

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Studio della reattività delle miscele biomassa-polimero sotto forma di polveri

Tesi di Laurea Magistrale



Relatori

prof. Luca Marmo

ing. Enrico Danzi

Candidato

Zapata Andia Elisa

Dicembre 2024

Abstract

La crescente produzione di plastica e l'esigenza di trovare nuovi modi per produrre energia e carburanti hanno fatto della co-pirolisi una possibile risposta¹. L'utilizzo di materiali di scarto, come le biomasse e i residui delle lavorazioni dell'industria della plastica sembra una soluzione ottimale.

In questa tesi sono state utilizzate miscele di quattro polveri pure: PET e EPS (plastiche), SANSÀ e SCARTO DELLA MACINAZIONE DEL MAIS (biomasse). L'obiettivo è di studiare l'esplosività delle polveri pure e delle loro miscele per capire se i processi di co-pirolisi di plastiche e biomasse possono comportare rischi di esplosione. Si vuole anche indagare se nella miscela si verificano delle interazioni che causano una deviazione dal comportamento atteso.

Nella letteratura scientifica sono presenti alcuni studi² che hanno evidenziato come dalla co-pirolisi (una decomposizione termica senza l'apporto di ossigeno) si possano ricavare dei combustibili solidi, liquidi e gassosi paragonabili a quelli di fonte petrolifera. Inoltre, alcune miscele hanno rese maggiori quindi se ne prospetta il loro utilizzo estensivo. In questa tesi si studia la loro reattività, per investigare l'esplosività e la sensibilità a diversi inneschi dei componenti puri e delle miscele.

Alcuni dei parametri che condizionano la pericolosità della polvere sono: l'umidità della polvere stessa, la sua dimensione, la sua composizione chimica, la temperatura e la pressione a cui si trova la nube di polvere.

Allo scopo di determinare la capacità di polveri e miscele di provocare esplosioni sono stati eseguiti i test d'infiammabilità (secondo standard ISO/IEC 80079-20) e successivamente si sono misurati i parametri deflagranti (quali la pressione massima ottenibile dall'esplosione, la massima velocità di aumento della pressione durante l'esplosione, il limite inferiore di esplosività, secondo UNI EN 14034-1,2,3). A tale scopo si sono utilizzati la sfera di Siwek da 20l ed il forno GG. La distribuzione granulometrica è stata determinata mediante granulometro laser.

Dai risultati sperimentali ottenuti sono emerse delle discrepanze con quanto atteso, che indicano la presenza di un effetto sinergico, ovvero un'interazione tra i componenti della miscela non prevedibile con le correlazioni analitiche. Per esempio, nelle MIT si sono registrate temperature inferiori a quelle attese e nella P_{max} si sono osservati valori sia maggiori che minori (ed in questo caso l'effetto sinergico viene definito negativo).

Il lavoro di questa tesi aiuta a chiarificare il comportamento delle miscele polimero-biomassa e le potenziali deviazioni in termini di P_{max} , K_{st} , MIT, rispetto ai singoli componenti che possono determinare condizioni più severe in termini di sicurezza e conseguenze più gravose rispetto alle previsioni.

¹K.Veijonen, et al., "Biomass co-firing", 2003.

F.Pinto, et al., "Co-gasification study of biomass mixed with plastic wastes", 2002.

²Q.Jin et al. "Synergistic effects during co-pyrolisis of biomass and plastic: gas, tar, soot, char products and thermogravimetric study", 2017.

Sommario

Abstract.....	II
1. Introduzione.....	I
1.1 Organizzazione della tesi.....	I
1.2 Esplosioni.....	II
1.3 Esplosività di polveri.....	III
1.3.1 Esplosioni primarie e secondarie.....	V
1.3.2 Parametri che influenzano l'esplosione.....	VII
1.4 Casi storici.....	XI
1.5 Casi recenti.....	XIII
2. Gli effetti sinergici nel decorso di una esplosione.....	1
2.1 Scopo della ricerca.....	1
2.2 Pirolisi.....	2
2.3 Piro-gassificazione.....	3
2.4 Effetti sinergici.....	3
3. Metodi sperimentali e standard di riferimento.....	8
3.1 Forno di Godbert-Greenwald (G-G).....	9
3.2 Sfera di Siwek da 20 L.....	10
3.3 Granulometro Laser.....	12
3.4 Analisi Termogravometrica (TGA).....	14
4. Risultati ottenuti.....	15
4.1 Temperatura minima di accensione in nube (MIT).....	15
4.1.1 Risultati della misura di temperatura minima di accensione in nube.....	15
4.1.2 Discussione dei risultati delle temperature minime di accensione.....	18
4.2 Parametri deflagranti.....	25
4.2.1 Risultati della massima pressione di esplosione e della velocità massima di aumento di pressione.....	26
4.2.2 Discussione parametri deflagranti.....	46
4.3 Granulometrie e diametri percentili.....	48
4.3.1 Curve distributive miscele di polveri.....	48
4.3.2 Relazione tra i diametri percentili e la composizione delle miscele.....	52
4.3.3 Relazione tra i diametri percentili e i parametri deflagranti delle miscele.....	54
4.3.4 Discussione risultati delle granulometrie e dei diametri percentili.....	57
4.4 Analisi termogravometrica.....	60
4.4.1 TGA in aria.....	60
4.4.2 TGA in azoto.....	62
4.4.3 DTG.....	65

4.4.4 Discussione dei risultati delle analisi termiche.....	67
5. Conclusione	68
6. Lista abbreviazioni.....	71
7. Bibliografia.....	72
8. Appendice.....	I
8.1 Grafici curve distributive polveri pure	I
8.2 Curve cumulative delle polveri utilizzate.....	III
Ringraziamenti.....	IX

1. Introduzione

1.1 Organizzazione della tesi

Al fine di rendere più comprensibili gli argomenti trattati in questa tesi la si è decisa la seguente struttura:

- **1. Introduzione**, dove verrà brevemente descritto il fenomeno delle esplosioni di polveri, i parametri che lo influenzano e i casi storici degli incidenti più rilevanti causati da esse.
- **2. Effetti sinergici nel decorso di un'esplosione**, dove verranno evidenziati i processi in cui sono utilizzate le miscele di biomassa-polimero e lo stato dell'arte sui possibili effetti sinergici rilevati in esse.
- **3. Metodi sperimentali e standard di riferimento**, capitolo nel quale verranno illustrati i metodi, le apparecchiature e gli standard seguiti per lo svolgimento delle prove sperimentali.
- **4. Risultati ottenuti**, dove verranno presentati e commentati i risultati ottenuti per le prove precedentemente spiegate. I risultati saranno sempre confrontati con il modello matematico scelto ai fini dell'individuazione di possibili effetti sinergici.
- **5. Conclusione**, nella quale verranno riportate le conclusioni.
- **6. Lista delle abbreviazioni.**
- **7. Bibliografia.**
- **8. Appendice**, dove saranno riportati alcuni grafici, in quanto per ogni prova sperimentale eseguita si sono ottenuti numerosi risultati e quelli non strettamente necessari alla trattazione si è deciso di riportarli in appendice per completezza.

1.2 Esplosioni

“L’esplosione è una reazione chimica esotermica che quando avviene a volume costante e dà origine ad un improvviso e significativo aumento di pressione”.³[1]

Affinché una esplosione avvenga è necessario che siano presenti tre elementi, il cosiddetto “**il triangolo del fuoco**”, contenente: **combustibile** (riducente), **comburente** (ossidante) ed **innescò**. Il combustibile può presentarsi in stato liquido (benzina, acetone, pentano), solido (plastica, polveri del legno, fibre, particelle metalliche), gassoso (acetilene, propano, idrogeno). Il comburente anche può essere nei tre stati fisici, come liquido (acido nitrico), come gas (ossigeno che è il più comune) e solido (perossidi metallici). L’innescò può essere di diversa natura, ad esempio delle fiamme libere, del materiale incandescente, delle operazioni meccaniche, degli urti, dell’elettricità. [1]



Figura 1.2 1 Triangolo del fuoco [2].

L’esplosività delle polveri dipende dal materiale di cui la polvere è composta, ma in generale più essa è fine, maggiore è l’area superficiale esposta all’aria, più velocemente e violentemente brucerà. In aggiunta, se le particelle risultano adeguatamente disperse in un grande volume d’aria, in modo che ognuna di loro disponga di uno spazio sufficiente per la combustione, l’energia minima di attivazione della combustione è bassa. È bene ricordare che in questo caso una nube di polvere in combustione è un’esplosione di polvere. Se questa combustione avviene in uno spazio confinato (apparecchiature, tubazioni, stanze) i danni in termini di vite umane, edifici e apparecchiature possono essere notevoli (come riportato nei paragrafi 1.4 e 1.5).

La velocità e la violenza di combustione dipendono dal tipo di materiale e soprattutto dalla sua dimensione. Per esempio, un pezzo di legno brucia lentamente se è di grosse dimensioni, mentre se è tagliato in legnetti lo fa molto più velocemente. In particolare, se le dimensioni di questo legno sono inferiori allo 0,1 mm e c’è aria in abbondanza, la combustione è talmente veloce da essere un’esplosione. [1]

³ Rolf K.Eckhoff, 2003, Dust explosion in the Process Industries. Cap 1. Pag.1.

1.3 Esplosività di polveri

È necessario porsi delle domande se si trattano delle polveri nel proprio stabilimento, perché il decorso di una loro esplosione è totalmente diverso da quello che si avrebbe per una nube di gas.

Innanzitutto è necessario definire cosa sia una polvere. Esistono alcuni standard che forniscono questa definizione, tuttavia non permettono di giungere ad una conclusione univoca:

- **NFPA 68** definisce una polvere come un solido finemente suddiviso con diametro minore o uguale a 420 μm ; la polvere combustibile viene invece definita come una polvere che presenta un rischio di incendio o di esplosione quando è sospesa in aria o in altri mezzi ossidanti in un certo range di concentrazione, indipendentemente da forma e dimensione. [2]
- **EN 1127** definisce il pericolo per nebbie e polveri quando il diametro delle polveri è minore di 1 mm, in quanto capace di produrre un grado di dispersione sufficiente a produrre un'atmosfera esplosiva. [3]

Come precedentemente detto, non sono sufficienti gli standard per capire se si sia sottoposti ad un rischio e quale sia la sua magnitudo. È necessario approfondire ponendosi tre domande:

1. La polvere è **pericolosa**?
2. Qual è la **dimensione** della polvere?
3. Quali sono le **caratteristiche** della polvere?

Una polvere è **pericolosa** se è combustibile, disperdibile e sufficientemente reattiva. Minore è la dimensione, maggiori saranno la sua disperdibilità (se non bagnata) e reattività.

