

Riassunto della Tesi di Laurea Magistrale (Luglio 2023)

"Utilizzo di complessi polielettrolitici a base nanocellulosa per la produzione di materiali porosi"

Candidato: Luana Caruso

Relatore: Prof. Federico Carosio

Correlatore: Dott.ssa Lorenza Maddalena

1 Introduzione e Obiettivo tesi

La capacità di sfruttare le diverse forme di energie ha portato ad un cambiamento esponenziale in ogni ambito della nostra vita. Tuttavia, il crescente bisogno di energia ci obbliga, ancora, a dipendere principalmente dalle fonti di origine fossile, responsabili dell'attuale emergenza ecologica. Per fronteggiare tale problema è necessaria la transizione da un'economia lineare, incentrata sulla quantità e sul profitto, ad un'economia circolare che miri a migliorare l'uso delle materie ed a considerare i rifiuti come una potenziale risorsa. In sostanza, l'economia circolare promuove il riciclo e il riuso delle materie, e mira alla transizione verso prodotti bio-based. Inoltre, se da un lato si cerca di sostituire i materiali di origine fossile con quelli naturali, dall'altro è difficile immaginare la vita quotidiana senza materiali come le plastiche.

Dunque, nasce l'esigenza di ricercare materiali di origine naturale da impiegare non solo per la produzione di prodotti ad elevate prestazioni funzionali, ma anche per migliorare alcune problematiche dei polimeri a base fossile, come l'elevata suscettibilità alla fiamma. Alla luce di ciò, la nanocellulosa (CNF) ha attirato grande attenzione per le sue eccellenti proprietà tra le quali, l'elevato rapporto di forma, per la possibilità di essere modificata chimicamente, per la sua intrinseca biodegradabilità ed atossicità. Tali caratteristiche la rendono adatta sia per la produzione di materiali porosi a bassa densità, come gli aerogel, che per essere impiegata come componente di complessi polielettrolitici (PECs) per la produzione di rivestimenti funzionali.

Tuttavia, non meno rilevanti sono le difficoltà riscontrate al momento della sua applicabilità come la bassa resistenza alla fiamma e l'instabilità meccanica.

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è quello di utilizzare la CNF come principale costituente di un aerogel con proprietà di ritardo alla fiamma e come parte integrante di un rivestimento ritardato alla fiamma per schiume di poliuretano, sfruttando i principi che governano la formazione dei complessi di polielettroliti (PECs). Pertanto, il lavoro di tesi si articola in due fasi. Durante la prima fase, sono stati realizzati aerogel CNF/acido desossiribonucleico (DNA) a diverse concentrazioni, per poi procedere con la caratterizzazione strutturale, morfologica e l'analisi delle proprietà di ritardo alla fiamma. Nella seconda fase, è stato impiegato il metodo Layer by Layer (LBL) per la deposizione di sospensione CNF/clay/fitato sodico al fine di modificare la superficie delle schiume di poliuretano (PU) così da garantire un miglioramento delle prestazioni alla fiamma. Inoltre, questa seconda parte ha incluso una fase preliminare in cui sono state analizzate diverse clay al fine di ottenere il sistema con le migliori proprietà come ritardante di fiamma. Le clay impiegate sono state: Laponite, Montmorillonite, Sepiolite.

2 Metodi di preparazione

2.1 Preparazione aerogel a base CNF/DNA

Il processo di preparazione dell'aerogel ha compreso due fasi principali: la preparazione di sospensioni di CNF e DNA e il processo di liofilizzazione (freeze casting) per la rimozione del fluido di sospensione. Nello specifico, le soluzioni di complessi di polielettroliti a base di CNF/DNA sono state eseguite a seguito di due processi di preparazione differenti: un primo metodo condotto mediante trattamento a freddo; un secondo metodo è stato eseguito a caldo, al fine di favorire la denaturazione del DNA. Durante quest'ultimo processo, il DNA è stato aggiunto alla sospensione di CNF dopo averla sottoposta ad un graduale innalzamento di temperatura fino a raggiungere gli 80°C. In *Figura 1* viene riportato schematicamente il processo.

