

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

**Compositi polimerici bio-based
ottenuti tramite Selective Laser Sintering**



Relatori

Prof. Giovanna Colucci
Prof. Massimo Messori

Candidato

Fabio Lipari

Ottobre 2023

Indice

Elenco degli acronimi.....	IV
Elenco delle figure	VI
Elenco delle tabelle	VIII
1 Introduzione	1
1.1 Scopo della tesi.....	3
2 Le bioplastiche e l’additive manufacturing.....	4
2.1 Le bioplastiche.....	4
2.1.1 Le origini	5
2.1.2 La classificazione	6
2.1.3 La biodegradabilità.....	8
2.1.4 La processabilità e le applicazioni	9
2.1.5 Lo smaltimento.....	10
2.1.6 Il mercato attuale	11
2.2 L’additive manufacturing	13
2.2.1 La storia.....	13
2.2.2 Il principio di funzionamento	14
2.3 Le categorie dei processi di additive manufacturing.....	15
2.3.1 Material Extrusion.....	16
2.3.2 Material Jetting.....	16
2.3.3 Binder Jetting	17
2.3.4 Powder Bed Fusion	17
2.3.5 Direct Energy Deposition.....	18
2.3.6 Vat Photo-polymerization	18
2.3.7 Sheet Lamination.....	18
2.3.8 I materiali impiegati nei processi di AM ed il loro campo di applicazione	19

2.3.9	I vantaggi e gli svantaggi dei processi di AM	20
2.3.10	Il ruolo dei processi di AM nel mercato attuale e le sfide per il futuro	22
2.4	Il processo Selective Laser Sintering.....	23
2.4.1	La stampante SLS ed il meccanismo di consolidamento	24
2.4.2	I parametri di processo	25
2.4.3	I vantaggi e gli svantaggi del processo SLS.....	27
2.5	Le proprietà delle polveri adatte al processo SLS	28
2.6	I metodi di sintesi delle polveri per il processo SLS	29
2.6.1	La macinazione ad umido	29
2.6.2	La macinazione criogenica.....	30
2.6.3	L'emulsione allo stato fuso	31
2.6.4	La dissoluzione e precipitazione con solvente	32
3	I materiali compositi bio-based.....	34
3.1	La matrice	34
3.1.1	La sintesi del polibutilene adipato-co-tereftalato	35
3.1.2	Le proprietà e le applicazioni del PBAT	35
3.2	I rinforzanti naturali.....	37
3.2.1	I vantaggi e gli svantaggi dei rinforzanti naturali	38
4	Le tecniche di caratterizzazione.....	40
4.1	L'analisi termo-gravimetrica	40
4.2	La calorimetria a scansione differenziale	41
4.3	La microscopia elettronica a scansione	44
4.4	L'analisi di densità al gas picnometro	47
4.5	L'analisi di densità tramite il principio di Archimede.....	48
4.6	L'analisi di scorrevolezza.....	49
4.7	L'analisi dinamico meccanica	50
5	La sintesi della polvere di PBAT	52

5.1	La scelta del metodo di sintesi della polvere di PBAT.....	52
5.1.1	La descrizione del processo di sintesi	52
5.1.2	I fattori che influenzano il processo di sintesi.....	53
5.1.3	La resa del processo di sintesi	54
6	I risultati sperimentali della caratterizzazione delle polveri	57
6.1	I risultati dell'analisi termo-gravimetrica	57
6.2	I risultati della calorimetria a scansione differenziale	59
6.3	I risultati della microscopia elettronica a scansione	60
6.4	I risultati dell'analisi di densità al gas picnometro	62
6.5	I risultati dell'analisi di scorrevolezza.....	63
7	La stampa degli oggetti 3D tramite il processo SLS.....	65
7.1	Le operazioni preliminari alla fase di stampa.....	65
7.2	La fase di stampa	65
7.2.1	La stampa 3D degli oggetti in PBAT	66
7.2.2	La stampa 3D degli oggetti in PBAT rinforzato da WPL DH	68
7.2.3	La stampa 3D degli oggetti in PBAT rinforzato da GTF	69
7.3	Le proprietà degli oggetti 3D.....	70
8	I risultati sperimentali della caratterizzazione degli oggetti 3D	72
8.1	I risultati della TGA.....	72
8.2	I risultati della DSC	75
8.3	I risultati della DMA.....	77
8.4	I risultati dell'analisi di densità	79
9	Conclusioni	81
9.1	Sviluppi futuri.....	82
	Bibliografia.....	84

Elenco degli acronimi

AA	Acido adipico
ABS	Acrilonitrile butadiene stirene
AM	Additive manufacturing
BDO	Butandiolo
BJ	Binder jetting
CAD	Computer aided design
CC	Contour crafting
DLF	Direct light fabrication
DLP	Direct light processing
DMA	Dynamic mechanical analysis
DMD	Direct metal deposition
DOD	Drop on demand
DSC	Differential scanning calorimetry
EBM	Electron beam melting
FDM	Fused deposition modelling
FFF	Fused filament fabrication
IP	Inkjet printing
LDPE	Polietilene a bassa densità
LENS	Laser engineered net shaping
LOM	Laminated object manufacturing
NFs	Natural fillers
NPJ	Nanoparticle jetting
PA	Poliammide
PBAT	Polibutilene adipato-co-tereftalato
PBS	Polibutilene succinato
PBT	Polibutilentereftalato
PC	Policarbonato
PCL	Policaprolattone
PCMs	Compositi a matrice polimerica
PE	Polietilene
PEEK	Polietere etere chetone

PEG	Glicole polietilenico
PET	Polietilentereftalato
PHA	Poliidrossialcanoati
PLA	Acido polilattico
POM	Poliossimetilene
PP	Polipropilene
PS	Polistirene
PTA	Acido tereftalico
PVA	Acido polivinilico
SEM	Scanning electron microscope
SLA	Stereolitografia
SLM	Selective laser melting
SLS	Selective laser sintering
STL	Standard tessellation language
TGA	Thermogravimetric analysis

Elenco delle figure

Figura 1: Ciclo globale del carbonio (22).	6
Figura 2: Schema bioplastiche (23).	7
Figura 3: Schema del processo di biodegradazione (12).	9
Figura 4: Esempi di applicazione dei biopolimeri (9).	10
Figura 5: Produzione globale di biopolimeri nel 2022 (11).	12
Figura 6: Previsione fino al 2027 della produzione globale di biopolimeri (11).	12
Figura 7: Passaggi base per la realizzazione di un oggetto 3D (15).	15
Figura 8: Rappresentazione processi di AM (16).	16
Figura 9: Campi di applicazione dei processi di additive manufacturing (23).	22
Figura 10: Rappresentazione schematica stampante SLS (26).	24
Figura 11: Curva DSC della PA 12 (7).	26
Figura 12: Schema del processo di emulsione allo stato fuso (28).	32
Figura 13: Diagramma di fase semplificato per un sistema binario polimero-solvente (35)...	32
Figura 14: Schema della sintesi del PBAT (37).	35
Figura 15: Esempio grafico analisi DSC (13).	42
Figura 16: Esempio picco di fusione (13).	42
Figura 17: Esempio picco di cristallizzazione (13).	43
Figura 18: Esempio transizione vetrosa (13).	43
Figura 19: Rappresentazione schematica del SEM (44).	45
Figura 20: Rappresentazione schematica del volume di interazione (44).	45
Figura 21: Rappresentazione schematica dei parametri di processo del SEM (43).	46
Figura 22: Immagini raffiguranti i pellet di PBAT (a) e la relativa polvere prodotta (b).	53
Figura 23: Curve TG e DTG relative al PBAT.	57
Figura 24: Curve TG e DTG relative al WPL DH.	58
Figura 25: Curve TG e DTG relative al GTF.	58
Figura 26: Curve DSC relative al PBAT.	59
Figura 27: Immagine SEM relativa al campione P_23 di PBAT.	61
Figura 28: Immagine SEM relativa al campione P_17 di PBAT.	61
Figura 29: Immagine SEM relativa al WPL DH.	62
Figura 30: Immagine SEM relativa al GTF.	62
Figura 31: Stampante SnowWhite ² (48).	66
Figura 32: Immagini raffiguranti il rettangolo (a) e la ruota dentata (b) stampati in PBAT. ...	67

Figura 33: Immagini raffiguranti il fiocco di neve (a) e il prisma esagonale (b) stampati in PBAT.....	67
Figura 34: Immagini raffiguranti il rettangolo (a), la ruota dentata (b) e il reticolo esagonale (c) stampati in PBAT + 5% WPL DH.	68
Figura 35: Immagini raffiguranti il rettangolo (a), la ruota dentata (b) e il reticolo esagonale (c) stampati in PBAT + 10% WPL DH.	69
Figura 36: Immagini raffiguranti il rettangolo (a), la ruota dentata (b) e il reticolo esagonale (c) stampati in PBAT + 5% GTF.....	70
Figura 37: Immagini raffiguranti il rettangolo (a) e la ruota dentata (b) stampati in PBAT + 10% GTF.	70
Figura 38: Curve TG, DTG del PBAT stampato in 3D e della relativa polvere.....	72
Figura 39: Curve TG, DTG relative al PBAT ed al composito PBAT + WPL DH.....	73
Figura 40: Curve TG, DTG relative al PBAT ed al composito PBAT + GTF.....	74
Figura 41: Curve DSC relative ai compositi PBAT + WPL DH.	75
Figura 42: Curve DSC relative ai compositi PBAT + GTF.	76
Figura 43: Curve DMA dello storage modulus per i campioni stampati in 3D.	77
Figura 44: Curve DMA del loss modulus per i campioni stampati in 3D.....	78
Figura 45: Curve DMA della tangente dell'angolo δ per i campioni stampati in 3D.....	78

Elenco delle tabelle

Tabella 1: Contenuto di biomateriale, biodegradabilità e dati di produzione dei biopolimeri (13).	7
Tabella 2: Riepilogo dei processi di additive manufacturing (17).	20
Tabella 3: Vantaggi e svantaggi dei processi di additive manufacturing (17).	21
Tabella 4: Proprietà meccaniche del PBAT (38).	36
Tabella 5: Proprietà dei biofiller (39).	38
Tabella 6: Campioni di polvere di PBAT prodotti.	56
Tabella 7: Dati ricavati dall'analisi TGA.	59
Tabella 8: Dati ricavati dall'analisi DSC.	60
Tabella 9: Dati ricavati dalla picnometria a gas.	63
Tabella 10: Dati ricavati dall'analisi di scorrevolezza.	64
Tabella 11: Parametri di stampa degli oggetti realizzati in PBAT.	67
Tabella 12: Informazioni relative agli oggetti stampati in PBAT.	67
Tabella 13: Parametri di stampa degli oggetti stampati in PBAT in presenza di WPL DH. ...	68
Tabella 14: Parametri di stampa degli oggetti stampati in PBAT in presenza di GTF.	69
Tabella 15: Dati ricavati dall'analisi TGA eseguita sui campioni 3D.	74
Tabella 16: Dati ricavati dall'analisi DSC eseguita sui campioni 3D.	76
Tabella 17: Dati ricavati dall'analisi DMA eseguita sui campioni 3D.	79
Tabella 18: Dati ricavati dall'analisi di densità eseguita sui campioni 3D.	79

1 Introduzione

Negli ultimi decenni si è assistito ad una progressiva crescita dell'interesse nei confronti delle bioplastiche, prodotte da fonti rinnovabili e non rinnovabili, a causa dei problemi ambientali legati all'impiego su larga scala delle plastiche convenzionali che derivano dal petrolio (1). L'incremento della produzione e dell'utilizzo delle plastiche convenzionali ha portato, infatti, alla richiesta di quantità sempre maggiori di petrolio e, pertanto, ad un alto rischio di inquinamento ambientale (2). Per via dell'elevata velocità di consumo dei combustibili fossili si pensa che, tra diversi decenni, la loro disponibilità potrà essere limitata e ciò ha provocato un aumento del loro prezzo e, di conseguenza, anche del prezzo delle plastiche convenzionali (3). I polimeri convenzionali, come il polipropilene (PP), il polietilene (PE), il polietilentereftalato (PET) e il polistirene (PS), da un lato rappresentano i materiali più diffusi nel settore del packaging, grazie a proprietà quali un discreto comportamento meccanico, bassa densità, basso costo e proprietà barriera, ma dall'altro rappresentano un'opzione poco ecosostenibile a causa delle difficoltà legate allo smaltimento dei prodotti a fine vita (4).

Nonostante gli sforzi compiuti per promuovere il riciclo meccanico, il recupero di energia e il riutilizzo delle materie plastiche, quest'ultime sono spesso destinate a finire in discariche inadeguate, aperte e non controllate, o a raggiungere gli oceani contribuendo all'aumento dell'inquinamento marino. Al giorno d'oggi si ritiene, infatti, che alcune tonnellate di rifiuti plastici galleggino sulla superficie degli oceani e che le micro e le nano plastiche assimilate dagli organismi marini rischino di raggiungere il livello umano della catena alimentare (3).

In un contesto ambientale ed economico così complesso, le plastiche biodegradabili e quelle di origine biologica hanno acquisito progressivamente un'importanza sempre maggiore sia a livello accademico che industriale, grazie alla capacità di poter sostituire, teoricamente, i polimeri che derivano dai combustibili fossili (3).

Le bioplastiche presentano, però, delle prestazioni inferiori rispetto a quelle dei polimeri convenzionali ed un costo di produzione piuttosto elevato (4), che ne limita fortemente l'impiego e la diffusione sul mercato.

Una possibile soluzione per abbassare il costo di produzione delle bioplastiche, senza alterarne la biodegradabilità, consiste nel realizzare dei materiali compositi bio-based mediante l'aggiunta di riempitivi naturali biodegradabili (4) che permettono, inoltre, di migliorare alcune proprietà del materiale di partenza (3). Diversi gruppi di ricerca, infatti, si sono concentrati sull'impiego di rifiuti solidi biodegradabili e non biodegradabili, agricoli o industriali come riempitivi all'interno di matrici polimeriche e biopolimeriche. L'impiego degli scarti solidi

come riempitivi consente da un lato di incrementarne il valore, dall'altro di risolvere i problemi legati alla loro gestione e al loro smaltimento (5).

È possibile, dunque, promuovere un approccio di economia circolare basata sul riciclo di rifiuti solidi, che vengono impiegati come seconda fase in materiali compositi a matrice polimerica "PCMs" destinati a specifiche applicazioni, nelle quali è richiesto che il materiale sia in grado di sostenere carichi di lavoro da lievi a moderati (5).

Ad esempio, Taurino et al. hanno analizzato la possibilità di impiegare gli scarti agricoli derivanti dal processo di vinificazione come riempitivi economici ed ecologici in resine poliestere insature al fine di realizzare materiali compositi per il settore edilizio (5); Moustafa et al. hanno studiato la possibilità di utilizzare i fondi di caffè come riempitivi in biopolimeri al fine di realizzare biocompositi e di analizzare come varino le proprietà termomeccaniche del materiale di partenza (1); Togliatti et al. hanno verificato la possibilità di impiegare la zeina, una proteina estratta dal mais, sotto forma di particelle, come fase rinforzante in biopolimeri con elevata flessibilità per realizzare biocompositi destinati al settore del packaging (4).

Appare evidente, dunque, l'impegno della comunità scientifica nel proporre delle soluzioni alternative, come le bioplastiche ed i compositi bio-based, all'impiego delle plastiche convenzionali con l'obiettivo di ridurre l'impatto ambientale e aumentare la sostenibilità (4).

Tra le ricerche scientifiche, tuttavia, poche sono incentrate sulla possibilità di realizzare questi materiali con tecniche di fabbricazione additiva, che li renderebbero più attraenti sul mercato e che aprirebbero a nuove possibilità di impiego non solo nel settore del packaging ma anche nel campo automobilistico, dell'edilizia, dei dispositivi biomedicali e del compostaggio industriale. Al termine del presente capitolo, segue un capitolo introduttivo che evidenzia il ruolo al giorno d'oggi delle bioplastiche e delle tecniche di fabbricazione additiva, con un approfondimento sul processo Selective Laser Sintering e sui metodi di sintesi che consentono di ottenere delle polveri adatte alla stampa 3D SLS. Nel terzo capitolo è affrontato il tema della progettazione dei materiali compositi bio-based, con un'attenzione particolare rivolta al ruolo ed alle proprietà della matrice e della fase dispersa. Nel quarto capitolo sono descritte le tecniche di caratterizzazione impiegate per studiare le proprietà delle polveri di PBAT, dei biofiller e degli oggetti stampati in 3D tramite il processo SLS. Nel quinto capitolo è descritto il metodo di sintesi con il quale è stata prodotta la polvere di PBAT. Nel sesto capitolo sono riportati i risultati dei test sperimentali condotti sulle polveri di PBAT e dei biofiller. Nel settimo capitolo sono illustrati i parametri di processo utilizzati nella fase di stampa 3D SLS. Nell'ottavo capitolo sono riportati i risultati dei test sperimentali condotti sugli oggetti stampati in 3D. Nel capitolo conclusivo sono descritti gli obiettivi raggiunti ed ipotizzati i possibili sviluppi futuri.

1.1 Scopo della tesi

Lo scopo del presente lavoro di tesi è quello di realizzare tramite una tecnica di fabbricazione additiva compositi bio-based, costituiti da una matrice polimerica e da una seconda fase proveniente da scarti dell'industria agroalimentare. È stata impiegata, in particolare, la tecnica di additive manufacturing chiamata Selective Laser Sintering per realizzare un materiale composito costituito da una matrice in polibutilene adipato-co-tereftalato (PBAT) caricata da bio-filler derivanti, rispettivamente, dagli scarti della produzione del vino e del mais. Per raggiungere quest'obiettivo è stato necessario, dapprima, produrre la polvere di PBAT in modo tale che avesse una morfologia e una dimensione adeguate alla tecnica di stampa 3D selezionata, caratterizzare la polvere prodotta ed i bio-filler per identificare i parametri di stampa ottimali per l'ottenimento di manufatti desiderati e, infine, procedere con l'operazione di stampaggio 3D di oggetti di piccole dimensioni e di provini da sottoporre a test sperimentali per esaminarne le proprietà finali.

Per la realizzazione della fase continua del materiale composito è stato scelto il polimero PBAT poiché, al giorno d'oggi, è considerato uno dei poliesteri biodegradabili più promettenti grazie alle sue proprietà, che lo rendono simile al polietilene, ed alla sua biodegradabilità (2).

Per la produzione della polvere di PBAT è stato scelto il metodo di dissoluzione e precipitazione con solvente poiché consente di ottenere delle particelle caratterizzate da proprietà che le rendono adatte alle tecniche di stampa 3D basate sulla fusione di un letto di polvere (6); in seguito, alla fase continua sono state aggiunte le polveri delle cariche naturali con una percentuale in peso pari al 5, al 10 ed al 15% rispettivamente.

È stato scelto, inoltre, di ricorrere alla tecnica di stampa 3D Selective Laser Sintering sia perché consente di processare teoricamente qualsiasi tipo di materiale sotto forma di polvere e che giunga a fusione in seguito ad un innalzamento della temperatura, sia poiché permette di ottenere dei componenti finali che, se presentano un valore di densità prossimo a quello della densità totale, manifestano delle proprietà simili a quelle del materiale di bulk (7).

2 Le bioplastiche e l'additive manufacturing

Negli ultimi anni le bioplastiche hanno suscitato grande interesse nei ricercatori e nei professionisti provenienti da diversi settori, tra cui quello delle biotecnologie, della scienza dei materiali, dell'ingegneria e della medicina poiché rappresentano una soluzione che permette di coniugare la sostenibilità con il progresso scientifico e tecnologico (8).

Allo stesso modo, le tecnologie di stampa 3D hanno dimostrato di avere un grande potenziale poiché consentono di progettare componenti su misura, di realizzare prototipi in tempi relativamente brevi e di produrre manufatti caratterizzati da geometrie complesse (8).

La produzione di componenti in materiale polimerico biodegradabile o di origine biologica si trova, però, in una fase iniziale di sviluppo; per questo motivo occorre affrontare ancora un lungo percorso affinché le bioplastiche possano raggiungere il mercato globale dei polimeri convenzionali (9).

Per promuovere un maggior utilizzo delle bioplastiche in diversi campi d'applicazione è possibile, tuttavia, ricorrere alla versatilità delle tecniche di fabbricazione additiva, che permettono di realizzare in tempi brevi componenti su misura in maniera sostenibile (10).

L'impiego delle bioplastiche come materia prima per la stampa 3D non solo soddisfa la richiesta di una produzione maggiormente sostenibile ma riduce anche il rischio di dover affrontare i problemi legati all'utilizzo della plastica convenzionale come la degradazione, il riciclo, il rilascio di sostanze nocive e l'uso di additivi che ne limitano l'applicazione soprattutto nel settore biomedicale (10).

2.1 Le bioplastiche

Al giorno d'oggi, con il termine bioplastiche si fa riferimento ad un'intera famiglia di materiali che comprende sia i polimeri di origine biologica, sia i polimeri biodegradabili, sia i polimeri di origine biologica e biodegradabili (11).

In particolare, le bioplastiche possono essere ottenute per estrazione diretta a partire da una biomassa, per polimerizzazione di "building blocks" che derivano parzialmente o totalmente da materie prime naturali e, infine, per sintesi diretta a partire da microrganismi (3).

L'utilizzo dei polimeri biodegradabili e di quelli di origine biologica come alternativa alle plastiche convenzionali per la realizzazione di diversi prodotti ha suscitato un grande interesse da parte degli scienziati, in accordo con l'attuale attenzione rivolta all'economia sostenibile (10). Il motivo per il quale le bioplastiche hanno attirato l'attenzione della comunità scientifica

non è da ricercarsi soltanto nella possibilità di risolvere i problemi ambientali, causati dall'utilizzo su larga scala della plastica convenzionale e dal suo scarso riciclo, ma anche nelle loro applicazioni esclusive nel settore biomedicale, degli imballaggi e del compostaggio industriale (1).

2.1.1 Le origini

Si ritiene spesso che le bioplastiche si siano sviluppate soltanto negli ultimi anni ma, in realtà, alcune di esse erano già state impiegate in passato dall'uomo; gli antichi maya avevano realizzato, ad esempio, una palla in lattice, che veniva estratto dagli alberi della gomma, per utilizzarla nel gioco della pelota.

Nel corso degli anni, quindi, l'uomo ha sfruttato le biomasse sia per soddisfare i propri bisogni che per innovare (12); le biomasse provenienti da organismi marini, da residui della lavorazione del legno e da scarti agricoli sono, infatti, da tempo le materie prime rinnovabili più abbondanti sulla terra (10).

L'avvento dell'era industriale ha portato gli scienziati a prender spunto dalle biomasse per realizzare i primi polimeri artificiali, come la celluloido, inventata nel 1856 e costituita da nitrato di cellulosa e canfora, o la galalite, costituita da caseina, ovvero una proteina del latte, e formaldeide; negli anni successivi Henry Ford ha impiegato un materiale polimerico derivato dalla soia per realizzare alcuni componenti delle automobili (12).

Dagli inizi del Novecento, però, la storia della plastica è cambiata radicalmente poiché il petrolio è iniziato ad emergere come fonte di combustibili e sostanze chimiche; le prime bioplastiche, tra cui l'acido polilattico (PLA), che era stato inventato nel 1930, vengono così sostituite dai polimeri di origine sintetica, caratterizzati da prestazioni superiori.

L'unica bioplastica sopravvissuta alla rapida diffusione dei polimeri sintetici è il cellophane, realizzato nel 1960 sotto forma di fogli sottili a partire dalla cellulosa e utilizzato tuttora per il packaging di diversi articoli (12).

A partire dalla Seconda guerra mondiale si è assistito ad una grande crescita della produzione di oggetti in materiale plastico sintetico, che non accenna a rallentare neppure al giorno d'oggi; se questa crescita continuerà come previsto, il settore delle materie plastiche potrà assorbire, entro il 2050, circa il 20% del consumo globale di petrolio (12).

Negli ultimi anni, però, la progressiva diminuzione delle materie prime ed il conseguente aumento del loro costo hanno portato il settore delle materie plastiche a spostare nuovamente l'attenzione sulla produzione di polimeri biodegradabili o di origine biologica (12).

2.1.2 La classificazione

Il termine “biopolimero” è tutt’oggi molto comune e diffuso in svariati ambiti; tuttavia, questo termine viene spesso utilizzato in modo improprio dal momento che non esiste una definizione univoca per questa categoria di materiali. Per comprenderne meglio il significato occorre, quindi, ricordare i concetti di materiale di origine biologica e di biodegradabilità, sottolineando come il primo sia legato alle origini mentre il secondo al fine vita del materiale (8).

Un materiale si definisce di origine biologica se deriva in parte o totalmente da biomasse, cioè da materiali organici rinnovabili. Un materiale si definisce, invece, biodegradabile se può essere impiegato da microrganismi come fonte di carbonio e convertito in maniera sicura in anidride carbonica, acqua e biomasse; inoltre, se il materiale subisce un processo di biodegradazione e raggiunge un livello di disintegrazione fisica pari ad almeno il 90% in un tempo inferiore a sei mesi allora può essere definito anche compostabile (8).

L’European Bioplastic Association ha coniato il termine “bioplastiche”, definendole come:

- Polimeri biodegradabili con compostabilità approvata secondo la norma tecnica europea UNI EN 13432, provenienti sia da fonte fossile che rinnovabile;
- Polimeri basati su materie prime rinnovabili, sia biodegradabili che non biodegradabili;

Entrambi presentano dei significativi vantaggi ambientali: i polimeri biodegradabili possono essere smaltiti negli impianti di compostaggio senza lasciare frammenti o residui; i polimeri provenienti da risorse naturali sono a zero impronta di carbonio, cioè tutta la CO₂ rilasciata a fine vita può essere sfruttata per una nuova produzione (13).

Nel ciclo globale del carbonio, come riportato in Figura 1, si può osservare che la CO₂ prodotta in alcuni decenni per via dei polimeri può essere impiegata per produrre una biomassa che, se si dovesse aspettare che si trasformi in petrolio per poter essere riutilizzata richiederebbe milioni di anni; se, invece, si riuscisse a trasformare la biomassa in un componente in materiale plastico, la si potrebbe riutilizzare in un periodo di tempo paragonabile a quello di applicazione del componente stesso (13).

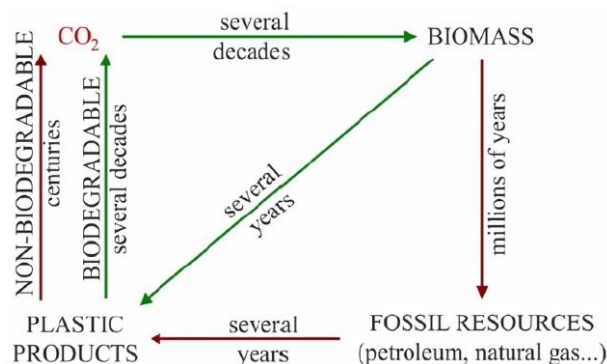


Figura 1: Ciclo globale del carbonio (22).

Per determinare la quantità di biomateriale contenuta all'interno di una bioplastica è possibile eseguire il test ASTM D6866, che permette di determinare la percentuale di radiocarbonio “¹⁴C” presente nel materiale: se questo valore è pari a zero il materiale è di origine fossile; se è pari ad una certa percentuale allora il materiale è costituito da una certa frazione di materiale di origine biologica; se, infine, è pari al 100% il materiale è totalmente di origine biologica (13). Le bioplastiche, dunque, possono essere suddivise in tre gruppi, evidenziati nella Figura 2:

- Bioplastiche che derivano da fonti rinnovabili ma non sono biodegradabili, come il polietilentereftalato di origine biologica (bio-PET), il polietilene di origine biologica (bio-PE) ed il polipropilene di origine biologica (bio-PP) (8);
- Bioplastiche che derivano da fonti non rinnovabili ma sono biodegradabili, come il polibutilene adipato-co-tereftalato (PBAT) (8);
- Bioplastiche che derivano da fonti rinnovabili e sono biodegradabili, come i poliidrossialcanoati (PHA), l'acido polilattico (PLA) ed il polibutilene succinato (PBS) (8);

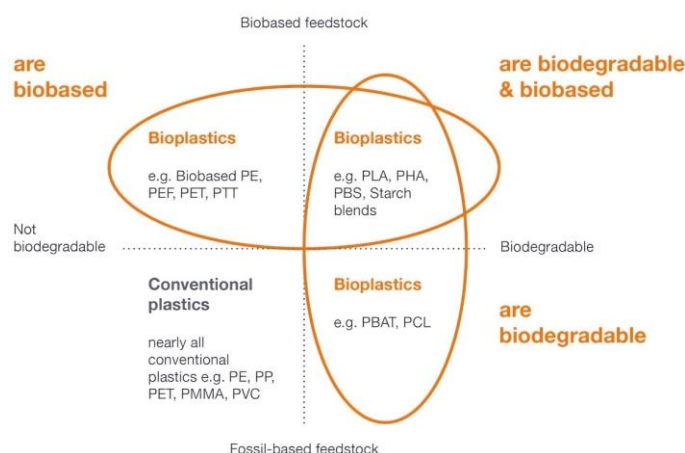


Figura 2: Schema bioplastiche (23).