La **dimensione** è di fondamentale importanza, viene analizzata con il granulometro laser in laboratorio (3.3) e dai dati ottenuti si possono ricavare una serie di parametri utili per la caratterizzazione della polvere (eq. 1.3 1-3), come il diametro medio ponderato sul volume delle particelle,

$$d_v = \sqrt[3]{\frac{\sum_i n_i \cdot d_i^3}{\sum_i n_i}} = 1.611D, \quad (1.3\ 1)$$

o ponderato sul numero di particelle,

$$d_s = \frac{\sum_i n_i \cdot d_i}{\sum_i n_i} = 1.5D, \quad (1.3\ 2)$$

oppure ponderato in base al rapporto superficie/volume,

$$d_s = \frac{\sum_i n_i \cdot d_i^2}{\sum_i n_i \cdot d_i} = 1.8\ D. \quad (1.3\ 3)$$

Le **caratteristiche** della polvere si possono trovare su alcuni database, come GESTIS-DUST-EX⁴, tuttavia le polveri non possiedono proprietà definite come gli agenti chimici. Le loro caratteristiche dipendono da alcune variabili che caratterizzano il loro stato, ma queste ultime non sono universali. Non è detto che l'umidità e le dimensioni indicate coincidano con quelle del campione prodotto in un certo stabilimento, inoltre, per quanto fornito possa essere il database, non ricomprende tutte le polveri esistenti. Questi sono i motivi per cui si eseguono i test di screening per le polveri commerciali.

⁴ <https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-staub-ex/index-2.jsp>.

Riassumendo, le variabili caratterizzanti una polvere sono quindi: natura chimica, dimensione (distribuzione granulometrica), morfologia (sfere, dischi, fibre..), umidità (che si calcola facilmente con la prova del peso per e post stufa), strato superficiale (per esempio se è ossidato o passivato).[1]

Per quanto riguarda l'esplosività delle polveri al "triangolo del fuoco" (Figura 1.2 1) è necessario aggiungere due vertici, già citati in precedenza, che rappresentano la dispersione della polvere e il confinamento (Figura 1.3 1).



Figura 1.3 1 Pentagono del fuoco [2].

Una polvere può essere considerata "combustibile" se una nube di essa, quando viene innescata con una fonte esterna, dà origine ad un incendio locale che si propaga sufficientemente da continuare a bruciare anche in seguito all'allontanamento dell'innesco. È di fondamentale importanza sottolineare che tutte le polveri esplosive sono combustibili, ma non tutte sono facilmente esplodibili.[4]

Un parametro molto importante per classificare le polveri è l'indice di deflagrazione, indicazione sulla violenza dell'esplosione. In tutti i casi trattati in questa tesi si sottintenderà la deflagrazione come esplosione e non la detonazione. La differenza in questi due termini è visibile dall'onda di pressione che essi generano, come si può notare nella Figura 1.3 2.

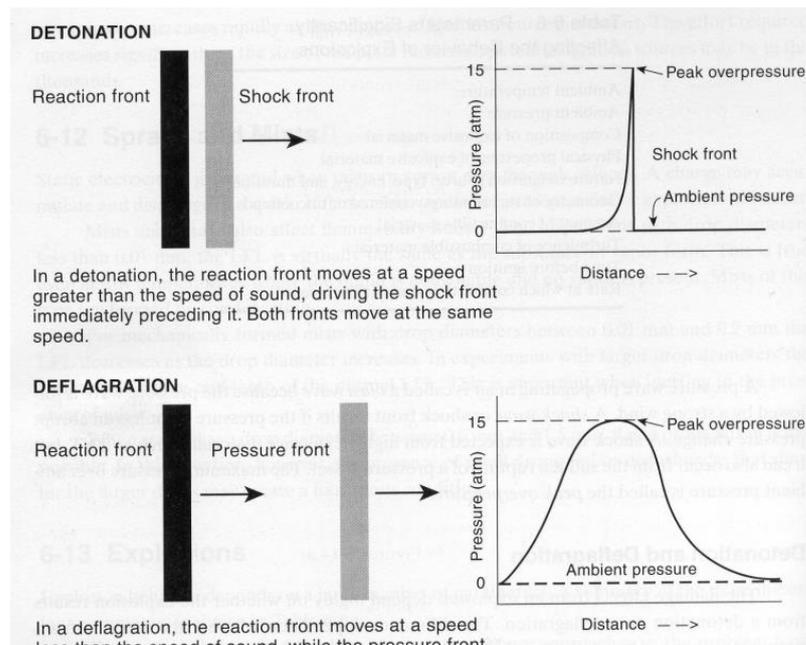


Figura 1.3 2 Differenza di pressione tra DETONAZIONE e DEFLAGRAZIONE [5].

L'indice di esplosività, il K_{st} fornisce le informazioni precedentemente scritte e si calcola secondo la seguente formula (eq. 1.3 4):

$$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{MAX} \cdot V^{1/3} [\text{bar}\cdot\text{m/s}] \quad (1.3 4)$$

e cade in una delle quattro classi riportate in **Tabella 1.3 1**.

CLASSE	K_{st}	ESPLOSIVITÀ
0	0	Non avviene l'esplosione
1	0-200	Esplosione debole
2	200-300	Esplosione violenta
3	>300	Esplosione molto violenta

Tabella 1.3 1 Indice di esplosività.

1.3.1 Esplosioni primarie e secondarie

Ci sono dei requisiti che la polvere deve avere per essere esplosiva, se possiede queste caratteristiche il tipico, decorso di un'esplosione è riportato in **Figura 1.3.1 1**. [2]

Affinché la polvere esploda deve essere sospesa in aria e di solito questo avviene in una apparecchiatura e non in campo aperto. È di fondamentale importanza anche la pulizia dell'ambiente perché un ambiente polverulento, con residui della polvere combustibile, può dare luogo ad un'esplosione secondaria molto violenta, più della primaria, che può causare danni gravissimi, come nel caso di Harbin (paragrafo 1.4).

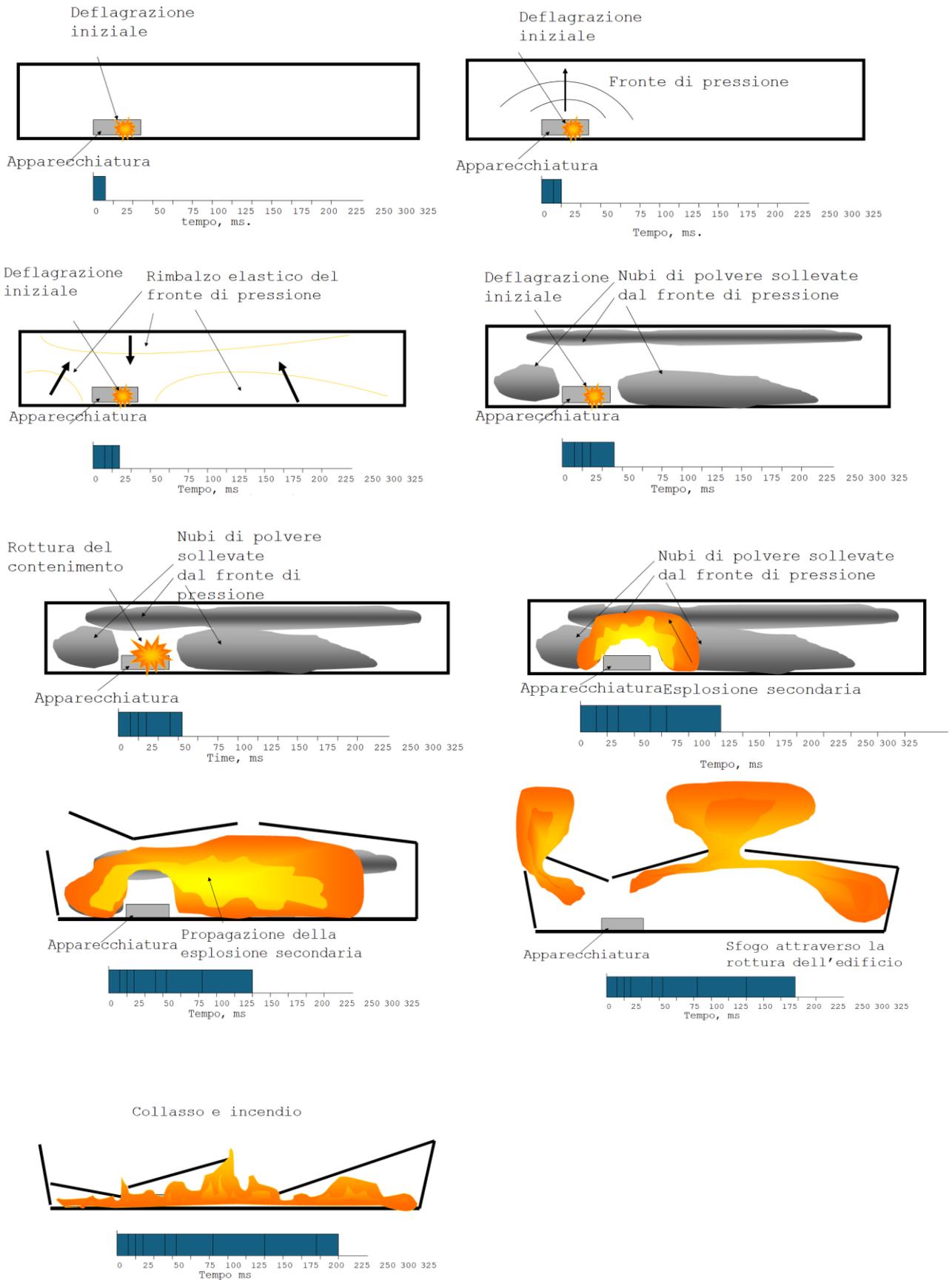


Figura 1.3.1 1 Decorso di un'esplosione di polveri [6].

1.3.2 Parametri che influenzano l'esplosione

Come si è visto nel paragrafo 1.1, ci sono una serie di requisiti da rispettare, contenuti nel pentagono del fuoco, tuttavia ne esistono anche altri che non sono centrali nell'esplosione ma la influenzano [1]. Tra essi si annoverano:

1. Composizione chimica della polvere, compresa l'umidità: cinetica e termodinamica sono sempre fattori entrambi influenzati dalla natura chimica della polvere. La termodinamica è legata al quantitativo di calore sviluppato dalla combustione, mentre la cinetica, alla velocità con cui esso è liberato. Van Laar e Zeeuwen [1] hanno studiato l'influenza della composizione chimica e sono giunti alla conclusione che l'umidità riduce la violenza dell'esplosione (**Figura 1.3.2 1**), in quanto prima deve evaporare l'acqua, poi il vapore acqueo prodotto si meschia ai gas di pirolisi nella zona di pre-combustione e rende il mix meno reattivo, inoltre aumenta la coesione tra la polvere e non ne permette una buona dispersione.

