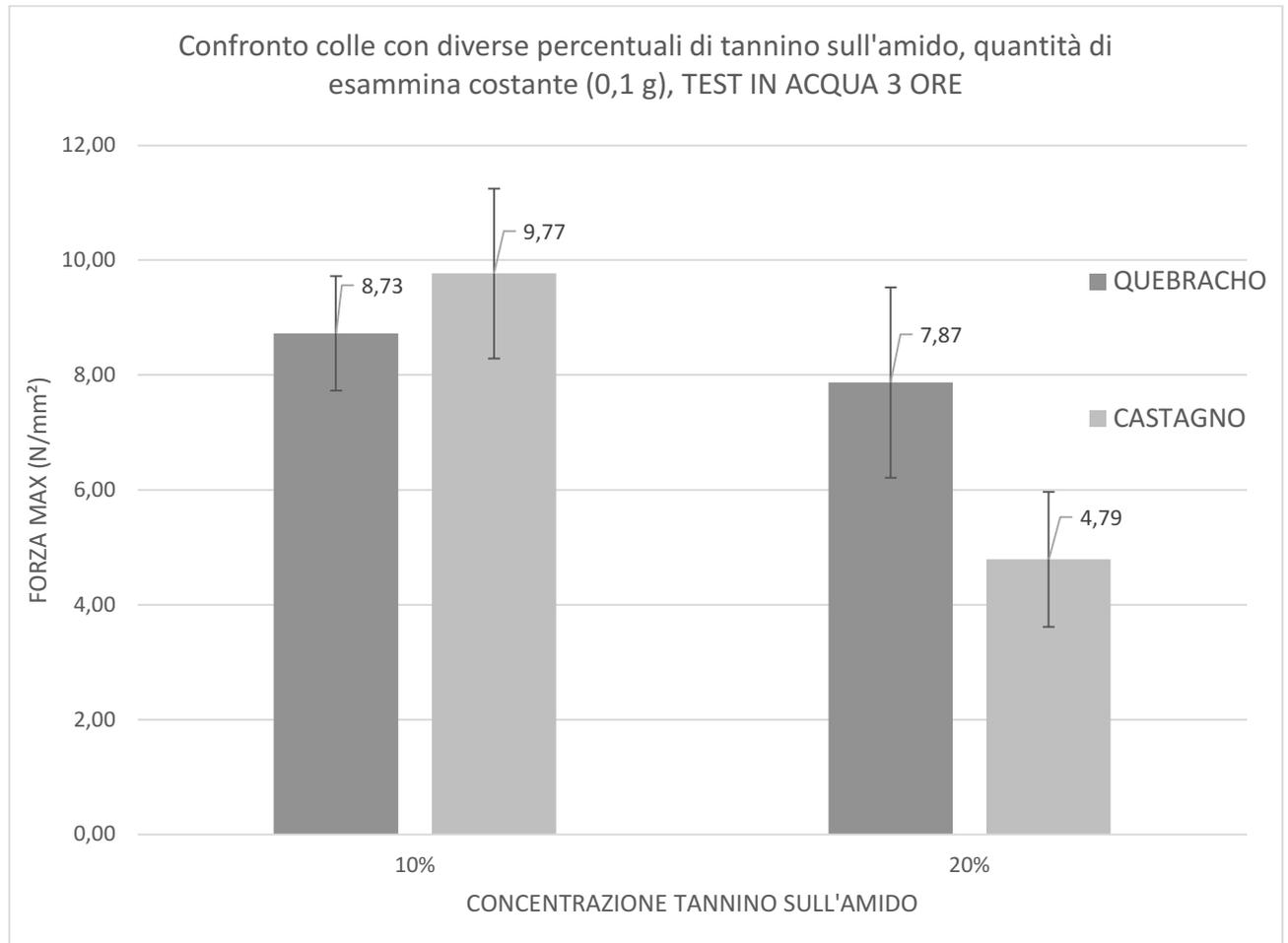


Grafico 16: Confronto colle con diverse percentuali di tannino sull'amido, quantità di esamina costante (0,1 g), test messi in acqua 3 ore.

4.5 ANALISI TERMOMECCANICA (TMA)

Per eseguire l'analisi termomeccanica (TMA) sono state preparate quattro diverse formulazioni di adesivo così composte:

- Formulazione 1: 6,5 g di amido (90%), 30 g di H₂O distillata, 0,65 g di tannino di quebracho (10% su quantità di amido), 0,1 g di esammina diluita al 33% (5% di esammina solida sul tannino), 5 ml di NaOH al 33%.
- Formulazione 2: 3,5 g di amido (50%), 30 g di H₂O distillata, 3,5 g di tannino di quebracho (50% su quantità di amido), 0,525 g di esammina diluita al 33% (5% di esammina solida sul tannino), 2,5 ml di NaOH al 33%.
- Formulazione 3: 6,5 g di amido (90%), 30 g di H₂O distillata, 0,65 g di tannino di castagno (10% su quantità di amido), 0,1 g di esammina diluita al 33% (5% di esammina solida sul tannino), 5 ml di NaOH al 33%.
- Formulazione 4: 3,5 g di amido (50%), 30 g di H₂O distillata, 3,5 g di tannino di quebracho (50% su quantità di amido), 0,525 g di esammina diluita al 33% (5% di esammina solida sul tannino), 2,5 ml di NaOH al 33%.

I risultati della analisi termomeccanica su questi quattro tipi di adesivi vengono riportati nei grafici 17 e 18.