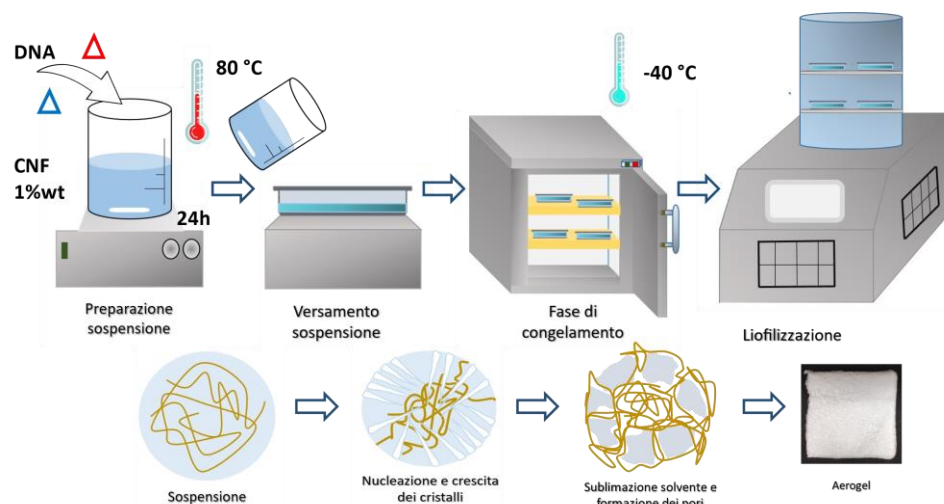


Figura (1): Schematizzazione processo di preparazione aerogel

2.2 Preparazione rivestimenti ritardanti alla fiamma per le schiume di poliuretano (PU)

Le sospensioni CNF/clay/fitato sodico sono state preparate in due fasi distinte. Sono state preparate separatamente le sospensioni di CNF e quelle della clay e fitato sodico. Le due sospensioni sono state unite e sottoposte ad agitazione magnetica per completa omogeneizzazione. Successivamente, si è proceduto alla fase di attivazione della schiuma e deposizione mediante metodo Layer by Layer (Figura 2).

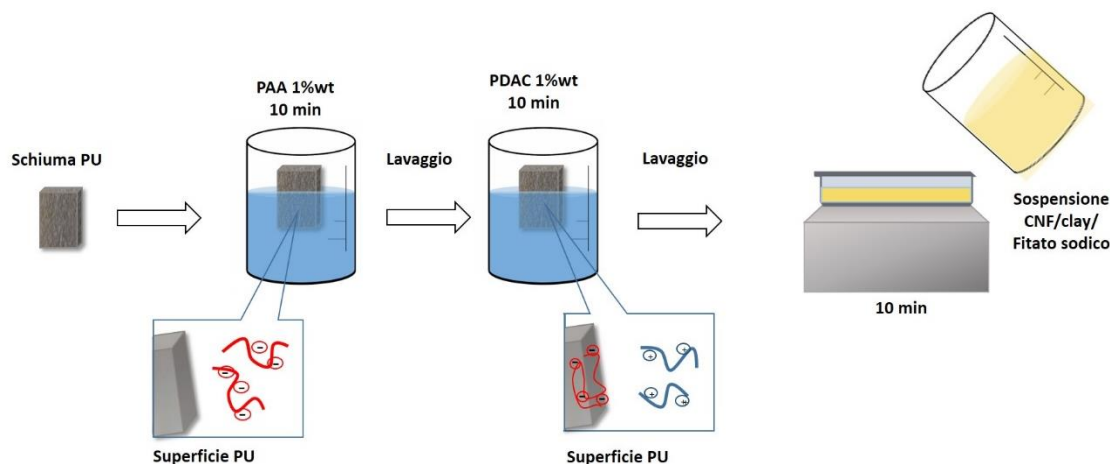


Figura (2): Schematizzazione Layer by Layer

Infine, le schiume sono state sottoposte a due differenti processi di asciugatura: in stufa alla temperatura di 70°C per 24h e in liofilizzatore.

3 Risultati

3.1 Aerogel CNF/DNA

La caratterizzazione chimico-fisica dei campioni evidenzia come l'interazione tra la CNF e il DNA consenta di ottenere aerogel capaci di estinguere la fiamma nei test di infiammabilità orizzontale e di ridurre il calore rilasciato durante la combustione. Nello specifico, i test di infiammabilità hanno dimostrato che, in seguito all'applicazione della fiamma, gli aerogel CNF/DNA formano uno strato carbonioso superficiale, estinguendo la fiamma entro pochi secondi. La struttura dell'aerogel rimane intatta, senza evidenziare una riduzione della lunghezza, a differenza degli aerogel costituiti esclusivamente da CNF (Figura 3).

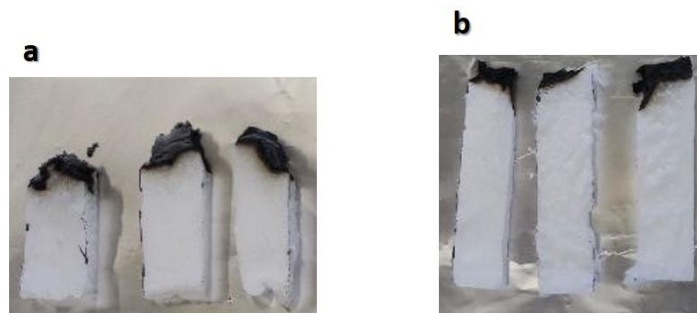


Figura (3): Residui aerogel dopo il test di infiammabilità: a) aerogel di sola CNF, b) aerogel al 90% di CNF e 10% di DNA