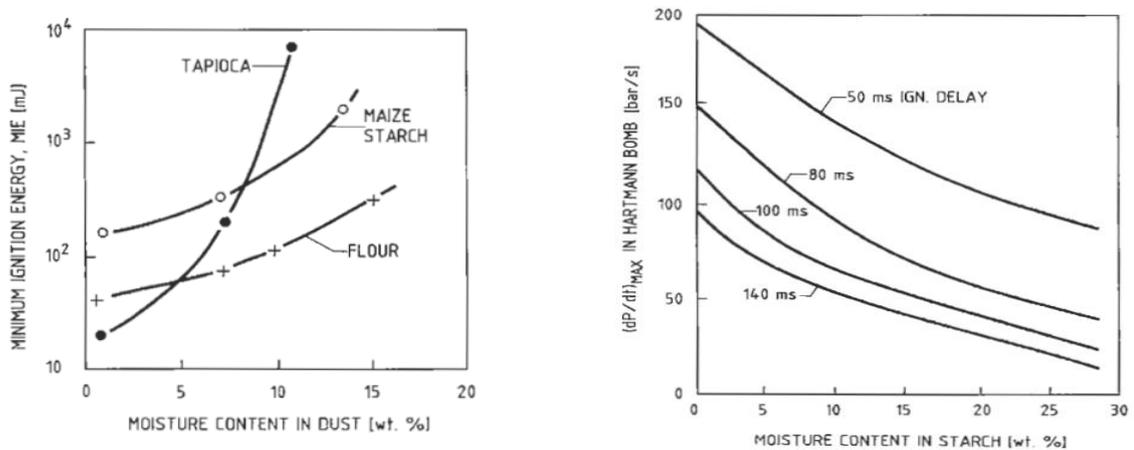


Figura 1.3.2 1 Influenza umidità su MIE e dP/dt^5 .

2. Dimensione delle particelle e area specifica: nel caso di polveri organiche la loro combustione avviene in tre fasi: la devolatilizzazione, il mixing in fase gassosa e la combustione in fase gassosa. La loro durata è influenzata dalla dimensione della polvere. Hertzberg e Cashdollar [1] hanno ipotizzato l'esistenza di una soglia critica per il diametro, sotto la quale la devolatilizzazione diventa così veloce che la combustione è controllata dai meccanismi del mixing e della combustione di gas (**Figura 1.3.2 2**).

⁵ Rolf K. Eckhoff, 2003, Dust explosion in the Process Industries. Cap 1. Pag 28.

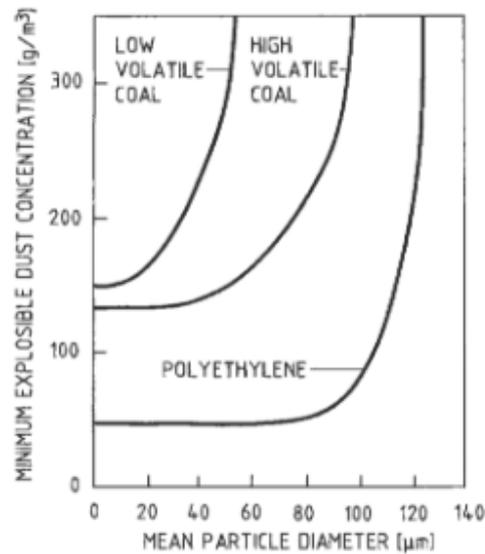


Figura 1.3.2 2 Influenza diametro sul LEL (limite inferiore di esplosività)⁶.

3. Grado di dispersione della polvere: Bryant [1] osservò che i grossi agglomerati di particelle si comportavano come delle particelle grandi unite (Figura 1.3.2 3), per esempio bruciavano in tempi maggiori rispetto alle piccole.

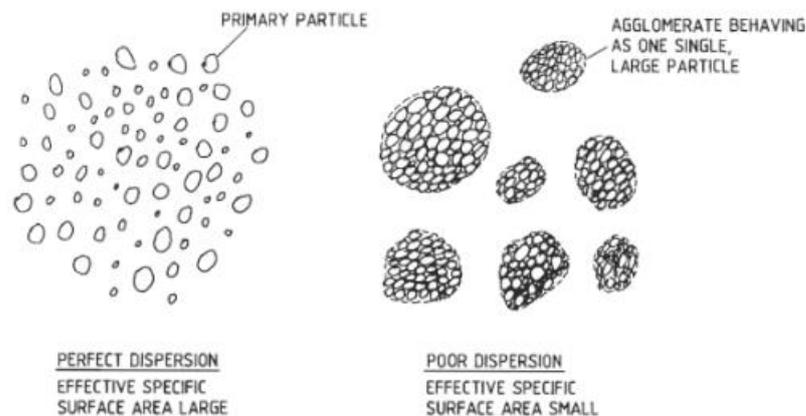


Figura 1.3.2 3 Dispersione delle particelle⁷.

4. Concentrazione di polvere: affinché si verifichi l'esplosione la concentrazione di polvere deve essere compresa in un certo range (Figura 1.3.2 4) che varia dalla minima concentrazione esplodibile, C_i , fino alla massima, C_u , tuttavia non è un percorso lineare ma si ha un picco di reattività dopo lo stechiometrico, C_{stehio} , come verrà anche discusso nel paragrafo 3.2. In ogni caso la massima concentrazione esplodibile C_u non riveste nessuna utilità pratica ed è generalmente di difficile se non impossibile determinazione.

⁶ Rolf K.Eckhoff, 2003, Dust explosion in the Process Industries. Cap 1. Pag. 32.

⁷ Rolf K.Eckhoff, 2003, Dust explosion in the Process Industries. Cap 1. Pag. 34.

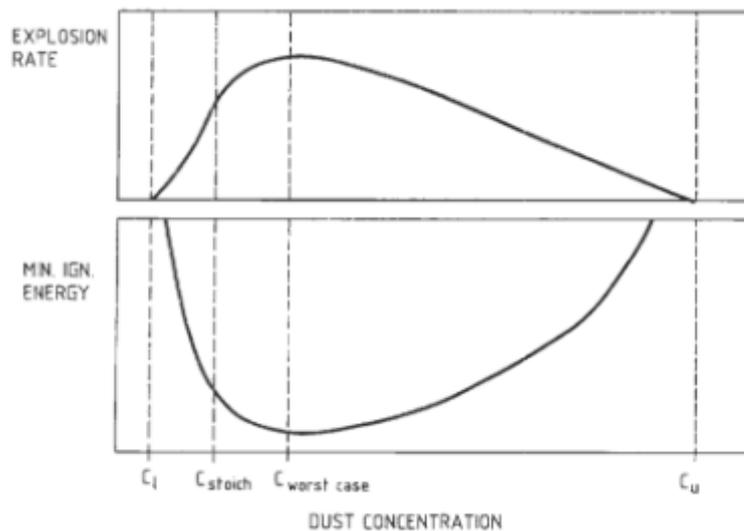


Figura 1.3.2 4 Influenza concentrazione su esplosione⁸.

5. La turbolenza: definita come il movimento casuale dei piccoli elementi di fluido di cui la nube è composta. Il fatto che questi elementi siano mischiati tra di loro permette a una nube di bruciare più velocemente, perché è come se fosse una nuvola tridimensionale laminare di zone calde e combuste e di zone fredde e non bruciate. Ci possono essere due tipi di turbolenza: la prima generata dal processo industriale in cui si forma la nuvola (turbolenza iniziale), e la seconda dovuta all'esplosione stessa mediante l'espansione indotta dal flusso di polvere incombusta davanti al fronte di fiamma.
6. L'ossigeno contenuto: come ci si può aspettare la violenza dell'esplosione diminuisce al diminuire del quantitativo di ossigeno. Concentrazioni di ossigeno minori all'11% impediscono l'esplosione, mentre concentrazioni superiori al 21% aumentano la velocità di combustione.
7. Temperatura iniziale della nuvola di polvere: riportando sotto forma grafica alcuni risultati ottenuti da Wieman e Glarner [1] si nota una tendenza alla diminuzione del LEL all'aumentare della temperatura (**Figura 1.3.2 5**), quindi all'aumentare della temperatura è sufficiente una concentrazione minore di polvere per causare un'esplosione.

⁸ Rolf K. Eckhoff, 2003, Dust explosion in the Process Industries. Cap 1. Pag. 35.

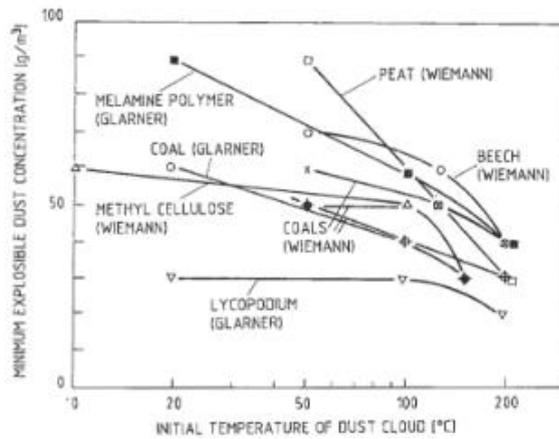


Figura 1.3.2 5 Influenza temperatura sul LEL⁹.

8. Pressione iniziale della nuvola di polvere: se la pressione iniziale è alta, saranno alti anche la violenza dell'esplosione e il LEL. Wiemann [1] studiò l'influenza della pressione iniziale sulla P_{max} raggiungibile con il carbone e ne ricavò una relazione lineare (Figura 1.3.2 6).

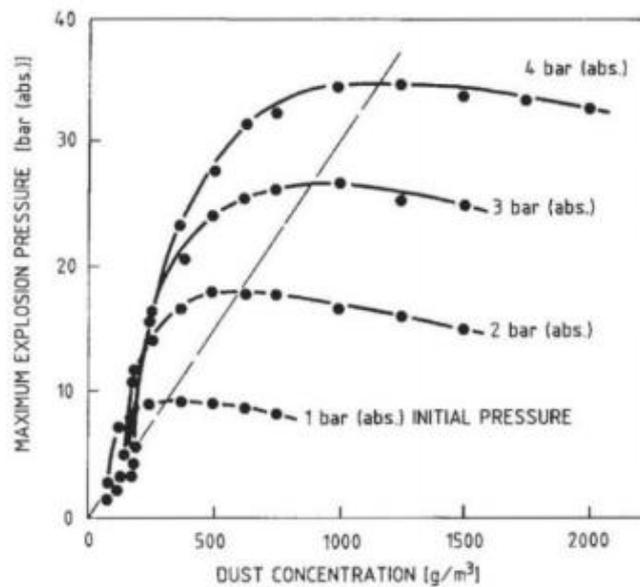


Figura 1.3.2 6 Influenza pressione sulla P_{max} ¹⁰.