Nella Tabella 1, per le bioplastiche citate in precedenza, vengono riportati alcuni aspetti significativi come il contenuto di materiale di origine biologica presente al loro interno, la biodegradabilità e, infine, la quantità prodotta nel 2018.

Tabella 1: Contenuto di biomateriale, biodegradabilità e dati di produzione dei biopolimeri (13).

Biopolimero	Contenuto di biomateriale [%]	Biodegradabilità	Produzione [kton]
PA	40-100	No	245
PBAT	0	Si	152
PBS	50-100	Si	97
PE	100	No	201
PET	20-30	No	562
PHA	100	Si	30
PLA	100	Si	218

2.1.3 La biodegradabilità

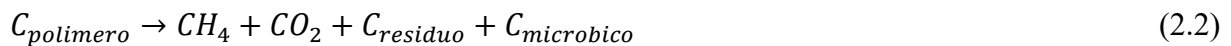
Una delle caratteristiche più importanti che contraddistingue alcune bioplastiche, che provengono da fonti rinnovabili e non rinnovabili, è la biodegradabilità; tale proprietà non dipende esclusivamente dalle materie prime con le quali è stato realizzato il materiale, ma dipende anche dalla sua composizione chimica, dalla struttura dell'oggetto finale e, soprattutto, dalle condizioni dell'ambiente in cui è previsto che si biodegradi (12).

Nel dettaglio, una bioplastica si definisce biodegradabile se, grazie alla sua struttura chimica, può subire un processo durante il quale dei microrganismi come alghe, funghi e batteri, metabolizzano le sue catene polimeriche convertendole in acqua, diossido di carbonio (o metano) e biomasse, in condizioni aerobiche (o anaerobiche) (3).

A seconda del fatto che la biodegradazione avvenga in presenza o in assenza di ossigeno, si può assistere a reazioni di conversione del carbonio organico differenti; nel caso della biodegradazione aerobica, riportata nella Reazione 2.1:



Nel caso della biodegradazione anaerobica, riportata nella Reazione 2.2:



Dove " $C_{microbico}$ " indica il carbonio incorporato nei costituenti delle cellule e " $C_{residuo}$ " il carbonio non ancora degradato; la prova dell'avvenuta biodegradazione del materiale è data, quindi, dalla formazione del diossido di carbonio (13).

La biodegradabilità è, dunque, una proprietà che riguarda le fasi finali della vita di un oggetto e che dipende sia dalla presenza dei microrganismi che dalle condizioni dell'ambiente di smaltimento (12). I microrganismi sono in grado di secernere degli enzimi, che degradano la matrice polimerica e che usano precursori dell'acqua ed alcuni materiali per la conservazione dell'energia (12). Gli ambienti di smaltimento possono essere molto diversi l'uno dall'altro e quelli più comunemente impiegati sono: il suolo (in cui agiscono funghi e batteri), il compost industriale (in cui agiscono alta temperatura, funghi e batteri), l'acqua dolce (in cui agiscono batteri) e l'acqua marina (in cui agiscono batteri diluiti); tra questi, il compost industriale rappresenta quello più efficiente ai fini della biodegradazione dal momento che al suo interno agiscono in maniera combinata alta temperatura, funghi e batteri (13).

Dal punto di vista applicativo, le bioplastiche devono essere certificate come materiali biodegradabili in specifiche condizioni, che dipendono dall'ambiente in cui vengono smaltiti;

ad esempio, le posate e le buste di plastica che vengono conferite nel cestino dell'organico devono soddisfare i requisiti della norma EN 13432 sul compostaggio industriale, i teli per la pacciamatura devono soddisfare i requisiti della norma EN 17033 sulla degradazione nel suolo sotto condizioni atmosferiche e, infine, le bioplastiche che potrebbero raggiungere il mare devono soddisfare i requisiti della norma ASTM D6691 sulla degradazione in ambiente marino. In questi casi, sia lo spessore del manufatto che le condizioni di biodegradazione come il tempo, la temperatura, la presenza di ossigeno e il contenuto di umidità, possono influenzare fortemente l'esito del processo (3).

In definitiva, il processo di biodegradazione può essere suddiviso in due fasi, illustrate schematicamente in Figura 3: durante la prima fase l'azione del calore, dell'umidità, della luce solare e/o degli enzimi accorcia ed indebolisce le catene polimeriche provocando la diminuzione della resistenza del polimero e la sua frammentazione; durante la seconda fase i microrganismi riconoscono i frammenti del polimero come fonte di alimentazione o di energia e li consumano e convertono in acqua e diossido di carbonio (13).

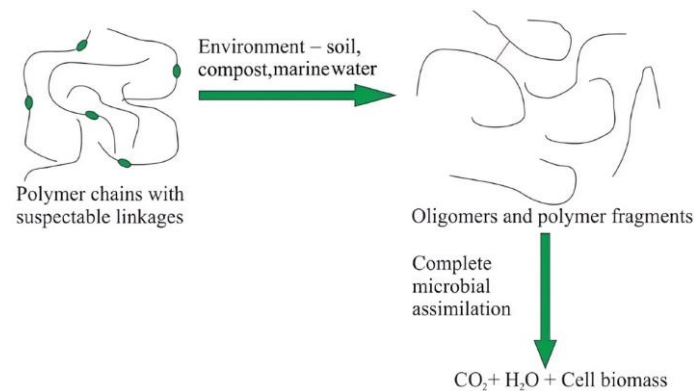


Figura 3: Schema del processo di biodegradazione (12).

Per verificare la biodegradabilità di un materiale polimerico si ricorre ad un test sperimentale durante il quale si confronta la quantità di CO₂ prodotta dal materiale in esame con quella prodotta da un campione di riferimento, costituito da cellulosa pura monocristallina o da policaprolattone; se le quantità sono comparabili, il materiale in esame è biodegradabile (13).

2.1.4 La processabilità e le applicazioni

In generale, i processi di lavorazione delle plastiche di origine biologica non biodegradabili e delle plastiche di origine sintetica biodegradabili sono simili a quelli delle plastiche convenzionali ed utilizzano le stesse attrezzature; quanto detto è valido anche per le plastiche di origine biologica biodegradabili ma occorre tener conto di alcuni aspetti, che sono correlati alle loro origini, come l'umidità, la degradazione termica, le anomalie di flusso e le variazioni

da un lotto all'altro (12). Le plastiche di origine biologica biodegradabili, infatti, tendono ad essere igroscopiche e richiedono un trattamento di essiccazione prima di essere processate. Esse, inoltre, sono inclini alla degradazione termica ed è necessario evitare di sottoporle ad alte temperature per intervalli di tempo prolungati (12).

Dal punto di vista applicativo, essendo caratterizzati da proprietà meccaniche inferiori rispetto a quelle delle plastiche convenzionali e da un costo elevato, i biopolimeri vengono spesso impiegati per la produzione di manufatti con breve vita di servizio e destinati ad applicazioni nelle quali la biodegradabilità rappresenta un vantaggio significativo; tra le applicazioni più comuni, come illustrato in Figura 4, rientrano:

- sacchetti compostabili, che possono essere impiegati anche per la raccolta dei rifiuti organici;
- teli di pacciamatura biodegradabili, che possono essere inglobati nel terreno mediante l'aratura in seguito al loro utilizzo;
- prodotti per la grande ristorazione ed imballaggi per la vendita di alimenti, che possono essere compostati dopo l'uso insieme agli avanzi di cibo;
- pellicole di imballaggio per alimenti che hanno breve durata di conservazione e che necessitano di una confezione invitante oppure che ne ritardi la scadenza;
- imballaggi rigidi, che possono essere impiegati come contenitori o bottiglie;

Alcune bioplastiche, infine, sono state impiegate nel settore biomedicale per realizzare fili da sutura o prodotti di nicchia molto costosi come viti ed impianti (12).



Figura 4: Esempi di applicazione dei biopolimeri (9).

2.1.5 Lo smaltimento

Per lo smaltimento a fine vita dei polimeri biodegradabili è possibile ricorrere a diverse opzioni, tra cui il riciclo, l'incenerimento, il trattamento biologico dei rifiuti mediante compostaggio o digestione anaerobica e, infine, il conferimento in discarica (12).

L'opzione migliore per lo smaltimento delle bioplastiche dipende dalla loro natura e, dal punto di vista ambientale, è rappresentata dal compostaggio. Questo processo permette di trasformare i rifiuti biodegradabili in un compost ricco di sostanze nutritive per fertilizzare il terreno; inoltre, il compostaggio dev'essere eseguito in specifici impianti industriali, all'interno dei quali è possibile monitorare in maniera rigorosa le condizioni di processo come la temperatura, la presenza di ossigeno ed il contenuto di umidità (12).

In alternativa, alcuni polimeri biodegradabili possono essere sottoposti ad un processo di digestione anaerobica che permette di convertire i rifiuti organici in metano, che viene successivamente impiegato per alimentare dei generatori per la produzione di energia (12).

Il riciclo delle bioplastiche è meno attraente, da un punto di vista economico, rispetto a quello della plastica convenzionale sia per via della mancanza di un rifornimento affidabile e costante di grandi quantità di rifiuti, sia per via della presenza di amido, di fibre naturali e di film laminati multistrato, costituiti da diversi materiali, che possono creare dei problemi negli impianti di riciclo già esistenti (12).

L'incenerimento delle bioplastiche da un lato consente di recuperare energia grazie alla presenza dell'amido e delle fibre naturali di cellulosa, che presentano un valore del potere calorifico superiore più basso di quello del carbone ma, essendo simili al legno, rappresentano comunque una valida alternativa; dall'altro cancella tutti i possibili benefici che si possono ottenere sfruttando la biodegradabilità del materiale (12).

Nella gerarchia del trattamento dei rifiuti, lo smaltimento in discarica rappresenta l'opzione peggiore sia a causa dell'esaurimento di siti idonei per la creazione di nuove discariche in tutta Europa, sia a causa dell'impatto delle discariche sulla salute e sull'ambiente; la presenza di polimeri biodegradabili nelle discariche, infatti, può causare in condizioni anaerobiche la formazione di metano, che è un pericoloso gas serra (12).

2.1.6 Il mercato attuale

La quantità di plastica prodotta annualmente è superiore a 300 milioni di tonnellate e richiede un consumo di risorse fossili pari ad almeno il 4% di quelle estratte in tutto il mondo (12).

Nel mercato globale della plastica, i polimeri biodegradabili e quelli di origine biologica occupano una piccola fetta di mercato che, tuttavia, è destinata a crescere rapidamente. Nel 2019 la produzione delle bioplastiche ha raggiunto un valore pari a 2 milioni di tonnellate, che rappresenta circa lo 0,5% della quantità totale di plastica prodotta in quell'anno (9).

Nel 2020, però, si è assistito, a causa della pandemia di coronavirus, ad un crollo della produzione delle bioplastiche, che è ritornata a crescere soltanto nel corso del 2021. Nel 2022,

come si evince dalla Figura 5, è stata raggiunta una quantità di bioplastiche prodotte pari a 2,2 milioni di tonnellate; tra queste, il PLA ed il PBAT si configurano come i polimeri biodegradabili con il livello di produzione più elevato (11).

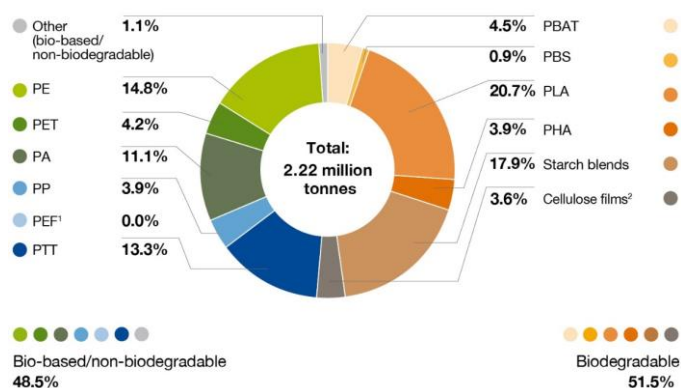


Figura 5: Produzione globale di biopolimeri nel 2022 (11).

Questa produzione così limitata, specie se confrontata con quella della plastica convenzionale, è dovuta, in parte, al basso rendimento nella conversione delle biomasse in building blocks di origine biologica e, in parte, alle barriere tecnologiche presenti per effettuare tali trasformazioni chimiche o biologiche; di conseguenza, il costo finale delle bioplastiche è, in generale, più alto di quello dei polimeri convenzionali (3). Un ulteriore problema è provocato dal fatto che i building blocks di origine biologica vengono ottenuti, principalmente, da materie prime di prima generazione come grano, mais, canna da zucchero, che, essendo in concorrenza con il cibo, sono costose ed eticamente discutibili (3); negli ultimi anni, per risolvere questo problema si è cercato di sfruttare delle materie prime di seconda generazione non commestibili, come i materiali lignocellulosici, gli scarti ed i residui agricoli, sia per abbassare il costo delle bioplastiche che per risolvere le questioni etiche (3). Nonostante le problematiche citate, si ritiene che nel 2024 la produzione delle bioplastiche possa crescere e raggiungere un valore di circa 3 milioni di tonnellate (9); questo valore, come si evince dalla Figura 6, è destinato ad aumentare ulteriormente negli anni futuri (11).

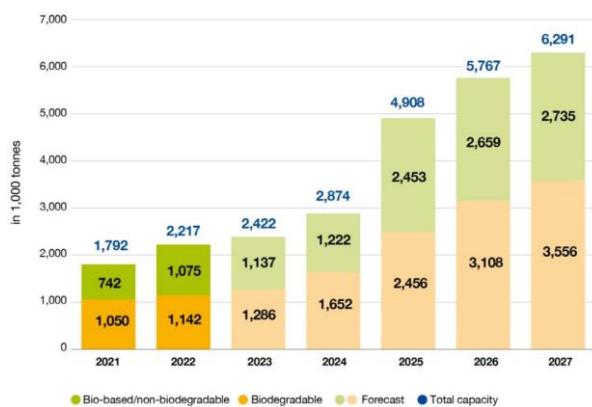


Figura 6: Previsione fino al 2027 della produzione globale di biopolimeri (11).

2.2 *L'additive manufacturing*

Nel corso degli ultimi anni, le tecniche di fabbricazione additiva hanno attirato un'attenzione crescente a livello mondiale, grazie all'impatto rivoluzionario che hanno avuto sulla produzione di oggetti destinati ad essere impiegati in svariati settori, tra cui quello medico, aerospaziale, automobilistico, alimentare, artistico, tessile, dell'architettura e delle costruzioni (10).

L'additive manufacturing, infatti, offre diversi vantaggi dal punto di vista della flessibilità produttiva, che si traducono nella diminuzione dei tempi e dei costi normalmente richiesti per l'avvio di un ciclo produttivo di oggetti di nuova concezione (9).

La fabbricazione additiva, inoltre, può essere utilizzata per la lavorazione di una vasta gamma di materiali, tra cui emergono i metalli ed i polimeri; questi ultimi, in particolare, sono i materiali maggiormente impiegati nella stampa 3D sia per via del loro basso costo sia per via del loro vasto campo di applicazione (9).

Lo sviluppo di polimeri biodegradabili e di quelli di origine biologica come materiali da impiegare, in sostituzione delle plastiche convenzionali, nei processi di additive manufacturing offre, inoltre, la possibilità di attuare un modello di economia sostenibile e circolare.

Infatti, grazie ai risultati raggiunti nel campo delle bioraffinerie di terza generazione, ogni componente di una biomassa può essere estratto e trasformato, sotto forme diverse, in un materiale adatto alle varie tecnologie di stampa 3D con il fine di realizzare dei prodotti ad alto valore aggiunto (10).

Nonostante ciò, esistono ancora diverse sfide che devono essere superate affinché l'additive manufacturing possa divenire una tecnologia comune di produzione ed esprimere appieno le sue potenzialità (10).

2.2.1 La storia

L'espressione "additive manufacturing" è stata inventata nel 2009 ed è contenuta all'interno della normativa ASTM 52900, che la definisce come "un processo di unione di materiali per realizzare oggetti a partire dai dati di un modello 3D, di solito strato su strato, in contrapposizione ai metodi di produzione sottrattiva" (14); fino a quel momento, infatti, erano state utilizzate, per riferirsi a questa tecnologia, diverse espressioni tra cui "prototipazione rapida", "stampa 3D" o "solid freeform fabrication" (14).

Il processo di additive manufacturing, in realtà, ha origini più antiche: le prime stampanti 3D, infatti, sono state messe in commercio durante la seconda metà degli anni '80 ed impiegate

esclusivamente per la realizzazione di modelli concettuali e prototipi; solo a partire dal 2004 questa tecnologia è stata utilizzata anche per la produzione di componenti finali (14).

In particolare, la “Vat polymerization” è stata la prima tecnica di AM ad essere commercializzata con successo tra il 1987 ed il 1992, dall’azienda 3D Systems, grazie al lavoro svolto da Charles W. Hull, che è considerato l’inventore della stereolitografia (14). Nel 1991 sono stati introdotti sul mercato, dall’azienda Stratasys, i processi sviluppati da Scott e Lisa Crump che si basano sull’estrusione del materiale e, dall’azienda Helisys Corporation, i processi sviluppati da Feygin che si basano sulla laminazione di fogli (14); un anno dopo sono stati messi in commercio, dall’azienda DTM Corporation, i sistemi che si basano sulla fusione del letto di polvere inizialmente sviluppati da Deckard e Joe Beaman presso l’università del Texas ad Austin (14). Successivamente sono stati introdotti sul mercato nel 1994, dall’azienda Sanders Prototype, i processi di “material jetting” sviluppati da Sanders e nel 1996, dall’azienda Z Corp, i processi di “binder jetting” sviluppati da Sachs et al. presso il Massachusetts Institute of Technology (14); a partire dal 1998, infine, sono stati messi in commercio i primi sistemi basati sulla deposizione ad energia diretta, studiati e sviluppati da diversi ricercatori (14).

Tutte le tecnologie sopracitate sono state sviluppate in una finestra di tempo compresa tra la fine degli anni ’80 e gli inizi degli anni ’90, grazie ad alcune innovazioni tecnologiche che si erano affermate nel corso degli anni precedenti come la modellazione geometrica al computer, che consentiva di contenere in un unico file la rappresentazione di un oggetto fisico, e l’introduzione del personal computer, che permetteva di avere una potenza di calcolo adatta per eseguire tali operazioni (14).

Nel corso degli ultimi decenni le tecnologie di additive manufacturing sono rimaste oggetto di studio da parte dei ricercatori e, di conseguenza, hanno continuato a svilupparsi rapidamente grazie anche alla loro diffusa applicazione in diversi campi e settori industriali (9).

2.2.2 Il principio di funzionamento

I processi di additive manufacturing si distinguono da quelli tradizionalmente impiegati per processare i materiali e realizzare nuovi oggetti, come la produzione sottrattiva, in cui si parte da un blocco di materiale grezzo ed attraverso la rimozione del materiale in eccesso si ottiene il prodotto desiderato, la formatura, in cui si parte da un blocco di materiale ed in seguito all’applicazione di una forza si modificano le sue dimensioni, e la colata, in cui un materiale solido viene dapprima fuso e successivamente versato all’interno di uno stampo per ottenere un oggetto specifico (15). I processi di additive manufacturing, invece, permettono di realizzare nuovi oggetti in maniera additiva, ovvero mediante la sovrapposizione di uno strato di materiale

sull'altro fino al raggiungimento della geometria desiderata, che è contenuta all'interno di un file digitale (15).

La stampa 3D permette, quindi, di personalizzare la forma finale di un oggetto e di ottenere delle geometrie complesse, eliminando i costi ed i tempi necessari per la creazione di appositi stampi (8).

La parte di modellazione solida del “Computer-Aided Design”, ovvero della progettazione assistita dall'elaboratore, rappresenta la base delle tecniche di fabbricazione additiva; i dati della modellazione solida, infatti, vengono impiegati per creare degli strati, caratterizzati da sezioni trasversali estremamente sottili, che permettono di realizzare superfici elaborate e geometrie complesse, molto difficili da ottenere mediante i processi tradizionali (15).

Nei processi di additive manufacturing, quindi, il primo passaggio consiste nella progettazione di base dell'oggetto che si vuole modellare. Quest'operazione viene eseguita sfruttando un software che è in grado di generare un certo tipo di file che può essere inviato alla stampante 3D; quest'ultima legge il file e, infine, realizza l'oggetto desiderato sovrapponendo gli strati di materiale gli uni sugli altri (15).

Le stampanti 3D, infatti, sono progettate per essere in grado di elaborare i file di tipo STL “Standard Tassellation Language” e di leggere le parti modellate come un singolo strato bidimensionale alla volta piuttosto che come un'unica parte (15).

Nella Figura 7 vengono evidenziati i passaggi fondamentali che consentono di ottenere un determinato oggetto grazie alla stampa 3D.



Figura 7: Passaggi base per la realizzazione di un oggetto 3D (15).

In alcuni casi, a seconda del processo di additive manufacturing che è stato utilizzato ed a seconda dell'impiego a cui è destinato l'oggetto prodotto, è necessario eseguire delle operazioni di post processing, tra cui rientrano la pulizia del pezzo finale, la rimozione di eventuali supporti e, infine, i trattamenti di finitura superficiale.

2.3 Le categorie dei processi di additive manufacturing

In accordo con quanto riportato nella norma ASTM 52921, i processi di AM possono essere suddivisi in sette categorie diverse: “material extrusion”, “material jetting”, “binder jetting”, “powder bed fusion”, “direct energy deposition”, “vat photo-polymerization” e, infine, “sheet lamination” (10). In particolare, gli oggetti stampati in 3D possono essere realizzati, in base alla

tecnica di stampa 3D, strato dopo strato, depositando il materiale attraverso un estrusore oppure utilizzando degli agenti chimici, come i leganti, oppure sfruttando un laser ad alta potenza per portare a fusione o sinterizzare il materiale (10).

Si riporta nella Figura 8 una rappresentazione schematica di alcuni dei processi di additive manufacturing che sono stati menzionati precedentemente.

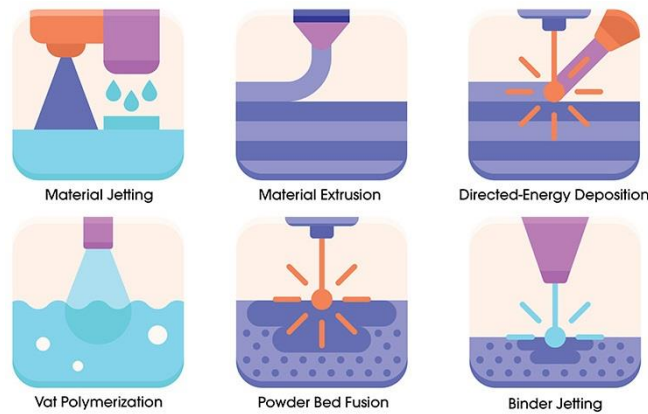


Figura 8: Rappresentazione processi di AM (16).

2.3.1 Material Extrusion

I processi che fanno parte della categoria material extrusion sono quelli nei quali il materiale viene erogato selettivamente attraverso un ugello o un orifizio (14); rientrano in questa categoria sia il processo Fused Filament Fabrication “FFF”, noto anche come Fused Deposition Modelling “FDM”, che il processo Contour Crafting “CC”. Nel primo processo il materiale, sotto forma di filamento, viene estruso ad una certa temperatura mediante un ugello e depositato strato dopo strato sopra un piano riscaldato; nel secondo processo il materiale viene estruso ad alta pressione attraverso un ugello molto largo (17); a differenza del processo FFF, che permette di ottenere oggetti di piccole dimensioni, il processo CC consente di ottenere oggetti di dimensioni molto grandi. Un’ulteriore differenza tra il processo FFF e il processo CC riguarda il materiale utilizzato durante la fase di stampa: nel primo caso si impiegano polimeri termoplastici oppure materiali compositi, nel secondo caso dei materiali cementizi (17).

Il processo FFF, al contrario del processo CC, potrebbe richiedere la realizzazione di una struttura di supporto durante la fase di costruzione dell’oggetto 3D.

2.3.2 Material Jetting

I processi che fanno parte della categoria material jetting sono: l’InkJet Printing “IP”, il Drop on Demand “DOD” ed il NanoParticle Jetting “NPJ”. In questi processi delle gocce di materiale, vengono depositate selettivamente mediante un ugello su un piano di stampa e lasciate

solidificare prima di depositare un nuovo strato (17). Nel caso dell'IP e del DOD la fase di curing, durante la quale avviene la reticolazione del materiale, è eseguita sfruttando la luce UV, nel caso del NPJ, invece, sfruttando il calore (17). Nel caso del DOD, a differenza degli altri due processi, si impiega un sistema di fresatura per rifinire lo strato depositato prima di passare a quello successivo. I materiali che vengono impiegati in queste tipologie di processo sono differenti: nel DOD si utilizza principalmente la cera, nel IP un fotopolimero e, infine, nel NPJ un materiale metallico o ceramico. I processi DOD, IP e NPJ richiedono, inoltre, la realizzazione di strutture di supporto per la costruzione dell'oggetto 3D.

2.3.3 Binder Jetting

Il binder jetting "BJ" è una tecnica di stampa 3D che si basa sull'utilizzo di un legante liquido che viene spruzzato sopra un letto di polvere per unire in maniera selettiva le particelle di materiale (17). In particolare, la polvere viene distribuita in maniera uniforme e grazie al legante è possibile farla aderire per ottenere la geometria desiderata. Nel processo BJ possono essere impiegati svariati tipi di materiali, tra cui polimeri, metalli, ceramici, gesso e sabbia (17). In questo caso la polvere agisce da supporto e pertanto non è necessario realizzare strutture di supporto durante la fase di stampa.

2.3.4 Powder Bed Fusion

Questa categoria racchiude quei processi di AM, come la Selective Laser Sintering "SLS", il Selective Laser Melting "SLM" e l'Electron Beam Melting "EBM", nei quali si sfrutta l'energia termica per fondere selettivamente le regioni di un letto di polvere (14). Inizialmente la polvere viene distribuita, attraverso un rullo, sulla piattaforma di stampa in maniera tale da formare uno strato uniforme e, successivamente, si impiega una fonte di energia per portare localmente a fusione il materiale; in seguito, la piattaforma di stampa viene abbassata lungo l'asse Z ed il rullo deposita un nuovo strato di polvere per poter ripetere il processo fino all'ottenimento dell'oggetto desiderato (17).

Nel caso del processo SLS e SLM la fonte di energia impiegata per la fusione localizzata del materiale è un laser ad alta potenza; nel caso del processo EBM si utilizza, invece, un fascio elettronico (17). Nel processo EBM, a differenza degli altri due, è necessario operare sotto vuoto (17). Nei processi SLM ed EBM vengono utilizzati i materiali metallici; nel processo SLS si utilizzano, invece, principalmente i materiali polimerici (17). Le tecniche SLS e SLM non richiedono la realizzazione di strutture di supporto, al contrario della tecnica EBM.

2.3.5 Direct Energy Deposition

I processi principali che fanno parte della categoria direct energy deposition sono: il Laser Engineered Net Shaping “LENS”, il Directed Light Fabrication “DLF”, il Direct Metal Deposition “DMD” ed il 3D Laser Cladding (17). In questi processi una sorgente di energia termica viene focalizzata sul materiale per portarlo a fusione nel momento in cui viene depositato (14). Il materiale, sotto forma di polvere, viene spruzzato sfruttando un ugello collegato ad un braccio meccanico multi-asse, che consente di depositarlo su superfici specifiche (14). La sorgente termica impiegata per la fusione del materiale nei processi LENS, DLF, DMD e nel 3D Laser Cladding è un laser; tuttavia, alcuni ricercatori hanno provato ad impiegare anche un arco elettrico come sorgente termica (18). Esiste, inoltre, un’ulteriore tecnologia che rientra in questa categoria di processi chiamata Electron Beam Freeform Fabrication “EBF” in cui, a differenza delle tecniche precedentemente descritte, si utilizza un fascio elettronico come sorgente di energia termica ed un filo come materiale da fondere e depositare (18). Nei processi direct energy deposition i materiali che vengono impiegati per realizzare oggetti 3D sono, principalmente, i metalli. Occorre sottolineare, infine, che tali processi non vengono impiegati esclusivamente per la realizzazione di nuovi manufatti ma anche per l’esecuzione di interventi di riparazione (18).

2.3.6 Vat Photo-polymerization

I processi di vat photo-polymerization comprendono la Stereolithography “SLA” ed il Digital Light Processing “DLP”; questi processi si basano sull’impiego di un materiale liquido che viene versato all’interno di una vasca ed indurito selettivamente grazie ad una reazione di polimerizzazione attivata dalla luce (14). Nella vasca contenente il liquido, inoltre, è presente una piattaforma che può essere abbassata per consentire la lavorazione dello strato successivo; nel caso della SLA la reazione è attivata mediante un laser, nel caso del DLP, invece, attraverso un proiettore (17). Entrambe le tecniche sono in grado di processare dei fotopolimeri liquidi, come le resine acriliche o epossidiche (17). La tecnica SLA è contraddistinta dalla produzione di oggetti con elevata risoluzione; la tecnica DLP, invece, dalla possibilità di stampare in tempi brevi e con dei costi inferiori.