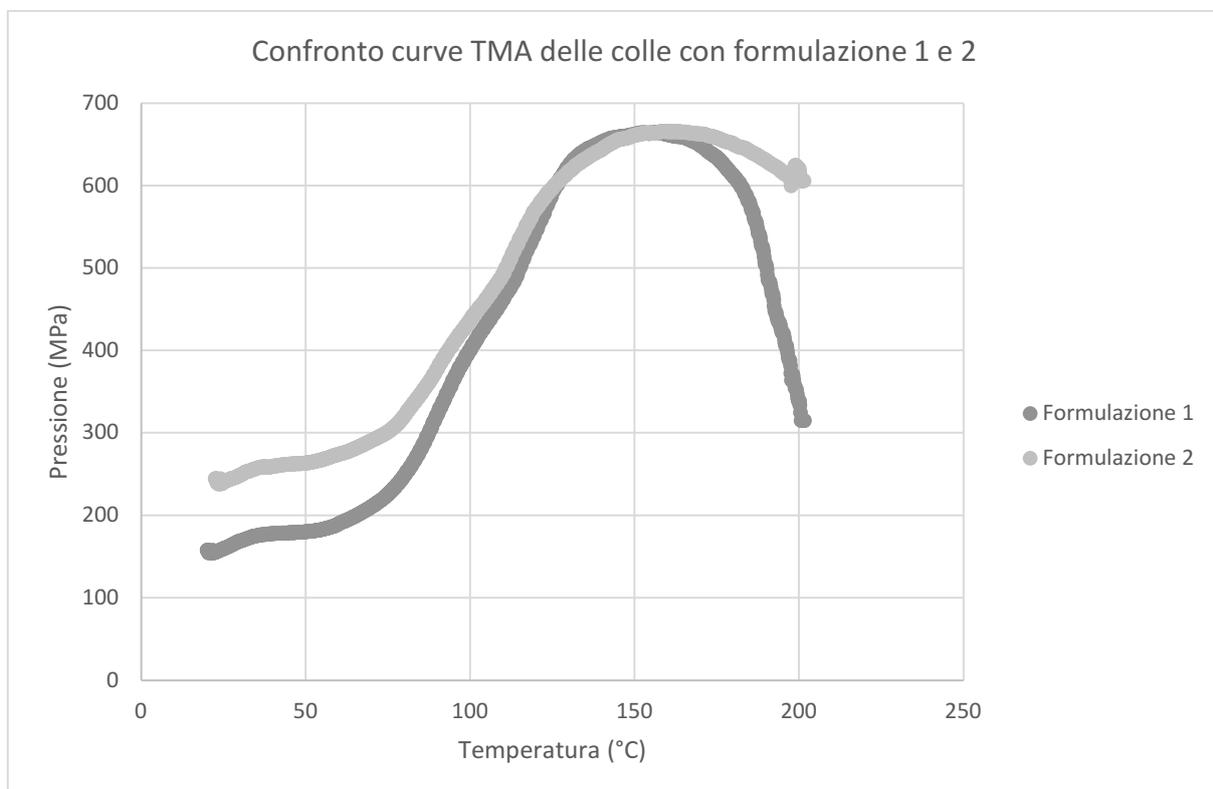


Grafico 17: Confronto curve del modulo elastico (MOE) delle formulazioni 1 e 2

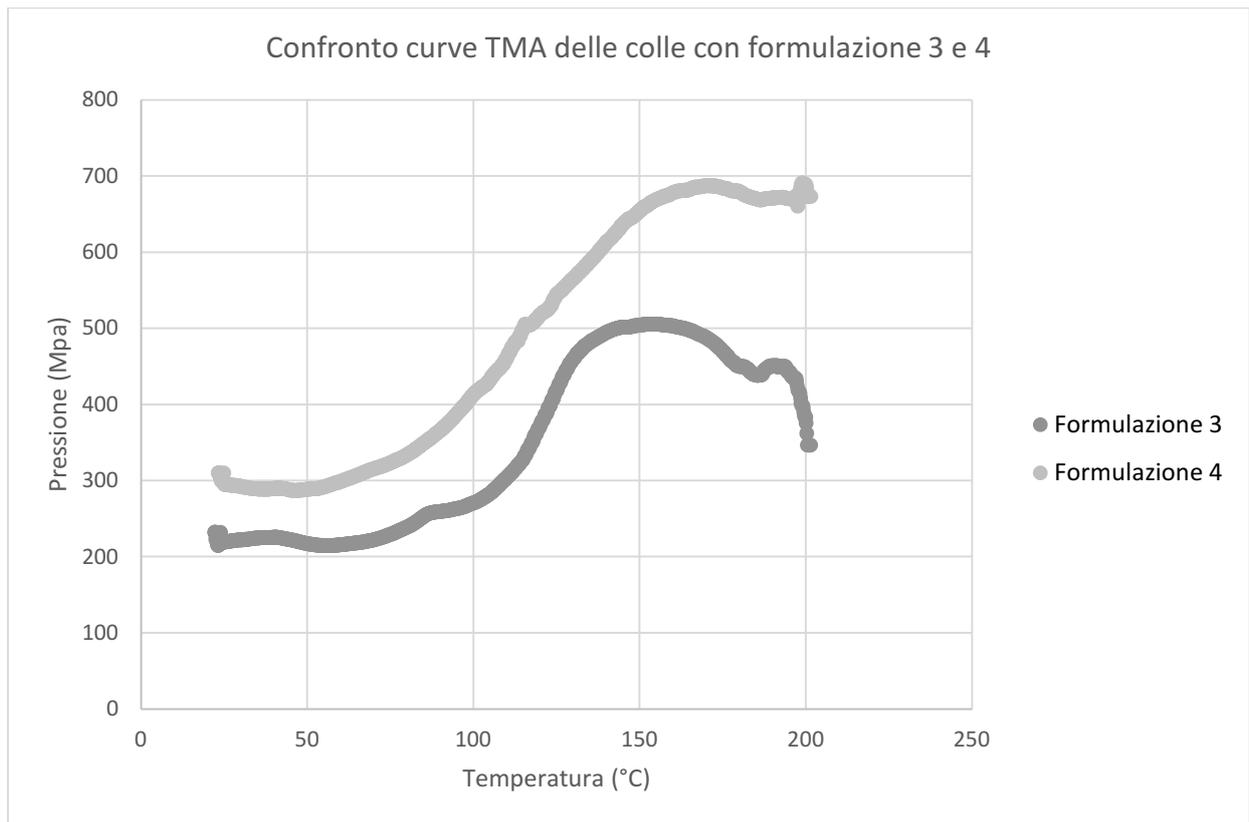


Grafico 18: Confronto curve del modulo elastico (MOE) delle formulazioni 3 e 4

4.6 ANALISI SPETTROSCOPICA AD INFRAROSSI TRASFORMATA A FOURIER (FTIR)

Nei seguenti grafici (19, 20, 21) vengono riportati i risultati delle analisi FTIR sui tre diversi campioni.