9. Presenza di un gas combustibile o di un inerte nella nuvola di polvere: come atteso, uno aumenterà la facilità dell'esplosione e l'altro avrà l'effetto opposto, ma non verranno trattati questi parametri in questa tesi perché gli esperimenti svolti si faranno sempre e solo con aria.

⁹ Rolf K. Eckhoff, 2003, Dust explosion in the Process Industries. Cap 1. Pag. 45.

¹⁰ Rolf K. Eckhoff, 2003, Dust explosion in the Process Industries. Cap 1. Pag. 47.

1.4 Casi storici

La prima esplosione di polveri documentata è quella avvenuta nel 1785 a Torino nella bottega di un panettiere, mentre un garzone era impegnato a spostare sacchi di farina alla luce di una lampada. L'evento fu documentato dal Conte Carlo Morozzo di Bianzè, matematico e chimico dell'epoca. All'epoca non c'erano ancora le conoscenze che ci sono oggi riguardo l'esplosività delle polveri e si riteneva che potessero esplodere solo i gas come idrogeno e metano. [1]

Nel 1845, Faraday e Leyll furono i primi a capire che anche le polveri potevano causare esplosioni, collegando le polveri di carbone all'esplosione che si era verificata in una miniera di Haswell l'anno precedente e concludendo che l'evento primario fosse stato un incendio di metano/aria umido, partito da una lampada Davy difettosa, il cui olio combustibile all'interno non poteva essere l'unico responsabile. [1]

Dopo questi primi incidenti la consapevolezza sull'esplosività delle polveri venne ampliata e il fenomeno ricompreso tra i rischi industriali, tuttavia, con la crescente industrializzazione, il numero di incidenti aumentò nel tempo. Circa il 70% delle polveri lavorate nelle industrie sono combustibili. Dal 1965 al 1985, solamente in Germania, si sono verificate 160 esplosioni di polvere e negli Stati Uniti, dal 1958 al 1978, se ne sono verificate 250, solo nelle industrie dei mangimi. [1]

Altri incidenti storici noti sono: Harbin Linen Textile Plant avvenuto nella Repubblica Popolare cinese il 15 marzo 1987. L'evento fu probabilmente causato da una scintilla elettrostatica scoccata all'interno di una unità di raccolta della polvere causò un'esplosione, che si propagò in pochi secondi, attraverso i condotti che collegavano tra loro le varie unità. L'onda di pressione determinata da queste esplosioni andò a sollevare gli strati di polvere accumulati in altre zone dell'impianto che diedero vita a nubi ed esplosioni secondarie, una nel collettore di polveri ed altre 4 nelle zone di stoccaggio del tessuto. Il bilancio drammatico fu di 58 morti, 177 feriti e 13000 m² di impianto distrutti. [7] [8]

Nel 1994 a Okaharu, in Giappone, l'impianto tessile della Shinko Seishoku Company venne distrutto da un incendio innescato da una scarica elettrica su uno strato di scarti di cotone polverulenti, fortunatamente senza vittime. [4]

Nel 1995 nel Massachusetts, un'esplosione all'interno dello stabilimento della Malden Mills, causò gravi ustioni a 27 operai. Probabilmente avvenne per via del calore presente negli essiccatori, sufficiente a innescare la polvere di nylon. [4]

Nel 2001 avvenne una delle esplosioni più disastrose dell'industria tessile italiana a Vigliano Biellese (BI), nello stabilimento della "Pettinatura Italiana". Ci furono 3 morti e alcuni feriti gravi. Nel complesso in questione venivano svolte le operazioni di lavaggio, cardatura (finalizzata a rimuovere le impurità rimaste tra le fibre, migliorare la miscelazione tra esse e iniziare a parallelizzarle) e pettinatura (volta a eliminare le ultime tracce di materiale ancora presente, scartare le fibre corte e parallelizzare di nuovo le fibre) della lana. L'esplosione nacque probabilmente da un "hot-spot" localizzato nella zona di stoccaggio di un materiale di scarto oppure da una scintilla, ma non fu possibile stabilirlo con certezza. I grandi quantitativi di polvere presenti nello stabilimento sia sul pavimento sia sui macchinari peggiorarono la situazione. La combustione iniziò senza fiamma, ma causò una violenta esplosione con fiamme molto alte (20 -30 m) alimentate poi da polveri di altri settori. [9]

Sempre nel 2001, nei pressi di Biella, presso la Finelvo si verificò un'altra esplosione nello stabilimento di Occhieppo Superiore, che causò la grave ustione di 3 operai. Lo stabilimento si occupava di tintura, essiccazione e produzione di flock di nylon. L'esplosione fu la conseguenza di un fermo impianto (compresa la ventilazione), dove uno strato polveroso si

depositò sul forno nel quale veniva usato olio diatermico e generò un “hot-spot” in uno scambiatore di calore, con produzione di gas caldi e in seguito una combustione senza fiamma. Il successivo avvio delle ventole innescò il fronte di fiamma e provocò l’esplosione primaria, che sollevò altri strati di polveri causando esplosioni secondarie nei filtri a manica e in altri due essiccatori. [10]

1.5 Casi recenti

Di seguito sono stati riportati dei dati estratti dai report annuali, disponibili sul sito di DUST SAFETY SCIENCE¹¹, relativi ad incidenti avvenuti nel mondo, in particolare negli Stati Uniti e nel Canada. Sono stati presi in considerazione quattro anni perché si voleva evidenziare come quasi un 70% degli incidenti sia avvenuto nell'industria del legno e nella produzione del cibo. [11][12][13][14][15] Quindi questi materiali, anche se non sono considerati esplosivi di per sé, possono causare ancora oggi incidenti se le aziende che li trattano non effettuano ad un'analisi del rischio adeguata e non vengono presi i provvedimenti che tale analisi indica.

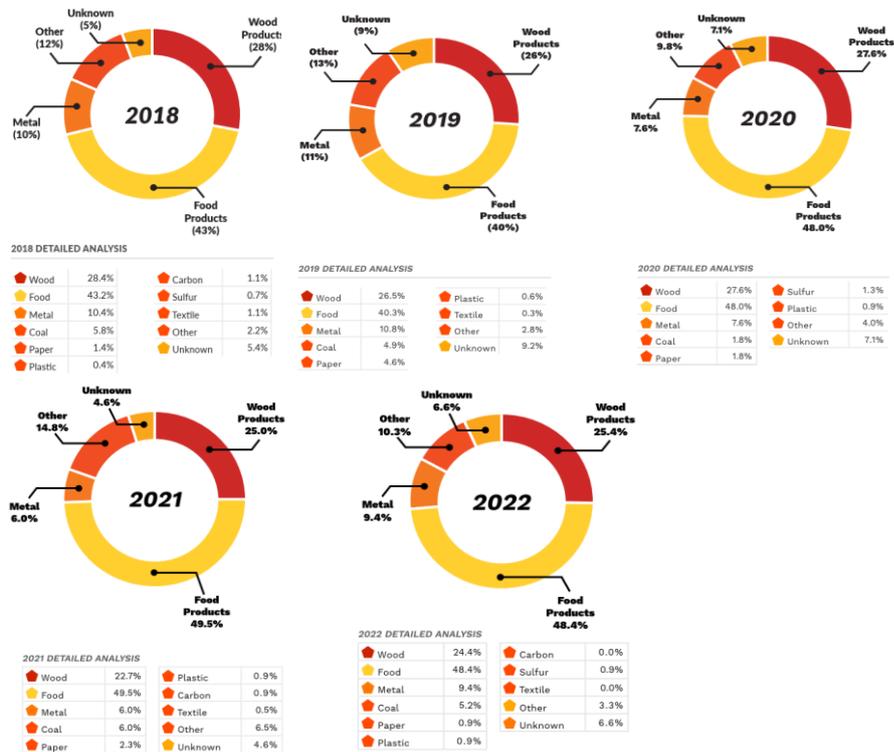


Figura 1.5 1 Grafici a torta sulla natura dei materiali che hanno causato esplosioni dal 2018 al 2022.

Le apparecchiature in cui si verificano più spesso gli incidenti sono: **cicloni**, **silos** (dove la polvere viene stoccata), **essiccatori** ed **elevatori**. Sono tutte apparecchiature in cui il quantitativo di polvere presente è molto elevato. [15]

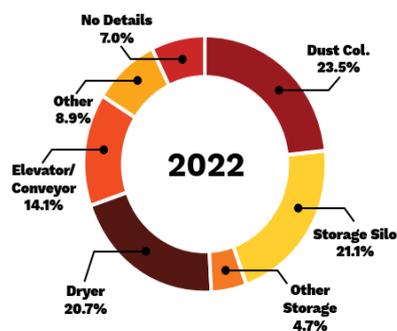


Figura 1.5 2 Grafico sulle apparecchiature in cui si verificano le esplosioni 2022.

2. Gli effetti sinergici nel decorso di una esplosione

2.1 Scopo della ricerca

In questa tesi si è voluto indagare il comportamento di alcune polveri, sia come componenti singoli sia in miscela fra loro: PET e EPS (plastiche) e SANSA e SCARTO DELLA MACINAZIONE DEL MAIS (biomasse). La scelta è stata dettata dal fatto che la produzione della plastica sia in crescita in modo esponenziale dallo scorso secolo [16] e di conseguenza anche il problema del suo smaltimento lo sia, mentre, per quanto riguarda le biomasse utilizzate, se ne sono scelte due “locali”, in quanto la sansa proviene dallo scarto della produzione dell’olio di oliva e lo scarto della farina di mais proviene dalla filiera della farina di mais.

Siccome plastica e biomassa vengono co-incenerite in processi di pirolisi e pirogassificazione (trattati nei paragrafi 2.2 e 2.3) si teme che le loro miscele possano essere particolarmente reattive e quindi si possano venire a creare condizioni più severe in termini di sicurezza nell’impianto in cui vengono trattate e conseguenze più gravose rispetto alle previsioni. Si sono analizzate prima le polveri pure e a seguire le miscele in peso 25%-75%, 50%-50%, 75%-25%, polimero-biomassa.