Gli aerogel che hanno ottenuto le proprietà di ritardo alla fiamma più interessanti sono stati quelli con la soluzione contenente CNF al 80 %wt e DNA al 20% wt prodotto sia a caldo che a freddo. Infatti, mostrano un picco del rilascio del calore durante la combustione (pkHRR) rispettivamente di 64,9 e 59,3 kW/m², corrispondendo ad una riduzione del 17,3% e 24,5 % rispetto al pkHRR della cellulosa di riferimento. In *Figura 4* è riportato l'andamento della velocità di rilascio del calore (HRR) in funzione del tempo.

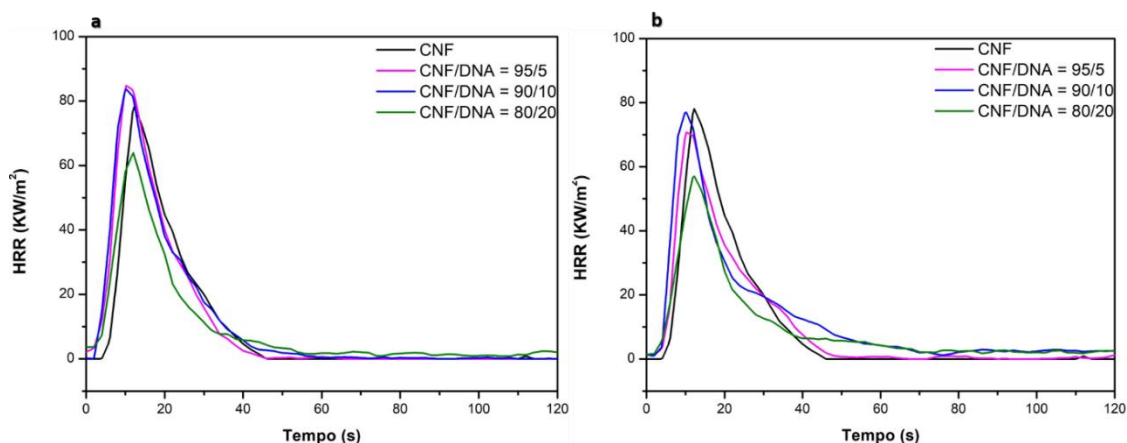


Figura (4): Curve HRR- tempo relative agli aerogel CNF/DNA alle diverse concentrazioni prodotte a caldo (a) e a freddo (b)

Inoltre, è stato appurato il carattere intumescente del complesso CNF/DNA, che è in grado di reagire al flusso di calore e alla fiamma, formando una struttura carboniosa stabile che funge da barriera al calore e inibisce la produzione di volatili. Le immagini SEM dei residui confermano come il DNA sia in grado di produrre strutture espanse come evidenziato dalla presenza di bolle superficiali. In *Figura 5* vengono messi a confronto le immagini dei residui del cono relativi all'aerogel al 100% wt di CNF e all'aerogel all'80% wt di CNF e 20% di DNA, in modo da evidenziare il differente comportamento alla combustione.

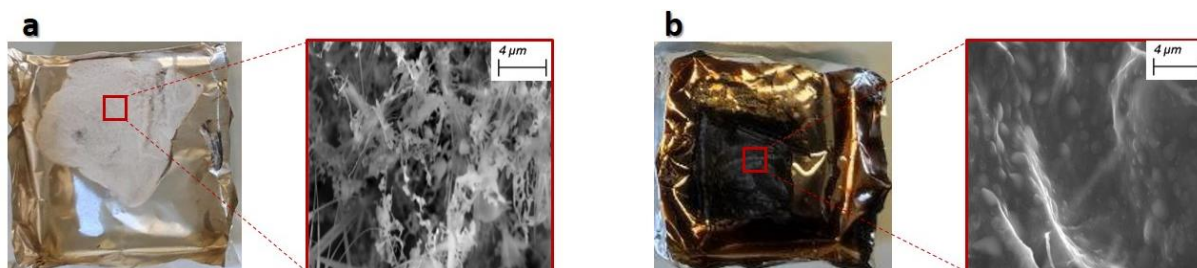


Figura (5): Immagini dei residui a seguito della prova al cono calorimetrico e micrografia SEM 500Kx: a) aerogel CNF, b) CNF/DNA = 80/20

3.2 Schiume di poliuretano con rivestimento CNF/clay/fitato sodico

Nella seconda parte di questo lavoro di tesi, la CNF è stata impiegata come componente di un complesso polielettrolitico comprendente fitato sodico e una clay. La scelta di questi componenti è stata dettata dalle proprietà intumescenti del fitato sodico, dalla intrinseca resistenza termica delle clay e dalla propensione della CNF di formare carbone in seguito alla sua esposizione alla fiamma o al flusso di calore. La concorrenza delle proprietà di questi componenti si è dimostrata efficace nel conferire proprietà di ritardo alla fiamma alle schiume di PU. La tecnica LBL ha permesso la deposizione

omogenea del coating, senza modificare la struttura cellulare della schiuma di PU (*Figura 6*).