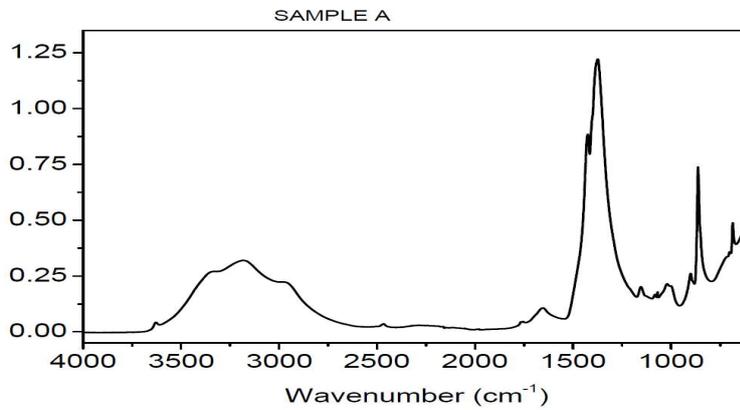


Grafico 19: Analisi FTIR amido+idrossido di sodio

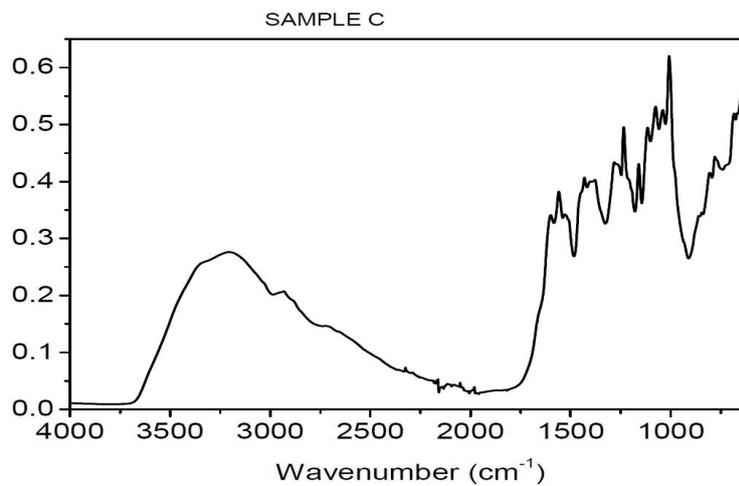


GRAFICO 20: Analisi FTIR tannino quebracho+esammina

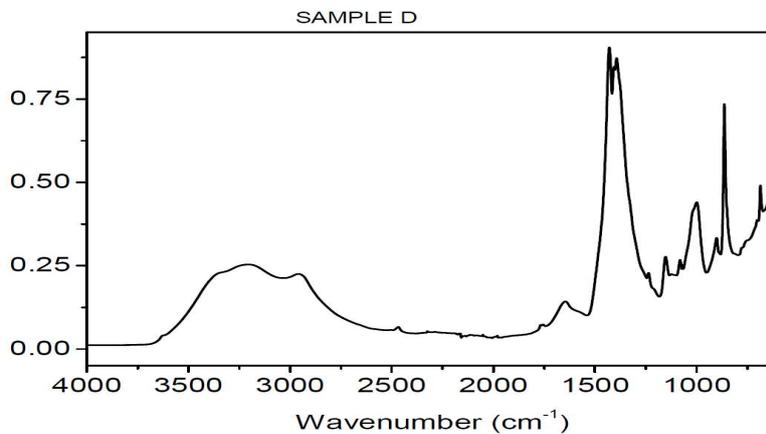


GRAFICO 21: Analisi FTIR adesivo 90% amido e 10% tannino quebracho

5 DISCUSSIONE DEI RISULTATI

5.1 CONDIZIONI DI INCOLLAGGIO

Eseguendo varie prove in diverse condizioni di tempo e temperatura nella fase di pressatura per l'incollaggio dei campioni, si è trovato che si ottengono i valori di resistenza a trazione maggiori a temperatura di 140°C e tempo di 13 minuti.

Questi risultati vengono confermati dalla analisi termomeccanica degli adesivi (TMA), la quale mostra che si raggiunge la completa reticolazione delle resine alla temperatura di 140°C.

Il problema principale di questi adesivi è la grande variabilità nei risultati anche all'interno di una stessa serie di test (le deviazioni standard dei risultati superano spesso il valore 1). Questa variabilità può essere attribuita anche al fatto che lo spessore dei listelli non è sempre uguale a 5 mm, ma varia tra i 4 ed i 6 mm. Questa differenza di spessore nei campioni può rendere la fase di incollaggio un punto critico poiché i campioni che hanno una altezza minore subiscono inferiore pressione dai piatti della pressa e di conseguenza anche la temperatura sarà trasmessa in maniera meno efficace.

5.2 EFFETTO COLLE CON DIVERSE PERCENTUALI DI TANNINO DI QUEBRACHO SULLA QUANTITA' DI AMIDO, COLLE SENZA ESAMMINA

Analizzando i risultati delle colle nelle quali viene utilizzato il tannino di quebracho in diverse concentrazioni senza l'utilizzo di esammina come agente reticolante si riscontra che la formulazione che ottiene il risultato migliore sia quella con una concentrazione di tannino pari al 20% (resistenza a trazione $>10 \text{ N/mm}^2$ per cui può ottenere la classe qualitativa D1 imposta dalla norma EN 205:2016). Questo risultato è attribuibile al fatto che chimicamente il tannino ha un effetto di catalisi nel fenomeno di incollaggio fisico delle molecole di amido ed inoltre l'aggiunta di questo componente comporta ad una diminuzione della viscosità del materiale. Riducendo la viscosità le proprietà adesive del materiale aumentano poiché la colla riuscirà a penetrare maggiormente nel substrato ed aumenterà il fenomeno di aggrovigliamento meccanico (principale causa di incollaggio in questo tipo di adesivi). Quando però la viscosità decresce troppo (a concentrazioni di tannino di quebracho superiori al 20%), la colla penetra troppo all'interno del substrato lasciando uno strato di adesivo ridotto tra i due listelli.

5.3 EFFETTO COLLE CON DIVERSE PERCENTUALI DI TANNINO DI CASTAGNO SULLA QUANTITA' DI AMIDO, COLLE SENZA ESAMMINA

Per quanto riguarda gli adesivi all'interno dei quali viene variata la concentrazione di tannino di castagno e non viene utilizzata l'esammina si riscontrano valori ottimali di resistenza a trazione quando si ha una concentrazione di tannino pari al 10%. Anche in questo caso ridotte quantità di tannino hanno un effetto positivo sulla efficacia delle proprietà adesive dell'amido e, inoltre, andando a diminuire la viscosità della colla, ne aumenta in maniera significativa le proprietà adesive.

5.4 EFFETTO COLLE CON DIVERSE PERCENTUALI DI TANNINO DI QUEBRACHO SULLA QUANTITA' DI AMIDO, ESAMMINA PROPORZIONALE AL TANNINO

Analizzando i risultati delle colle nelle quali viene utilizzato il tannino di quebracho in diverse concentrazioni e la quantità di esammina è proporzionale a quella di tannino (5%) si riscontra che la formulazione che ottiene il risultato migliore sia quella con una concentrazione di tannino pari al 30%. Questo risultato è dovuto al fatto che il tannino di quebracho è un tannino condensato. Questi tipi di tannino hanno infatti una grande affinità nel reagire con induritori come l'esammina e la reticolazione del tannino aiuta in maniera sostanziale ad aumentare il fenomeno di incollaggio che si somma a quello dell'amido. In letteratura [56] è stato studiato che il meccanismo principale di riarrangiamento dell'esammina non comporta lo sviluppo della formaldeide. La reazione avviene principalmente attraverso la formazione di composti intermedi come imine reattive. Inoltre, questo studio ha evidenziato che ogni componente con una forte carica negativa (fenoli altamente reattivi come il tannino, resorcina, ammine o ammidi come la melammina, in generale anioni organici o inorganici) in condizioni alcaline è in grado di reagire molto più velocemente con questi intermedi di degradazione e ricostruzione dell'esammina rispetto alla formaldeide [56].