I parametri che si sono studiati sono stati: la **temperatura minima di innesco** (MIT), la **pressione massima di esplosione** (P_{max}), la **velocità massima di aumento della pressione** (dP/dt), l’**indice di esplosività del materiale** (K_{st}) e la **degradazione termica** (tramite la TGA). Al fine di individuare la presenza di effetti sinergici si sono dovuti confrontare i risultati ottenuti con quelli previsti da un modello matematico. Tale modello è quello di “Le Chatelier” [17], già adottato per lavori precedenti, derivante da una correlazione analitica sul limite inferiore di infiammabilità. La formula del modello è la seguente (eq. 2.1 1):

$$Y_{teorico} = \frac{1}{\left(\frac{w_{plastica\%}}{Y_{plastica}} + \frac{w_{biomassa\%}}{Y_{biomassa}}\right)} \quad (2.1 1)$$

Dove Y è una delle variabili misurate [18], $w_{plastica\%}$ è la percentuale in massa della plastica presente nella miscela e $w_{biomassa\%}$ è la percentuale in massa della biomassa nella miscela. Per l’individuazione degli effetti sinergici si è usata l’equazione 2.1 2

$$\Delta Y = \frac{|Y_{sperimentale} - Y_{teorico}|}{Y_{teorico}} \% \quad (2.1 2)$$

Dove ΔY è l’effetto sinergico e le Y sono sempre le variabili, $Y_{sperimentale}$ è quella misurata in laboratorio e $Y_{teorico}$ è quella calcolata con la eq. 2.1 1. Il modulo è stato inserito perché l’effetto sinergico è stato ritenuto positivo se $Y_{sperimentale}$ indicava una reattività più alta della miscela, quindi una temperatura minima di innesco di una miscela più bassa di quella attesa, una massima pressione e una velocità massima di aumento dell’esplosione più alte delle attese, negativo negli altri casi.

Per imputare lo scostamento verificato ad un possibile effetto sinergico e non al metodo con cui sono state svolte le prove si sono fatte ulteriori analisi di laboratorio, tuttavia non è possibile imputare ad una sola ragione, quindi o solo all’effetto sinergico o solo ai metodi utilizzati, il motivo.

2.2 Pirolisi

La pirolisi è rivolta all'utilizzo di materiale organico con un contenuto di acqua minore del 15%. Il processo prevede la decomposizione termica senza apporto di ossigeno (ad esclusione di quello già presente nella biomassa). La temperatura raggiunta in questo processo è compresa tra 400 °C e 800°C. I prodotti della pirolisi sono tre frazioni¹¹:

- Solida: 20%-30% in peso del materiale iniziale, contiene una elevata quantità di carbonio, quindi possiede un interessante potere calorifico (33.5 Mcal/kg) che lo rende adatto all'uso come combustibile.
- Liquida: 50%-60% in peso, considerabile come un bio-carburante, costituita da molecole a peso molecolare medio-alto come paraffine, isoparaffine e olefine, idrocarburi aromatici (benzene, toluene e xileni) e sostanze ossigenate, clorurate e solforate, in base alla biomassa di partenza. Il suo potere calorifico è di 22-23 MJ/kg su base secca.
- Gassosa: 15%-30%, il gas di pirolisi è composto da idrogeno, monossido di carbonio e anidride carbonica e idrocarburi leggeri. Il suo potere calorifico è medio-alto, 15-22 MJ/kg, per questo può essere utilizzata per produrre potenza elettrica.

Ci sono vari modi per condurre la pirolisi, anche a seconda di quale frazione risulta di interesse:

- Pirolisi convenzionale, si svolge a 500°C con tempi di reazione prolungati e le tre frazioni hanno all'incirca lo stesso peso.
- Carbonizzazione, avviene tra i 300°C e i 500°C e serve per ricavare molta frazione solida e minimizzare le altre.
- Fast pirolisi, che avviene a temperature tra 500°C-650°C con tempo di contatto breve in modo da massimizzare la frazione liquida e minimizzare i composti intermedi.
- Flash pirolisi, che avviene a temperature maggiori di 650°C e con tempi di contatto molto brevi (inferiori al secondo) per massimizzare la componente gassosa.

Le fasi principali della pirolisi sono:

- Essiccamento della materia prima (25°C-150°C).
- Rottura dei legami chimici e liberazione dell'acqua idrata (150°C-250°C).
- Decomposizione termica, depolimerizzazione, deidrogenazione e cracking termico (maggiore di 250°C).

Il processo di pirolisi è attualmente utilizzato per la produzione della frazione liquida, la quale ha un costo di produzione più conveniente rispetto agli altri biocombustibili ma ci sono alcune limitazioni di tipo chimico-fisico. L'instabilità ad elevate temperature e l'elevata viscosità rendono necessario dotare gli impianti in cui viene utilizzato di impianti di up-grade per renderla compatibile con la frazione liquida estratta da greggio. [19].

¹¹ Le percentuali variano in base al materiale utilizzato.

2.3 Piro-gassificazione

È una combustione sotto-stechiometrica con utilizzo di aria o ossigeno. Partendo da combustibili solidi o liquidi si ottengono syngas e un residuo inerte. Il processo comprende tre fasi:

- Essiccazione, in cui l'umidità presente all'interno della biomassa viene estratta come vapore acqueo.
- Pirolisi, vista nel paragrafo 2.2, in cui si forma una frazione solida utilizzata nella fase successiva.
- Gassificazione del carbonio e sua parziale ossidazione. L'ossidazione prevede la reazione di ossigeno e carbonio, formato nella pirolisi, per ottenere anidride carbonica. Le reazioni principali che avvengono in questa fase sono (eq. 2.3 1-2.3 3):



Essendo le reazioni 2.3 1 e 2.3 2 fortemente endotermiche, anche se combinate con la 2.3 3 che è leggermente esotermica non sarebbero comunque spontanee, è necessario fornire ossigeno o aria e le reazioni più comuni che avvengono in questo caso sono (eq. 2.3 4-2.3 6):



Esse sono tutte reazioni esotermiche, che rendono fattibile il processo. [20]

2.4 Effetti sinergici

Come esplicitato nel paragrafo 2.1 con questa tesi si vogliono indagare i possibili effetti sinergici tra le miscele polimero-biomassa. Alcuni sono già noti dalla letteratura, e quindi risulteranno utili per fare un confronto.

Generalmente la composizione delle biomasse ha un maggior contenuto di ossigeno, una maggiore umidità e un minor contenuto di carbonio e di composti volatili rispetto alla plastica. A seconda del feed utilizzato il risultato delle frazioni è ovviamente diverso. Alcuni articoli in questo campo di ricerca, in cui sono stati ottenuti dei risultati interessanti sono:

- Pinto et al. (2002) [21] analizzano l'effetto del PE, $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$, sulla gassificazione delle biomasse. Come nell'articolo di Lopez [22] anche qui si evidenzia il fatto che con l'aumentare del PE si ottiene un maggior quantitativo di H_2 , e una sua maggiore purezza (minor quantitativi di CO e CO_2). Con il 20% di PE si ottiene il massimo di H_2 pari al 50%.
- Paradela et al (2009) [23] hanno indagato sia sulle interazioni tra la biomassa presa in esame, legno di pino e diversi tipi di plastica, quali PE, PS e PP sia sulle migliori condizioni operative. La composizione iniziale dell'esperimento era (in peso): 30% pino, 39% PE, 12% PS, 19% PP. All'aumentare del tempo di reazione aumenta la formazione di alcani a discapito di CO e CO_2 . Un aumento della temperatura di reazione sembra faccia decrescere la frazione liquida a favore di quella gassosa, fenomeno imputabile alle reazioni di cracking che rompono le molecole pesanti in favore di molecole leggere, come mostrato nelle figure **Figura 2.4 1** e **Figura 2.4 2**. Gli effetti sinergici dati dal legno di pino sono stati osservati per la seguente composizione della miscela trattata: 56% PE, 17% PS e 27% PP. All'aumentare del contenuto di pino la frazione liquida diminuisce molto, mentre quella gassosa e quella solida aumentano linearmente. Una pirolizzazione di sola plastica

permetterebbe di ottenere una frazione liquida maggiore del 90%, mentre nel caso della miscela in studio si ottiene circa il 32% di liquido.

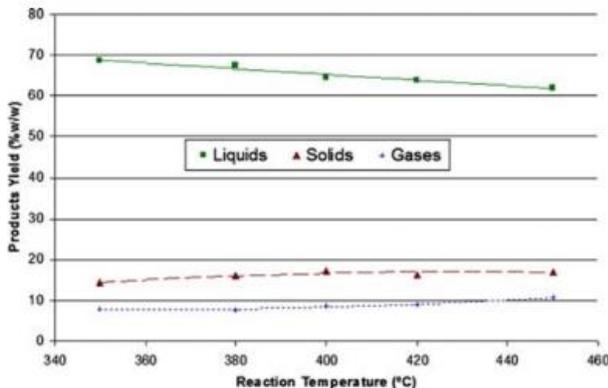


Fig. 5 Effect of reaction temperature on product yield. Optimized reaction time: 15 min, initial pressure: 0.41 MPa and mixture composition: 30% Pine, 39% PE, 12% PS and 19% PP

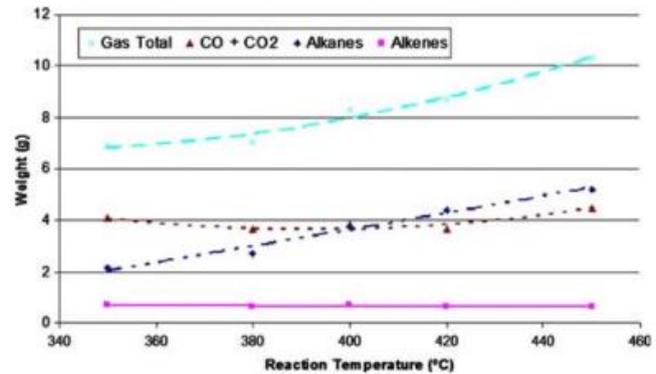


Fig. 6 Influence of the reaction temperature on gas composition (in weight). Optimized reaction time: 15 min, initial pressure: 0.41 MPa and mixture composition: 30% Pine, 39% PE, 12% PS and 19% PP

Figura 2.4 2 Effetto della temperatura sui prodotti (Paradella et al., 2009).

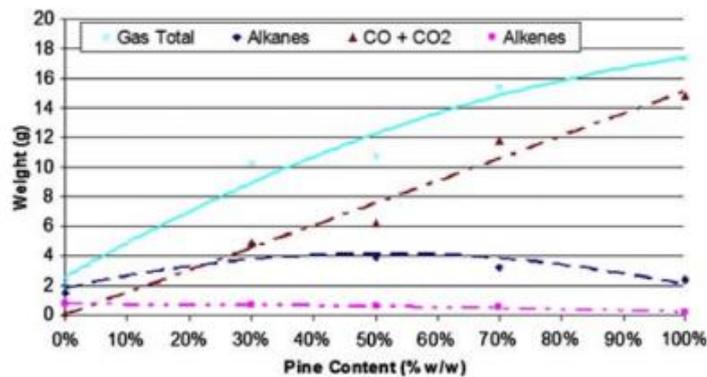


Fig. 12 Influence of the pine content in the waste mixture on the gas composition (in weight). Optimized reaction time: 15 min, optimized reaction temperature: 400°C and optimized initial pressure: 0.41 MPa

Figura 2.4 3 Effetto della composizione della carica (Paradella et al. 2009).