2.3.7 Sheet Lamination

I processi di AM che rientrano nella categoria sheet lamination prevedono la lavorazione di diversi fogli di materiale, che vengono incollati insieme al fine di ottenere un determinato

oggetto (14); in particolare, il Laminated Object Manufacturing “LOM” è il processo più comunemente impiegato tra quelli appartenenti a questa categoria. Nel processo LOM degli strati continui di materiale, sotto forma di fogli, vengono tagliati mediante una fresa meccanica oppure attraverso un laser ed incollati, successivamente, tra di loro (17); si utilizza, nel dettaglio, una colla che viene termicamente attivata mediante l’impiego di un rullo riscaldato (14). La risoluzione del processo dipende dallo spessore dei fogli di materiale che sono stati precedentemente fabbricati (14).

2.3.8 I materiali impiegati nei processi di AM ed il loro campo di applicazione

Nelle tecniche di fabbricazione additiva sono processati diversi tipi di materiali, tra cui polimeri, materiali metallici, materiali ceramici e cementi, che possono essere utilizzati sotto forma di filamenti, fili, polvere, colla, fogli oppure inchiostri (19).

I polimeri sono i materiali più comunemente impiegati per la stampa 3D nel settore aerospaziale, automobilistico, sportivo, medicale, architettonico e nell’industria dei giocattoli; questi materiali vengono utilizzati sotto forma di filamenti nel processo “FFF”, di polveri o di leganti ausiliari nel processo “SLS” e di resine nel processo “SLA” (19). Nei primi due casi, possono essere impiegati polimeri termoplastici, come il policarbonato (PC), la poliammide (PA), l’acido polilattico (PLA) ed il copolimero acrilonitrile butadiene stirene (ABS); nel terzo caso, invece, si utilizzano polimeri termoindurenti, come le resine fotopolimerizzabili (19). Questi polimeri sono spesso destinati alla prototipazione rapida a causa delle loro modeste proprietà meccaniche; tuttavia, grazie all’aggiunta di rinforzanti come fibre o nano-materiali, è possibile ottenere degli oggetti polimerici stampati in 3D che sono in grado di sostenere un carico (19).

I materiali metallici sono impiegati per la stampa 3D di pezzi complessi di varie dimensioni nel settore aerospaziale, automobilistico e nell’industria della difesa; questi materiali sono utilizzati, soprattutto, sotto forma di polvere nel processo “SLM” e nel processo “DMD” (19). Nel dettaglio, vengono sottoposti ai processi di stampa 3D materiali metallici come: il titanio, l’alluminio, l’acciaio inossidabile e le leghe di cromo-cobalto (17). L’impiego dei materiali metallici nei processi di additive manufacturing, però, è tuttora limitato a causa della presenza di difetti, come porosità, e della dipendenza delle proprietà dell’oggetto stampato dall’orientazione della direzione di stampa (19).

I materiali ceramici vengono sfruttati principalmente per la stampa 3D di scaffold caratterizzati da geometrie complesse e destinati ad essere impiegati nel campo dell’ingegneria tissutale; questi materiali sono utilizzati soprattutto sotto forma di polvere nel processo “SLS” oppure di

inchiostro nel processo “IP” (19). Il cemento, infine, viene impiegato per la stampa 3D di strutture edilizie che sono destinate al settore delle costruzioni; questo materiale è utilizzato, in particolare, sotto forma di pasta cementizia nel processo “CC” (19).

Nella Tabella 2, per le sette categorie, nelle quali vengono suddivisi i processi di additive manufacturing, menzionate in precedenza sono riportate le tecnologie di stampa 3D maggiormente impiegate ed i materiali utilizzati.

Tabella 2: Riepilogo dei processi di additive manufacturing (17).

Processo di AM	Tecnologia di stampa 3D	Materiali impiegati
Material extrusion	FFF, CC	Polimeri termoplastici, cemento
Material jetting	IP, DOD, NPJ	Polimeri, metalli, ceramici
Binder jetting	BJ	Gesso, sabbia, metalli, ceramici, polimeri
Powder bed fusion	SLS, SLM, EBM	Polimeri, metalli, ceramici
Direct energy deposition	LENS, DLF, DMD	Polimeri, metalli
Vat photo-polymerization	SLA, DLP	Resine fotopolimerizzabili
Sheet lamination	LOM	Carta, compositi polimerici, metalli

2.3.9 I vantaggi e gli svantaggi dei processi di AM

La crescita del consenso nell’impiego dei processi di additive manufacturing, in sostituzione di quelli tradizionali, è motivata da diversi vantaggi tra cui rientrano la possibilità di realizzare oggetti di geometria complessa con alta precisione, di risparmiare materiale, di avere flessibilità in fase di progettazione e di poter personalizzare gli oggetti prodotti (19); grazie alla stampa 3D, infatti, è possibile produrre degli oggetti personalizzati evitando i costi aggiuntivi richiesti per la creazione degli stampi oppure per la lavorazione con le macchine utensili (19).

Un aspetto positivo delle tecniche di fabbricazione additiva è quello di poter creare oggetti di varia dimensione, dalla micro alla macro-scala, con un’accuratezza che dipende dalla tecnologia di stampa 3D selezionata (19). Un ulteriore vantaggio consiste nell’eliminazione della fase di assemblaggio: ciò permette sia di ridurre il rischio che si generino degli stress locali durante il montaggio delle varie parti di un componente sia di aumentare la libertà di progettazione (19).

Dal punto di vista industriale, siccome i prodotti possono essere stampati in 3D su ordinazione, occorre mettere in evidenza alcuni vantaggi significativi come l’abbassamento dei costi di gestione del magazzino, la diminuzione degli sprechi di materiale e la riduzione del tempo necessario per la messa in commercio dei nuovi prodotti (20). A questi vantaggi si aggiungono, inoltre, alcuni aspetti positivi come un minor coinvolgimento dell’uomo durante le fasi del processo di stampa 3D, una minor necessità di eseguire operazioni di post-processing e, infine, una maggior efficienza energetica (15). Dal punto di vista economico, la fabbricazione additiva

consente potenzialmente di ridurre i costi di trasporto grazie ad una produzione maggiormente localizzata; infatti, dal momento che le stampanti 3D sono in grado di produrre piccoli lotti senza la necessità di dover occupare grandi fabbriche per la produzione di massa, è possibile spostare la produzione in una posizione più vicina al punto di vendita (20).

Le tecnologie di stampa 3D, in realtà, presentano anche degli svantaggi che non consentono di estenderne i campi di applicazione e che richiedono sia che vengano effettuate ulteriori ricerche scientifiche sia che vengano raggiunti nuovi progressi tecnologici (19). Alcuni di questi svantaggi sono: un alto costo del materiale, una bassa velocità di costruzione, una ridotta dimensione, un minore dettaglio ed una minore resistenza meccanica degli oggetti prodotti (21). La stampa 3D di un oggetto, in generale, richiede dei tempi maggiori rispetto a quelli richiesti dai processi tradizionali come la colata, l'estrusione o lo stampaggio a iniezione. In particolare, i processi di Fusione a letto di polvere e la Stereolitografia richiedono un tempo maggiore per la produzione di un pezzo rispetto a quello richiesto dall'Inkjet Printing e dal Fused Filament Fabrication (19). I processi Powder Bed Fusion, inoltre, consentono di stampare degli oggetti 3D con una risoluzione elevata; questo, però, può comportare un incremento sia del costo del materiale che della quantità di energia richiesta per la fase di stampa (19).

Alcune tecniche di fabbricazione additiva richiedono la realizzazione di strutture di supporto (19), che da un lato permettono di sostenere il materiale durante l'aggiunta degli strati successivi e di limitare la distorsione del pezzo durante la fase di stampa, dall'altro richiedono del tempo ulteriore e dei costi aggiuntivi per la loro rimozione (14).

Nella Tabella 3, sono riportati i vantaggi e gli svantaggi principali per le sette categorie nelle quali vengono suddivisi i processi di additive manufacturing.

Tabella 3: Vantaggi e svantaggi dei processi di additive manufacturing (17).

Processo di AM	Vantaggi	Svantaggi
Material extrusion	Facilità d'uso, poca manutenzione	Poca precisione, materiali limitati
Material jetting	Alta precisione ed efficienza	Elevata manutenzione
Binder jetting	Facilità d'uso, costi inferiori	Scarse proprietà meccaniche
Powder bed fusion	Nessun supporto richiesto	Alti costi, dimensioni limitate
Direct energy deposition	Riparazione di strutture	Materiali limitati, poca precisione
Vat photo-polymerization	Alta qualità e precisione	Costi elevati, strutture di supporto
Sheet lamination	Elevata velocità, costi inferiori	Operazioni di post-processing

In definitiva, i lunghi tempi di processo e gli alti costi della stampa 3D rappresentano i problemi principali che impediscono la produzione di massa di oggetti identici che, al contrario, è possibile effettuare mediante i processi tradizionali in un intervallo di tempo minore e ad un

costo inferiore; i processi di additive manufacturing, tuttavia, possono essere più convenienti di quelli tradizionali quando si deve realizzare un oggetto personalizzato con una struttura complessa, come uno scaffold stampato in 3D per il settore dell'ingegneria tissutale (19).

2.3.10 Il ruolo dei processi di AM nel mercato attuale e le sfide per il futuro

Al giorno d'oggi, le tecnologie di additive manufacturing non vengono impiegate soltanto per la prototipazione rapida ma anche per la realizzazione di prodotti finali (22); ciò ha portato sia ad un rapido sviluppo di queste tecnologie, sia alla loro applicazione in diversi settori (14). In particolare, secondo un report elaborato dalla Wohler Associates, circa il 50% della produzione effettuata mediante i processi di additive manufacturing nel 2020 ha riguardato la realizzazione di prodotti commerciali (23). Inoltre, il report sottolinea che l'industria dell'additive manufacturing è passata da un valore di 6,1 miliardi di dollari ad un valore di 21 miliardi di dollari nel periodo di tempo compreso tra il 2016 ed il 2020 (19).

I settori in cui i processi di additive manufacturing trovano maggiore impiego, come evidenziato dalla Figura 9, sono: il settore automobilistico, aerospaziale, medicale, della moda, dell'elettronica, dell'architettura e delle costruzioni (23). In questi settori possono essere realizzati, grazie alle tecnologie di stampa 3D, diversi tipi di oggetti, tra cui componenti per le automobili, parti del motore dei razzi, pompe cardiache artificiali, impianti biomedicali, gioielli e strutture per la costruzione di edifici (23).

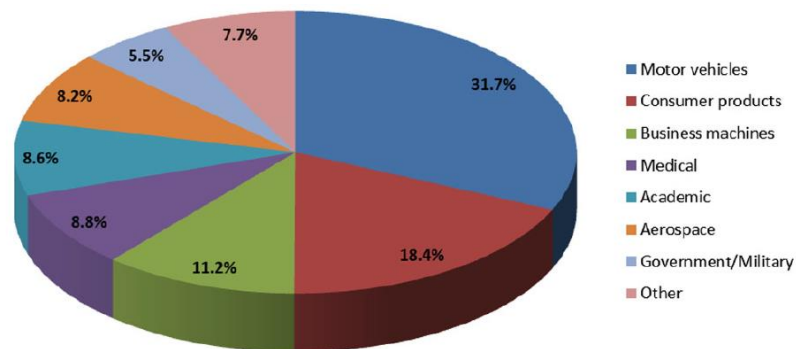


Figura 9: Campi di applicazione dei processi di additive manufacturing (23).

Ultimamente le tecnologie di stampa 3D sono state impiegate anche nel settore alimentare per la produzione di cibi personalizzati sia dal punto di vista del design che dal punto di vista delle sostanze nutritive; a causa degli alti costi richiesti per stampare cibo in 3D, però, queste tecnologie non vengono ancora impiegate per la produzione di alimenti quotidiani (10). La diffusione dell'impiego dei processi di additive manufacturing è motivata non solo dalla versatilità di queste tecnologie ma anche dalla loro sostenibilità; la stampa 3D, infatti, permette potenzialmente di riutilizzare la plastica, di riciclare riducendo così le emissioni. L'additive

manufacturing consente, dunque, di attenuare gli effetti negativi dell'industrializzazione sull'ambiente (15).

La stampa 3D, inoltre, ricopre un ruolo di grande importanza nell'ambito dell'Industria 4.0. L'obiettivo principale dell'Industria 4.0 è quello di sviluppare una struttura industriale all'interno della quale gli impianti siano autonomi e vi sia un'interconnessione sufficiente tra gli impiegati, i macchinari, i fornitori e gli utenti finali (15). Gli svariati vantaggi che offrono le tecnologie di additive manufacturing, come il trasferimento digitale dei dati, l'accesso da remoto, la minima necessità dell'intervento umano, la capacità di sviluppare materiali smart, la diminuzione degli sprechi e delle operazioni di post processing, potranno contribuire al raggiungimento degli obiettivi dell'Industria 4.0 (15).

Esistono, tuttavia, ancora diverse sfide da superare affinché le tecnologie di additive manufacturing possano sostituire quelle convenzionali ed essere impiegate per la produzione di massa; tra queste sfide rientrano: il numero limitato di materiali che possono essere sottoposti ai processi di stampa 3D, la formazione di vuoti tra gli strati successivi di materiale, la divergenza tra il modello digitale ed il pezzo stampato, l'aspetto stratificato, l'anisotropia e le scarse proprietà meccaniche dei manufatti prodotti (19). Un'ulteriore sfida per il futuro, infine, è rappresentata dalla possibilità di sviluppare dei sistemi che siano in grado di depositare materiali multipli. Tali sistemi consentirebbero di produrre degli oggetti assemblati costituiti da diversi materiali che, ad esempio, potrebbero essere impiegati nel settore dell'elettronica (14).

2.4 Il processo Selective Laser Sintering

Il Selective Laser Sintering è un processo di additive manufacturing che fa parte della categoria Powder Bed Fusion (24). Questo processo si esegue depositando la polvere polimerica attraverso un sistema di distribuzione, in maniera tale da ottenere un sottile strato di polvere sull'area di stampa, che è posizionata all'interno di una camera pre-riscaldata (24); grazie all'energia fornita da un laser, la polvere pre-riscaldata giunge a fusione ed inizia a fluire. Le particelle polimeriche fuse si aggregano e, di conseguenza, la porosità diminuisce (24). Dopo che il materiale è stato sottoposto all'azione del laser, che scansiona lo strato di polvere in funzione della geometria presente in un file CAD di riferimento (7), l'area di stampa viene abbassata per consentire la deposizione di un nuovo strato (24). Quando il ciclo di costruzione è terminato, si lascia raffreddare la polvere, che agisce da struttura di supporto per i componenti fusi (25) e, in seguito, è possibile recuperare gli oggetti consolidati per sottoporli alle eventuali operazioni di post processing (24). La tecnica SLS consente di produrre manufatti utilizzando

prevalentemente materiali polimerici termoplastici, semicristallini oppure amorfi (7). Gli oggetti ottenuti attraverso il processo SLS possono avere delle proprietà simili a quelle degli oggetti ottenuti attraverso tecniche tradizionali, come lo stampaggio ad iniezione (7); a differenza di questa tecnica, nel processo SLS il polimero rimane nel punto in cui viene fuso e non viene applicata nessuna pressione durante la fase di sinterizzazione (24); la coalescenza delle particelle è guidata, principalmente, dalla viscosità e dalla tensione superficiale del materiale allo stato fuso (25).

2.4.1 La stampante SLS ed il meccanismo di consolidamento

Per ottenere un determinato oggetto attraverso il processo SLS vengono utilizzate delle stampanti 3D che sono caratterizzate dalla presenza di tre aree differenti: il modulo ottico, la camera di stampa con l'area di stampa e l'area della polvere (26). Nel modulo ottico è presente il laser, il percorso del raggio laser con i corrispondenti specchi deflettori, una lente correttiva per regolare la messa a fuoco e la testa di scansione; questo modulo è sigillato ermeticamente per essere isolato dal resto della macchina e dev'essere privo di polvere (26). È presente, inoltre, una finestra ottica in seleniuro di zinco, attraverso la quale il laser può raggiungere la camera di stampa sottostante. La camera di stampa e l'area della polvere sono collegate tra loro attraverso l'area di stampa (26). Nella camera di stampa è presente un rullo oppure una lama che permette di distribuire la polvere in maniera uniforme sull'area di stampa. Nell'area della polvere sono presenti due contenitori che vengono movimentati verso l'alto mediante dei pistoni e che contengono la polvere che verrà distribuita sull'area di stampa; quest'ultima viene movimentata verso il basso mediante un pistone che consente, man mano che avviene il consolidamento dell'oggetto, di processare il layer successivo. Sono presenti, inoltre, delle aperture attraverso le quali viene fatta cadere la polvere in eccesso per poterla recuperare successivamente. Nella Figura 10 viene riportata una rappresentazione schematica delle aree presenti all'interno di una stampante 3D SLS.

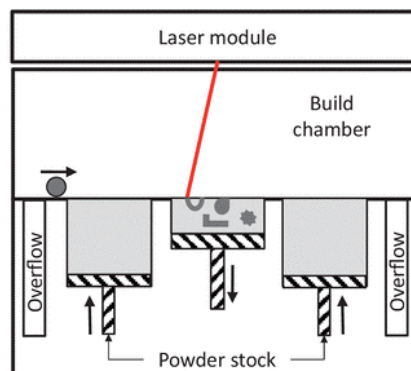


Figura 10: Rappresentazione schematica stampante SLS (26).

È molto importante, infine, che vi sia un sistema di controllo della temperatura della camera di stampa e della temperatura dell'area di stampa per garantire una sinterizzazione soddisfacente dell'oggetto prodotto (26).

Il meccanismo di consolidamento che può essere indotto mediante il riscaldamento con il laser è quello della sinterizzazione in fase liquida (7). Per polveri polimeriche semicristalline il consolidamento attraverso il laser avviene al di sopra della loro temperatura di fusione (7); in particolare, il polimero fuso fluisce tra le particelle di polvere formando i colli di sinterizzazione e fornendo una quantità di calore sufficiente, l'intero strato viene fuso e sovrapposto a quello precedente. Quando il materiale fuso si raffredda al di sotto della sua temperatura di fusione, avviene la nucleazione e la crescita dei cristalli di polimero che porta all'ottenimento di un materiale caratterizzato dalla presenza di regioni ordinate, i cristalliti, alternate a regioni disordinate amorfe (7). Per polveri polimeriche amorfe, invece, il consolidamento attraverso il laser avviene al di sopra della loro temperatura di transizione vetrosa, in corrispondenza della quale il polimero amorfo è molto più viscoso rispetto ad un polimero semicristallino che si trova ad una simile temperatura (7). I polimeri amorfi, infatti, non hanno una temperatura di fusione ben definita ma tendono a rammollire gradualmente man mano che aumenta la temperatura (7); la loro velocità di flusso e di sinterizzazione è, quindi, inferiore e questo porta da un lato ad un minor grado di consolidamento, ad una maggiore porosità e ad una minor resistenza, dall'altro ad un minor ritiro volumetrico dell'oggetto stampato (7).

2.4.2 I parametri di processo

I principali parametri di processo che possono influenzare le proprietà meccaniche degli oggetti stampati in 3D attraverso la tecnica SLS sono: la temperatura del letto di polvere, la potenza del laser, la distanza tra le scansioni successive del laser, la velocità di scansione e lo spessore dello strato di polvere (24).

La temperatura del letto di polvere " T_B ", cioè la temperatura alla quale viene pre-riscaldato il letto di polvere durante l'intero processo di stampa, dev'essere mantenuta tra l'onset della temperatura di fusione e l'onset della temperatura di cristallizzazione del materiale polimerico semicristallino (27); quest'intervallo di temperatura è comunemente chiamato "finestra di sinterizzazione" e può essere determinato attraverso l'analisi calorimetrica a scansione differenziale "DSC" (7). La finestra di sinterizzazione dev'essere la più ampia possibile per evitare o almeno minimizzare il curling, cioè l'arricciamento del manufatto durante il processo di produzione, che può essere provocato da una cristallizzazione prematura (27).

Nella Figura 11 è riportato un grafico DSC in cui viene evidenziata la possibile finestra di sinterizzazione della poliammide PA 12.

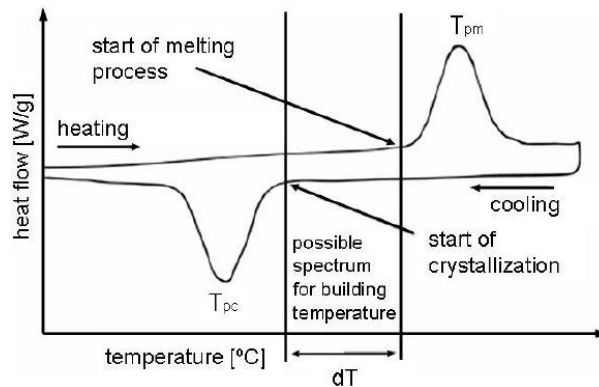


Figura 11: Curva DSC della PA 12 (7).

La potenza del laser “P”, l’hatching distance “S”, cioè la distanza tra due scansioni successive del laser, la velocità di scansione “v”, cioè la velocità del raggio laser e l’altezza dello strato di polvere “z” vengono impiegati per definire la densità di energia volumetrica “ E_D ”, cioè la quantità di energia che viene fornita dalla macchina al letto di polvere (27); questo parametro è riportato nella Formula 2.3.

$$E_D = \frac{P}{vSz} \quad (2.3)$$

L’energia che viene erogata dal laser al materiale durante il processo SLS dev’essere sufficientemente alta da portare a fusione completa la polvere polimerica e, inoltre, dev’essere tale da mantenere la temperatura all’interno della finestra di sinterizzazione e al di sotto dell’energia critica di degradazione (27). Utilizzando un valore di E_D basso, vicino al limite inferiore della finestra di sinterizzazione, si rischia di produrre dei manufatti caratterizzati dalla presenza di porosità e da scarse proprietà meccaniche; al contrario, utilizzando un valore di E_D elevato, vicino al limite di degradazione, si rischia di produrre dei manufatti caratterizzati da distorsioni e da dimensioni errate (27).

Aumentando la velocità di scansione è possibile ottenere dei tempi di produzione più brevi; tuttavia, ciò può comportare un peggioramento delle proprietà meccaniche degli oggetti stampati (24). Diminuendo la velocità di scansione si ha un aumento del tempo di interazione tra il laser ed il polimero, che può portare ad un miglioramento della coalescenza delle particelle e ad una riduzione delle porosità residue (27).

Per ottenere dei manufatti caratterizzati da elevate prestazioni meccaniche è consigliato, inoltre, impiegare un basso valore sia dell’hatching distance che della potenza del laser (24). L’ottimizzazione dei parametri di processo, soprattutto nel caso in cui si sta utilizzando un

materiale di nuova concezione, rappresenta una sfida chiave a causa della complessità dei fenomeni fisici che avvengono durante la sinterizzazione laser, che includono il ricoprimento della polvere, l'assorbimento di calore, la transizione di fase e la coalescenza delle particelle (27); la temperatura del letto di polvere ed i parametri del laser, pertanto, devono essere modificati e scelti su misura per ciascun materiale (27).

È importante, infine, mantenere sotto controllo l'atmosfera all'interno della camera della stampante 3D SLS; il controllo dell'atmosfera è critico dal punto di vista della temperatura, che può influenzare la sinterizzazione ed il ritiro volumetrico, dell'umidità, che può modificare la scorrevolezza della polvere, e del contenuto di ossigeno, che può causare la degradazione termo-ossidativa del polimero (7). In generale è consigliato operare in presenza di azoto, con un attento controllo del contenuto di ossigeno rimanente (7).

2.4.3 I vantaggi e gli svantaggi del processo SLS

Tra le diverse tecnologie di additive manufacturing, che impiegano i polimeri come materiale di partenza, un ruolo importante assume il processo Selective Laser Sintering che offre sia un'elevata libertà di progettazione che un'alta produttività (28).

Gli oggetti prodotti attraverso la tecnica SLS, a seconda del materiale impiegato, sono contraddistinti da buone proprietà meccaniche e da una geometria complessa che non richiede la realizzazione di strutture di supporto addizionali (24).

Il processo SLS consente di produrre oggetti sfruttando diversi tipi di polimeri e di materiali compositi (7); in realtà, il numero dei materiali polimerici che possono essere sottoposti al processo SLS è ancora piuttosto limitato (7). Al giorno d'oggi, infatti, la produzione di prototipi e di componenti funzionali tramite SLS è limitata all'utilizzo di poliammidi e di pochi altri polimeri termoplastici semicristallini tra cui il polietilene (PE), il polipropilene (PP), il polioossimetilene (POM), il polietere etere chetone (PEEK) ed il policaprolattone (PCL) (7).

Nel processo SLS è possibile recuperare e riutilizzare la polvere polimerica non usata per la realizzazione del manufatto desiderato. Tuttavia, bisogna tener conto della degradazione termica che può verificarsi nel tempo, quando si utilizza la stessa polvere ripetutamente (7). Riutilizzare la stessa polvere diverse volte può portare, infatti, ad una diminuzione del melt flow index del materiale, ad un aumento della sua viscosità e ad un peggioramento della qualità dell'oggetto stampato (7). Per limitare questi problemi è consigliato utilizzare una miscela di polvere vergine e di polvere riutilizzata, in percentuale pari al 70% ed al 30%, rispettivamente (7). La tecnica SLS è contraddistinta, però, anche da alcuni aspetti negativi, tra cui rientrano, oltre al numero limitato di materiali processabili, gli alti costi di investimento richiesti per le

attrezzature (28), la necessità di eseguire delle operazioni di finitura sugli oggetti stampati e le difficoltà legate sia al trasporto che allo stoccaggio delle polveri (15).

2.5 *Le proprietà delle polveri adatte al processo SLS*

Per ottenere dei manufatti densi, attraverso la tecnologia di stampa 3D SLS, occorre utilizzare delle polveri che siano caratterizzate da specifiche proprietà; in particolare, è necessario che le polveri abbiano una forma, una distribuzione delle dimensioni, delle proprietà termiche, ottiche e reologiche opportune (29). Queste proprietà possono essere suddivise in due diverse categorie:

- le proprietà intrinseche, come quelle termiche, ottiche e reologiche, che dipendono dalla struttura molecolare del polimero e che non possono essere modificate facilmente (29);
- le proprietà estrinseche, come la forma, la superficie e la dimensione delle particelle, che possono essere modificate attraverso dei trattamenti preliminari (29);

Dal punto di vista delle proprietà termiche, la polvere polimerica deve presentare un'adeguata ampiezza della finestra di sinterizzazione che, come scritto nel paragrafo 2.4.2, è compresa tra l'onset della temperatura di cristallizzazione T_c e l'onset della temperatura di fusione T_m del materiale (29).

Dal punto di vista delle proprietà ottiche, la polvere polimerica dev'essere in grado di assorbire una quantità di energia sufficiente alla lunghezza d'onda impiegata dal laser presente all'interno della stampante 3D SLS. In generale, si utilizza un laser a CO_2 , che emette una radiazione con una lunghezza d'onda pari a $10,6 \mu m$ (29).

Dal punto di vista delle proprietà reologiche, quando la polvere polimerica si trova allo stato fuso deve avere un basso valore della viscosità a shear rate nullo e della tensione superficiale al fine di garantire un'adeguata coalescenza delle particelle polimeriche (29).

Per quanto riguarda le proprietà estrinseche, la polvere polimerica deve presentare, innanzitutto, una forma sferica, che consente di ottenere uno scorrimento quasi libero delle particelle; quest'aspetto è molto importante dal momento che la polvere viene distesa sul piano di stampa attraverso un rullo oppure una lama (29).

Per valutare la scorrevolezza di una polvere è possibile determinare l'Hausner ratio " H_R " (29) che è dato, come riportato nella Formula 2.4, dal rapporto tra la tap density " ρ_{tap} ", cioè la densità della polvere dopo che è stata compattata (30), e la bulk density " ρ_{bulk} ", cioè la densità della polvere sfusa e non compressa per unità di volume (31).

$$H_R = \frac{\rho_{tap}}{\rho_{bulk}} \quad (2.4)$$

Se la polvere è caratterizzata da un valore dell'Hausner ratio inferiore a 1,25, allora presenterà un comportamento di scorrimento libero; se, al contrario, la polvere è caratterizzata da un valore dell'Hausner ratio superiore a 1,4, allora presenterà dei problemi di scorrimento causati dalla coesione tra le particelle (29).

La densità di un oggetto realizzato attraverso il processo SLS è correlata alla densità della polvere sul piano di stampa e, quindi, alla forma delle particelle che costituiscono la polvere ed alla loro scorrevolezza. In particolare, se la polvere è caratterizzata da una forma irregolare, allora presenterà una bassa scorrevolezza, una scarsa qualità del letto di stampa ed una ridotta densità; pertanto, le polveri con forma irregolare risultano essere quasi sempre inadeguate al processo di stampa 3D SLS (29).