Nella figura 22 viene riportata la reazione che avviene tra un tannino condensato e l'esammina:

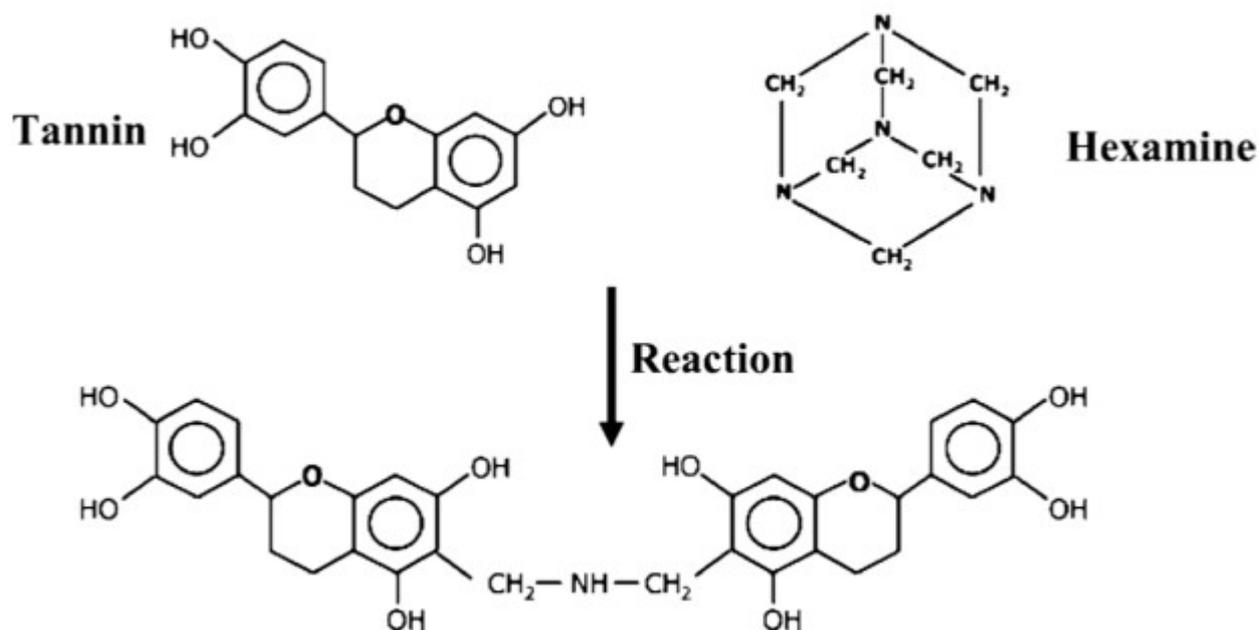


Figura 22: Reazione tra tannino condensato ed esammina

5.5 EFFETTO COLLE CON DIVERSE PERCENTUALI DI TANNINO DI CASTAGNO SULLA QUANTITA' DI AMIDO, ESAMMINA PROPORZIONALE AL TANNINO

Analizzando i risultati delle colle nelle quali viene utilizzato il tannino di castagno in diverse concentrazioni e la quantità di esammina è proporzionale a quella di tannino (5%) si riscontra che la formulazione che ottiene il risultato migliore sia quella con una concentrazione di tannino pari al 10%. A differenza del tannino di quebracho quello di castagno è un tannino idrolizzabile ed ha una scarsa reattività con l'esammina. Si nota infatti come l'aggiunta dell'agente reticolante non offra alcun miglioramento nelle caratteristiche adesive del materiale. Come visto in precedenza la diminuzione della viscosità della colla aumenta l'adesione tra i due substrati fino a una concentrazione di tannino del 10% (a valori maggiori la formulazione decresce troppo la sua viscosità e ne peggiora le performance).

I risultati di questa prima parte di discussione vengono riportati nel grafico 22:

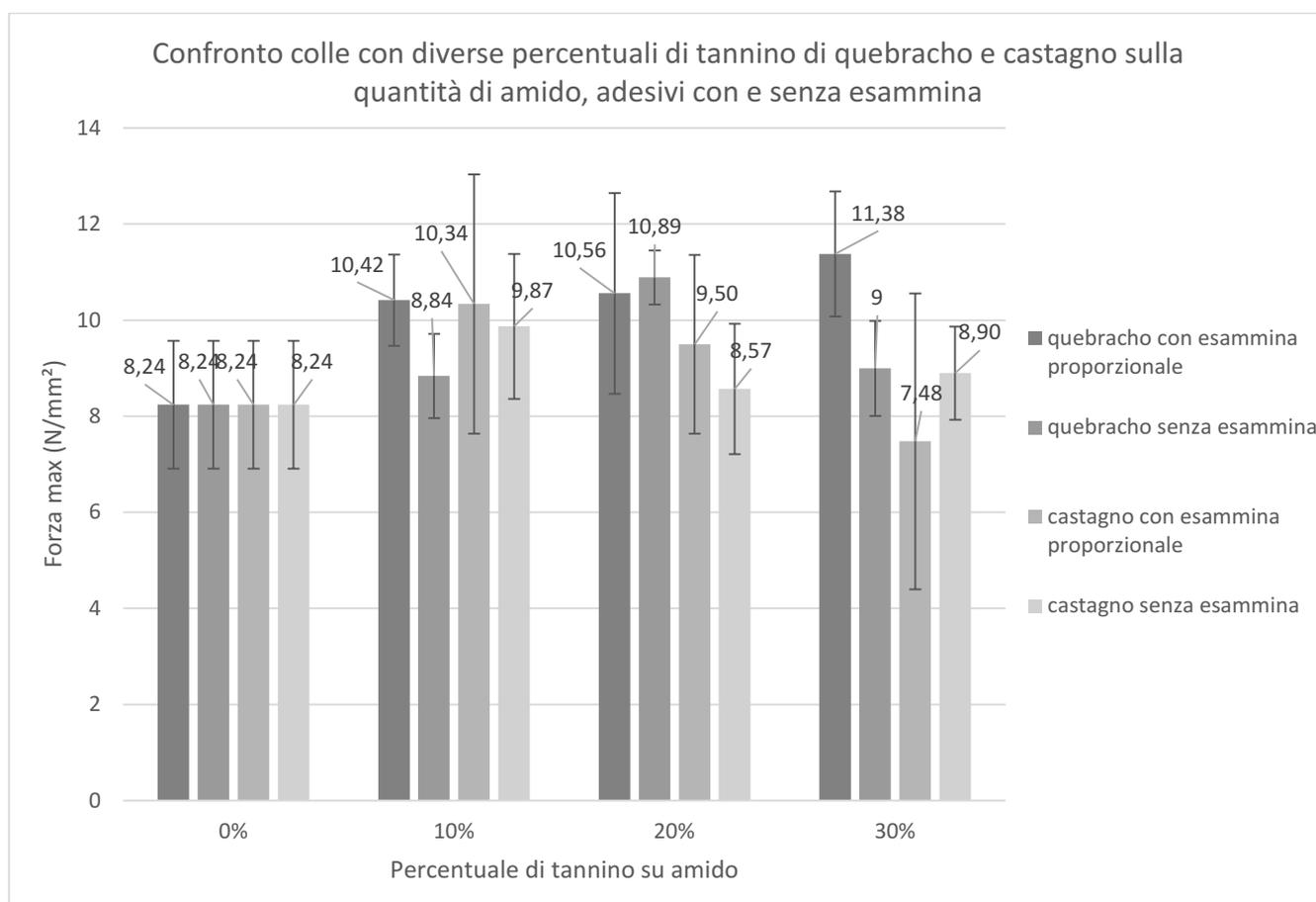


Grafico 22: Confronto colle con diverse percentuali di tannino di quebracho e castagno sulla quantità di amido, adesivi con e senza esammina