- Zannikos et al (2013) [24] hanno studiato la possibilità di convertire plastiche e biomasse in briquette solide per il riscaldamento domestico. La plastica da cui si partiva erano sia i flaconi vuoti di olio lubrificante raccolte nelle officine sia le bottiglie di plastica (con contenuto di PE variabile tra il 30% e il 70%) e come biomasse il legno di faggio e segatura di pannelli truciolati. Tutte le briquette esaminate non presentavano problemi nella combustione, tuttavia quelle con un contenuto di PE superiore al 40% bruciavano più intensamente e perdevano immediatamente la loro forma grazie alla temperatura di combustione adeguata. I risultati interessanti in questo caso sono i confronti in termini di monossido di carbonio e gli ossidi di azoto riportati in **Figura 2.4 4** dove si può notare che le emissioni di monossido di carbonio più alte di tutte si ottengono con la composizione 70% PE e 30% segatura.

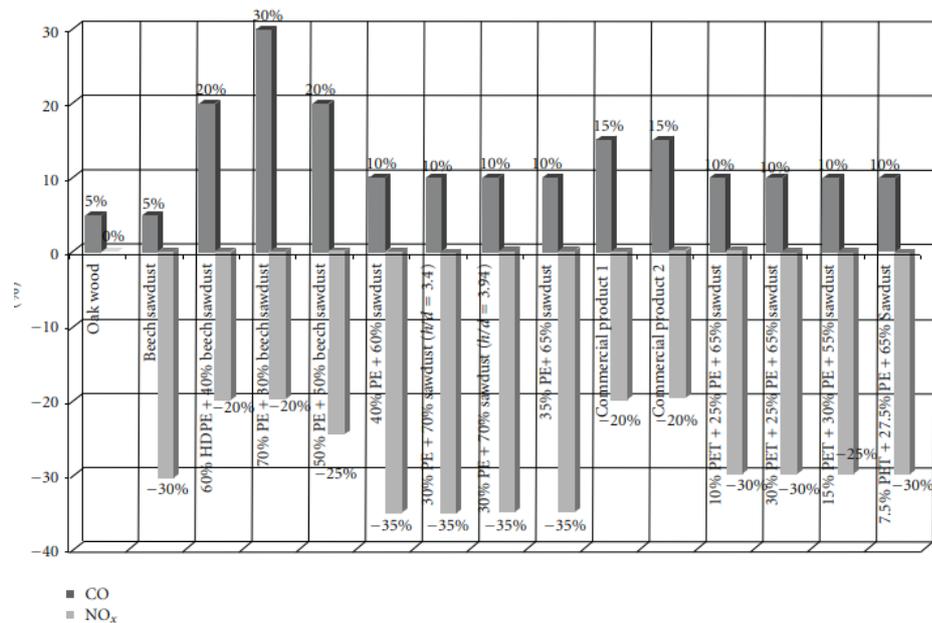


Figura 2.4 4 Effetto della composizione plastica-biomassa sulle emissioni della combustione dei briquette (Zannikos et al., 2013).

- Alvarez et al. (2014) [25] hanno studiato l'effetto nella gassificazione di segatura di legno e PP, HDPE, PS e hanno osservato che la percentuale più alta di gas la ottenevano con il HDPE e il PP, in particolare con il 20% di PP si poteva arrivare a 57% di gas, di cui 36% era H₂.
- Lopez et al. (2015) [22] hanno studiato l'effetto del HDPE in aggiunta alla gassificazione delle biomasse agricole e hanno osservato che la frazione di gas è aumentata di 2.5 volte e questo è risultato più puro rispetto a quello ottenuto solo con biomasse. Questa differenza è dovuta al fatto che HDPE è composto da lunghe catene (C₂H₄)_n che vengono spezzate dalla alta temperatura in modo casuale, ottenendo olefine leggere ed aromatici. Si sono potuti notare effetti sinergici positivi fino ad un'aggiunta del 50% di HDPE, ottenendo così una percentuale di H₂ pari al 57%.
- Robinson et al. (2016) [26] hanno evidenziato un effetto sinergico negativo nella pirogassificazione di miscele legno-PET, rispetto al solo legno, il residuo solido risulta più alto, allo stesso modo le concentrazioni di incombusti, mentre risultano minori sia il potere calorifico sia il quantitativo di gas.
- Jin et al (2017) [27] hanno indagato le interazioni nella co-pirolisi tra biomassa, paglia, e plastica (PU) nella produzione delle varie frazioni, solida, liquida e gassosa, con una temperatura compresa tra gli 800°C e i 1100°C. Per verificare l'esistenza degli effetti sinergici si è fatto il confronto con la seguente relazione lineare: $Y_{teorico} = w \cdot Y_{plastica} + (1 - w) \cdot Y_{biomassa}$, con w frazione in peso e Y una qualsiasi grandezza, determinata sperimentalmente per i componenti puri. La temperatura risulta un parametro molto influente sulle rese delle frazioni, in particolare le ceneri sono prodotte in misura largamente maggiore dalla pirolisi della plastica sopra i 1000°C, come mostrato in **Figura 2.4 5**.

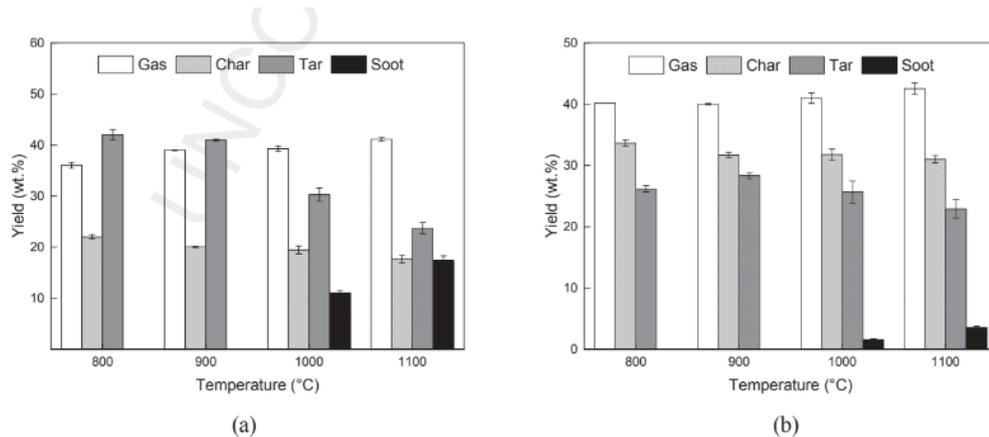


Figura 2.4 5 Effetto temperatura sulla resa nella co-pirolisi (Jin et al.,2017).

Rilevanti effetti sinergici non sono stati osservati né alla temperatura di 900°C, né a 1100°C, come illustrato in Figura 2.4 6.

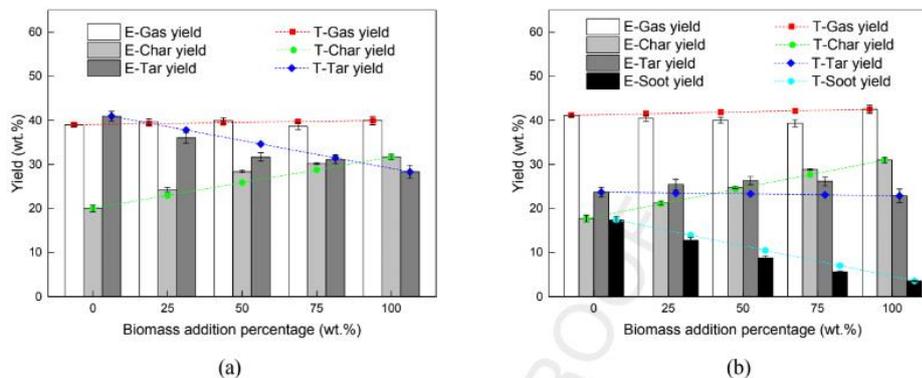


Fig. 4. Gas/char/tar/soot yields of co-pyrolysis at (a) 900 °C and (b) 1100 °C. (Note: E-experimentally measured value, T-theoretically averaged value).

Figura 2.4 6 Effetti sinergici sulla composizione dei prodotti (Jin et al.,2017).

- Lu et al (2018) [28] hanno studiato gli effetti sinergici nella co-pirolisi tra la biomassa (legno di pino, indicato come PW) e la plastica, PE e PVC. I risultati nella co-pirolisi PW-PE hanno mostrato una minor produzione di frazione solida (14%-22%) e una maggior quantità di frazione liquida (3.7%-4%) rispetto ai risultati teorici attesi; invece nel caso di PW-PVC l'effetto è stato opposto, con una frazione solida maggiore (15.5%-27.9%) e meno liquido (7.2%-14.4%) del previsto.
- Rago et al (2020) [29] hanno indagato l'effetto sinergico nella torrefazione (nel caso specifico, un riscaldamento continuo di 10°C/minuto per un tempo di permanenza pari a 30 minuti a 300°C) di rami di mango (MBr), carta di giornale (Np) e LDPE perché erano le tre componenti principali dei rifiuti solidi municipali del Mauritius, dove hanno svolto lo studio. Da esso è emerso che la torrefazione dei rami di mango produce più frazione liquida e gassosa rispetto a quella dei giornali, mentre nessuna delle due frazioni viene ricavata dal LDPE a 300°C, per la limitata degradazione termica della plastica. Interazioni non particolarmente significative sono state trovate nella coppia bucce di mango-carta di giornale e bucce di mango-carta di giornale-LDPE. Uno schema dei risultati è visibile in Figura 2.4 7.