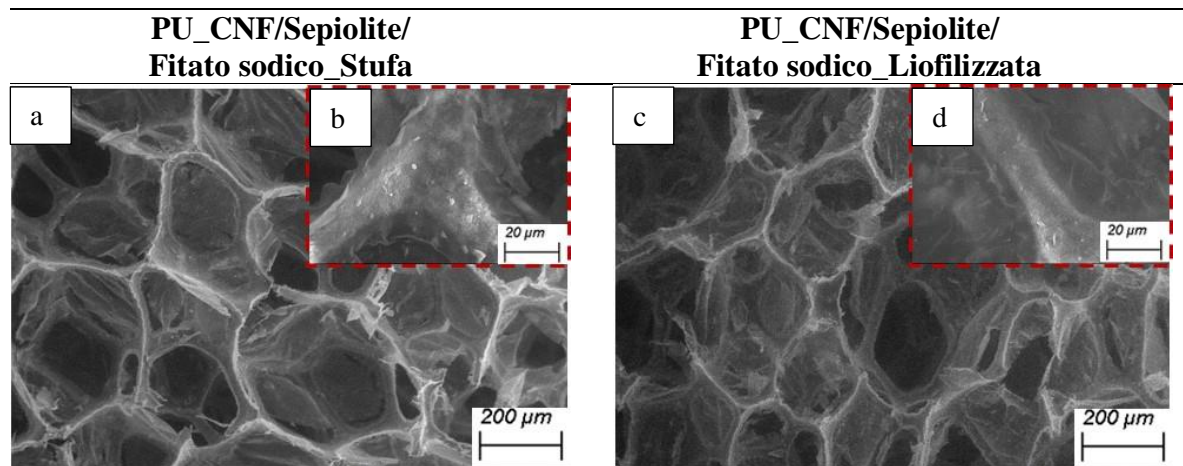


Figura (6): Micrografie SEM delle schiume di PU trattate ad ingrandimenti 100X (a,c) e 100KX(b,d)

I test di infiammabilità hanno dimostrato che il sistema CNF/sepiolite/fitato sodico migliora il comportamento alla fiamma della schiuma di PU, sopprimendo completamente il gocciolamento (melt dripping) ed estinguendo la fiamma dopo alcuni secondi. Questo effetto è stato verificato sia per la schiuma trattata in stufa, che per quella sottoposta a liofilizzazione (*Figura 7*).

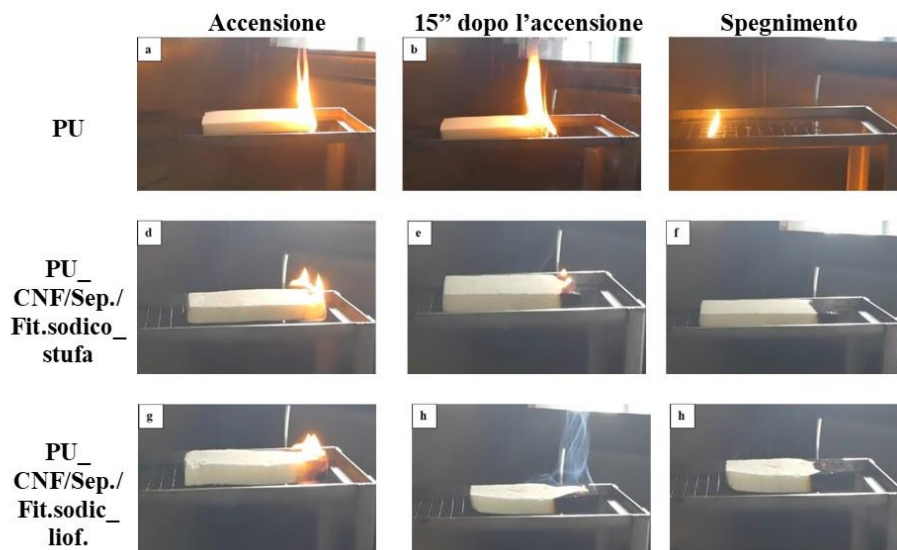


Figura (7): Immagini del test di infiammabilità in configurazione orizzontale relative al PU non trattato e PU trattato

L'analisi all' hot disk ha permesso di constatare come il processo di asciugatura influisca sulla conducibilità termica. Infatti, è stato rilevato come le schiume di PU trattata in liofilizzatore presentano valori di conducibilità termica inferiori rispetto a quelle trattate in stufa.