5.6 EFFETTO COLLE CON DIVERSE PERCENTUALI DI TANNINO SULLA QUANTITA' DI AMIDO, QUANTITA' DI IDROSSIDO DI SODIO PROPORZIONALE ALL'AMIDO, COLLE SENZA ESAMMINA

Fino ad ora si è mantenuta la concentrazione di NaOH costante in soluzione (50% sulla quantità di H₂O distillata che non varia mai). L'idrossido di sodio reagisce con le molecole di amido andando a produrre il fenomeno di gelanitizzazione dell'amido. Si è andati a produrre quattro tipi di adesivo all'interno dei quali le concentrazioni di tannino sono pari al 30% sulla quantità di amido. Quest'ultimo è presente in concentrazioni minori rispetto alle formulazioni in cui il tannino ha una percentuale del 10 e 20% per cui si è provato a rendere proporzionale a questo componente l'idrossido di sodio. Analizzando i risultati si è scoperto che utilizzando il tannino di quebracho i valori di resistenza a trazione del materiale sono quasi gli stessi mentre nel caso si utilizzi il tannino di castagno a concentrazioni di NaOH minori (proporzionali all'amido) i risultati decrescono nettamente. La quantità di idrossido di sodio incide maggiormente sul tannino di castagno poiché NaOH reagisce con gli zuccheri esterificati del composto polifenolico.

5.7 TEST IN ACQUA

I test su legno umido (campioni immersi in acqua 3 ore) hanno dato dei risultati diversi sulle caratteristiche meccaniche dell'adesivo rispetto a quelli eseguiti su legno secco.

Andando ad aumentare la concentrazione di tannino a valori superiori del 10% sulla quantità di amido si riscontrano dei netti peggioramenti sulla resistenza a trazione dell'adesivo (a concentrazioni del 10% di tannino gli adesivi hanno resistenza a trazione $>8 \text{ N/mm}^2$ per cui possono ottenere la classe qualitativa D2 imposta dalla norma EN 205:2016).

Il tannino crea infatti delle zone di disomogeneità all'interno del reticolo formato dalle catene di amilopectina (cristallina) e amilosio (amorfo) che rendono il network di amido maggiormente penetrabile alle molecole di acqua.

In generale i risultati ottenuti dal tannino di castagno sono peggiori di quelli avuti da quello di quebracho. Il tannino di castagno, essendo un tannino idrolizzabile, ha dimensioni spaziali minori dei tannini condensati (quebracho) e quindi queste molecole riescono ad insediarsi maggiormente all'interno della struttura delle catene di amido creando maggiori zone amorfe e facilmente degradabili dall'acqua.

Si riscontra che l'utilizzo di esamina produce scarse migliorie nelle caratteristiche meccaniche dell'adesivo in ambiente umido poiché i risultati sono comparabili indipendentemente dalla presenza o meno di induritore.

5.8 ANALISI TERMOMECCANICA (TMA)

L'analisi termomeccanica è stata eseguita su quattro diverse formulazioni di adesivo all'interno delle quali varia per entrambi i tipi di tannino la loro concentrazione sulla quantità di amido (10% e 50%).

Analizzando le curve del modulo elastico (MOE) dei materiali si possono evincere le seguenti conclusioni:

- A concentrazioni minori di tannino (10% su amido) l'adesivo è maggiormente rigido (maggiore viscosità della colla).
- Tutte le formulazioni iniziano a reticolare a temperature di circa 70°C.
- Le formulazioni che hanno contenuto di tannino minore (1 e 3) irrigidiscono più velocemente poiché la pendenza di queste curve è maggiore.
- Intorno alla temperatura di 140 °C si ottiene la reticolazione completa del materiale (apice della curva) e questo fenomeno si protrae per altri 20°C circa.
- Dopo aver raggiunto la completa reticolazione del materiale gli adesivi che contengono concentrazioni maggiori di tannino degradano molto meno a temperature superiori dei 170°C poiché i tannini resistono meglio alle alte temperature rispetto alle molecole di amido.

Le curve del modulo elastico (MOE) dei quattro diversi adesivi vengono riportate nel grafico 23:

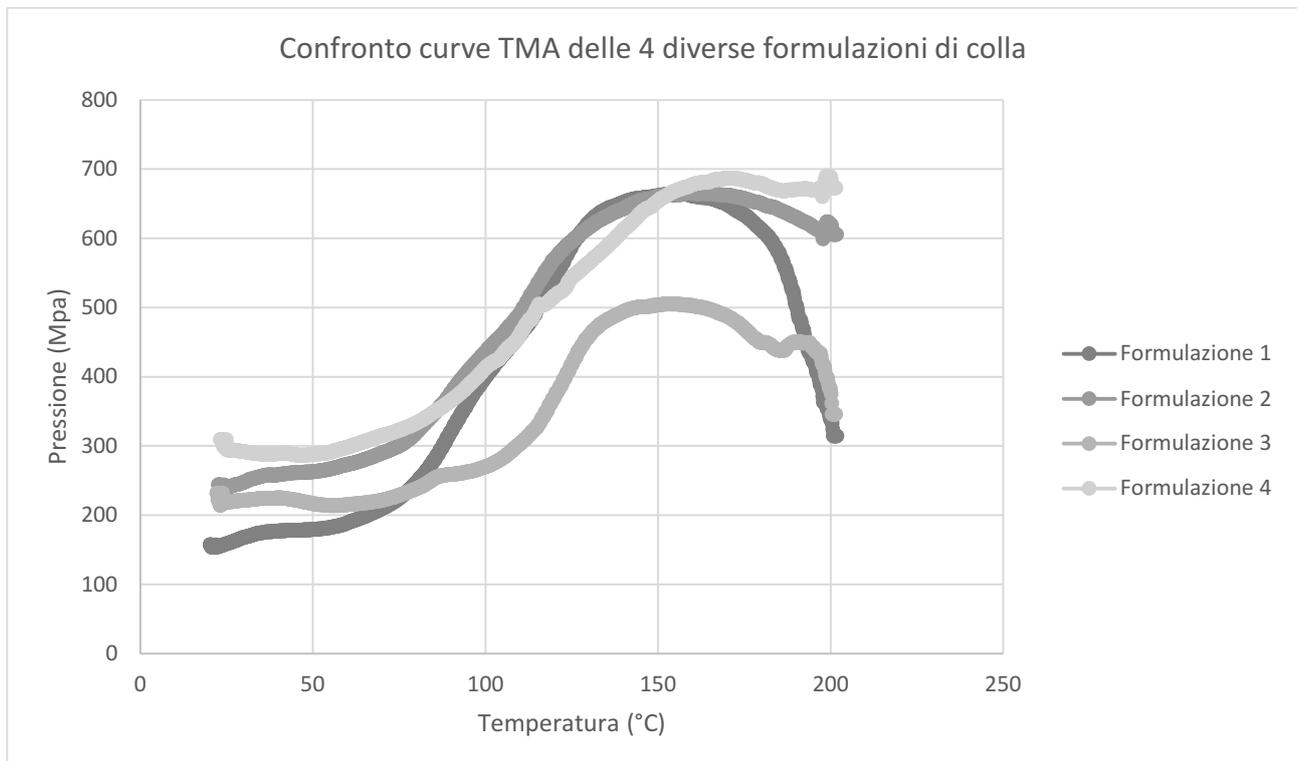


Grafico 23: Confronto curve del modulo elastico (MOE) delle 4 formulazioni di colla

5.9 ANALISI SPETTROSCOPICA AD INFRAROSSI TRASFORMATA A FOURIER (FTIR)

Analizzando il grafico 24 si evince che lo spettro della formulazione 3 (adesivo con 10% di tannino di quebracho su amido) presenta un profilo di bande che rispecchia la proporzione tra amido e tannino.

Si possono vedere i segnali principali dei due componenti ma non si può identificare nessuna altra interazione.

Questo risultato è comprensibile vista la bassa concentrazione del tannino nella formulazione.

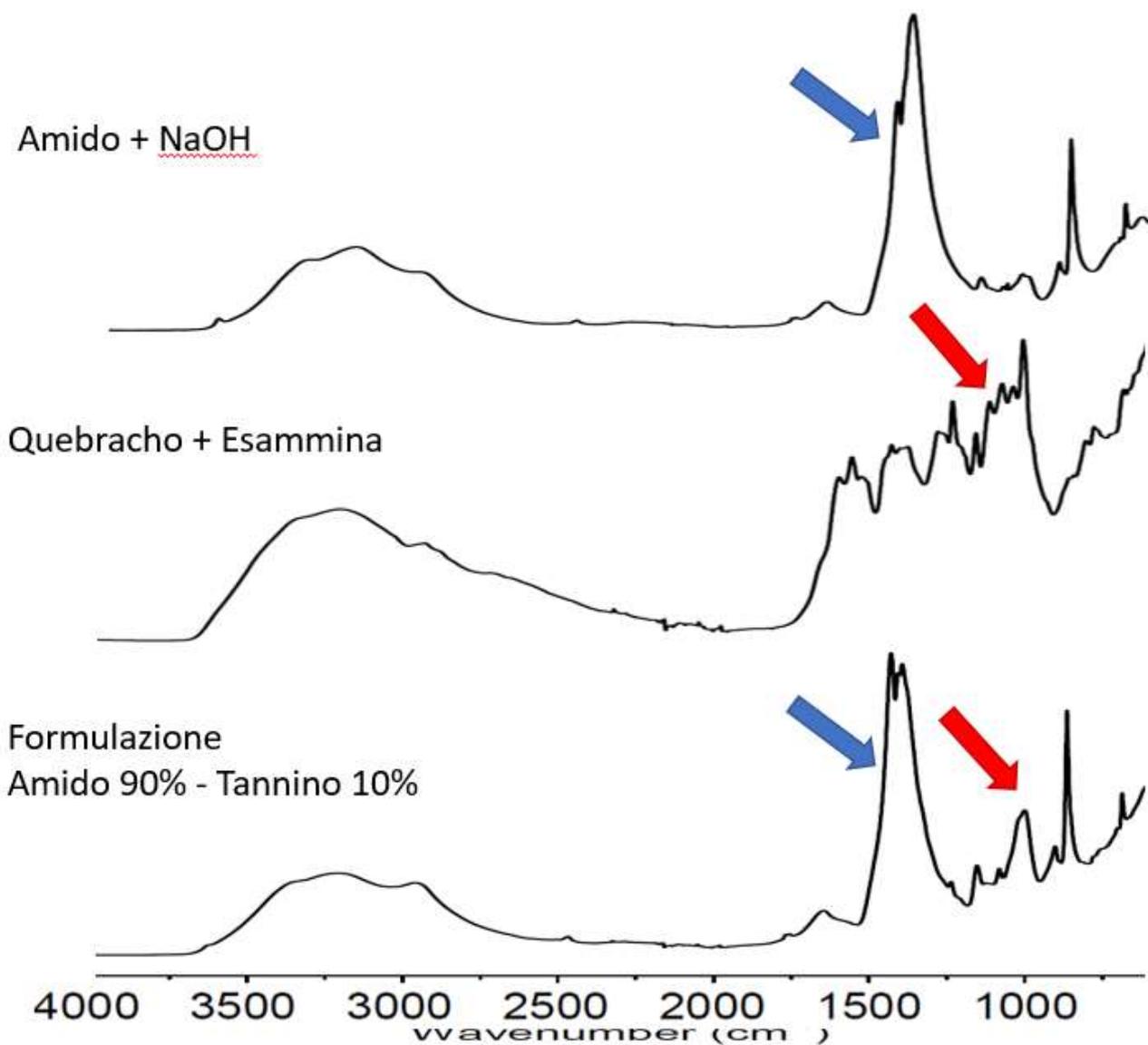


Grafico 24: Analisi FTIR dei 3 diversi campioni

6 CONCLUSIONI

Questo elaborato ha previsto molte serie di analisi su adesivi a base di amido di mais e tannino in diverse percentuali. Alcuni di questi adesivi hanno mostrato proprietà meccaniche molto elevate che possono superare agevolmente i valori imposti dagli standard internazionali.

Sono stati trovati ottimi risultati anche senza utilizzare l'esamina come agente reticolante all'interno delle resine per cui questi adesivi avranno una emissione di formaldeide nulla.

L'utilizzo del tannino e dell'esamina ha permesso agli adesivi a base di amido di raggiungere per alcune formulazioni le classi qualitative D1 e D2 imposte dalla norma EN 205:2016.

Futuri studi su questa tipologia di adesivo si potranno cementare sull'applicazione di induritori a scarso rilascio di formaldeide diversi dall'esamina per cercare di migliorare ulteriormente le caratteristiche del prodotto.

Alcune formulazioni hanno ottenuto ottimi risultati anche in ambiente umido per cui potranno avere una applicabilità maggiore.

In tabella 3 vengono riportate le tipologie di adesivi prodotti con le rispettive resistenze a forza di trazione che hanno superato i valori imposti dagli standard internazionali (EN 205:2016).