La polvere polimerica deve presentare una distribuzione della dimensione delle particelle che sia adeguata al processo Selective Laser Sintering; per i sistemi commerciali è consigliato lavorare con delle polveri caratterizzate da una distribuzione granulometrica ristretta, compresa tra 20 e 80 μm (29). A causa della presenza di particelle con taglia minore o uguale a 20 μm non è possibile trascurare le interazioni interparticellari, come le forze di van der Waals oppure le interazioni elettrostatiche, che possono alterare in modo significativo la scorrevolezza e l'impacchettamento della polvere (24). Per risolvere questo problema è possibile eseguire un trattamento di rivestimento a secco, che consiste nell'aggiungere alla polvere polimerica degli additivi inorganici, come nanoparticelle di silice o di carbon black, che si comportano da agenti fluidificanti e che permettono di migliorare la scorrevolezza della polvere (27).

2.6 I metodi di sintesi delle polveri per il processo SLS

Esistono diversi metodi sperimentali per sintetizzare un materiale sotto forma di polvere; tra questi, solo alcuni permettono di ottenere una polvere che sia caratterizzata da specifiche proprietà, che la rendono adatta a poter essere processata attraverso la tecnica di stampa 3D SLS. In particolare, i metodi di sintesi che consentono di produrre una polvere che abbia una forma ed una dimensione adeguata al processo Selective Laser Sintering sono: la macinazione ad umido, la macinazione criogenica, l'emulsione allo stato fuso e la dissoluzione e precipitazione con solvente (24).

2.6.1 La macinazione ad umido

La macinazione ad umido è un metodo di sintesi che permette di ottenere delle particelle polimeriche di forma irregolare e di taglia micrometrica, che successivamente possono essere

trasformate in particelle di forma sferica attraverso un apposito trattamento, che viene condotto all'interno di un reattore downer riscaldato (32). Questo metodo di sintesi può essere suddiviso in due fasi; durante la prima fase viene eseguita la macinazione del polimero all'interno di un mulino ad impatto, in cui sono presenti delle sfere di dimensione millimetrica di zirconia ed un solvente (32). A causa del comportamento viscoelastico dei polimeri, la loro macinazione richiede una notevole quantità di energia; in particolare, per ottenere delle particelle di dimensione micrometrica è necessario utilizzare alte velocità di impatto e basse temperature (32). Queste condizioni di processo permettono, infatti, di limitare i fenomeni di dissipazione viscosa all'interno del materiale (32).

Nel dettaglio, abbassando la temperatura di processo, da un lato aumenta la fragilità del polimero e migliora l'efficienza della macinazione; dall'altro, aumenta la viscosità del solvente, che rallenta il movimento delle sfere, peggiorando l'efficienza della macinazione (32). È opportuno, pertanto, utilizzare dei solventi poco viscosi, che consentano di ridurre la quantità di energia richiesta per la macinazione del materiale (32).

Durante la seconda fase le particelle ottenute dalla macinazione ad umido vengono processate all'interno di un reattore downer, dotato di un sistema di riscaldamento suddiviso in tre stadi (32). In particolare, grazie ad un flusso di gas inerte le particelle polimeriche formano un aerosol che viene immesso, attraverso un tubo centrale, all'interno del reattore; qui l'aerosol viene esposto ad un ulteriore flusso di gas, che agisce da guaina protettiva e che lo mantiene al centro della sezione trasversale del reattore (32). In generale, si utilizza l'azoto sia come gas di trasporto che come gas di protezione. Infine, regolando la temperatura del sistema di riscaldamento è possibile provocare la fusione, l'arrotondamento e la successiva solidificazione delle particelle polimeriche (32). Per controllare il grado di arrotondamento delle particelle occorre modificare il loro tempo di residenza all'interno del reattore, attraverso la regolazione del flusso di gas primario e secondario; in particolare, J. Schmidt et al. hanno evidenziato che un tempo di residenza pari a 2,7 secondi è sufficiente per ottenere delle particelle sferiche (32).

2.6.2 La macinazione criogenica

La macinazione criogenica è un metodo di sintesi che permette di ottenere delle particelle di forma irregolare, caratterizzate da un'ampia distribuzione granulometrica (33).

Dal momento che, a temperatura ambiente, la produzione di polveri polimeriche fini richiede una notevole quantità di energia, questo processo viene eseguito a temperature estremamente basse grazie all'impiego dell'azoto liquido (34); a tali temperature, infatti, il materiale polimerico diventa fragile e può essere macinato con maggior efficienza (34).

L'impiego dell'azoto liquido presenta diversi vantaggi, tra cui la facilità di gestione, la necessità di poche attrezzature supplementari e la possibilità di rendere inerte l'ambiente all'interno dell'impianto di macinazione; quest'ultimo aspetto è di grande importanza poiché permette di evitare le esplosioni delle polveri, senza il bisogno di utilizzare dei sistemi di sicurezza aggiuntivi (34). L'impiego dell'azoto liquido comporta, però, anche alcuni svantaggi, tra cui l'elevato consumo energetico e l'alto costo richiesto per il rifornimento dei liquidi criogenici, necessari per il corretto funzionamento dell'impianto di macinazione (34).

In realtà, le polveri ottenute attraverso il processo di macinazione criogenica non sono propriamente adatte alla tecnica di stampa 3D Selective Laser Sintering a causa della loro forma irregolare e della presenza di grandi quantità di particelle estremamente fini (29); queste, infatti, tendono ad aderire le une con le altre provocando una riduzione della scorrevolezza della polvere, che determina una qualità peggiore del letto di stampa e, di conseguenza, una minor densificazione degli oggetti prodotti (29).

2.6.3 L'emulsione allo stato fuso

L'emulsione allo stato fuso è un metodo di sintesi che permette di ottenere delle particelle di forma sferica, caratterizzate da un'ottima scorrevolezza (28). In particolare, la polvere viene ottenuta attraverso un processo di estrusione continua, durante il quale un polimero, come il PBT, viene fuso e miscelato con del glicole polietilenico (PEG), al fine di creare un'emulsione formata da goccioline sferiche disperse all'interno di una matrice in PEG (28), che al termine del processo, viene dissolto in acqua così da permettere il recupero delle particelle polimeriche (28). Questo processo presenta diversi vantaggi, tra cui l'utilizzo di attrezzature di base per la lavorazione delle materie plastiche e l'assenza di solventi organici (28).

Dopo aver miscelato il PBT con il PEG all'interno di un estrusore monovite, Rob G. Kleijnen et al. hanno osservato che circa l'80% in volume delle particelle estratte dalla matrice aveva una dimensione compresa tra 10 e 100 μm e che, pertanto, era adatto al processo SLS (28). Per ottenere dei buoni risultati attraverso il processo di emulsione allo stato fuso è necessario che i due polimeri impiegati siano completamente immiscibili e che siano in grado di formare un'emulsione (28). Nel dettaglio, le goccioline polimeriche, disperse all'interno di una matrice immiscibile, raggiungono una dimensione di equilibrio a causa della competizione tra i meccanismi di rottura e di coalescenza delle particelle (33): il primo meccanismo dipende dallo shear rate e dalla viscosità relativa delle due fasi; il secondo meccanismo dipende, invece, dalla tensione interfacciale, che determina la probabilità di ricombinazione tra due goccioline che collidono (28). La dimensione finale delle goccioline dipende dalle proprietà viscoelastiche dei

due polimeri, dal rapporto di composizione e dalle proprietà del flusso del materiale all'interno dell'estrusore (33). Al termine del processo, infine, le particelle polimeriche vengono raccolte e, come evidenziato nella Figura 12, vengono sottoposte a diverse fasi di lavaggio, asciugatura e classificazione (28).

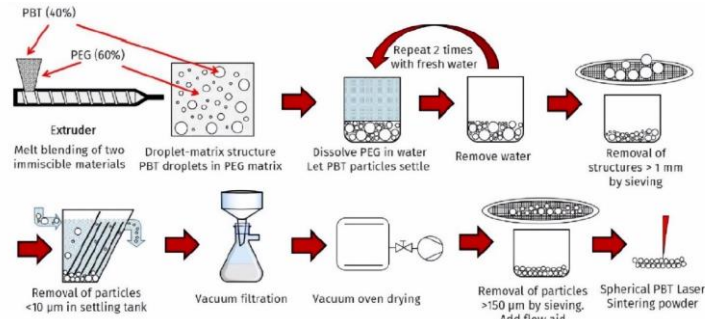


Figura 12: Schema del processo di emulsione allo stato fuso (28).

2.6.4 La dissoluzione e precipitazione con solvente

La dissoluzione e precipitazione con solvente è un metodo di sintesi che permette di ottenere delle particelle polimeriche di forma sferica, caratterizzate da una superficie micro-ruvida, da una distribuzione granulometrica stretta e da un'ottima scorrevolezza (24). Questo processo si distingue da quelli di natura meccanica, che prevedono la macinazione del materiale di partenza e si basa sulla separazione di fase liquido-liquido "LLPS" e sulla cristallizzazione, all'interno di un'autoclave con agitazione (24); dapprima si esegue la dissoluzione di un polimero in un solvente moderato e, successivamente, avviene la separazione di fase liquido-liquido, la nucleazione delle goccioline, la loro crescita e, infine, la loro precipitazione (35).

Le particelle precipitate, al termine del processo, vengono allontanate dal solvente e sottoposte ad un lavaggio con etanolo, ad un'essiccazione all'interno di un forno ventilato e, infine, ad una setacciatura manuale, che ha l'obiettivo di separare le particelle agglomerate (24).

Per comprendere meglio il principio di funzionamento di questo processo, è necessario osservare il diagramma di fase semplificato per un sistema binario polimero-solvente, rappresentato in Figura 13.

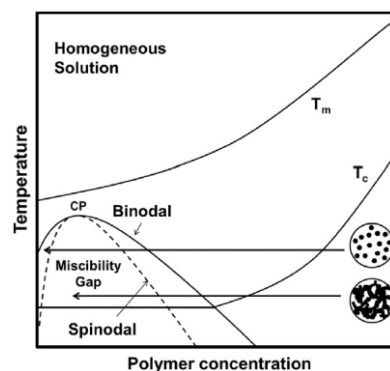


Figura 13: Diagramma di fase semplificato per un sistema binario polimero-solvente (35).

Il solvente moderato si comporta come un buon solvente per il polimero soltanto ad elevate temperature. In particolare, nel diagramma di fase del sistema binario polimero-solvente si può osservare un gap di miscibilità delimitato dalla curva binodale e spinodale, rispettivamente (24). Quando il sistema polimero-solvente viene riscaldato, si forma una soluzione polimerica omogenea; al raffreddamento, invece, si raggiunge il gap di miscibilità: nella regione metastabile, compresa tra la curva binodale e la curva spinodale, si verifica la separazione di fase liquido-liquido, ovvero si forma un sistema disperso liquido-liquido caratterizzato dalla presenza di goccioline ricche di polimero disperse in una fase continua povera di polimero (24). Dopo un ulteriore raffreddamento, all'interno delle goccioline ricche di polimero, si verifica la nucleazione di una fase solida e la crescita delle particelle, guidata dalla sovrasaturazione del polimero nelle goccioline; si ottiene, infine, una sospensione caratterizzata dalla presenza delle particelle polimeriche (24).

La dimensione e la forma finale delle particelle ottenute non dipendono soltanto dal tipo di solvente utilizzato ma anche dai parametri di processo come la temperatura, la velocità di agitazione e la concentrazione del polimero nel sistema (24).

3 I materiali compositi bio-based

La progettazione dei materiali compositi bio-based rappresenta una strategia valida per migliorare e modulare le modeste proprietà delle bioplastiche (4).

In generale, i compositi bio-based a matrice polimerica sono costituiti da due o più elementi distinti che danno vita ad un nuovo materiale caratterizzato da proprietà molto diverse rispetto a quelle dei materiali di partenza (3).

I materiali compositi a matrice polimerica “PCMs” rivestono, già da tempo, un ruolo di grande importanza dal momento che permettono di ottenere delle proprietà uniche, non presenti in natura; queste proprietà possono essere modificate, in maniera mirata, in base alle attrezzature disponibili, al design ed alle applicazioni finali degli oggetti prodotti (3).

La scienza che studia i materiali compositi a matrice polimerica ha origini antiche e, in particolare, si è sviluppata a partire dai primi anni del Novecento; nel 1910 sono state utilizzate, per la prima volta, delle fibre di vetro per rinforzare alcuni polimeri di origine sintetica (3). In seguito, nel 1941, sono state utilizzate delle bio-fibre grazie al lavoro svolto da Henry Ford, che realizzò i primi biocompositi sfruttando delle fibre di canapa, di agave e di cellulosa come rinforzanti naturali; a partire da quel momento, i biocompositi hanno acquisito un’importanza sempre maggiore sia all’interno del mondo accademico sia all’interno di quello industriale (3). In particolare, si definiscono compositi bio-based sia i materiali caratterizzati dalla presenza di fibre o filler naturali “NFs” dispersi all’interno di una matrice polimerica sintetica o di origine biologica, sia i materiali caratterizzati dalla presenza di filler sintetici dispersi all’interno di una matrice bioplastica (3). La combinazione migliore, dal punto di vista ecologico, è data dall’utilizzo di filler naturali dispersi in una matrice bioplastica (3); si ottengono, così, dei materiali sostenibili, che sono in grado di sostenere dei carichi leggeri o moderati e che possono essere impiegati in diversi settori come quello automobilistico, edilizio e del packaging (5).

3.1 La matrice

Per realizzare un composito bio-based a partire da una matrice polimerica sotto forma di polvere, è possibile scegliere fra tre metodi differenti. Il primo metodo consiste nell’utilizzo di una polvere costituita sia dalle particelle del polimero sia dalle particelle del rinforzante; il secondo metodo consiste nell’utilizzo di una polvere costituita da particelle che sono già dei materiali compositi, costituiti da una matrice polimerica e da un rinforzante ed il terzo metodo consiste nell’utilizzo di una polvere metallica o ceramica rivestita da uno strato polimerico (7).

3.1.1 La sintesi del polibutilene adipato-co-tereftalato

Il polibutilene adipato-co-tereftalato, è un copoliestere alifatico-aromatico, che si ottiene a partire dall'1,4-butandiolo (BDO), dall'acido adipico (AA) e dall'acido tereftalico (PTA) mediante una reazione di esterificazione diretta, schematizzata nella Figura 14 (36).

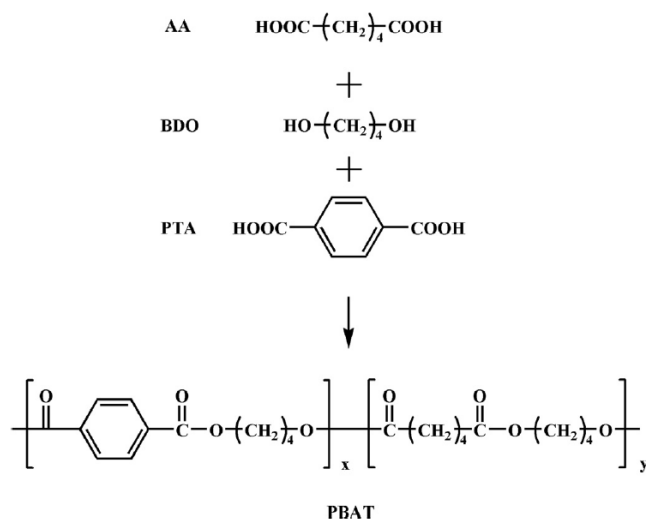


Figura 14: Schema della sintesi del PBAT (37).

Il processo di sintesi del PBAT può essere suddiviso in tre fasi: la pre-miscelazione, la pre-polimerizzazione e la polimerizzazione finale (37). La preparazione di questa bioplastica richiede, in particolare, lunghi tempi di reazione, alto vuoto ed una temperatura superiore a 190°C; queste condizioni sono necessarie per favorire le reazioni di policondensazione e per eliminare le molecole più leggere, che si formano tra i prodotti, come l'acqua (37). Per facilitare le reazioni di policondensazione è possibile impiegare, come catalizzatori, dei composti organometallici a base di zinco, stagno o titanio (37). Nella fase di pre-polimerizzazione e di polimerizzazione finale possono essere utilizzati, come stabilizzatori cromatici, degli acidi come quello fosforoso o quello fosforico; questi, però, possono provocare anche una riduzione della velocità di reazione. Nella fase di polimerizzazione finale, infine, possono essere impiegati, come agenti nucleanti, dei composti inorganici come il talco, il gesso, la mica o la silice al fine di migliorare la cristallinità della bioplastica (37).

3.1.2 Le proprietà e le applicazioni del PBAT

Il polibutilene adipato-co-tereftalato, a differenza di alcune bioplastiche più comuni come il PLA o il PBS, è caratterizzato sia da un'elevata flessibilità, grazie alla presenza delle lunghe catene metileniche, sia da un'elevata tenacità, grazie alla presenza degli anelli aromatici; queste proprietà fanno sì che il PBAT risulti essere molto simile al polietilene (36).

Questa bioplastica è caratterizzata, in particolare, da buone proprietà meccaniche, derivanti dalle strutture aromatiche presenti nel copolimero, e da biodegradabilità, derivante dalle strutture alifatiche presenti nel copolimero (37).

Il PBAT è una bioplastica di origine fossile, che può andare incontro ad un processo di biodegradazione completa nel suolo in un periodo di tempo pari a circa sei settimane (2); i test sperimentali condotti dall'Organic Waste System, in accordo con la normativa EN 13432, hanno evidenziato come questo materiale sia anche completamente compostabile (37).

Degli studi recenti hanno dimostrato, inoltre, come sia possibile ottenere il PBAT anche a partire da fonti rinnovabili; quest'aspetto renderebbe questo materiale ancora più interessante dal punto di vista della sostenibilità ambientale (2).

Dal punto di vista delle proprietà meccaniche è possibile sottolineare come queste dipendano sia dalla composizione dei monomeri che dal peso molecolare. In particolare, aumentando il contenuto di PTA nel copolimero aumenta il modulo di Young ma diminuisce l'allungamento a rottura; aumentando, invece, il peso molecolare aumenta la resistenza alla trazione ma diminuisce l'allungamento a rottura (37). Nella Tabella 4 vengono riportati i valori relativi ad alcune proprietà del PBAT prodotto, sotto forma di pellet, dall'azienda NaturePlast ed impiegato per la sintesi della polvere utilizzata per la produzione del biocomposito.

Tabella 4: Proprietà meccaniche del PBAT (38).

Proprietà	Valore	Unità di misura
Densità	1,26	g/cm ³
MFI	4-6	g/10min
Temperatura di fusione	110-115	°C
Resistenza a trazione	17	MPa
Allungamento a rottura	590	%
Modulo di Young	85	MPa
Modulo a flessione	90	MPa
Durezza	38	Shore D

Il polibutilene adipato-co-terefalato è, infine, un materiale idrofobo ed è caratterizzato anche da una buona biocompatibilità (36).

Questa bioplastica viene processata, principalmente, attraverso i metodi tradizionali di lavorazione dei materiali polimerici come lo stampaggio ad iniezione, l'estrusione ed il soffiaggio (36). I manufatti ottenuti trovano applicazione in diversi settori, tra cui quello del packaging, dei dispositivi biomedicali e del compostaggio industriale (1); possono essere realizzati, inoltre, altri prodotti come le posate per il settore alimentare oppure i teli di pacciamatura per il settore agricolo (37).

Il PBAT tal quale, però, a causa del suo alto costo di produzione e delle sue proprietà meccaniche, che sono modeste se confrontate con quelle delle plastiche tradizionali, non risulta essere sufficiente a soddisfare tutte le richieste da parte dei consumatori; l'aggiunta di materiali a basso costo oppure di rinforzanti rappresenta, pertanto, una soluzione efficace per abbassare il costo del materiale e migliorarne le proprietà senza alterarne la biodegradabilità (37).

3.2 I rinforzanti naturali

L'aggiunta di rinforzanti naturali all'interno di una matrice bioplastica, con una percentuale in peso compresa tra il 10% ed il 50%, consente di ottenere dei compositi bio-based caratterizzati da nuove ed interessanti proprietà (3); tali proprietà dipendono, innanzitutto, dalla struttura intrinseca del materiale composito e dall'adesione all'interfaccia tra la matrice ed i rinforzanti naturali (5). In particolare, le proprietà meccaniche del materiale ottenuto sono fortemente influenzate sia dalla morfologia delle particelle dei biofiller che dalla loro dimensione (5). Tra i rinforzanti naturali, quelli più promettenti per la realizzazione di materiali compositi a matrice bioplastica sono gli scarti solidi che provengono dal settore agricolo, come le bucce, i gusci, le polveri, le vinacce ed i raspi, che possono essere definiti come sottoprodotti organici (5). A differenza degli scarti che provengono dal settore industriale, i sottoprodotti organici sono biodegradabili e, pertanto, non sono dannosi per l'ambiente (5).

I biofiller derivanti dagli scarti del settore agricolo possono essere utilizzati, in alternativa ai riempitivi inorganici o alle fibre di vetro, come rinforzanti sia all'interno di matrici termoplastiche che all'interno di matrici termoindurenti (5).

Per migliorare la compatibilità tra la matrice in bioplastica idrofoba ed i rinforzanti naturali idrofili, questi ultimi devono essere sottoposti ad alcuni trattamenti preliminari, che possono essere di natura fisica, chimica o fisico-chimica; i primi hanno lo scopo di ridurre la dimensione dei biofiller mediante dei processi di frammentazione come il taglio, la triturazione e la macinazione; i secondi si basano su reazioni chimiche, che avvengono in soluzione acquosa tra una biomassa lignocellulosica e diversi composti chimici; gli ultimi, infine, combinano l'impiego di sostanze chimiche con l'applicazione di forze fisiche (5). Questi trattamenti permettono, dunque, di aumentare l'adesione all'interfaccia tra la matrice ed i biofiller e, di conseguenza, di migliorare le proprietà termomeccaniche del composito (5).

Nel presente lavoro di tesi sono stati impiegati due diversi tipi di rinforzanti naturali, che sono stati forniti, sotto forma di polveri fini, dall'azienda AgroMateriae: i primi, identificati con la

sigla WPL DH, derivano dagli scarti della produzione del vino mentre i secondi, identificati con la sigla GTF, derivano dagli scarti della produzione del mais.

Nella Tabella 5 vengono riportati i valori relativi ad alcune proprietà dei due biofiller menzionati in precedenza.

Tabella 5: Proprietà dei biofiller (39).

Proprietà	WPL DH	GTF
Tipologia di scarto agricolo	Sottoprodotto del vino	Sottoprodotto del mais
Aspetto fisico	Polvere grigia/nera	Polvere gialla
Contenuto di umidità [w/w]	< 3%	< 3%
Densità [g/cm ³]	1,687	1,436
Dimensione media delle particelle [μm]	16 ± 3	18 ± 2
Stabilità termica [°C]	320 ± 5	266 ± 3
Compostabilità	Si	Si

I materiali compositi bio-based, oggetto del presente lavoro di tesi, sono stati realizzati, per la prima volta, grazie al processo di stampa 3D Selective Laser Sintering aggiungendo in maniera progressiva alla polvere di PBAT un contenuto in peso pari al 5, 10 e 15% delle polveri di WPL DH e di GTF, rispettivamente.

3.2.1 I vantaggi e gli svantaggi dei rinforzanti naturali

I vantaggi legati all'impiego dei rinforzanti naturali sono molteplici; innanzitutto, questi permettono di abbassare il costo di produzione della bioplastica, di migliorarne le proprietà e di aumentarne il contenuto di origine biologica (3). A differenza dei rinforzanti sintetici, i rinforzanti naturali presentano una maggiore tenacità, una minore densità e risultano essere meno abrasivi per i macchinari attraverso i quali vengono processati (3). I biofiller, inoltre, rappresentano un'alternativa più economica alle fibre convenzionali, che sono costose e richiedono dei consumi energetici importanti per poter essere prodotte (3).

In particolare, l'utilizzo degli scarti provenienti dal settore agricolo come rinforzanti naturali consente di aumentarne il valore e, allo stesso tempo, di limitare i problemi legati alla loro raccolta, alla loro gestione e al loro smaltimento (5).

Dal punto di vista ambientale l'impiego degli scarti agricoli come biofiller all'interno dei materiali compositi a matrice polimerica permette di ridurre l'impronta di carbonio degli oggetti prodotti e rappresenta un'alternativa più ecologica rispetto alla produzione che viene effettuata a partire dai polimeri vergini (5).

I rinforzanti naturali, però, presentano anche alcuni aspetti negativi come l'alta igroscopicità e la scarsa capacità di raggiungere dei livelli di dispersione accettabili all'interno della matrice

polimerica (5). Una distribuzione non omogenea dei biofiller all'interno della bioplastica può avere un impatto significativo sulla capacità del materiale di sostenere un carico e, di conseguenza, sulle proprietà del composito bio-based (5). Per limitare questi problemi è possibile aggiungere degli agenti compatibilizzanti per ridurre la tensione interfacciale tra le due fasi, oppure modificare le superfici dei rinforzanti naturali per renderle meno idrofile (5).

4 Le tecniche di caratterizzazione

Per studiare le proprietà delle polveri sottoposte al processo SLS e le proprietà degli oggetti stampati in 3D è possibile eseguire diverse tecniche di caratterizzazione, tra cui rientrano le analisi termiche, come l'analisi termo-gravimetrica "TGA" e la calorimetria a scansione differenziale "DSC", le analisi termo-meccaniche, come l'analisi dinamico meccanica "DMA", le analisi morfologiche, come la microscopia elettronica a scansione "SEM", l'analisi densimetrica, come la picnometria a gas e quella basata sul principio d'Archimede, e l'analisi di scorrevolezza.

4.1 L'analisi termo-gravimetrica

L'analisi termo-gravimetrica "TGA" è una tecnica di analisi quantitativa che permette di monitorare la massa di un campione posizionato all'interno di una fornace e sottoposto ad un programma di temperatura controllato, sotto un flusso di gas costante o variabile (40); grazie a questa tecnica è possibile monitorare e registrare la variazione della massa del campione in funzione della temperatura e del tempo. In particolare, il programma di temperatura può prevedere il riscaldamento, il raffreddamento, il mantenimento di una determinata temperatura oppure la loro combinazione; in questo modo è possibile eseguire delle misure in condizioni isoterme, quasi isoterme e non isoterme (40).

Lo strumento è caratterizzato dalla presenza di una microbilancia di precisione collegata ad un piattino porta-campioni, posizionato all'interno della fornace, che presenta dei sensori per monitorare la temperatura. Sono presenti, inoltre, un sistema di controllo della temperatura, che consente di innalzarla, a seconda del tipo di strumento, fino a 1600°C, ed un sistema di ventilazione e ricircolo del gas, che consente di operare in un ambiente ossidante, inerte o riducente (40).

È possibile rappresentare, grazie all'utilizzo di un computer, in un termogramma "TG" la variazione della massa del campione in funzione della temperatura e/o del tempo: all'aumentare della temperatura il campione inizia a decomporsi e, di conseguenza, la sua massa diminuisce e si formano dei composti volatili (40).

L'analisi termo-gravimetrica consente di ottenere informazioni sulla stabilità termica del materiale, sulla stabilità ossidativa, sulla composizione di sistemi multicomponente, sulla cinetica di decomposizione e, infine, sul contenuto di umidità e di elementi volatili (40).

In particolare, tra i parametri più rilevanti che si possono ottenere dall'analisi termogravimetrica rientrano:

- T_{ONSET} : temperatura in corrispondenza della quale il campione inizia a perdere peso; in generale, si considera come T_{ONSET} la temperatura a cui il campione perde il 2-5% di peso, per esser certi che la perdita di peso sia dovuta alla degradazione del polimero e non all'eliminazione di molecole d'acqua adsorbite sulla superficie del campione stesso.
- T_{MAX} : temperatura in corrispondenza della quale il campione raggiunge la massima velocità di perdita di peso; tale parametro può essere ricavato dal punto di flesso della curva TG oppure dal punto di minimo della curva DTG, che corrisponde alla derivata prima della curva TG stessa.
- Residuo: peso residuale ad una determinata temperatura.

Per l'esecuzione dell'analisi termogravimetrica è stato impiegato lo strumento "Mettler Toledo TGA/SDTA 851e", che consente di impostare un programma di temperatura che sottopone il campione ad un riscaldamento da 25 °C a 900 °C con una velocità di riscaldamento di 10 °C/min operando in presenza di un flusso d'aria pari a 50 ml/min. In particolare, è stata svolta la seguente procedura: un crogiolo vuoto in allumina è stato posizionato sulla microbilancia all'interno della fornace per effettuare la tara; successivamente, il crogiolo è stato estratto dalla fornace ed al suo interno è stato inserito il campione. Il crogiolo è stato, quindi, posizionato nuovamente sulla microbilancia per valutare il peso del campione; parallelamente, sono stati regolati i flussi di gas ed impostati i parametri di processo. È stata, dunque, avviata l'analisi, al termine della quale è stato possibile esportare, grazie al software Mettler STARe, i dati relativi alla perdita di peso del campione esaminato. Al termine della prova, non appena la temperatura della fornace è tornata ad essere pari a quella ambiente, il crogiolo è stato estratto per verificare l'eventuale presenza di residui inorganici al suo interno.