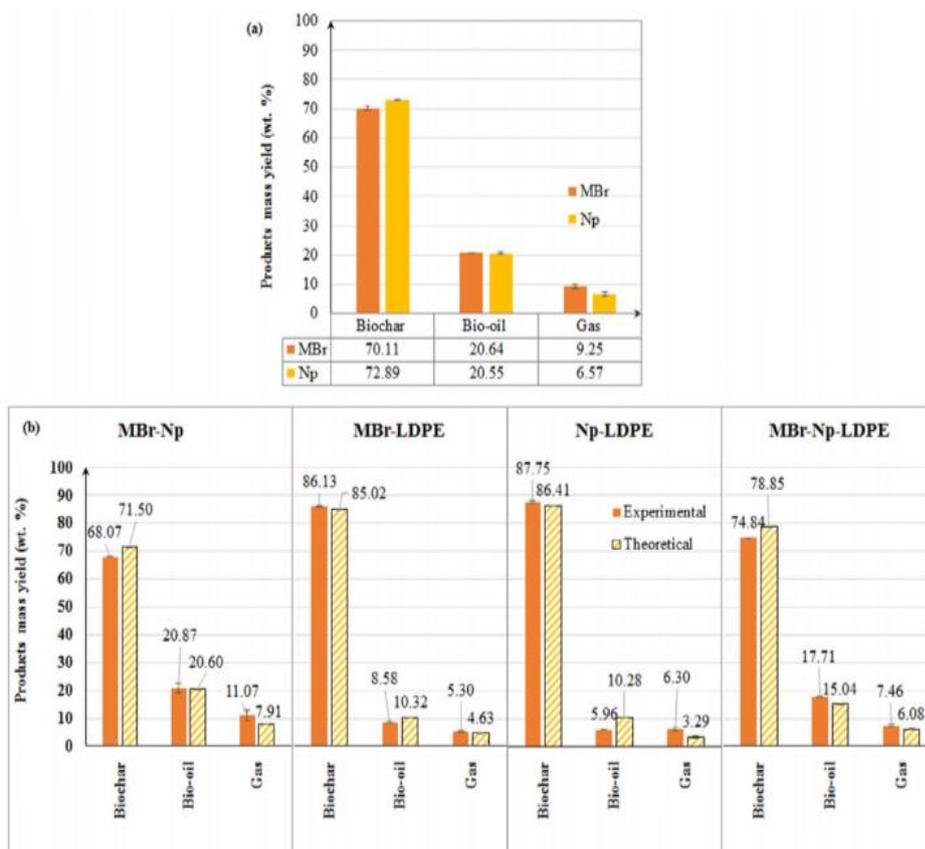


Fig. 3. Mass yield of products during torrefaction of (a) single waste components and (b) their mixtures.

Figura 2.4 7 Influenza della fonte di partenza della torrefazione nei risultati ottenuti (Rago et al.,2020).

3. Metodi sperimentali e standard di riferimento

Come visto in precedenza (paragrafo 1.3) le esplosioni di polveri possono essere prevenute escludendo uno dei cinque elementi del pentagono, per esempio inertizzando la nuvola di polvere, mantenendo il sistema fuori dal range di infiammabilità e evitando le numerose sorgenti di innesco.

Esistono degli standard tecnici che permettono di determinare la reattività del materiale polveroso e forniscono un'indicazione necessaria per la prevenzione delle esplosioni, tuttavia non vi è una correlazione matematica tra quanto trovato sperimentalmente in condizioni di laboratorio e quello che succede operativamente in un ipotetico impianto. I test forniscono un'indicazione che deve essere successivamente valutata per poi agire di conseguenza. Queste sono prove di tipo "screening", ovvero verificano se una polvere è reattiva o meno nelle condizioni previste di prova. In questa tesi vengono utilizzati per capire se le miscele sono più o meno reattive. Si tratta di test generalmente effettuati nel corso di prove commerciali condotte per aziende, che hanno interesse a valutare i propri materiali per ragioni di sicurezza. In particolare i test utilizzati sono:

- Determinazione della temperatura minima di innesco, MIT, tramite il forno di **Godbert-Greenwald**, secondo lo standard **ISO/IEC 80079-20**.
- Determinazione del K_{st} , dP/dt , P_{max} , utilizzando la **Sfera di Siwek da 20 L**, secondo lo standard **UNI EN 14034-1 e 2**.
- Determinazione della distribuzione granulometrica attraverso il **Granulometro laser**, secondo lo standard **ISO 13320:2020**.
- Determinazione della massa persa tramite **analisi termogravometrica (TGA)**.

Per tutti i test effettuati le polveri si sono setacciate con un diametro da maglia 500 μm . Nel seguito si descrivono le apparecchiature utilizzate.

3.1 Forno di Godbert-Greenwald (G-G)



Figura 3.1 1 Forno Godbert-Greenwald.

L'apparecchio è costituito da un forno a tubo centrale montato verticalmente, avente lunghezza di 216 mm e diametro interno di 36 mm, aperto alla base sulla quale è riposto uno specchio riflettente in cui si verifica l'avvenuta accensione della polvere all'interno del forno, tramite visione della fiammata. Il forno G-G include anche un sistema di iniezione pneumatico (che fornirà il getto d'aria in pressione) e un serbatoio porta-campione. Funziona impostando manualmente la temperatura desiderata, sospendendo la polvere di interesse caricata nel porta-campione, tramite il getto di aria compressa, che provoca una notevole turbolenza e crea la nube di polvere all'interno della camera di combustione. Se si vede la fiammata nella zona riflettente, allora è avvenuto l'innesco (lo è anche se la fiammata arriva in ritardo di qualche secondo) e si segue lo standard per i passaggi successivi. Il fatto che l'innesco in ritardo venga comunque considerato valido per le miscele non è del tutto corretto e questo verrà discusso nell'apposito paragrafo 4.1.2.

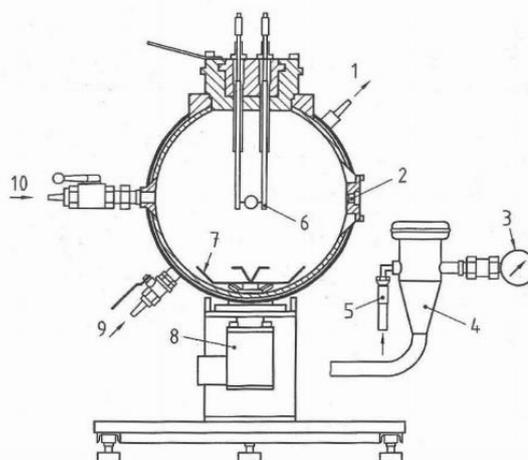
In particolare, lo standard prevede di analizzare la polvere da 500°C, utilizzando una massa di campione pari a 0.3 g e con una pressione di 0.3 bar (dove si intende la differenza tra pressione di lavoro e dell'ambiente circostante), se l'innesco si verifica lo standard prevede di abbassare di 20°C la temperatura (lasciando uguali le altre variabili operative) e procedere fino a quando non si effettuano 10 prove consecutive ad una certa temperatura senza accensione, solo a questo punto si è trovata la temperatura minima di innesco, la MIT. Le scintille incandescenti che si possono osservare non sono considerabili innesco. Se, invece, la polvere non presenta innesco, lasciando invariate le altre condizioni operative, si sale di 50°C con la temperatura e si ripete la prova, se l'innesco si verifica si procede come descritto sopra, quindi abbassando la

temperatura di 20°C e procedendo con i test a questo nuovo valore, altrimenti, se di nuovo l'innesco non avviene, si procede con l'innalzamento della temperatura sempre di ulteriori 50°C. Secondo lo standard se a 600°C la polvere non si è accesa, allora si considera come non infiammabile, tuttavia, in questa tesi si è deciso di sfruttare al massimo le potenzialità del forno e di alzare la temperatura fino a quando non si è verificato l'innesco, quindi fino a 740°C. Anche per quanto riguarda la pressione, nel caso della sansa, come verrà analizzato più nel dettaglio la pressione di iniezione è stata elevata ad 1 bar. Queste modifiche verranno discusse nell'apposito paragrafo 4.1.2.

3.2 Sfera di Siwek da 20 L



EN 14034-2:2006+A1:2011 (E)



Key

1	water outlet	6	ignition source
2	pressure sensor	7	rebound nozzle
3	manometer	8	fast acting valve
4	dust container (0,6 dm ³)	9	water inlet
5	air inlet	10	outlet (air, reaction products)

Figura 3.2 1 Sfera di Siwek esterno ed interno.

L'apparecchio in questo caso è costituito da una sfera cava in acciaio inox con volume commerciale di 20L, una camicia, una pompa a vuoto necessaria a creare il vuoto all'interno della camera della sfera, un porta-campione ed una sorgente di accensione, posizionata al centro della sfera. Prima di ogni nuova prova è necessario effettuare un test-check, cioè un test senza inneschi e materiale, per assicurarsi che tutto funzioni correttamente.

Per effettuare questo test il campione di polvere viene collocato nel serbatoio porta-campione ed iniettato nella sfera mediante dell'aria compressa attraverso un apposito dispersore. La sfera viene evacuata a -0,6 bar prima di ricevere il getto d'aria, seguendo gli standard, in modo che, una volta dispersa la polvere, la pressione interna della sfera risulti equivalente a quella atmosferica. Il sistema di controllo attiva gli accenditori (che causeranno l'esplosione della polvere) al centro della sfera dopo 60ms della dispersione della polvere. L'esplosione si considera avvenuta se viene rilevata una sovrappressione pari o superiore a quella creata dalla sorgente di accensione da sola in aria aumentata di 30 kPa.

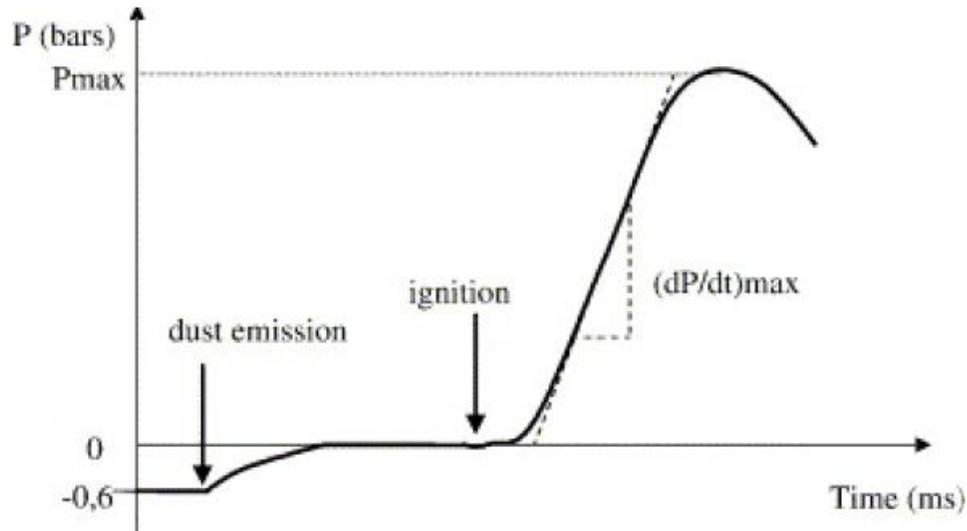


Figura 3.2 2 Andamento della pressione all'interno della sfera di Siwek in funzione del tempo.

La misura di interesse è la pressione in funzione del tempo e viene studiata attraverso due curve, quelle della P_{max} e del dP/dt in funzione del tempo. L'energia rilasciata dagli inneschi utilizzati è di 10 kJ (5kJ per ogni innesco e si utilizzano a coppie). Le curve sono state ottenute partendo da una concentrazione di 125 g/m^3 (2.5 g/20L).