CLASSE QUALITATIVA	% AMIDO	% TANNINO QUEBRACHO SU AMIDO	% TANNINO CASTAGNO SU AMIDO	%ESAMMINA SU TANNINO	NaOH (ml)	F1 (N/mm ²)	F2 (N/mm ²)
D1	80	20	/	/	5	10,89	/
D1	80	20	/	5	5	10,56	/
D1	70	30	/	5	5	11,38	/
D2	90	/	10	5	5	10,34	9,77
D2	90	10	/	10	5	10,08	9,13

Tabella 3: adesivi che hanno superato gli standard internazionali EN 205:2016

La classe qualitativa D1 viene concessa ad adesivi che hanno valori di resistenza a trazione ≥ 10 N/mm² su legno secco.

La classe qualitativa D2 viene concessa ad adesivi che hanno valori di resistenza a trazione ≥ 10 N/mm² su legno secco e valori di resistenza a trazione ≥ 8 N/mm² su legno umido.

F1 indica la resistenza a trazione massima su legno secco.

F2 indica la resistenza a trazione massima su legno umido.

BIBLIOGRAFIA

1. AVEPA, Materiali didattici Incollaggio/Adesivi, Milano, marzo 2006.
2. Daniele Corradini, *Caratterizzazione dell'adesione tra aggregati e leganti innovativi ecosostenibili*, Università Politecnica delle Marche, 2021.
3. R+W, *Adesivi per giunzioni meccaniche: proprietà e prestazioni*, Milano, febbraio 2019.
4. Ravindra V. Gadhave, Prakash A. Mahanwar, Pradeep T. Gadekar (2017), Starch-Based Adhesives for Wood/Wood Composite Bonding: Review, *Open Journal of Polymer Chemistry*, 19-32.
5. Frihart, C.R. (2015) Introduction to Special Issue: Wood Adhesives: Past, Present, and Future. *Forest Products Journal*, 65, 4-8. <https://doi.org/10.13073/65.1-2.4>
6. Vnučec, D., Goršek, A., Kutnar, A. and Mikuljan, M. (2015) Thermal Modification of Soy Proteins in the Vacuum Chamber and Wood Adhesion. *Wood Science and Technology*, 49, 225-239.
7. Ciannamea, E.M., Stefani, P.M. and Ruseckaite, R.A (2010) Medium-Density Particleboards from Modified Rice Husks and Soybean Protein Concentrate-Based Adhesives. *Bioresource Technology*, 101, 818-825.
8. Extance, A. (2008) Natural Adhesives Today—And Tomorrow. *SpecialChem*. <http://www.specialchem4adhesives.com/resources/articles/article.aspx?id=2243>
9. Navarrete, P., Pizzi, A., Bertaud, F. and Rigolet, S. (2011) Condensed Tannin Reactivity Inhibition by Internal Rearrangements: Detection by CP-MAS 13C NMR. *Maderas*, 13, 59-68.
10. Kim, S. (2009) Environment-Friendly Adhesives for Surface Bonding of WoodBased Flooring Using Natural Tannin to Reduce Formaldehyde and TVOC Emission. *Bioresource Technology*, 100, 744-748.
11. Pizzi, A. (2006) Recent Developments in Eco-Efficient Bio-Based Adhesives for Wood Bonding: Opportunities and Issues. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 20, 829-846. <https://doi.org/10.1163/156856106777638635>
12. Conner, A.H., Lorenz, L.F. and River, B.H. (1989) Carbohydrate-Modified Phenol-Formaldehyde Resins Formulated at Neutral Conditions. *ACS Symposium Series*, 385, 355-369.
13. Kennedy, H.M. and Fischer, A.C. (1983) Chap. XX—Starch Use in Foods. In: Whistler, R.L., Be Miller, J.N. and Paschall, E.F., Eds., *Starch: Chemistry and Technology*, 2nd Edition, Academic Press, Inc., New York.
14. Wang, Z.J., Li, Z.F., Gu, Z.B., Hong, Y. and Cheng, L. (2012) Preparation, Characterization and Properties of Starch-Based Wood Adhesive. *Carbohydrate Polymers*, 88, 699-706.
15. Athawale, V.D. and Lele, V. (2000) Thermal Studies on Granular Maize Starch and Its Graft Copolymers with Vinyl Monomers. *Starch (Stärke)*, 52, 205-213.
16. Goñi, I., Gurruchaga, M., Valero, M. and Guzman, G.M. (1983) Graft Polymerization of Acrylic Monomers onto Starch Fractions. I. Effect of Reaction Time on Grafting Methyl Methacrylate onto Amylose. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 21, 2573-2580. <https://doi.org/10.1002/pol.1983.170210837>
17. Gurruchaga, M., Goñi, I., Valero, M. and Guzmán, G.M. (1992) Graft Copolymerization of Hydroxylic Methacrylates and Ethyl Acrylate onto Amylopectin. *Polymer*, 33, 2860-2862.
18. Kaewtatip, K. and Tanrattanakul, V. (2008) Preparation of Cassava Starch Grafted with Polystyrene by Suspension Polymerization. *Carbohydrate Polymers*, 73, 647- 655.
19. Kim, S. and Kim, H.-J. (2006) Thermal Stability and Viscoelastic Properties of MF/PVAc Hybrid Resins on the Adhesion for Engineered Flooring in under Heating System; *ONDOL. Thermochimica Acta*, 444, 134-140.
20. Meshram, M.W., Patil, V.V., Mhaske, S.T. and Thorat, B.N. (2009) Graft Copolymers of Starch and Its Application in Textiles. *Carbohydrate Polymers*, 75, 71-78.
21. Muhammad Iqbal Maulana et al. (2022) *Environmentally Friendly Starch-Based Adhesives for Bonding High-Performance Wood Composites: A Review*, *Forest*.

22. Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V. and Ball, S. (1998) Starch Granules: Structure and Biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 23, 85-112.
23. Biliaderis, C. (2010) ChemInform Abstract: Structures and Phase Transitions of Starch Polymers. *ChemInform*, 29.
24. Mua, J. and Jackson, D. (1997) Fine Structure of Corn Amylose and Amylopectin Fractions with Various Molecular Weights. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 3840-3847. <https://doi.org/10.1021/jf960877a>
25. Takeda, Y., Hizukuri, S., Takeda, C. and Suzuki, A. (1987) Structures of Branched Molecules of Amyloses of Various Origins, and Molar Fractions of Branched and Unbranched Molecules. *Carbohydrate Research*, 165, 139-145.
26. Wang, I. and White, P. (1994) Structure and Properties of Amylose, Amylopectin, and Intermediate Materials of Oat Starches. *Cereal Chemistry*, 71, 263-268.
27. Yoshimoto, Y., Tashiro, J., Takenouchi, T. and Takeda, Y. (2000) Molecular Structure and Some Physicochemical Properties of High-Amylose Barley Starches. *Cereal Chemistry*, 77, 279-285. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2000.77.3.279>
28. Yoshimoto, Y., Takenouchi, T. and Takeda, Y. (2002) Molecular Structure and Some Physicochemical Properties of Waxy and Low-Amylose Barley Starches. *Carbohydrate Polymers*, 47, 159-167.
29. Wang, L.Z. and White, P.J. (1994) Structure and Properties of Amylose, Amylopectin and Intermediate Material of Oat Starches. *Cereal Chemistry*, 71, 263-268.
30. Tester, R.F. and Karkalas, J. (2002) Starch. In: Steinbüchel, A. (Series Ed.), Vandamme, E.J., De Baets, S. and Steinbüchel, A. (Vol. Eds.), *Biopolymers*, Vol. 6, Polysaccharides. II. Polysaccharides from Eukaryotes, Wiley-VCH, Weinheim, 381
31. Tester, R.F. and Morrison, W.R. (1990) Swelling and Gelatinisation of Cereal Starches. I. Effects of Amylopectin, Amylose and Lipids. *Cereal Chemistry*, 67, 551-557.
32. Tester, R.F. and Morrison, W.R. (1990) Swelling and Gelatinisation of Cereal Starches. II. Waxy Rice Starches. *Cereal Chemistry*, 67, 558-563.
33. Tester, R.F. and Morrison, W.R. (1992) Swelling and Gelatinisation of Cereal Starches. III. Some Properties of Waxy and Normal Non-Waxy Barley Starches. *Cereal Chemistry*, 69, 645-658.
34. Takeda, Y., Shibahara, S. and Hanashiro, I. (2003) Examination of the Structure of Amylopectin Molecules by Fluorescent Labelling. *Carbohydrate Research*, 338, 471- 475.
35. Hizukuri, S. (1996) Starch: Analytical Aspect. In: Eliasson, A.-C., Ed., *Carbohydrates in Food*, Marcel Dekker, NY, 347-429.
36. French, D. (1972) Fine Structure of Starch and Its Relationship to the Organisation of Starch Granules. *Journal of the Japanese Society of Starch Science*, 19, 8-25.
37. Banks, W. and Greenwood, C.T. (1975) *Starch and Its Components*. Edinburgh University Press, Edinburgh.
38. Lineback, D.R. (1984) The Starch Granule: Organisation and Properties. *Bakers Digest*, 58, 16-21.
39. Lineback, D.L. (1986) Current Concepts of Starch Structure and Its Impact on Properties. *Journal of the Japanese Society of Starch Science*, 33, 80-88. <https://doi.org/10.5458/jag1972.33.80>
40. Yashushi, Y.B., Takenouchi, T. and Takeda, Y. (2002) Molecular Structure and Some Physicochemical Properties of Waxy and Low-Amylose Barley Starches. *Carbohydrate Polymers*, 47, 159-167.
41. Rayas-Duarte, P., Robinson, S.F. and Freeman, T.P. (1995) In Situ Location of a Starch Granule Protein in Durum Wheat Endosperm by Immune-Cytochemistry. *Cereal Chemistry*, 72, 269-274.
42. Greenwell, P. and Schofield, J.D. (1986) A Starch Granule Protein Associated with Endosperm Softness in Wheat. *Cereal Chemistry*, 63, 379-380.
43. Acker, L. (1982) The Role of Starch Lipids among Cereal Lipids, Their Composition and Their Importance for the Baking Properties of Wheat Flours. *Getreide, Mehl und Brot*, 36, 291-295.
44. Biliaderis, C.J., Page, C.M. and Maurice, T.J. (1986) On the Multiple Melting Transitions of Starch/Monoglyceride Systems. *Food Chemistry*, 22, 279-295.

45. Serrano J.; Tannins: Current knowledge of food sources, intake, bioavailability and biological effects; *Molecular Nutrition Food Research*; 2009; 53, 310-329.
46. Haslam, E. *Plant Polyphenols: Vegetable Tannins Revisited*; CUP Archive; 1989; 1-223.
47. Khanbabaee, K.; Ree, T. van. Tannins: Classification and Definition. *Nat. Prod. Rep.* 2001, 18 (6), 641–649.
48. Mueller-Harvey, I. Analysis of Hydrolysable Tannins. *Anim. Feed Sci. Technol.* 2001, 91 (1–2), 3–20.
49. Haslam, E. Vegetable Tannins – Lessons of a Phytochemical Lifetime. *Phytochemistry* 2007, 68 (22–24), 2713–2721. 59
50. Schofield, P.; Mbugua, D. M.; Pell, A. N. Analysis of Condensed Tannins: A Review. *Anim. Feed Sci. Technol.* 2001, 91 (1–2), 21–40.
51. MAK Value Documentation (1993): Hexamethylenetetramine; The MAK Collection for Occupational Health and Safety. Volume 5: 355–372
52. MAK Value Documentation (1998): Sodium hydroxide; The MAK Collection for Occupational Health and Safety. Volume 12: 195-207
53. Merck (2007): Natronlauge etwa 32 % reinst – Sicherheitsdatenblatt; Darmstadt
54. Dunky, M., Niemz, P. (2002): *Holzwerkstoffe und Leime – Technologie und Einflussfaktoren*; Berlin, Heidelberg, New York; Springer-Verlag
55. Moubarik, A., Charrier, B., Allal, A., Charrier, F., Pizzi, A. (2010): Development and optimization of a new formaldehyde-free cornstarch and tannin wood adhesive. *Eur. J. Wood Prod.* 68: 167-177
56. Pichelin, F., Kamoun, C., Pizzi, A. (1999): Hexamine hardener behaviour: effects on wood glueing, tannin and other wood adhesives. *Holz als Roh-und Werkstoff* 57(5): 305-307

RINGRAZIAMENTI

Un sentito grazie a tutte le persone che mi hanno permesso di arrivare fin qui e di portare a termine questo lavoro di tesi.

Grazie al mio relatore Gianluca Tondi, sempre presente, puntuale e disponibile che mi ha guidato nella stesura dell'elaborato fin dall'inizio e che mi ha lasciato molti consigli sia accademici che personali per il futuro.

Non posso non menzionare i miei genitori che da sempre mi sostengono nella realizzazione dei miei progetti. Non finirò mai di ringraziarvi per avermi permesso di arrivare fin qui.

Ringrazio di cuore i ricercatori Annalisa, Emanuele e Jonas che durante le esperienze di laboratorio mi hanno sempre aiutato ogni qual volta ne avessi bisogno.

Ringrazio infinitamente il falegname Vittorio Furlan che, grazie alla sua disponibilità e velocità nel preparare i campioni, mi ha permesso di svolgere i test nei tempi programmati.

Un ringraziamento speciale lo devo dedicare anche ai miei due zii falegnami Paolo e Riccardo che mi hanno preparato in più casi i campioni tagliati.

Grazie a tutti i miei amici per essere stati sempre presenti anche durante questa ultima fase del mio percorso di studi. Grazie a coloro che mi hanno ospitato in appartamento durante lo svolgimento della tesi e ringrazio tutti per i momenti di spensieratezza avuti in questi cinque bellissimi anni.