4.2 La calorimetria a scansione differenziale

La calorimetria a scansione differenziale "DSC" è una tecnica analitica che consente di ottenere informazioni sulle proprietà termiche dei materiali polimerici (41). Questa tecnica permette di misurare, in funzione della temperatura del materiale in esame, la differenza tra i flussi termici di un campione ed un riferimento, entrambi sottoposti ad un programma di temperatura controllato (13). In particolare, esistono due diverse tipologie di calorimetria a scansione differenziale: la DSC a compensazione di potenza e la DSC a flusso di calore. Nella prima tipologia, se viene rilevata una differenza di flusso tra il campione ed il riferimento, causata da

una trasformazione di fase nel campione, viene fornita energia fino a quando la differenza di flusso non diventa inferiore ad un valore di soglia (42); nella seconda tipologia, la differenza di flusso tra il campione ed il riferimento viene misurata in funzione della temperatura o del tempo, in condizioni di temperatura controllata; la differenza di temperatura è proporzionale alla variazione del flusso di calore (42). La calorimetria a scansione differenziale consente di ottenere informazioni sulla fusione, sulla cristallizzazione, sulla transizione vetrosa, sulle trasformazioni mesomorfe e sulle corrispondenti variazioni di entalpia o di entropia in un polimero (41). Nella Figura 15 si riporta, a titolo di esempio, un grafico che è possibile ottenere dall'analisi DSC eseguita su un generico campione in materiale polimerico semicristallino.

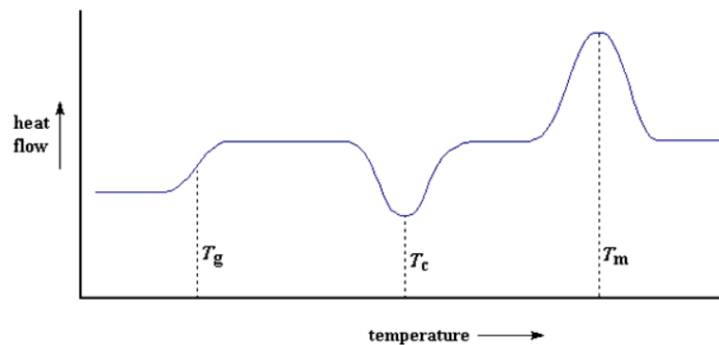


Figura 15: Esempio grafico analisi DSC (13).

Nel dettaglio, tra i parametri più rilevanti che si possono ottenere dall'analisi DSC rientrano:

- T_m : temperatura di fusione, ovvero la temperatura oltre la quale l'agitazione molecolare è tale da vincere le forze di coesione nei cristalliti, che fondono, assorbendo calore. In questo caso si osserva un aumento del flusso di calore, come evidenziato in Figura 16 (13).

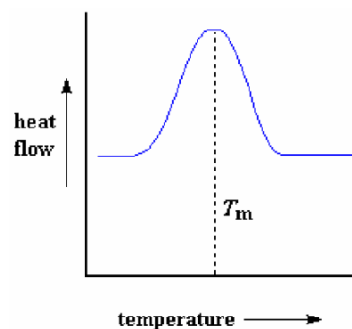


Figura 16: Esempio picco di fusione (13).

- T_c : temperatura di cristallizzazione, ovvero la temperatura in corrispondenza della quale, se il polimero tende a formare delle strutture ordinate, cioè dei cristalliti, si verifica una cessione di calore da parte del materiale, che si evidenzia con una diminuzione del flusso di calore, come evidenziato in Figura 17 (13).

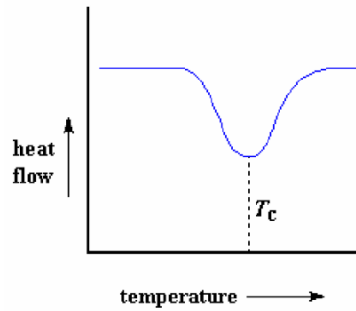


Figura 17: Esempio picco di cristallizzazione (13).

- T_g : temperatura di transizione vetrosa, ovvero la temperatura in corrispondenza della quale si verifica una variazione del calore specifico “ C_p ” del polimero amorfo, come evidenziato in Figura 18. I materiali polimerici, infatti, presentano un valore del calore specifico maggiore oltre la temperatura di transizione vetrosa; dal punto di vista fisico, la T_g indica la temperatura alla quale il polimero passa da uno stato vetroso ad uno stato gommoso (13).

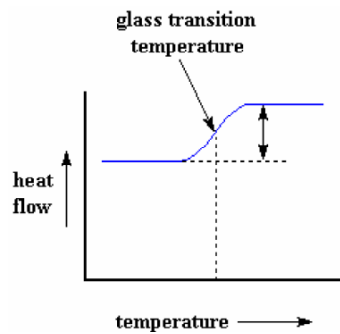


Figura 18: Esempio transizione vetrosa (13).

La DSC, infine, consente di determinare l’entalpia di fusione, attraverso la quale è possibile calcolare, mediante la Formula 4.1, il grado di cristallinità del polimero “ X_C ”, che è dato dal rapporto tra l’entalpia di fusione del campione “ $\Delta H_{\text{campione}}$ ” e l’entalpia di fusione di un cristallo perfetto privo di difetti “ ΔH_{∞} ” (13).

$$X_C = \frac{\Delta H_{\text{campione}}}{\Delta H_{\infty}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

I valori di ΔH_{∞} sono tabulati per i polimeri semicristallini; per cui conoscendo il grado di cristallinità X_C del materiale è possibile comprendere quanto sono ordinate le macromolecole che costituiscono il polimero in esame (13).

Nel caso dei materiali compositi, invece, per valutare il grado di cristallinità del materiale è necessario ricorrere alla Formula 4.2, in cui W_t indica la frazione in massa del biofiller (36):

$$X_C = \frac{\Delta H_{\text{campione}}}{(1-W_t) \cdot \Delta H_{\infty}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

Grazie all'analisi DSC è possibile determinare anche l'ampiezza della finestra di sinterizzazione della polvere polimerica, di fondamentale importanza per la stampa 3D SLS. Per l'esecuzione dell'analisi DSC è stato impiegato lo strumento "DSC 214 Polyma Equipment", prodotto dall'azienda Netzsch; tale strumento è stato impostato per tracciare una curva di riscaldamento portando il campione da -50 °C ad una temperatura di 250 °C ed una curva di raffreddamento portando il campione da 250 °C ad una temperatura di -50 °C. La temperatura è stata variata con una velocità pari a 10°C/min, operando in presenza di un flusso di azoto pari a 50 ml/min.

4.3 La microscopia elettronica a scansione

La microscopia elettronica a scansione "SEM" è una tecnica di analisi che permette di studiare la morfologia di materiali organici e inorganici ad alti ingrandimenti e con una risoluzione che rientra nell'ordine dei nanometri (43).

Quest'analisi consente, inoltre, di sfruttare delle tecniche spettroscopiche aggiuntive, come la spettroscopia a raggi X a dispersione di energia "X-EDS", per ottenere delle informazioni qualitative e semi-quantitative sugli elementi presenti all'interno del campione e per creare delle mappe composizionali (43).

L'analisi SEM si esegue focalizzando un fascio elettronico sulla superficie di un campione; in seguito all'interazione tra il campione ed il fascio di elettroni vengono generati diversi tipi di segnali che sono, successivamente, rilevati da appositi detector (43).

Un microscopio elettronico a scansione, nel dettaglio, è costituito dai seguenti elementi: una sorgente di elettroni, due o più lenti elettromagnetiche, un sistema di deflessione, un sistema da vuoto, una consolle di controllo e, infine, una serie di detector (43).

La sorgente, chiamata electron gun, genera gli elettroni e li accelera ad un'energia compresa tra 0,1 e 30 kV; gli elettroni vengono emessi per effetto termoionico sfruttando un filamento di tungsteno oppure un cristallo di esaboruro di lantanio (43). Le lenti elettromagnetiche collimano il fascio di elettroni; in particolare, si utilizzano delle lenti condensatore, che riducono la dimensione del fascio, e delle lenti ottiche, che lo focalizzano sulla superficie del campione (43). Il sistema di deflessione presenta delle bobine di scansione, che muovono il fascio punto per punto sulla superficie del campione, in maniera tale da generare una griglia rettangolare (43). Il sistema da vuoto permette di raggiungere un livello di vuoto compreso tra 10^{-4} e 10^{-8} Pa, grazie al quale è possibile evitare che si verifichi la dispersione del fascio elettronico e migliorare la rilevazione dei segnali; questi vengono rilevati da una serie di detector, la cui

presenza dipende dal tipo di esperimento svolto (43). La Figura 19 riporta una rappresentazione schematica del SEM.

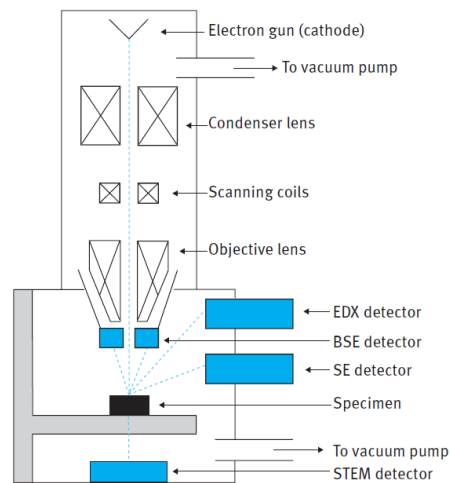


Figura 19: Rappresentazione schematica del SEM (44).

In seguito all'interazione con la superficie del campione, il fascio di elettroni primario perde energia a causa dei fenomeni di scattering e di assorbimento che si verificano all'interno di un volume di interazione, caratterizzato da una forma a pera e situato a pochi micron di distanza dalla superficie del campione stesso. La dimensione della pera di interazione dipende dal numero atomico "Z" degli elementi che costituiscono il materiale in esame, dall'energia del fascio elettronico incidente e dall'inclinazione del campione (43). In Figura 20 è riportata una rappresentazione schematica del volume di interazione.

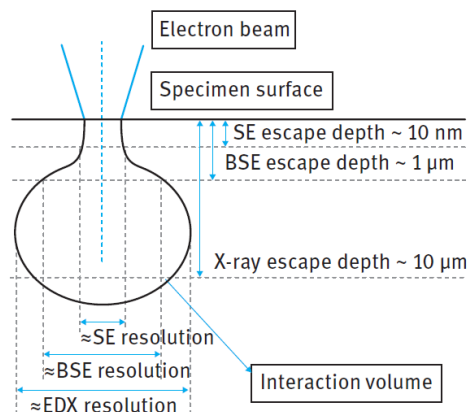


Figura 20: Rappresentazione schematica del volume di interazione (44).

Il SEM produce delle immagini sfruttando gli elettroni secondari "SE" e gli elettroni retrodiffusi "BSE"; i raggi X e gli elettroni Auger, invece, vengono sfruttati per ottenere delle informazioni sulla composizione chimica della superficie del campione (43). In particolare, gli elettroni Auger vengono emessi dagli strati più superficiali della superficie del campione; i raggi X, invece, penetrano a profondità maggiori e, pertanto, vengono emessi dagli strati più interni del

volume di interazione (43). Gli elettroni secondari vengono emessi, a seguito di fenomeni di scattering anelastico, da una profondità di circa 10 nm rispetto alla superficie del campione e, dopo esser rilevati da un detector ET, permettono di ottenere informazioni topografiche (43). Gli elettroni retrodiffusi sono emessi, a seguito di fenomeni di scattering elastico, da una profondità di circa 1 μm rispetto alla superficie del campione e, dopo esser rilevati da un detector BSE, consentono di ottenere informazioni morfologiche (43).

La qualità delle immagini ottenute attraverso l'analisi SEM dipende dai parametri di processo che vengono impostati, tra cui rientrano la tensione di accelerazione "V", la corrente del fascio elettronico " i_p ", il diametro del fascio elettronico " d_p ", l'angolo di convergenza del fascio elettronico " α_p " e, infine, la distanza di lavoro "WD" (43). In particolare, una tensione di accelerazione minore di 5 kV permette di ottenere un maggior dettaglio superficiale; una bassa corrente del fascio elettronico determina la riduzione del diametro del fascio stesso e permette di ottenere una maggiore risoluzione delle immagini. Infine, una distanza di lavoro ridotta causa una diminuzione della profondità di campo e permette di migliorare la risoluzione (43).

Nella Figura 21 è riportata una rappresentazione schematica dei parametri di processo del SEM.

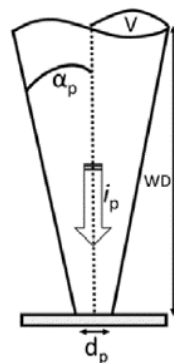


Figura 21: Rappresentazione schematica dei parametri di processo del SEM (43).

L'utilizzo di un microscopio elettronico a scansione consente, dunque, di ottenere delle immagini nei vari toni del grigio, caratterizzate da ingrandimenti che possono arrivare fino a 500 000x e da risoluzioni che possono raggiungere valori minori o uguali ad 1 nm (43).

Il SEM può analizzare dei campioni in materiale organico oppure inorganico, conduttivi o non conduttivi. In particolare, i campioni non conduttivi, come quelli in materiale polimerico, devono essere sottoposti ad una fase di preparazione aggiuntiva, che consiste nella metallizzazione superficiale; questo trattamento si esegue utilizzando uno sputter coater, che permette di depositare sulla superficie del campione uno strato sottile di materiale altamente conduttivo, come l'oro o il platino, al fine di migliorare la qualità dell'immagine delle caratteristiche superficiali (43).

Nel presente lavoro di tesi, per preparare i campioni di polvere da sottoporre all'analisi SEM, sono stati utilizzati degli stub metallici, sui quali è stato incollato un nastro biadesivo; la polvere è stata posizionata, con l'ausilio di una spatola, sulla parte superiore del biadesivo e, dopo aver allontanato quella in eccesso, è stata sottoposta ad un trattamento di metallizzazione con il platino e, infine, all'analisi mediante lo strumento Phenom™ XL G2 Desktop Scanning Electron Microscope, prodotto dall'azienda Thermo Fisher Scientific. Durante l'analisi SEM, grazie alla rivelazione degli elettroni secondari, sono state acquisite diverse immagini ad ingrandimenti compresi tra 100x e 10 000x impiegando un valore della tensione di accelerazione di 15 kV ed una distanza di lavoro di 8,5 mm.

4.4 L'analisi di densità al gas picnometro

La picnometria a gas è una tecnica di analisi che consente di ricavare la “true density” di un materiale massivo o sotto forma di polvere. Per eseguire quest'analisi è possibile utilizzare un gas picnometro, ovvero uno strumento che permette di misurare il volume sfruttando il principio di equalizzazione della pressione (45). È necessario, inoltre, utilizzare un gas come l'elio, che presenta un comportamento simile a quello di un gas ideale, una dimensione atomica piccola e una bassa tendenza ad essere adsorbito a temperature ordinarie (45).

Il gas picnometro è costituito da due camere di volume noto, da un dispositivo per il monitoraggio della pressione e da una sorgente di gas ad alta pressione dotata di un sistema di regolazione (45). Le due camere sono collegate tra di loro in serie, con la sorgente di gas e con l'ambiente esterno attraverso dei condotti dotati di apposite valvole (45). Un campione di volume incognito è posizionato in una delle due camere ed il sistema viene sottoposto ad una fase di “purging”, durante la quale si fa fluire l'elio per alcuni minuti, al fine di rimuovere tutta l'aria intrappolata (45). In seguito, il sistema viene isolato dall'ambiente esterno e vengono eseguiti tre passaggi diversi:

1. Le due camere sono pressurizzate ad un uguale, basso valore di pressione;
2. Le due camere sono isolate l'una dall'altra ed una delle due è pressurizzata ad un alto valore di pressione;
3. Le due camere vengono ricollegate e si lascia che la differenza di pressione tra di loro si equalizzi, raggiungendo un valore intermedio finale.

Il gas picnometro, conoscendo il volume delle due camere ed i valori della pressione, determina attraverso la legge di Boyle il volume del campione (45). Lo strumento, infine, conoscendo il volume ed il peso del campione, che viene inserito manualmente prima di avviare la misura, ne

ricava la densità. Per eseguire quest'analisi è stato utilizzato lo strumento Ultrapyc 5000, prodotto dall'azienda Anton Paar, nel quale è stata impostata una pressione di 0,69 bar ed una temperatura di 20 °C. Inoltre, dovendo svolgere l'analisi su campioni in forma di polvere, lo strumento è stato impostato per operare facendo fluire l'elio dapprima nella camera del riferimento e selezionando “fine powder” come modalità di flusso e “pulse” come modalità di preparazione.

4.5 *L'analisi di densità tramite il principio di Archimede*

Per valutare la densità di oggetti tridimensionali è possibile eseguire l'analisi di densità basata sul principio di Archimede. Quest'analisi permette di calcolare la densità di un campione tenendo in considerazione sia le porosità chiuse che quelle aperte, a differenza della picnometria a gas, che restituisce un valore di densità che tiene conto soltanto della presenza delle porosità chiuse.

Per determinare la densità di un oggetto tridimensionale tramite il principio di Archimede è possibile seguire le istruzioni riportate nella normativa ASTM B962, che prevedono di pesare i campioni in tre diverse condizioni: dapprima in aria, successivamente immergendoli in un liquido di densità nota e, infine, nuovamente in aria dopo averli asciugati manualmente per allontanare il liquido in eccesso dalla loro superficie (50). Al termine della prova, è possibile determinare la densità del materiale “ ρ_{closed} ” tenendo in considerazione soltanto le porosità chiuse attraverso la Formula 4.3 e la densità del materiale “ ρ_{tot} ” tenendo in considerazione sia le porosità chiuse che quelle aperte attraverso la Formula 4.4.

$$\rho_{closed} = \frac{W_{air} \cdot \rho_{liq}}{(W_{air} - W_{liq})} \quad (4.3)$$

$$\rho_{tot} = \frac{W_{air} \cdot \rho_{liq}}{(W_{fin} - W_{liq})} \quad (4.4)$$

Dove: “ W_{air} ” indica il peso in grammi del campione misurato in aria, “ W_{liq} ” indica il peso in grammi del campione misurato dopo averlo immerso nel liquido, “ W_{fin} ” indica il peso in grammi del campione misurato in aria dopo averlo asciugato manualmente e, infine, “ ρ_{liq} ” indica la densità del liquido in cui viene immerso il campione. Nel presente lavoro di tesi è stato impiegato come liquido l'etanolo, la cui densità è pari a 0,789 g/cm³.

È possibile, inoltre, sfruttare i risultati dell'analisi di densità per determinare la porosità percentuale “ Φ ” di un oggetto tridimensionale. Nel dettaglio, per calcolare la porosità

percentuale di un campione ottenuto a partire da una polvere polimerica tal quale è possibile ricorrere alla Formula 4.5:

$$\Phi = \left(1 - \frac{\rho_{tot}}{\rho_{polvere}}\right) \cdot 100 \quad (4.5)$$

Per calcolare, invece, la porosità percentuale di un campione in materiale composito ottenuto aggiungendo un filler alla polvere polimerica è possibile ricorrere alla Formula 4.6:

$$\Phi_{composito} = \left(1 - \frac{\rho_{tot}}{\rho_{composito}}\right) \cdot 100 \quad (4.6)$$

Dove: “ $\rho_{polvere}$ ” è la densità della polvere del polimero tal quale, misurata attraverso l’analisi al gas picnometro, e “ $\rho_{composito}$ ” è la densità del campione in materiale composito, che può essere calcolata attraverso la regola delle miscele (51), riportata nella Formula 4.7:

$$\rho_{composito} = \rho_f V_f + \rho_m V_m \quad (4.7)$$

Dove: “ ρ_f ” è la densità del filler, “ ρ_m ” è la densità della matrice, “ V_f ” è la frazione in volume del filler e, infine, “ V_m ” è la frazione in volume della matrice (51).

4.6 L’analisi di scorrevolezza

La valutazione della scorrevolezza delle polveri richiede, dapprima, il calcolo della loro bulk density e tap density. È possibile ricavare tali parametri seguendo la procedura descritta nel metodo B della normativa ASTM D7481, che prevede l’utilizzo di un cilindro graduato di volume noto, che dev’essere riempito con la polvere facendo in modo che quest’ultima sia livellata ma non compattata (46). Dopo aver registrato il volume della polvere non compattata all’interno del cilindro, quest’ultimo viene sottoposto, attraverso un apposito strumento, a dei leggeri colpi di natura meccanica per facilitare la compattazione della polvere. Dopo aver registrato il volume della polvere compattata all’interno del cilindro è possibile ripetere i passaggi descritti in precedenza, fino a quando non si ottiene una differenza minore del 2% tra i valori numerici ottenuti (46).

Una volta completata l’analisi, è possibile ricavare la bulk density dal rapporto tra il valore della massa del campione ed il volume del cilindro graduato; la tap density è data, invece, dal rapporto tra il valore della massa del campione dopo la compattazione ed il volume del cilindro graduato (46).

La scorrevolezza della polvere viene valutata mediante l’Hausner ratio, che può essere calcolato attraverso la Formula 2.4, come descritto nella Sezione 2.5. Grazie a quest’analisi, infine, è

possibile determinare anche il “packing factor” delle polveri, calcolando il rapporto tra la bulk density della polvere e la sua true density (27), come evidenziato nella Formula 4.8.

$$\varphi = \frac{\rho_{bulk}}{\rho} \quad (4.8)$$

Il packing factor è un parametro che permette di valutare la capacità di un materiale di compattarsi, cioè di occupare il volume più piccolo con il più alto numero di particelle (31); nel caso in cui il valore del packing factor fosse prossimo a zero, il materiale avrà una scarsa capacità di compattarsi; al contrario, se il valore del packing factor fosse prossimo a 1 il materiale sarà in grado di compattarsi lasciando pochissimi vuoti all'interno del volume unitario (31).

4.7 *L'analisi dinamico meccanica*

L'analisi dinamico meccanica “DMA” è una tecnica impiegata per studiare il comportamento viscoelastico dei materiali polimerici e dei materiali compositi a matrice polimerica (49). In particolare, la viscoelasticità è una proprietà che contraddistingue quei materiali, come i polimeri, che esibiscono un comportamento sia elastico che viscoso nel momento in cui vengono sottoposti ad una deformazione (49).

L'analisi DMA permette di misurare la rigidità e lo smorzamento meccanico oppure l'attrito interno, cioè la dissipazione termica, di materiali deformati in maniera dinamica attraverso l'applicazione di una sollecitazione sinusoidale e della temperatura (49). Nel dettaglio, applicando una forza oscillante, il campione viene sottoposto ad una sollecitazione sinusoidale che genera una deformazione sinusoidale. È possibile, così, studiare il comportamento viscoelastico del materiale in funzione del tempo, della temperatura e della frequenza (49). Grazie all'analisi DMA è possibile misurare il modulo elastico di tipo conservativo “storage modulus”, il modulo viscoso di tipo dissipativo “loss modulus”, lo smorzamento e la temperatura di transizione vetrosa, come massimo del picco di $\tan \delta$ (49). È possibile, inoltre, riportare in un grafico l'andamento dello storage modulus (G'), del loss modulus (G'') e della tangente dell'angolo di fase ($\tan \delta$) tra la sollecitazione e la deformazione sinusoidale in funzione della temperatura e della frequenza (49). La tangente dell'angolo di fase può essere calcolata attraverso la Formula 4.9:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (4.9)$$

Nel caso di oggetti in materiale composito i risultati dell'analisi DMA sono influenzati dalla percentuale in peso, dalla forma, dalla dimensione e dall'orientazione dei filler (49).

Per eseguire l'analisi DMA sui campioni tridimensionali è stato impiegato lo strumento TTDMA, prodotto dall'azienda Triton Technology. Nel dettaglio, i campioni sono stati sottoposti ad una sollecitazione di trazione uniassiale ad una frequenza pari a 1 Hz e, inoltre, ad una rampa di temperatura compresa tra -80 °C e 40 °C, modificata con una velocità di riscaldamento pari a 5 °C/min.

5 La sintesi della polvere di PBAT

In questo capitolo viene descritto il metodo sperimentale impiegato per la produzione della polvere di PBAT adatta a realizzare il materiale composito bio-based attraverso la tecnica di stampa 3D Selective Laser Sintering.

5.1 La scelta del metodo di sintesi della polvere di PBAT

Tra i metodi di sintesi della polvere di PBAT, descritti in Sezione 2.6, la dissoluzione e precipitazione con solvente è quello che permette di ottenere polveri con caratteristiche ideali per il processo di stampa 3D attraverso la tecnica SLS. Si è scelto, quindi, di riprodurlo su scala di laboratorio.

Il polimero è stato dissolto in un solvente e, in seguito, con l'aiuto di un imbuto gocciolatore, la soluzione polimero-solvente è stata aggiunta goccia a goccia all'interno di una soluzione precipitante sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente.

In base alla temperatura di processo, dopo un certo intervallo di tempo il solvente è evaporato e, utilizzando un imbuto filtrante, è stato possibile separare la soluzione precipitante dalle particelle polimeriche. Quest'ultime, infine, sono state recuperate dopo diversi lavaggi con acqua distillata, necessari per allontanare eventuali residui di solvente o non solvente. Infine, la polvere è stata essiccata in stufa a 80 °C per diverse ore e, successivamente, è stata setacciata con un setaccio da 100 µm.

5.1.1 La descrizione del processo di sintesi

Per eseguire il processo di dissoluzione e precipitazione con solvente su scala di laboratorio, sono stati utilizzati:

- 4 g di pellet di PBAT;
- 55 ml di cloroformio;
- 400 ml di soluzione precipitante H₂O-PVA (25% v/v);

In un primo momento, 4g di pellet di PBAT sono stati disciolti, sotto agitazione magnetica, in 55 ml di cloroformio, prodotto dall'azienda Sigma Aldrich. La dissoluzione del polimero nel cloroformio è avvenuta in circa 30 minuti, con una velocità di agitazione pari a 500 rpm. Parallelamente, è stata preparata la soluzione acquosa precipitante contenente il 25% in volume di alcool polivinilico (PVA), fornito dall'azienda Sigma Aldrich.

Successivamente, la soluzione PBAT-cloroformio è stata versata all'interno di un imbuto gocciolatore e aggiunta goccia a goccia all'interno di 400 ml di soluzione precipitante H₂O-PVA (25% v/v), mantenuta sotto agitazione magnetica ad una velocità pari a 700 rpm per circa 7 h mantenendo la soluzione H₂O-PVA (25% v/v) ad una velocità di agitazione costante, a temperatura ambiente; durante quest'intervallo di tempo il solvente residuo evapora e le particelle polimeriche precipitano.

Al termine di questa fase, è stato possibile allontanare la soluzione di H₂O-PVA (25% v/v) con l'ausilio di un imbuto filtrante collegato ad una pompa da vuoto.

Dopo aver sottoposto la polvere di PBAT a diversi lavaggi con acqua distillata per rimuovere eventuali residui di soluzione precipitante è stato possibile raccoglierla ed essicarla in stufa a 80 °C, per tutta la notte, in modo da eliminare l'eventuale acqua residua. Infine, la polvere di PBAT è stata pesata e setacciata manualmente per separare le particelle polimeriche con taglia inferiore a 100 µm.

Nella Figura 22 sono riportate due immagini raffiguranti, rispettivamente, i pellet di PBAT e la polvere ottenuta al termine del processo di sintesi.



Figura 22: Immagini raffiguranti i pellet di PBAT (a) e la relativa polvere prodotta (b).

5.1.2 I fattori che influenzano il processo di sintesi

Il processo di dissoluzione e precipitazione con solvente permette di ottenere, a partire dai pellet di PBAT, una polvere costituita da particelle sferiche, caratterizzate da una distribuzione granulometrica stretta, compresa tra 20 e 100 µm.

Per garantire una buona resa della conversione dei pellet di PBAT in polvere occorre considerare alcuni fattori che possono avere un impatto significativo sul processo, tra i quali rientra la temperatura dell'ambiente in cui avviene la sintesi, che può causare una variazione della viscosità della soluzione PBAT-cloroformio. All'aumentare della temperatura, da un lato diminuisce la viscosità della soluzione PBAT-cloroformio, dall'altro il solvente tende ad evaporare provocando un lieve aumento della viscosità della soluzione stessa; al diminuire della

temperatura, invece, la viscosità della soluzione PBAT-cloroformio aumenta ed il solvente evapora con maggiore difficoltà.

È preferibile, quindi, operare con una temperatura che non sia troppo alta per ottenere una soluzione viscosa che possa essere sottoposta alla successiva fase di gocciolamento senza troppe difficoltà; una soluzione poco viscosa, infatti, risulta essere più difficile da aggiungere goccia a goccia alla soluzione precipitante attraverso gli imbuti gocciolatori, che presentano un sistema manuale per la regolazione del flusso.

Un secondo fattore da considerare è la velocità di gocciolamento, ovvero la velocità con cui le gocce di soluzione PBAT-cloroformio vengono aggiunte all'interno della soluzione precipitante H₂O-PVA (25% v/v). Nel dettaglio, per ottenere con maggior facilità delle particelle polimeriche singole è necessario regolare il flusso in maniera tale da far cadere una singola goccia alla volta.

Un altro fattore importante da considerare è la velocità di agitazione della soluzione precipitante che, come sottolineato da Maximilian A. Dachet et al. (24), influisce sulla dimensione media delle particelle polimeriche prodotte. In particolare, una velocità di agitazione maggiore permette di ottenere delle particelle polimeriche più piccole, grazie all'azione dello sforzo di taglio che provoca la rottura delle goccioline ricche di polimero che si formano durante la separazione di fase liquido-liquido.

5.1.3 La resa del processo di sintesi

Il processo di dissoluzione e precipitazione con solvente è stato eseguito molteplici volte con l'obiettivo di produrre una quantità di polvere di PBAT sufficiente a riempire la camera della stampante SLS.

I tentativi iniziali di riproduzione del processo di sintesi hanno evidenziato la complessità di questo metodo, che richiede la comprensione di diverse variabili di processo per garantire una buona resa. I tentativi fatti hanno dimostrato la possibilità di aumentare la resa del processo di sintesi ed evidenziato la sua riproducibilità.

In particolare, sono stati prodotti circa 140 g di polvere di PBAT, che hanno permesso di stampare numerosi oggetti attraverso la tecnica di stampa 3D SLS, sia con il polimero tal quale che con il PBAT rinforzato dai biofiller derivanti dagli scarti della produzione del vino e del mais, rispettivamente. Inoltre, una parte della polvere prodotta è stata utilizzata per eseguire le prove di caratterizzazione con l'obiettivo di determinare alcune proprietà significative come la forma e la dimensione delle particelle, la densità e la stabilità termica, che hanno confermato una ottimale processabilità della polvere di PBAT attraverso la tecnica di stampa 3D SLS.

È importante, infine, introdurre due parametri che permettono di valutare l'efficienza del processo di sintesi eseguito, ovvero la resa percentuale della fase di setacciatura “ $\eta_{\text{setacciatura}}$ ” e la resa percentuale della conversione dei pellet di PBAT in polvere “ $\eta_{\text{conversione}}$ ”, che sono riportati, rispettivamente, nella Formula 5.1 e nella Formula 5.2.

Il primo parametro è dato dal rapporto tra la quantità in grammi di polvere con taglia inferiore a $100 \mu\text{m}$ “ $W_{P<100\mu\text{m}}$ ” ottenuta al termine della fase di setacciatura e la quantità in grammi di polvere ottenuta al termine della fase di essiccazione “ $W_{\text{essiccazione}}$ ”:

$$\eta_{\text{setacciatura}} = \frac{W_{P<100\mu\text{m}}}{W_{\text{essiccazione}}} \cdot 100 \quad (5.1)$$

Il secondo parametro è dato, invece, dal rapporto tra “ $W_{P<100\mu\text{m}}$ ” e la quantità in grammi di pellet di PBAT dissolti nel solvente “ $W_{\text{pellet dissolti}}$ ”:

$$\eta_{\text{conversione}} = \frac{W_{P<100\mu\text{m}}}{W_{\text{pellet dissolti}}} \cdot 100 \quad (5.2)$$

La Tabella 6 riporta l'elenco dei campioni di polvere di PBAT ottenuti mediante il processo di dissoluzione e precipitazione con solvente, in cui per ogni campione è riportata una sigla identificativa ed il corrispondente valore numerico dei parametri “ $W_{\text{essiccazione}}$ ”, “ $W_{P<100\mu\text{m}}$ ”, “ $\eta_{\text{setacciatura}}$ ” e, infine, “ $\eta_{\text{conversione}}$ ”.

Dall'analisi dei dati riportati nella Tabella 6 si evince che la resa della conversione dei pellet di PBAT in polvere non è costante nel tempo; ciò è dovuto a diversi fattori tra cui rientrano la temperatura dell'ambiente in cui si svolge il processo e le eventuali perdite di polvere durante le fasi finali del processo. Nonostante ciò, si evidenzia che gli ultimi tentativi di riproduzione del processo di sintesi hanno portato al raggiungimento di un valore di $\eta_{\text{conversione}} \geq 90\%$, dimostrando che il metodo di sintesi scelto è altamente riproducibile su scala di laboratorio ed è adatto alla produzione di una polvere di PBAT con taglia inferiore a $100 \mu\text{m}$.

Tabella 6: Campioni di polvere di PBAT prodotti.

Sigla campione	W _{essiccazione} [g]	W _{P<100μm} [g]	η _{setacciatura} [%]	η _{conversione} [%]
P_01	3,769	2,562	68,0	64,1
P_02	1,559	0,425	27,3	10,6
P_03	3,084	2,242	72,7	56,1
P_04	3,444	3,311	96,1	82,8
P_05	3,615	2,500	69,2	62,5
P_06	3,611	3,436	95,2	85,9
P_07	3,626	3,431	94,6	85,8
P_08	3,673	3,452	94,0	86,3
P_09	3,648	3,370	92,4	84,3
P_10	3,686	3,481	94,4	87,0
P_11	3,480	3,358	96,5	84,0
P_12	3,654	3,518	96,3	88,0
P_13	3,620	3,346	92,4	83,7
P_14	7,141	6,668	93,4	83,4
P_15	7,231	6,525	90,3	81,6
P_16	7,355	7,040	95,7	88,0
P_17	7,100	6,650	93,7	83,1
P_18	7,358	6,880	93,5	86,0
P_19	7,251	6,646	91,7	83,1
P_20	7,463	7,225	96,8	90,3
P_21	7,419	7,354	99,1	91,9
P_22	7,455	7,231	97,0	90,4
P_23	7,822	7,330	93,7	91,6
P_24	7,346	7,260	98,8	90,8
P_25	7,347	6,811	92,7	85,1
P_26	7,423	7,228	97,4	90,4
P_27	7,436	7,205	96,9	90,1
P_28	7,564	7,471	98,8	93,4

6 I risultati sperimentali della caratterizzazione delle polveri

In questo capitolo vengono descritti i risultati delle prove sperimentali condotte sulle polveri di PBAT e dei biofiller per determinarne le proprietà termiche, le proprietà morfologiche, la densità e la scorrevolezza; grazie a questi risultati è stato possibile prevedere una processabilità ottimale delle polveri tramite il processo di stampa 3D SLS.

6.1 I risultati dell'analisi termo-gravimetrica

L'analisi TGA è stata eseguita sul campione P_07 di PBAT, sul WPL DH e sul GTF per studiare il modo in cui questi materiali si degradano all'aumentare della temperatura.

In particolare, sono state tracciate le curve TG e DTG che rappresentano, rispettivamente, la variazione del peso percentuale e la variazione della derivata prima del peso percentuale al variare della temperatura; nel dettaglio, il peso percentuale è stato normalizzato rispetto alla massa del campione.

Nella Figura 23 vengono riportate le curve TG e DTG relative alla polvere di PBAT.

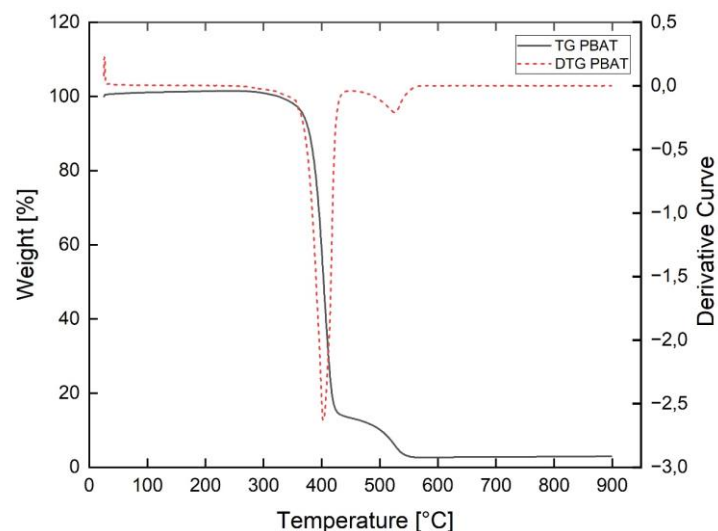


Figura 23: Curve TG e DTG relative al PBAT.

Dalla curva TG del PBAT è possibile osservare che il campione inizia a perdere peso ad una temperatura di 351 °C e che presenta un valore del residuo percentuale a 900 °C di poco inferiore al 3%; quest'ultimo è dovuto, probabilmente, alla presenza di additivi all'interno dei pellet di PBAT impiegati per la sintesi della relativa polvere. Dalla curva DTG del PBAT è possibile osservare, invece, che il polimero presenta due step di degradazione, rispettivamente, in corrispondenza di una temperatura pari a 402 °C e di una temperatura pari a 526 °C.

Nella Figura 24 vengono riportate le curve TG e DTG relative al biofiller WPL DH.

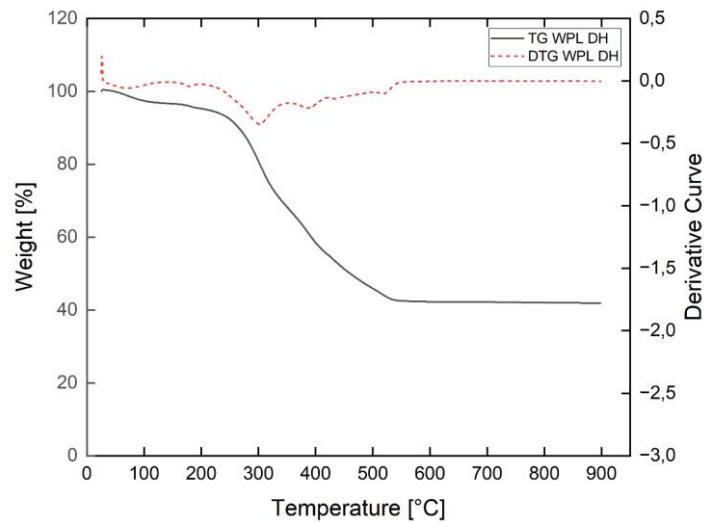


Figura 24: Curve TG e DTG relative al WPL DH.

Dalla curva TG del WPL DH è possibile notare che il campione inizia a perdere peso ad una temperatura di 134 °C e che presenta un valore del residuo percentuale a 900 °C pari a 41,86%. Dalla curva DTG del WPL DH è possibile osservare che il biofiller presenta cinque step di degradazione, rispettivamente, in corrispondenza di una temperatura pari a 179 °C, 302 °C, 387 °C, 432 °C e 502 °C.

Nella Figura 25 vengono riportate le curve TG e DTG relative al biofiller GTF.

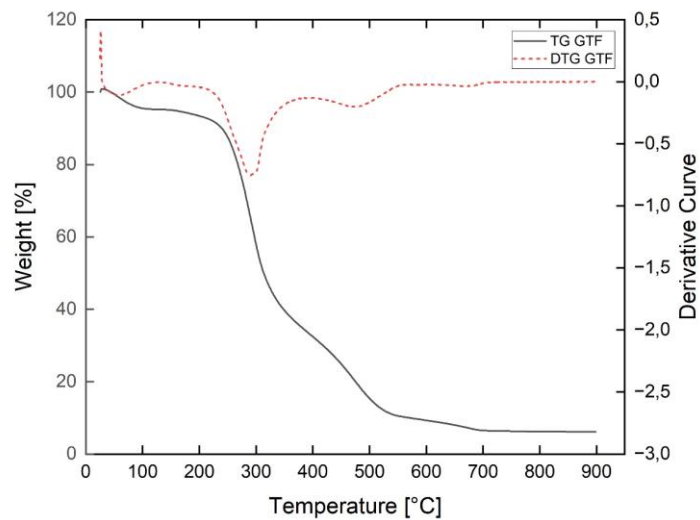


Figura 25: Curve TG e DTG relative al GTF.

Dalla curva TG del GTF è possibile osservare che il campione inizia a perdere peso ad una temperatura di 114 °C e che presenta un valore del residuo percentuale a 900 °C pari a 6,16%. Dalla curva DTG del GTF è possibile notare che il biofiller presenta tre step di degradazione, rispettivamente, in corrispondenza di una temperatura pari a 289 °C, 476 °C e 677 °C.

Nella Tabella 7 vengono riportati i dati ottenuti dall'analisi termo-gravimetrica eseguita sui campioni di polvere di PBAT, di WPL DH e di GTF.

Tabella 7: Dati ricavati dall'analisi TGA.

Parametro		PBAT	WPL DH	GTF
T _{ONSET}	[°C]	351	134	114
T _{MAX 1}	[°C]	402	179	289
T _{MAX 2}	[°C]	526	302	476
T _{MAX 3}	[°C]	-	387	677
T _{MAX 4}	[°C]	-	432	-
T _{MAX 5}	[°C]	-	502	-
Res	[%]	2,95	41,86	6,16

6.2 I risultati della calorimetria a scansione differenziale

La calorimetria a scansione differenziale è stata eseguita sulla polvere di PBAT che è stata sottoposta ad un ciclo di riscaldamento, seguito da un ciclo di raffreddamento e da un secondo ciclo di riscaldamento. Al termine dell'analisi DSC sono state tracciate sia la curva di raffreddamento che la curva di riscaldamento del polimero in esame, illustrate nella Figura 26.

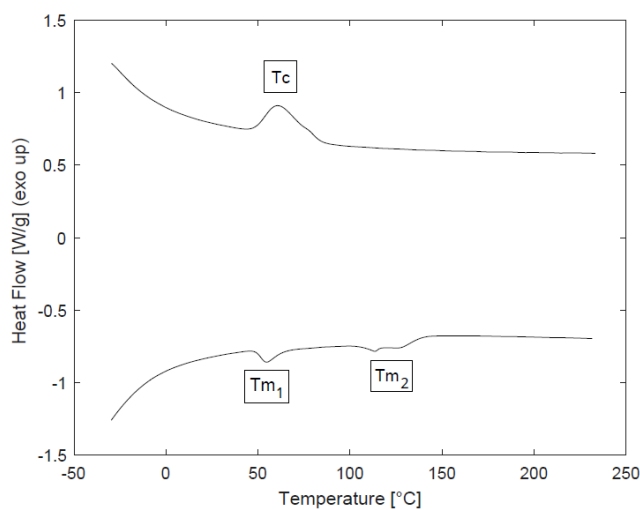


Figura 26: Curve DSC relative al PBAT.

Dalla curva di raffreddamento è possibile ricavare il valore della temperatura di cristallizzazione del PBAT, pari a 61 °C; dalla curva di riscaldamento, invece, è possibile ricavare due diversi valori della temperatura di fusione del PBAT, pari a 55 °C ed a 115 °C, rispettivamente; come evidenziato da R. Herrera et al., la prima temperatura di fusione è dovuta, probabilmente, alla presenza di piccoli domini cristallini di PBA; la seconda temperatura di fusione è dovuta, invece, alla fusione dei domini cristallini di PBT (47). Inoltre, attraverso il

calcolo dell'area sottesa al picco della curva di riscaldamento è possibile ricavare l'entalpia di fusione del campione di PBAT, che è pari a 4,8 J/g.

Dalla forma dei picchi di fusione, che risulta essere molto ampia, è possibile dedurre che il PBAT presenta un grado di cristallinità X_C piuttosto basso (47); questo è confermato dal valore di X_C riportato nella Tabella 8, pari al 4,21%.

Nella Tabella 8 sono riportati i dati ottenuti dall'analisi DSC eseguita sulla polvere di PBAT.

Tabella 8: Dati ricavati dall'analisi DSC.

Parametro		PBAT
T_c PEAK	[°C]	61
T_{m1} ONSET	[°C]	45
T_{m1} PEAK	[°C]	55
T_{m2} ONSET	[°C]	103
T_{m2} PEAK	[°C]	115
$\Delta H_{\text{campione}}$	[J/g]	4,8
X_C	[%]	4,21

Infine, grazie ai dati ottenuti dall'analisi DSC è stato possibile determinare, attraverso il confronto tra la temperatura di fusione e la temperatura di cristallizzazione del materiale, l'ampiezza della finestra di sinterizzazione del PBAT, che risulta essere pari a circa 40°C.

6.3 I risultati della microscopia elettronica a scansione

L'analisi SEM è stata eseguita utilizzando una piccola quantità di polvere di PBAT, di WPL DH e di GTF. Quest'analisi ha permesso di studiare la morfologia e di ottenere diverse immagini, nelle quali vengono riportati sia l'ingrandimento che la scala dimensionale, che permette di confrontare la taglia delle diverse particelle contenute all'interno di una stessa immagine. Nel dettaglio, nella Figura 27 è riportata un'immagine SEM relativa al campione P_17 di PBAT e nella Figura 28 è riportata un'immagine SEM relativa al campione P_23 di PBAT. Dalle Figure 27 e 28 è possibile osservare che la polvere di PBAT, ottenuta mediante il metodo di sintesi di dissoluzione e precipitazione con solvente, presenta una morfologia sferica ed una taglia inferiore a 100 μm ; in particolare, la maggior parte delle particelle è caratterizzata da una dimensione media di circa 40 μm .

È possibile notare, inoltre, che la superficie delle particelle non è perfettamente liscia e che sono presenti dei satelliti di taglia molto piccola che potrebbero avere un impatto negativo sulla scorrevolezza della polvere.

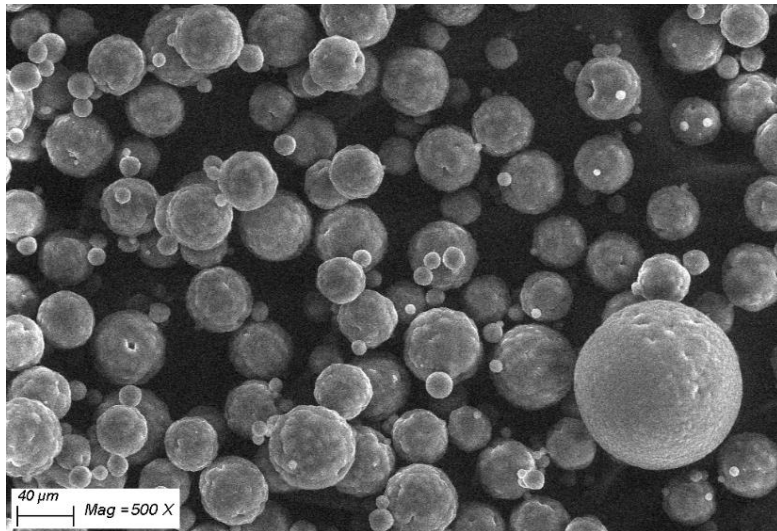


Figura 27: Immagine SEM relativa al campione P_23 di PBAT.

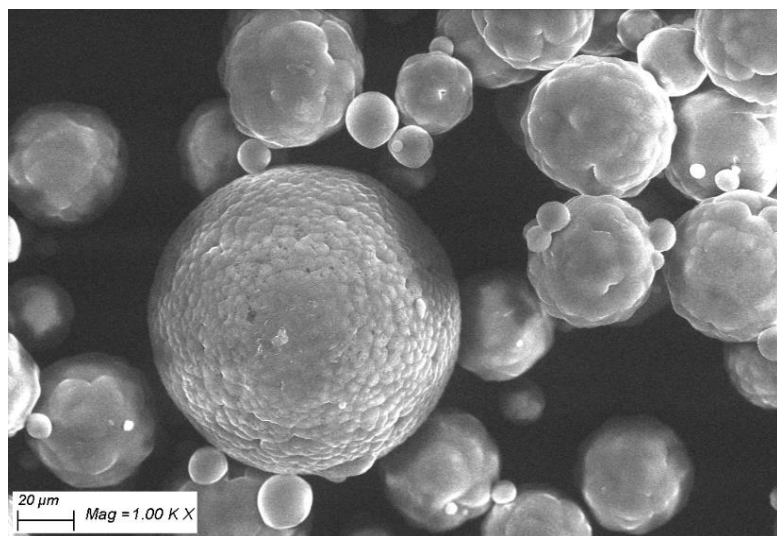


Figura 28: Immagine SEM relativa al campione P_17 di PBAT.

Questi risultati erano previsti sia per via della natura intrinseca del metodo di sintesi della polvere polimerica, sia per via dello step di setacciatura manuale, che ha permesso di selezionare soltanto le particelle con taglia inferiore a 100 μm.

Nella Figura 29 è riportata un'immagine SEM relativa al biofiller WPL DH e, infine, nella Figura 30 è riportata un'immagine SEM relativa al biofiller GTF.

Dalle Figure 29 e 30 è possibile osservare che le polveri che provengono dagli scarti della produzione del vino (WPL DH) e le polveri che provengono dagli scarti della produzione del mais (GTF) non presentano una morfologia sferica bensì irregolare.

In entrambi i casi, inoltre, la maggior parte delle particelle dei biofiller è caratterizzata da una dimensione inferiore a 40 μm.

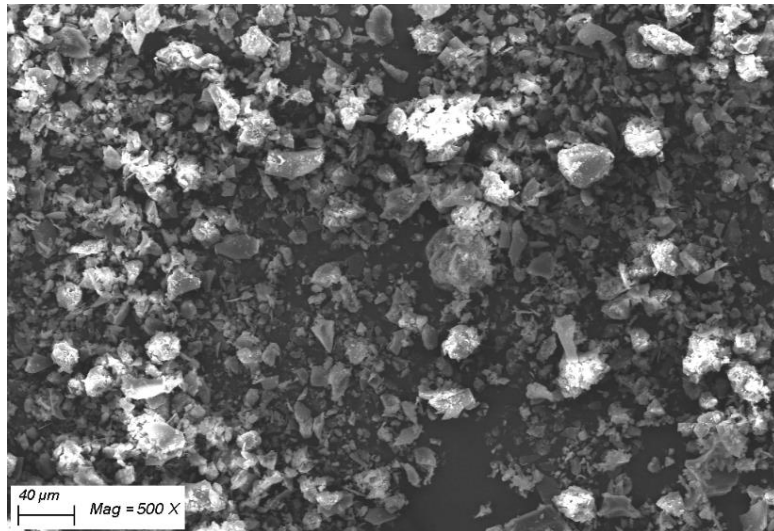


Figura 29: Immagine SEM relativa al WPL DH.

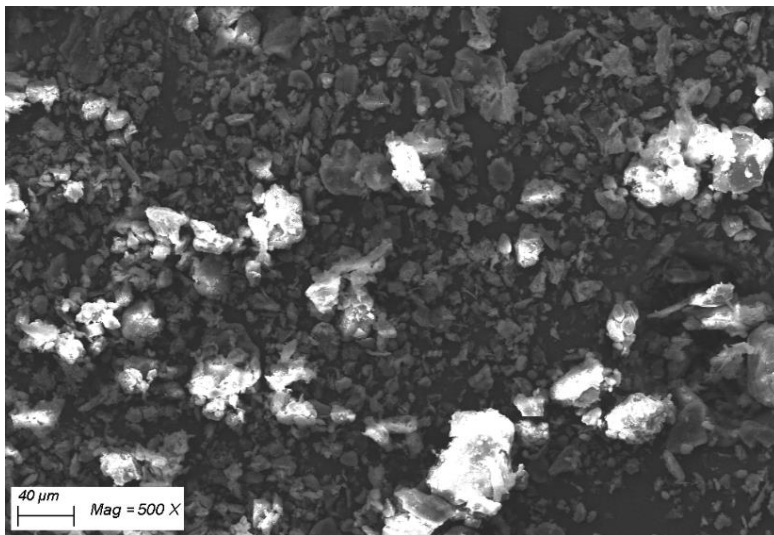


Figura 30: Immagine SEM relativa al GTF.

Questi risultati erano previsti per via del fatto che le polveri dei rinforzanti naturali sono state prodotte attraverso un processo di macinazione che non permette di controllare con precisione né la morfologia né la dimensione delle particelle.

6.4 I risultati dell'analisi di densità al gas picnometro

La picnometria a gas è stata impiegata per determinare il valore della true density della polvere di PBAT, di WPL DH e di GTF. In particolare, la true density del PBAT è risultata pari a 1,2449 g/cm³, quella del WPL DH a 1,6826 e, infine, quella del GTF a 1,4161 g/cm³. È possibile confrontare questi valori con quelli indicati sulla scheda tecnica del materiale che sono pari, rispettivamente, a 1,26 g/cm³ per il PBAT, a 1,687 g/cm³ per il WPL DH ed a 1,436 g/cm³ per il GTF.

Dal confronto dei dati riportati è possibile osservare come la densità del PBAT sia rimasta pressoché invariata nonostante il materiale abbia subito una trasformazione fisica da pellet a polvere attraverso il processo di dissoluzione e precipitazione con solvente. È possibile osservare, inoltre, che il valore della densità dei rinforzanti naturali risulta essere coincidente con quello indicato dal fornitore sulla scheda tecnica del materiale.

Nella Tabella 9 sono riportati i dati ottenuti dall'analisi al gas picnometro, cioè il valore medio della densità del materiale e la varianza percentuale, che permette di valutare la precisione e la ripetibilità dell'analisi stessa.

Tabella 9: Dati ricavati dalla picnometria a gas.

Parametro		PBAT	WPL DH	GTF
Densità	[g/cm ³]	1,2449	1,6826	1,4161
Varianza percentuale	[%]	0,0229	0,0039	0,0616

6.5 I risultati dell'analisi di scorrevolezza

L'analisi di scorrevolezza è stata eseguita sulla polvere di PBAT+0,1% in peso di nanoparticelle di silice e su quelle di WPL DH e di GTF per determinare, attraverso la procedura descritta nel metodo B della normativa ASTM D7481, sia la bulk density che la tap density dei materiali.

La bulk density del PBAT è risultata pari a 0,4922 g/cm³, quella del WPL DH a 0,4272 g/cm³ e quella del GTF a 0,3298 g/cm³. Inoltre, la tap density del PBAT è risultata pari a 0,5910 g/cm³, quella del WPL DH a 0,7154 g/cm³ e, infine, quella del GTF a 0,5392 g/cm³.

L'aggiunta dello 0,1% in peso di nanoparticelle di silice alla polvere di PBAT è stata necessaria a causa della presenza delle forze di van der Waals e delle interazioni elettrostatiche tra le particelle con taglia inferiore a 20 µm; queste, infatti, hanno causato un peggioramento della scorrevolezza della polvere, che ha comportato sia una maggiore difficoltà nelle operazioni di trasferimento del materiale sia una maggiore difficoltà nelle operazioni di riempimento del cilindro impiegato per eseguire l'analisi.

I dati ricavati dall'analisi di scorrevolezza hanno permesso di determinare l'Hausner ratio della polvere, che è risultato pari a 1,20 per il PBAT, a 1,67 per il WPL DH ed a 1,63 per il GTF. È possibile notare, quindi, che la polvere di PBAT, in seguito all'aggiunta delle nanoparticelle di silice, presenta un valore dell'Hausner ratio inferiore ad 1,25 e, quindi, un comportamento di scorrimento libero (29); al contrario, la polvere dei biofiller è caratterizzata da un valore dell'Hausner ratio superiore ad 1,4 e, quindi, da una minore capacità di scorrimento (29). I dati ottenuti dall'analisi di scorrevolezza, inoltre, hanno permesso di determinare il packing

factor della polvere, che è risultato pari al 39,53% per il PBAT, al 25,38% per il WPL DH ed al 23,29% per il GTF. È possibile osservare, dunque, che la polvere di PBAT contenente lo 0,1% in peso di nanoparticelle di silice presenta un valore del packing factor superiore rispetto a quello della polvere di WPL DH e di GTF e, pertanto, una capacità di compattarsi migliore rispetto a quella dei biofiller.

Nella Tabella 10 vengono riportati i dati ottenuti dall'analisi di scorrevolezza, cioè la bulk density “ ρ_{bulk} ”, la tap density “ ρ_{tap} ”, l'Hausner ratio “ H_R ” ed il packing factor “ φ ”.

Tabella 10: Dati ricavati dall'analisi di scorrevolezza.

Parametro		PBAT	WPL DH	GTF
ρ_{bulk}	[g/cm ³]	0,4922	0,4272	0,3298
ρ_{tap}	[g/cm ³]	0,5910	0,7154	0,5392
H_R	-	1,20	1,67	1,63
φ	[%]	39,53	25,38	23,29

7 La stampa degli oggetti 3D tramite il processo SLS

Il processo Selective Laser Sintering è stato impiegato per realizzare oggetti tridimensionali a partire dalla polvere di PBAT. In un primo momento sono stati definiti i parametri di processo e sono stati stampati oggetti di geometria diversa per valutare la densificazione del materiale. In seguito, è stato aggiunto il biofiller derivante dagli scarti della produzione del vino per stampare degli oggetti in materiale composito, contenenti rispettivamente il 5%, 10% e 15% in peso di WPL DH. Il procedimento descritto è stato poi ripetuto per la realizzazione degli oggetti in materiale composito, contenenti rispettivamente il 5%, 10% e 15% in peso di GTF.

7.1 Le operazioni preliminari alla fase di stampa

Le polveri di PBAT caricate con i due diversi biofiller, prima di essere processate attraverso il processo di stampa 3D Selective Laser Sintering, sono state sottoposte ad alcune operazioni preliminari. Nel dettaglio, le polveri dei rinforzanti naturali sono state essiccate all'interno di una stufa ad una temperatura di 80°C per circa 3h, come suggerito nella scheda tecnica fornita dal produttore. In seguito, sono state pesate e ciascuna di esse è stata posta in un recipiente contenente circa 60g di polvere di PBAT; ogni recipiente è stato posto in agitazione per 2h all'interno della macchina Turbula T2F, prodotta dall'azienda WAB Group, in modo da garantire una dispersione ottimale del biofiller. Una volta terminate queste operazioni, le polveri sono state inserite all'interno della camera della stampante 3D SLS.

7.2 La fase di stampa

Per realizzare gli oggetti tridimensionali in PBAT e i relativi compositi è stata utilizzata la stampante 3D “SnowWhite²” prodotta dall'azienda Sharebot; questa stampante è in grado lavorare in aria o in atmosfera inerte ed è caratterizzata dalla presenza di un distributore ridotto di dimensione 20x40x60 mm. La SnowWhite² è dotata di un laser a CO₂ che emette ad una lunghezza d'onda di 10,6 μm con una potenza massima di 14 W. All'interno della macchina è presente un sistema di riscaldamento del letto di polvere costituito da 4 lampade alogene, disposte una per lato per formare un quadrato al di sopra del piano di stampa. È presente, inoltre, un recoater a forma di lama che permette di depositare la polvere da entrambi i contenitori posti ai lati del piano di stampa e, infine, sono presenti delle tramogge laterali che consentono di recuperare la polvere che non è stata usata per la costruzione dell'oggetto 3D.

Nella Figura 31 è riportata un'immagine della stampante SnowWhite².



Figura 31: Stampante SnowWhite² (48).

La stampante SnowWhite² è in grado di leggere i file Gcode, contenenti le istruzioni per realizzare i singoli layer che, una volta sovrapposti, daranno vita al manufatto desiderato.

Nel presente lavoro di tesi, per la preparazione dei file Gcode relativi agli oggetti stampati, è stato utilizzato il software Slic3r, un programma che permette, a partire da un file di tipo STL, di visualizzare il modello CAD 3D di un oggetto sul piano di stampa e di modificare la sua posizione e la sua dimensione prima di generare il file Gcode che verrà letto dalla stampante.

7.2.1 La stampa 3D degli oggetti in PBAT

La polvere di PBAT tal quale è stata caricata nel distributore ridotto della stampante SLS e, mediante il recoater, è stata distribuita in maniera omogenea sul piano di stampa; grazie alla presenza di una minima quantità di nanoparticelle di silice, la polvere ha mostrato una scorrevolezza ottimale che ha permesso di ottenere un letto di polvere uniforme, privo di agglomerati.

Parallelamente sono stati impostati i parametri di processo, tra cui la potenza del laser pari a 4,9 W, la temperatura ambientale pari a 68 °C, la velocità di scansione interna pari a 2400 mm/s e quella del bordo pari a 3840 mm/s.

È stato selezionato, infine, il numero dei warming layer, cioè il numero degli strati di polvere che vengono distesi e riscaldati ma sui quali non viene applicato il laser; questi layer permettono di verificare l'eventuale presenza di difetti sul piano di stampa alla temperatura di processo. Nel caso in esame è stato scelto per la realizzazione di ogni oggetto un numero di warming layer pari a 5.

Nella Tabella 11 sono riportati i parametri di processo che sono stati selezionati per la realizzazione degli oggetti in PBAT.

Tabella 11: Parametri di stampa degli oggetti realizzati in PBAT.

Parametro		PBAT
T _{ambientale}	[°C]	68
Potenza del laser	[W]	4,9
Velocità di scansione interno	[mm/s]	2400
Velocità di scansione bordo	[mm/s]	3840

Una volta definiti i parametri di processo, è stato avviato il processo di stampa tramite il quale sono stati ottenuti inizialmente degli oggetti di geometria semplice, come dei rettangoli, e successivamente, degli oggetti di geometria più complessa, come una ruota dentata cilindrica a denti elicoidali, una struttura esagonale contenente dei fori a forma di esagoni e, infine, un fiocco di neve caratterizzato da pareti molto sottili. Nella Tabella 12 per gli oggetti realizzati in PBAT sono riportate la tipologia, la dimensione, il numero di layer, tenendo conto che il singolo layer ha un'altezza di 100 µm, e la qualità del risultato ottenuto.

Tabella 12: Informazioni relative agli oggetti stampati in PBAT.

Tipologia	Dimensione [mm]	N° layer	Qualità del manufatto
Rettangolo	25x10x1	10	Oggetto ben consolidato, molto flessibile
Ruota dentata	18x18x4,5	45	Oggetto ben consolidato, rigido
Prisma esagonale	25x27x4	40	Oggetto ben consolidato, rigido
Fiocco di neve	25x30x2,2	22	Oggetto consolidato, molto flessibile

Le Figure 32 e 33 riportano le immagini relative agli oggetti 3D stampati in PBAT.

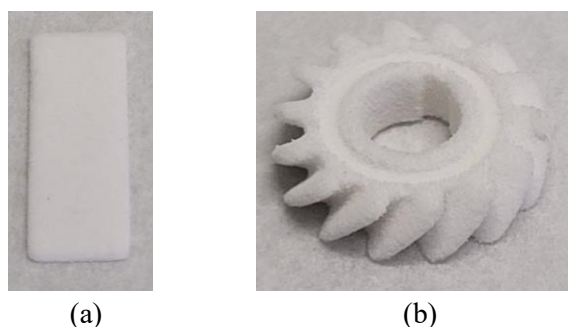


Figura 32: Immagini raffiguranti il rettangolo (a) e la ruota dentata (b) stampati in PBAT.

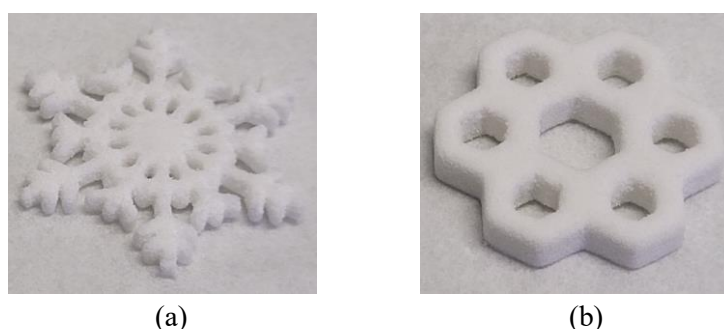


Figura 33: Immagini raffiguranti il fiocco di neve (a) e il prisma esagonale (b) stampati in PBAT.

7.2.2 La stampa 3D degli oggetti in PBAT rinforzato da WPL DH

Il procedimento descritto è stato ripetuto per stampare gli oggetti tridimensionali in materiale composito, costituito da una matrice in PBAT e dal 5%, 10% e 15% in peso di WPL DH. In particolare, sono state stampate geometrie semplici, come i rettangoli, e via via più complesse, come la ruota dentata ed il prisma esagonale, mantenendo invariate le dimensioni ed il numero di layer. Per quanto riguarda i parametri di processo, la temperatura ambientale è stata diminuita da 68 a 65 °C mentre la potenza del laser è stata incrementata da 4,9 fino a 6,3 W con l'obiettivo di migliorare la densificazione degli oggetti stampati. La velocità di scansione interna e del bordo, invece, non sono state modificate. Nella Tabella 13 sono riportati i parametri di processo che sono stati selezionati per la realizzazione degli oggetti in PBAT, rinforzato dal biofiller WPL DH.

Tabella 13: Parametri di stampa degli oggetti stampati in PBAT in presenza di WPL DH.

Parametro		PBAT + 5% WPL DH	PBAT + 10% WPL DH	PBAT + 15% WPL DH
T _{ambientale}	[°C]	65	65	65
Potenza del laser	[W]	5,6	5,6	6,3
Velocità di scansione interno	[mm/s]	2400	2400	2400
Velocità di scansione bordo	[mm/s]	3840	3840	3840

Gli oggetti ottenuti aggiungendo alla matrice in PBAT il 5% in peso di WPL DH hanno mostrato un livello di densificazione e di consolidamento ottimale, così come quelli ottenuti aggiungendo alla matrice in PBAT il 10% in peso di WPL DH. Al contrario, quelli ottenuti aggiungendo al PBAT il 15% in peso di biofiller hanno mostrato, nonostante l'incremento della potenza del laser, un livello di densificazione insufficiente, la presenza di porosità ed un comportamento fragile. Le Figure 34 e 35 riportano le immagini relative agli oggetti stampati in PBAT rinforzato, rispettivamente, con il 5% e con il 10% in peso di WPL DH.

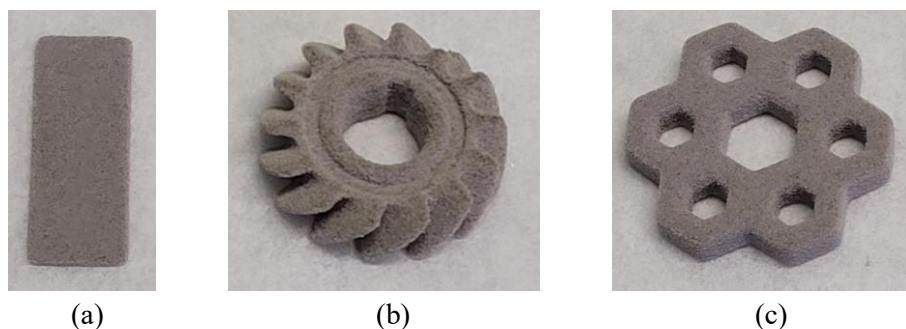


Figura 34: Immagini raffiguranti il rettangolo (a), la ruota dentata (b) e il reticolo esagonale (c) stampati in PBAT + 5% WPL DH.

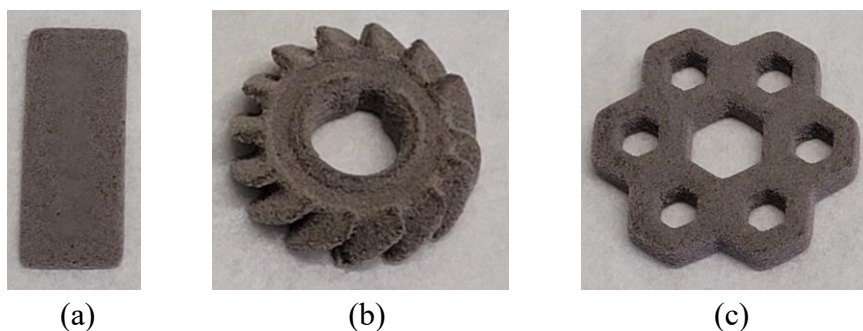


Figura 35: Immagini raffiguranti il rettangolo (a), la ruota dentata (b) e il reticolo esagonale (c) stampati in PBAT + 10% WPL DH.

Dalle Figure 34 e 35 è possibile osservare come il materiale composito ottenuto presenti un colore grigio, per via dell'aggiunta della polvere di WPL DH di colore grigio scuro alla polvere bianca di PBAT.

7.2.3 La stampa 3D degli oggetti in PBAT rinforzato da GTF

Il procedimento descritto per realizzare gli oggetti in materiale composito rinforzato dagli scarti della produzione del vino è stato ripetuto per produrre degli oggetti stampati in 3D in materiale composito rinforzato con gli scarti della produzione del mais. Nel dettaglio sono stati realizzati degli oggetti semplici, come un rettangolo, e degli oggetti più complessi, come la ruota dentata ed il prisma esagonale, aggiungendo alla polvere di PBAT una percentuale in peso pari al 5%, al 10% ed al 15% di GTF, rispettivamente. Gli oggetti sono stati stampati mantenendo invariate sia le dimensioni che il numero di layer. Anche in questo caso i parametri di processo come la velocità di scansione interna e del bordo non sono stati modificati, mentre la temperatura ambientale è stata diminuita da 68 a 65 °C e la potenza del laser è stata aumentata da 4,9 fino a 6,3 W. Nella Tabella 14 sono riportati i parametri di processo che sono stati selezionati per la realizzazione degli oggetti in PBAT, rinforzato dal biofiller GTF.

Tabella 14: Parametri di stampa degli oggetti stampati in PBAT in presenza di GTF.

Parametro		PBAT + 5% GTF	PBAT + 10% GTF	PBAT + 15% GTF
T _{ambientale}	[°C]	65	65	65
Potenza del laser	[W]	5,6	5,6	6,3
Velocità di scansione interno	[mm/s]	2400	2400	2400
Velocità di scansione bordo	[mm/s]	3840	3840	3840

Gli oggetti 3D ottenuti aggiungendo alla polvere di PBAT il 5% in peso di GTF hanno mostrato un livello di densificazione e di consolidamento ottimale, così come quelli ottenuti aggiungendo

il 10% in peso di polvere dello stesso biofiller. Al contrario, gli oggetti ottenuti aggiungendo il 15% in peso di GTF hanno mostrato, nonostante l'aumento della potenza, un livello di densificazione insufficiente, porosità e un comportamento fragile.

Le Figure 36 e 37 riportano le immagini relative agli oggetti stampati in materiale composito, costituito da PBAT e, rispettivamente, dal 5% e dal 10% in peso del biofiller derivante dagli scarti della produzione del mais.

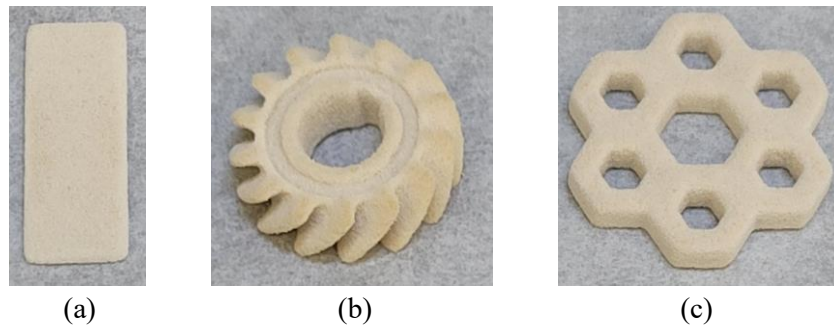


Figura 36: Immagini raffiguranti il rettangolo (a), la ruota dentata (b) e il reticolo esagonale (c) stampati in PBAT + 5% GTF.

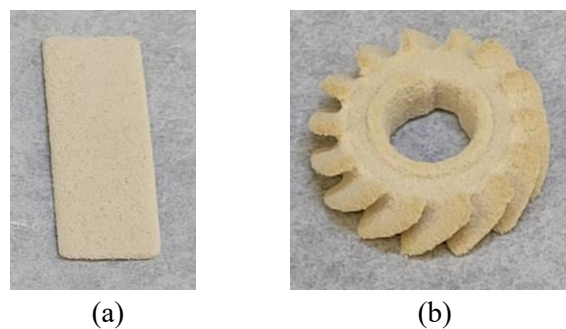


Figura 37: Immagini raffiguranti il rettangolo (a) e la ruota dentata (b) stampati in PBAT + 10% GTF.

Dalle Figure 36 e 37 è possibile osservare come il materiale composito ottenuto presenti un colore giallo, per via dell'aggiunta della polvere di GTF di colore giallo scuro alla polvere bianca di PBAT.

In definitiva, i risultati ottenuti dal processo di stampa 3D SLS evidenziano che aggiungere il 15% in peso di biofiller può inficiare le proprietà finali del materiale, peggiorandone la stampabilità.

7.3 Le proprietà degli oggetti 3D

La tecnica di stampa 3D Selective Laser Sintering è stata impiegata per stampare degli oggetti di piccole dimensioni con geometrie differenti confermando come sia capace di riprodurre in maniera accurata anche delle geometrie complesse e caratterizzate dalla presenza di intagli.

Questa tecnica ha permesso di realizzare, seppur con maggiori difficoltà, anche degli oggetti caratterizzati da uno spessore delle pareti sottile, che hanno richiesto una maggior attenzione durante la fase di recupero e di pulizia del pezzo.

Gli oggetti stampati in polimero tal quale e i compositi ottenuti aggiungendo al PBAT rispettivamente, il 5% ed il 10% in peso dei biofiller hanno mostrato un buon livello di densificazione e di consolidamento; tuttavia, per valutare in maniera approfondita le caratteristiche degli oggetti 3D ottenuti tramite il processo SLS è stato necessario eseguire delle analisi di caratterizzazione, tra cui le analisi termiche TGA e DSC, l'analisi dinamico meccanica DMA e l'analisi densimetrica.

8 I risultati sperimentali della caratterizzazione degli oggetti 3D

In questo capitolo sono illustrati i risultati delle prove sperimentali che sono state condotte sugli oggetti 3D stampati tramite la tecnica SLS in PBAT ed aggiungendo, rispettivamente, il 5% ed il 10% in peso di WPL DH e di GTF. In particolare, i campioni stampati sono stati sottoposti ad alcune tecniche di analisi termica, come la TGA, la DSC e la DMA, ed all'analisi densimetrica, basata sul principio di Archimede, per confrontare le proprietà degli oggetti stampati utilizzando il polimero tal quale con quelle degli oggetti stampati aggiungendo al PBAT il biofiller.

8.1 I risultati della TGA

L'analisi TGA è stata eseguita sui campioni stampati in 3D di PBAT e su quelli ottenuti aggiungendo, rispettivamente, il 5% ed il 10% in peso di WPL DH e di GTF.

Nella Figura 38 vengono illustrate le curve TG e DTG che permettono di confrontare, all'aumentare della temperatura, il comportamento del campione stampato in 3D di PBAT con quello della polvere di PBAT di partenza.

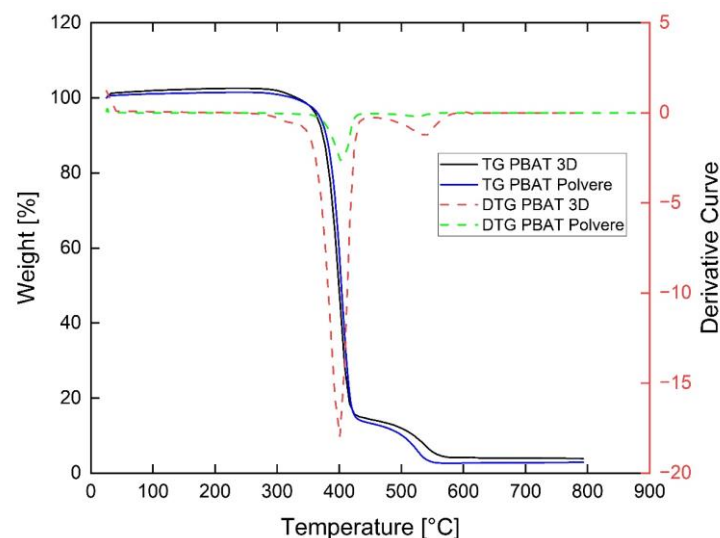


Figura 38: Curve TG, DTG del PBAT stampato in 3D e della relativa polvere.

Dalla Figura 38 è possibile osservare che la curva TG relativa al campione di PBAT stampato in 3D è quasi del tutto sovrapponibile a quella relativa alla polvere di PBAT; in particolare, il campione stampato in 3D inizia a perdere peso ad una temperatura di 346 °C, di poco inferiore rispetto a quella della polvere di PBAT, pari a 351 °C.

Dal confronto delle curve TG è possibile notare, inoltre, che, al termine della prova, il valore del residuo percentuale del campione stampato in 3D è pari a 3,91% ed è, quindi, di poco superiore rispetto a quello della polvere di PBAT, pari a 2,95%.

Dal confronto delle curve DTG è possibile rilevare che entrambi i campioni presentano due step di degradazione in corrispondenza di valori pressoché identici di temperatura.

È possibile, pertanto, evidenziare che a seguito del processo di stampa 3D mediante la tecnica Selective Laser Sintering il PBAT non ha subito delle variazioni significative dal punto di vista delle proprietà termiche.

Nella Figura 39 vengono illustrate le curve TG e DTG che permettono di confrontare il comportamento del campione stampato in 3D di PBAT con quello del composito ottenuto aggiungendo, rispettivamente, il 5% ed il 10% in peso di WPL DH.

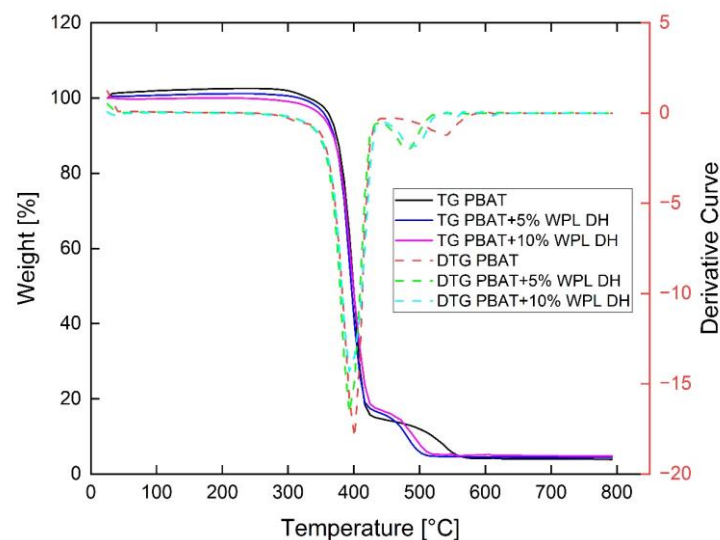


Figura 39: Curve TG, DTG relative al PBAT ed al composito PBAT + WPL DH.

Dalle curve TG riportate in Figura 39 è possibile osservare che all'aumentare della percentuale di WPL DH diminuisce la temperatura in corrispondenza della quale il materiale inizia a perdere peso; nel dettaglio, si ha una diminuzione da 346 °C, nel caso del PBAT stampato in 3D, a 322 °C nel caso del PBAT + 10% WPL DH.

Le curve TG permettono, inoltre, di notare che, al termine della prova, il valore del residuo percentuale aumenta all'aumentare della percentuale di WPL DH, passando dal 3,91% nel caso del PBAT al 4,81% nel caso del PBAT + WPL DH.

Dalle curve DTG è possibile rilevare che i campioni di PBAT ottenuti aggiungendo il WPL DH presentano, anch'essi, due step di degradazione; questi, però, si trovano in corrispondenza di una temperatura minore rispetto al caso del campione di PBAT tal quale.

Nella Figura 40 vengono illustrate le curve TG e DTG che permettono di confrontare il comportamento del campione stampato in 3D di PBAT con quello del composito ottenuto aggiungendo il 5% ed il 10% in peso di GTF, rispettivamente.

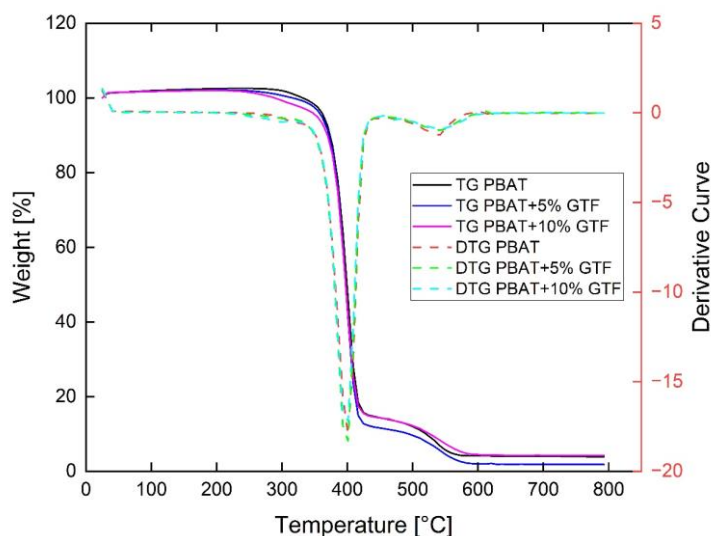


Figura 40: Curve TG, DTG relative al PBAT ed al composito PBAT + GTF.

Dalle curve TG riportate in Figura 40 è possibile notare che all'aumentare della percentuale di GTF diminuisce la temperatura di onset del materiale; in particolare, la temperatura a cui il materiale inizia a perdere peso diminuisce da 346 °C, nel caso del PBAT stampato in 3D, a 314 °C nel caso del PBAT + 10% GTF.

Le curve TG permettono, inoltre, di osservare che, al termine della prova, il valore del residuo percentuale è pari al 4,27% nel caso del PBAT + 10% GTF ed è, quindi, di poco superiore rispetto a quello del PBAT tal quale.

Dalle curve DTG è possibile rilevare che i campioni di PBAT ottenuti aggiungendo il GTF presentano, anch'essi, due step di degradazione; questi si trovano in corrispondenza di una temperatura analoga a quella del campione di PBAT tal quale.

Nella Tabella 15 vengono riportati i dati ottenuti dall'analisi termo-gravimetrica condotta sui campioni stampati in 3D tramite il processo SLS.

Tabella 15: Dati ricavati dall'analisi TGA eseguita sui campioni 3D.

Parametro		PBAT	PBAT + 5% WPL DH	PBAT + 10% WPL DH	PBAT + 5% GTF	PBAT + 10% GTF
T _{ONSET}	[°C]	346	338	322	338	314
T _{MAX 1}	[°C]	401	393	393	401	401
T _{MAX 2}	[°C]	542	479	495	542	542
Res	[%]	3,91	4,47	4,81	1,84	4,27

È possibile, quindi, affermare che l'aggiunta degli scarti della produzione del vino modifica leggermente il comportamento del materiale di partenza all'aumentare della temperatura; l'aggiunta degli scarti della produzione del mais, invece, non altera in maniera significativa il comportamento del PBAT all'aumentare della temperatura.

8.2 I risultati della DSC

L'analisi DSC è stata eseguita sui campioni stampati in 3D costituiti dal PBAT e, rispettivamente, dal 5% e dal 10% in peso di WPL DH e di GTF; questi campioni sono stati sottoposti ad un ciclo di riscaldamento, seguito da un ciclo di raffreddamento e da un secondo ciclo di riscaldamento.

Nella Figura 41 vengono illustrate le curve di raffreddamento e di riscaldamento relative ai campioni di PBAT ottenuti aggiungendo il 5% ed il 10% in peso del biofiller WPL DH, proveniente dagli scarti della produzione del vino.

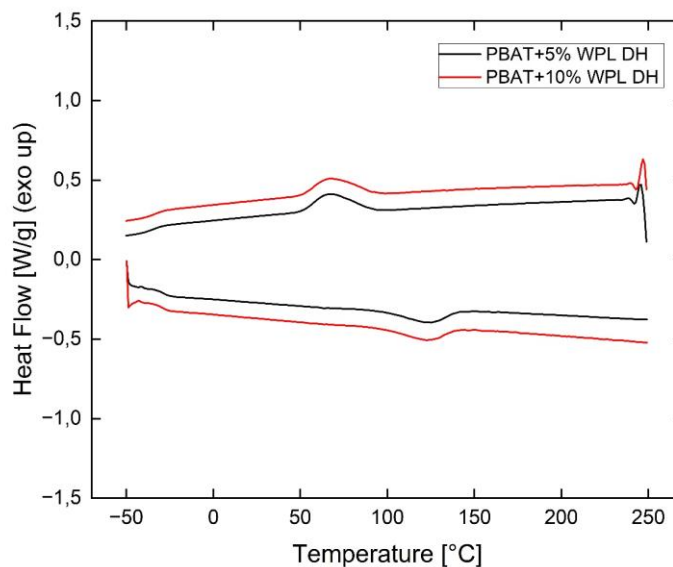


Figura 41: Curve DSC relative ai compositi PBAT + WPL DH.

Dalla Figura 41 è possibile osservare che il materiale composito bio-based ottenuto mediante l'aggiunta del WPL DH presenta un valore della temperatura di fusione che diminuisce lievemente all'aumentare della percentuale in peso del biofiller, passando da 125 °C a 123 °C. È possibile notare, inoltre, che il valore della temperatura di cristallizzazione rimane pressoché invariato all'aumentare della percentuale in peso del WPL DH.

Nella Figura 42 vengono illustrate le curve di raffreddamento e di riscaldamento relative ai campioni di PBAT ottenuti aggiungendo il 5% ed il 10% in peso del biofiller GTF, proveniente dagli scarti della produzione del mais.

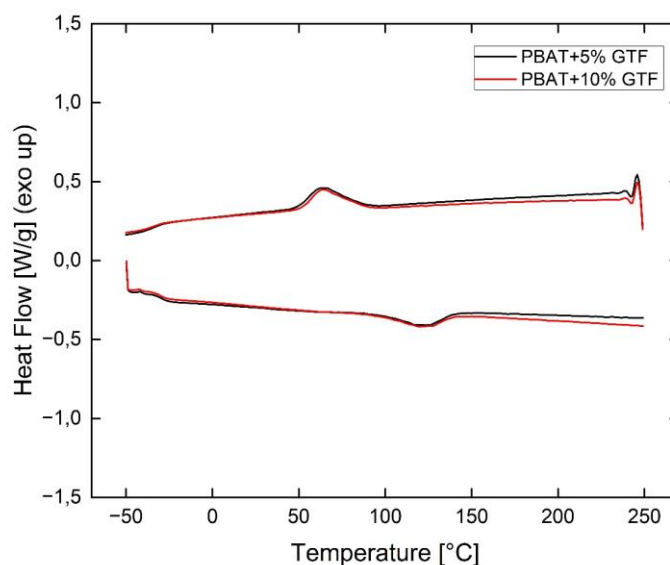


Figura 42: Curve DSC relative ai compositi PBAT + GTF.

Dalla Figura 42 è possibile rilevare che il materiale composito bio-based ottenuto mediante l'aggiunta del GTF presenta un valore della temperatura di fusione che diminuisce lievemente all'aumentare della percentuale in peso del biofiller, passando da 124 °C a 120 °C. È possibile notare, inoltre, che il valore della temperatura di cristallizzazione rimane pressoché invariato all'aumentare della percentuale in peso del GTF.

Nella Tabella 16 sono riportati i dati ottenuti dalla calorimetria a scansione differenziale condotta sui campioni stampati in 3D in materiale composito bio-based.

Tabella 16: Dati ricavati dall'analisi DSC eseguita sui campioni 3D.

Parametro		PBAT + 5% WPL DH	PBAT + 10% WPL DH	PBAT + 5% GTF	PBAT + 10% GTF
T_c	[°C]	68	67	63	64
T_m	[°C]	125	123	124	120
$\Delta H_{\text{campione}}$	[J/g]	15,69	14,75	14,11	24,36
X_C	[%]	14,49	14,38	13,03	23,74

Dai dati riportati in Tabella 16 è possibile osservare come nel caso dei materiali compositi ottenuti tramite l'aggiunta del WPL DH il grado di cristallinità sia pari al 14% circa e, quindi, non vari significativamente all'aumentare della percentuale in peso del biofiller.

Nel caso dei materiali compositi ottenuti attraverso l'aggiunta del GTF, invece, è possibile notare come il grado di cristallinità risulti essere pari al 13% nel caso del PBAT + 5% GTF ed aumenti raggiungendo un valore pari al 23% nel caso del PBAT + 10% GTF; quest'incremento

è dovuto, probabilmente, alla formazione di cristalliti che tendono ad irrigidire il materiale ostacolando il movimento delle catene polimeriche.

8.3 I risultati della DMA

L'analisi dinamico meccanica è stata eseguita sui campioni stampati in 3D di PBAT e su quelli ottenuti aggiungendo, rispettivamente, il 5% ed il 10% in peso di WPL DH e di GTF.

Nella Figura 43 vengono riportate le curve che descrivono l'andamento dello storage modulus al variare della temperatura per i campioni ottenuti tramite il processo SLS.

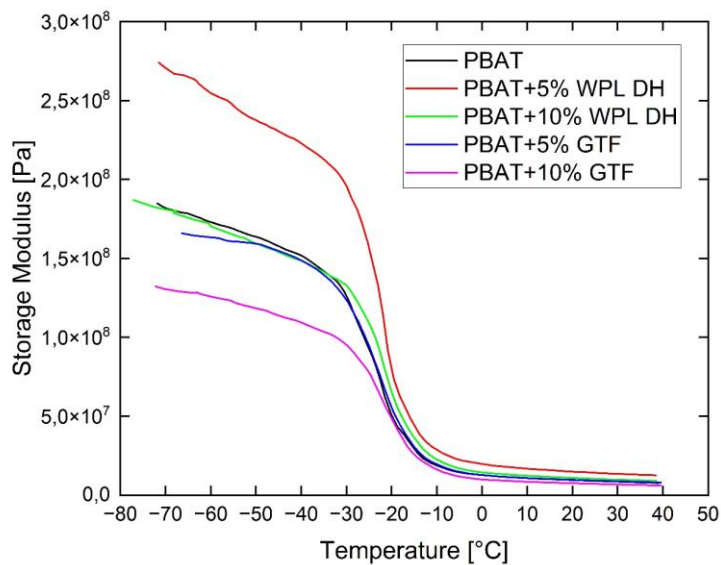


Figura 43: Curve DMA dello storage modulus per i campioni stampati in 3D.

Dalla Figura 43 è possibile rilevare che, in corrispondenza di una temperatura pari a -40 °C , il campione in PBAT + 5% di WPL DH presenta un valore superiore dello storage modulus, pari a 224,3 MPa, rispetto a quello del campione in PBAT tal quale, pari a 153 MPa; ciò è dovuto, probabilmente, alla presenza del biofiller che tende ad irrigidire il polimero riducendone la componente viscosa. Il campione in PBAT + 10% di GTF, invece, è quello che presenta il valore più basso dello storage modulus, pari a 109,8 MPa. I restanti campioni in materiale composito presentano un valore del modulo conservativo pressoché uguale, pari a 149 MPa, che risulta essere di poco inferiore rispetto a quello del campione in PBAT tal quale.

È possibile confrontare questi valori con quelli riportati nel lavoro di Togliatti et al., nel quale viene evidenziato che, ad una temperatura di -40 °C , il valore del modulo conservativo di un campione di PBAT ottenuto tramite stampaggio ad iniezione è pari a 2800 MPa (2). Questa differenza è dovuta, presumibilmente, alla tecnica di AM impiegata per la realizzazione dei

campioni 3D, che possono presentare una maggiore porosità ed una limitata adesione tra i diversi strati di materiale.

Nella Figura 44 vengono riportate le curve che descrivono l'andamento del loss modulus al variare della temperatura per i campioni stampati in 3D.

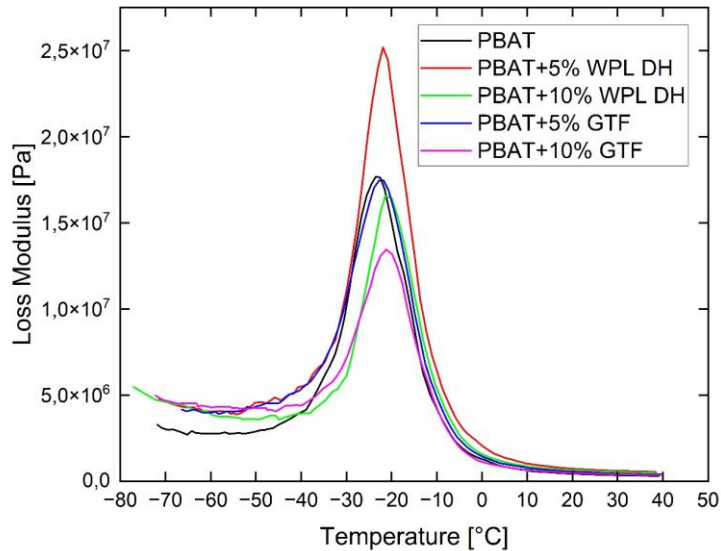


Figura 44: Curve DMA del loss modulus per i campioni stampati in 3D.

Dalla Figura 44 è possibile notare che il campione in PBAT + 5% di WPL DH presenta un picco del loss modulus superiore rispetto a quello del campione in PBAT tal quale; ciò è dovuto, probabilmente, alla dissipazione dell'energia da parte del campione e, quindi, ad un'alta risposta viscosa da parte del materiale composito bio-based.

Nella Figura 45 sono illustrate le curve che descrivono l'andamento della tangente dell'angolo δ in funzione della temperatura per i campioni stampati in 3D.

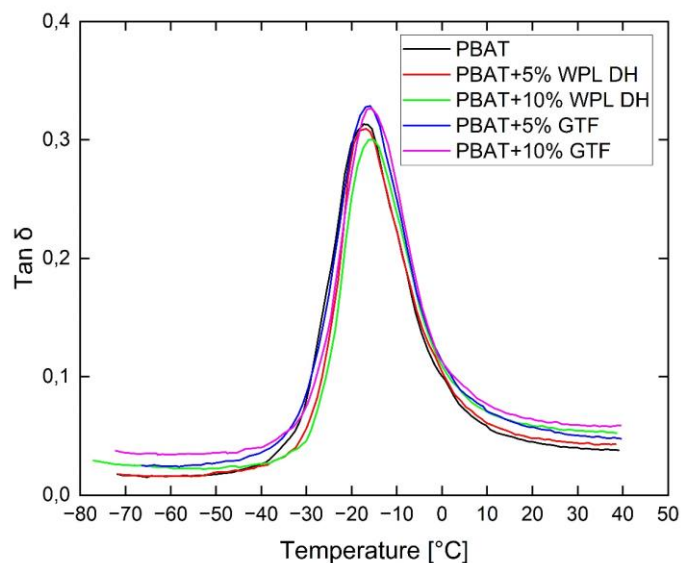


Figura 45: Curve DMA della tangente dell'angolo δ per i campioni stampati in 3D.

Dalla Figura 45 è possibile osservare che la temperatura di transizione vetrosa del campione di PBAT stampato in 3D è pari a $-17,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ed è, quindi, di poco inferiore sia rispetto a quella dei campioni stampati aggiungendo il WPL DH, pari a circa $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$, sia rispetto a quella dei campioni stampati aggiungendo il GTF, pari a circa $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nella Tabella 17, per i campioni stampati in 3D, sono riportati alcuni dati ottenuti dall'analisi dinamico meccanica, tra cui il valore del modulo conservativo ad una temperatura di $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ed il valore della temperatura di transizione vetrosa, ricavato come massimo del picco di $\tan \delta$.

Tabella 17: Dati ricavati dall'analisi DMA eseguita sui campioni 3D.

Parametro		PBAT	PBAT + 5% WPL DH	PBAT + 10% WPL DH	PBAT + 5% GTF	PBAT + 10% GTF
T_g	[$^{\circ}\text{C}$]	-17,3	-16,8	-16,2	-15,9	-15,5
$E' (-40\text{ }^{\circ}\text{C})$	[MPa]	153	224,3	149,4	149,3	109,8

Dai dati riportati nella Tabella 17, infine, è possibile evidenziare che all'aumentare della percentuale in peso del biofiller non si registra una variazione significativa della temperatura di transizione vetrosa del materiale composito bio-based.

8.4 I risultati dell'analisi di densità

L'analisi di densità, che si basa sul principio di Archimede, è stata eseguita sui campioni stampati in 3D costituiti dal PBAT e, rispettivamente, dal 5% e dal 10% in peso di WPL DH e di GTF. I campioni sono stati pesati dapprima in aria, successivamente in etanolo e, dopo esser stati asciugati manualmente, nuovamente in aria.

Nella Tabella 18 sono riportati i dati ottenuti dall'analisi di densità.

Tabella 18: Dati ricavati dall'analisi di densità eseguita sui campioni 3D.

Parametro		PBAT	PBAT + 5% WPL DH	PBAT + 10% WPL DH	PBAT + 5% GTF	PBAT + 10% GTF
W_{air}	[g]	0,4841	0,5649	0,4725	0,5991	0,5184
W_{liq}	[g]	0,1593	0,1914	0,1656	0,2128	0,1830
W_{fin}	[g]	0,8005	0,8704	0,7529	0,9788	0,8658
ρ_{closed}	[g/cm ³]	1,1760	1,1932	1,2149	1,2236	1,2195
ρ_{tot}	[g/cm ³]	0,5956	0,6564	0,6348	0,6171	0,5990
Φ	[%]	52,15	60,99	62,27	56,42	57,70

Dai dati riportati nella Tabella 18 è possibile osservare che i valori di ρ_{closed} , cioè della densità che tiene conto soltanto della presenza delle porosità chiuse all'interno del materiale, risultano essere inferiori rispetto ai valori della densità delle polveri di partenza, pari a $1,2449 \text{ g/cm}^3$ per il PBAT, a $1,6826 \text{ g/cm}^3$ per il WPL DH ed a $1,4161 \text{ g/cm}^3$ per il GTF.

I valori di ρ_{tot} , cioè della densità che tiene conto anche della presenza delle porosità aperte all'interno del materiale, invece, risultano essere piuttosto bassi e suggeriscono che la maggior parte delle porosità presenti all'interno dei campioni stampati in 3D siano aperte.

È possibile notare, inoltre, che la porosità percentuale del campione in PBAT tal quale risulta essere pari al 52,15% e, quindi, inferiore rispetto a quella dei campioni ottenuti aggiungendo il WPL DH, pari al 60,99% nel caso del PBAT + 5% WPL DH ed al 62,27% nel caso del PBAT + 10% WPL DH. La porosità percentuale del campione in PBAT tal quale risulta essere, infine, di poco inferiore rispetto a quella dei campioni ottenuti aggiungendo il GTF, pari al 56,42% nel caso del PBAT + 5% GTF ed al 57,70% nel caso del PBAT + 10% GTF.

È possibile ipotizzare che tale risultato sia dovuto ad una adesione non ottimale tra le particelle di polvere di PBAT e dei biofiller che costituiscono gli strati successivi del materiale composito bio-based e, quindi, alla tecnica di AM impiegata per la realizzazione dei campioni tridimensionali.

9 Conclusioni

L'obiettivo del presente lavoro di tesi è stato realizzare, tramite una tecnica di fabbricazione additiva, degli oggetti stampati in 3D in materiale composito bio-based costituito da una matrice polimerica e da due biofiller provenienti dagli scarti dell'industria agroalimentare. Partendo dai granuli di PBAT, un polimero biodegradabile, attraverso il metodo di sintesi di dissoluzione e precipitazione con solvente è stata ottenuta una polvere di polimero con caratteristiche adeguate al processo di stampa 3D Selective Laser Sintering. In particolare, grazie all'ottimizzazione dei parametri di processo è stato raggiunto sia un alto rendimento nella conversione dei granuli di PBAT in polvere che un'elevata riproducibilità del processo. Dalle analisi termiche eseguite sui campioni della polvere prodotta è stato evidenziato che il PBAT conserva le proprie caratteristiche a seguito del processo di sintesi e, inoltre, che tale materiale presenta un basso grado di cristallinità. Dalle analisi morfologiche, condotte al SEM, è stato osservato che la polvere prodotta presenta una morfologia sferica ed una dimensione delle particelle inferiore a 100 μm , caratteristiche ideali per essere processate mediante la tecnica Selective Laser Sintering. Compositi bio-based sono stati, poi, preparati attraverso l'aggiunta di scarti della produzione del vino "WPL DH" e del mais "GTF", con morfologia irregolare, in percentuali pari al 5%, al 10% ed al 15% in peso.

La successiva fase di stampa 3D tramite Selective Laser Sintering ha dimostrato come sia possibile realizzare degli oggetti di geometria complessa e ben consolidati in materiale composito bio-based costituito da una matrice di PBAT e da una seconda fase di WPL DH e di GTF, rispettivamente. In particolare, grazie all'ottimizzazione dei parametri di processo, sono stati prodotti diversi oggetti in materiale composito caratterizzati da una percentuale in peso pari al 5%, al 10% ed al 15% del biofiller. In quest'ultimo caso, però, i campioni ottenuti hanno mostrato un livello di densificazione non ottimale e, pertanto, non sono stati sottoposti alle analisi sperimentali volte a determinare le proprietà degli oggetti 3D realizzati tramite la tecnica SLS. Dalle analisi termiche eseguite sui campioni stampati in 3D in PBAT, PBAT + WPL DH e PBAT + GTF è stato osservato che non vi sono dei cambiamenti significativi nel comportamento del materiale all'aumentare della temperatura e che il grado di cristallinità degli oggetti 3D è simile fatta eccezione per il caso del PBAT + 10% GTF, che presenta il valore più elevato. L'analisi dinamico meccanica eseguita sui campioni stampati in 3D ha messo in evidenza che la temperatura di transizione vetrosa dei materiali compositi è di poco superiore rispetto a quella del campione di PBAT stampato in 3D e che il valore del modulo conservativo è inferiore rispetto a quello riportato in letteratura, ottenuto tramite l'utilizzo di una tecnica di

produzione tradizionale come lo stampaggio ad iniezione. Dall'analisi di densità eseguita sui campioni tridimensionali è stato, infine, notato che nonostante gli oggetti 3D sembrino ben consolidati da un punto di vista macroscopico nella realtà presentano un'elevata porosità percentuale.

I risultati ottenuti rappresentano, nel complesso, un ottimo punto di partenza per la progettazione e la realizzazione tramite additive manufacturing di manufatti sostenibili in materiale composito bio-based costituito da una matrice polimerica biodegradabile e da una seconda fase proveniente dagli scarti dell'industria agroalimentare. Nello specifico, l'impiego per la prima volta di una tecnica di AM come la Selective Laser Sintering per realizzare un nuovo materiale composito dato dall'aggiunta di un biofiller, proveniente dagli scarti della produzione del vino o del mais, ad una plastica biodegradabile e versatile come il PBAT rappresenta una possibile soluzione per limitare i problemi legati alla gestione degli scarti dell'industria agroalimentare e per attuare un modello di economia circolare maggiormente sostenibile.

9.1 Sviluppi futuri

La realizzazione di oggetti 3D in materiale composito bio-based a matrice polimerica tramite tecniche di fabbricazione additiva si trova, in realtà, ancora in una fase sperimentale. In quest'ottica, il presente lavoro di tesi si è proposto di mettere in evidenza come sia possibile ottenere dei buoni risultati grazie ad una scelta oculata dei materiali e del processo di additive manufacturing; questi risultati, tuttavia, non devono esser percepiti come un punto di arrivo, bensì come un punto di partenza. È possibile, quindi, ipotizzare diverse soluzioni che, in futuro, potrebbero portare ad un ulteriore miglioramento dei risultati raggiunti.

In primo luogo si potrebbe migliorare la sostenibilità del processo di sintesi della polvere mediante l'impiego di un solvente diverso dal cloroformio oppure mediante il recupero del solvente evaporato. In alternativa, si potrebbe scegliere un altro metodo di sintesi della polvere che non richieda l'impiego di solventi organici, come l'emulsione allo stato fuso. La scelta di un altro metodo di sintesi potrebbe consentire, inoltre, di aumentare la quantità di polvere prodotta e, di conseguenza, di stampare oggetti di dimensioni maggiori e con geometrie ben più complesse.

Per quanto riguarda, invece, la fase di stampa 3D tramite Selective Laser Sintering si potrebbe cercare di ottimizzare i parametri di processo con il fine di ridurre le porosità presenti all'interno del materiale e valutare l'aggiunta di agenti compatibilizzanti per migliorare l'interazione

all'interfaccia tra la matrice e la seconda fase. Infine, si potrebbero eseguire delle prove sperimentali volte ad esaminare il comportamento degli oggetti 3D in materiale composito bio-based sotto un determinato carico, con l'obiettivo di migliorarne le proprietà meccaniche.

In conclusione, è possibile affermare che gli incoraggianti risultati ottenuti e le possibili soluzioni proposte per gli sviluppi futuri rappresentano un ulteriore stimolo per la prosecuzione della ricerca e della progettazione sostenibile di materiali compositi bio-based costituiti da una matrice polimerica biodegradabile e da biofiller provenienti dagli scarti dell'industria agroalimentare.

Bibliografia

1. Hesham Moustafa, Chamseddine Guizani, Alan Dufresne. "Sustainable biodegradable coffee grounds filler and its effect on the hydrophobicity, mechanical and thermal properties of biodegradable PBAT composites". In: *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134 (8), p.44498-44508.
2. Elena Togliatti, Diego Pugliese, Alberto Giubilini, Massimo Messori, Dario Milanese e Corrado Sciancalepore. "Novel PBAT-Based biocomposites Reinforced with Bioresorbable Phosphate Glass Microparticles". In: *Macromolecular Symposia*, 2022, 405 (1), p.2100238-2100240.
3. Alessandro Nanni, Mariafederica Parisi e Martino Colonna. "Wine By-Products as Raw Materials for the Production of Biopolymers and of Natural Reinforcing Fillers: A Critical Review". In: *Polymers*, 2021, 13 (3), p.1-29.
4. Elena Togliatti, Cosimo C. Laporta, Maria Grimaldi, Olimpia Pitirollo, Antonella Cavazza, Diego Pugliese, Daniel Milanese e Corrado Sciancalepore. "Preparation and characterisation of PBAT-based biocomposite materials reinforced by protein complex microparticles". In: *Material Proceedings*, 2021, 7 (1), p.20-24.
5. Rosa Taurino, Federica Bondioli e Massimo Messori. "Use of different kind of waste in the construction of new polymer composites: Review". In: *Materials Today Sustainability*, 2023, 21, p.100298-100332.
6. Maximilian A. Dechet, Jochen Schmidt. "On the development of Polymer Particles for Laser Powder Bed Fusion via Precipitation". In: *Procedia CIRP*, 2020, 94, p.95-99.
7. Jean Pierre Kruth, Gideon Levy, R. Schindel, Tom Craeghs, Evren Yasa. "Consolidation of Polymer Powders by Selective Laser Sintering". In: *Proceedings of the 3rd international conference on polymers and moulds innovations*, 2008, p.15-30.
8. Alberto Giubilini, Federica Bondioli, Massimo Messori, Gustav Nystrom and Gilberto Siqueira. "Advantages of Additive Manufacturing for Biomedical Applications of Polyhydroxyalkanoates". In: *Bioengineering*, 2021, 8 (2), p.1-31.
9. Mehrshad Mehrpouya, Henri Vahabi, Massimiliano Barletta, Pascal Laheurte, Valérie Langlois. "Additive manufacturing of polyhydroxyalkanoates (PHAs) biopolymers: Materials, printing techniques and applications". In: *Materials Science & Engineering C*, 2021, 127, p.112216-112228.
10. Jun Liu, Lushan Sun, Wenyang Xu, Qianqian Wang, Sujie Yu, Jianzhong Sun. "Current advances and future perspectives of 3D printing natural-derived biopolymers. In: *Carbohydrate Polymers*, 2019, 207, p.297-316.
11. *Bioplastics market data*. URL: <https://www.european-bioplastics.org/market/> (accesso: 30/08/2023).

12. Maja Rujnic-Sokele and Ana Pilipovic. "Challenges and opportunities of biodegradable plastic: A mini review". In: *Waste Management & Research*, 2017, 35 (2), p.132-140.
13. Materiale didattico del corso: "Degradazione e riciclo dei materiali polimerici" tenuto dal professore Alberto Frache. Dispense relative alle analisi termiche.
14. J.J. Beaman, D.L. Bourell, C.C. Seepersad, D. Kovar. "Additive Manufacturing Review: Early Past to Current Practice". In: *Journal of manufacturing science and engineering*, 2020, 142 (11), p.110812-20.
15. Anketa Jandyal, Ikshita Chaturvedi, Ishika Wazir, Ankush Raina, Mir Irfan Ul Haq. "3D printing - A review of processes, materials and applications in industry 4.0". In: *Sustainable operations and Computers*, 2022, 3, p.33-42.
16. *Rappresentazione grafica processi di AM*. URL: <https://www.process-heating.com/articles/93694-thermal-processes-for-additive-manufacturing> (accesso: 30/08/2023).
17. A. Mitchell, U. Lafont, M. Holynska, C. Semprimoschnig. "Additive manufacturing - A review of 4D printing and future applications". In: *Additive Manufacturing*, 2018, 24, p.606-626.
18. Ian Gibson, David Rosen, Brent Stucker. *Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping and Direct Digital Manufacturing* 2nd ed. New York: Springer, 2015. Cap.3.
19. Tuan D. Ngo, Alireza Kashani, Gabriele Imbalzano, Kate T. Q. Nguyen, David Hui. "Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. In: *Composites Part B: engineering*, 2018, 143, p.172-196.
20. David M. Goldberg, Jason K. Deane, Terry R. Rakes, Loren Paul Rees. "3D Printing Technology and the Market Value of the Firm". In: *Information Systems Frontiers*, 2022, 24 (4), p.1379-1392.
21. Mojtaba Khorram Niaki and Fabio Nonino. "Additive manufacturing management: a review and future research agenda". In: *International Journal of Production Research*, 2017, 55 (5), p.1419-1439.
22. Federico Lupone, Elisa Padovano, Francesco Casamento and Claudio Badini. "Process Phenomena and Material Properties in Selective Laser Sintering of Polymers: A Review". In: *Materials*, 2022, 15, p.183-219.
23. Rakesh Kumar, Manoj Kumar and Jasgurpreet Singh Chohan. "Material-specific properties and applications of additive manufacturing techniques: a comprehensive review". In: *Bulletin of material science*, 2021, 44 (3), p.181-199.
24. Maximilian A. Dechet, Juan S. Gomez Bonilla, Moritz Grunewald, Kevin Popp, Johannes Rudloff, Marieluise Lang, Jochen Schmidt. "A novel, precipitated polybutylene terephthalate feedstock material for powder bed fusion of polymers (PBF): Material development and initial PBF processability". In: *Materials and Design*, 2021, 197, p.109265-109277.
25. Katrin Woody, Lydia Lanzl, Dietmar Drummer. "Selective laser sintering of filled polymer systems: Bulk properties and laser beam material interaction". In: *Physics Procedia*, 2016, 83, p.991-1002.

26. Schmid, Manfred. *Laser sintering with plastics: technology, processes, and materials*. Munich: Hanser Publishers, 2018. Cap. 2.
27. F. Lupone, E. Padovano, M. Pietroluongo, S. Giudice, O. Ostrovskaya, C. Badini. "Optimization of selective laser sintering process conditions using stable sintering region approach". In: *Express polymer letters*, 2021, 15 (2), p.177-192.
28. Rob G. Kleijnen, Manfred Schmid and Konrad Wegener. "Production and Processing of a Spherical Polybutylene Terephthalate Powder for Laser Sintering". In: *Applied sciences*, 2019, 9 (7), p.1308-1324.
29. Manfred Schmid, Antonio Amado and Konrad Wegener. "Polymer Powders for Selective Laser Sintering". In: *AIP Conference Proceedings*, 2015, 1664 (1), p.160009-160013.
30. Ilaria Baesso, Daviv Karl, Andrea Spitzer, Aleksander Gurlo, Jens Gunster, Andrea Zocca. "Characterization of powder flow behavior for additive manufacturing". In: *Additive Manufacturing*, 2021, 47, p.102250-102263.
31. S. Berretta, K. E. Evans, O. R. Ghita. "Predicting processing parameters in high temperature laser sintering (HT-LS) from powder properties". In: *Materials and Design*, 2016, 105, p.301-314.
32. Jochen Schmidt, Marius Sachs, Christina Blumel, Bettina Winzer, Franziska Toni, Karl-Ernst Wirth and Wolfgang Peukert. "A novel process chain for the production of spherical SLS polymer powders with good flowability". In: *Procedia Engineering*, 2015, 102, p.550-556.
33. Xinshuang Yang, Yang Wei, Shuting Xi, Yajiang Huang, Miqui Kong, Guangxian Li. "Preparation of spherical polymer powders for selective laser sintering from immiscible PA12/PEO blends with high viscosity ratios". In: *Polymer*, 2019, 172, p.58-65.
34. Michael Wilczek, Jurgen Bertling, Damian Hintemann. "Optimised technologies for cryogenic grinding". In: *International Journal of Mineral Processing*, 2004, 74S, p.425-434.
35. Maximilian A. Dechet, Anja Goblirsch, Stefan Romeis, Meng Zhao, Franz J. Lanyi, Joachim Kaschta, Dirk W. Schubert, Dietmar Drummer, Wolfgang Peukert, Jochen Schmidt. "Production of polyamide 11 microparticles for Additive Manufacturing by liquid-liquid phase separation and precipitation". In: *Chemical Engineering Science*, 2019, 197, p.11-25.
36. ShuiWei Qiu, YingHui Xia, JiangDong Sun, ShanShan Wang and QuanSheng Xing. "Poly(butylene adipate-co-terephthalate)/Sodium alginate blends have superior characteristics and can be used to fabricate vascular stents". In: *Materials Research Express*, 2022, 9 (5), p.55401-55410.
37. Jiao Jian, Zeng Xiangbin, Huang Xianbo. "An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)-PBAT". In: *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2020, 3, p.19-26.
38. *Scheda tecnica PBAT*. URL: <https://natureplast.eu/it/matiere/biopoliesteri/> (accesso: 30/08/2023).
39. *Scheda tecnica biofillers*. URL: <https://agromateriae.com/> (accesso: 30/08/2023).

40. Nooshin Saadatkah, Adrian Carillo Garcia, Sarah Ackermann, Philippe Leclerc, Mohammad Latifi, Sais Samih, Gregory S. Patience, Jamal Chaouki. "Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis - TGA". In: *Canadian journal of chemical engineering*, 2020, 98 (1), p.34-43.
41. C. Schick. "Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers". In: *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2009, 395 (6), p.1589-1611.
42. T. Hatakeyama e H. Hatakeyama. *Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. Cap.2.
43. Thomas E. Davies, He Li, Stéphanie Bessette, Raynald Gauvin, Gregory S. Patience, Nicholas F. Dummer. "Experimental methods in chemical engineering: Scanning electron microscopy and X-ray ultra-microscopy - SEM and XuM". In: *Canadian journal of chemical engineering*, 2022, 100 (11), p.3145-3159.
44. Miroslav Slouf, Tatana Vacková, Frantisek Lednický and Petr Wandrol. *Polymer surface characterization*. Berlin: De Gruyter, 2014. Cap.6.
45. F. J. Semel and D. A. Lados. "Porosity analysis of PM materials by helium pycnometry". In: *Powder Metallurgy*, 2006, 49 (2), p.173-182.
46. *D7481 Standard Test Methods for Determining Loose and Tapped Bulk Densities of Powders using a Graduated Cylinder*, 2018.
47. Ricard Herrera, Lourdes Franco, Alfonso Rodriguez-Galan, Jordi Puiggali. "Characterization and Degradation Behavior of Poly(butylene adipate-co-terephthalate)s". In: *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2002, 40 (23), p.4141-4157.
48. *Sharebot SnowWhite2 Brochure*. URL: <https://www.sharebot.it/stampanti/snowwhite-2/> (accesso: 30/08/2023).
49. Partha Pratim Das, Vijay Chaudhary. "Tribological and dynamic mechanical analysis of bio-composites: A review". In: *Materials Today: Proceedings*, 2020, 25, p-729-734.
50. *B962 Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle*, 2017.
51. Claudio Badini. *Materiali compositi per l'ingegneria*. Torino: CELID, 2013. Cap.7.

*A mia madre, alla sua forza ed al suo coraggio,
che sono stati d'esempio per affrontare e superare
anche quegli ostacoli che sembravano insormontabili*