L'intervallo di tempo che intercorre tra l'accensione ed il verificarsi di P_{max} è chiamato t_1 , quello che intercorre tra l'accensione e l'intercettazione di una linea tangente alla curva di pressione, ovvero dP/dt , è t_2 . Come previsto dallo standard la misura è stata ripetuta 3 volte.

3.3 Granulometro Laser



Figura 3.3 1 Granulometro Laser.

Lo strumento viene utilizzato per determinare la distribuzione dimensionale dei campioni analizzati, in quanto come si è visto nel paragrafo precedente (1.3) è di fondamentale importanza. Il granulometro sfrutta la diffrazione laser: le particelle illuminate da un fascio laser diffondono la luce secondo un angolo correlato alla dimensione. L'angolo osservato di diffusione (scattering) aumenta secondo legge logaritmica al diminuire delle dimensioni particellari; anche la sua intensità dipende dalle dimensioni e diminuisce in relazione alla superficie trasversale della particella. Riassumendo, particelle grandi diffrangono la luce con angoli stretti e ad alta intensità, invece particelle piccole lo fanno con angoli ampi e a bassa intensità. I diametri che si ottengono dallo strumento sono quelli della sfera di equivalente volume.

Da queste analisi si ottengono i diametri percentili d_{10} , d_{50} , d_{90} (che sono utili per le prove commerciali) e le curve distributive e cumulative, che servono per analizzare i diametri delle particelle. Dalle curve distributive si può ricavare la dimensione media delle particelle e anche il valore di dimensione minima e massima di quest'ultime. Dalle curve cumulative è possibile risalire alla frazione di particelle aventi una dimensione minore di un valore "x" che si intende studiare.

Questa analisi risulta importante nelle miscele poiché si voleva indagare il possibile effetto sinergico nelle miscele analizzate. Inoltre, questa determinazione è anche utile per capire se i campioni tendevano o meno ad aggregarsi, comportamento che inficia la loro reattività.

d(0.1): 28.405 um

d(0.5): 151.899 um

d(0.9): 477.276

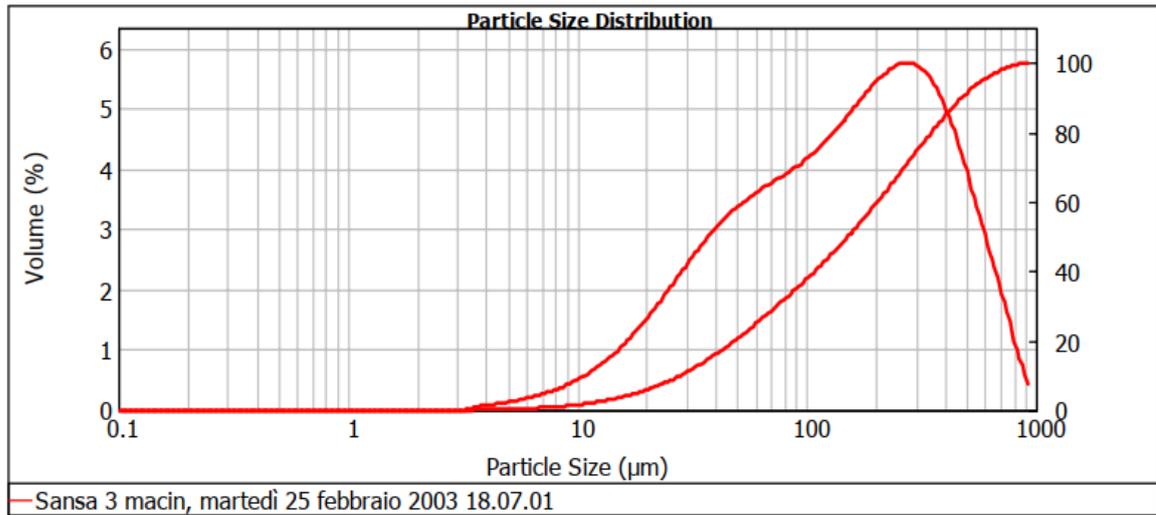


Figura 3.1 2 Esempio dei risultati del granulometro.

3.4 Analisi Termogravimetrica (TGA)

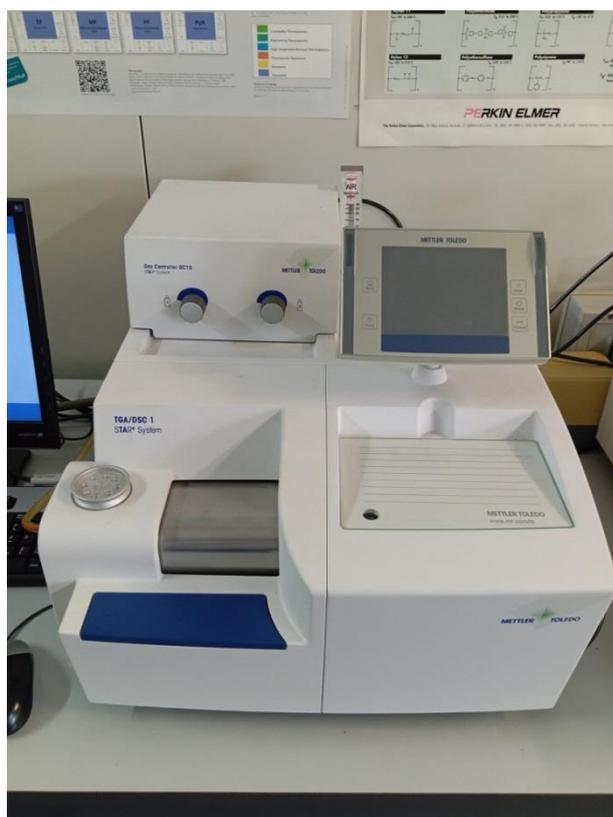


Figura 3.4 1 Strumento TGA.

È un'analisi termica sperimentale che consiste nella misurazione continua della variazione della massa di un campione sottoposto ad una rampa di temperatura in condizioni di atmosfera controllata. Per eseguire questa analisi 5 mg di polvere sono stati inseriti nella vaschetta di allumina e riscaldati alla velocità di 20°C/min. Dalle analisi ottenute si possono ricavare le variazioni di peso che il campione analizzato subisce (e quindi dedurre se sono presenti dei componenti volatili), e identificare meccanismi e le cinetiche di decomposizione delle molecole. In questo caso le TGA sono state fatte sia in aria che in azoto, in quanto il comportamento in aria è importante per le azioni esotermiche ma è quello in azoto che fornisce le informazioni sulla degradazione dei componenti della miscela e della pirolisi.

I parametri importanti in questa analisi sono: T_{onset} , cioè la temperatura a cui inizia la degradazione, e T_{offset} la temperatura superata la quale non si ha più variazione significativa di massa. Dal grafico massa-temperatura si possono dedurre entrambi i parametri, il primo corrisponde al punto in cui la curva inizia a scendere mentre il secondo corrisponde al punto in cui la curva raggiunge un plateau. Un altro parametro importante è il flesso della curva TGA, che nel grafico della DTG, ovvero la derivata della TGA, corrisponde ad un picco ed è indice della massima perdita di peso in funzione della temperatura.

4. Risultati ottenuti

In questo paragrafo verranno riportati e commentati tutti i risultati ottenuti dalle prove sperimentali descritte nel capitolo 3.

4.1 Temperatura minima di accensione in nube (MIT)

Nei grafici seguenti in ascissa si trova la percentuale in peso della biomassa presente nella miscela analizzata e in ordinata la temperatura.

4.1.1 Risultati della misura di temperatura minima di accensione in nube

Di seguito verranno riportati i dati ottenuti sotto forma di grafici. Per ogni miscela biomassa-polimero (75%-25%; 50%-50%; 25%-75%) saranno rappresentati il grafico, contenente sia i punti sperimentali (rombi blu) che quelli calcolati secondo Le Chatelier (linea rossa), e la tabella in cui è riportato in percentuale l'effetto sinergico trovato, calcolato secondo l'equazione 2.1 2. Si ricorda che l'effetto sinergico in questo caso viene considerato positivo che la temperatura sperimentale risulta più bassa di quella attesa e negativo in caso contrario.

Per agevolare la lettura e i confronti sui dati ottenuti prima verranno riportati tutti i grafici e le tabelle ottenuti e dopo saranno commentati nel paragrafo 4.1.2.

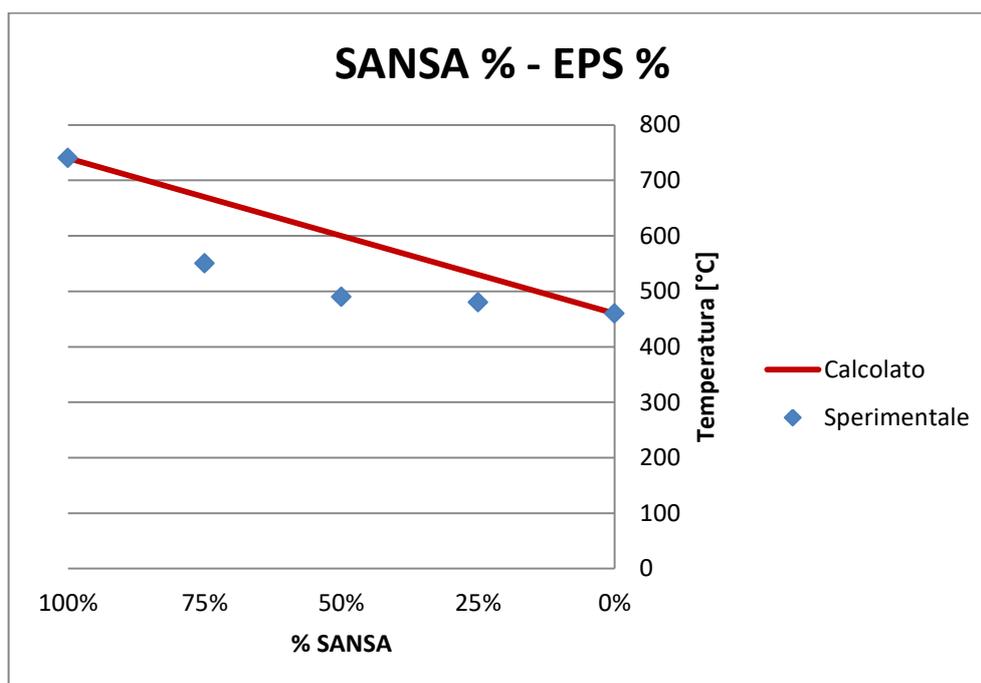


Figura 4.1.1 1 MIT MISCELA SANSA-EPS.

SANSA-EPS	SINERGIA
75%-25%	14,5%
50%-50%	13,6%
25%-75%	5,51%

Tabella 4.1.1 1 Effetto sinergico sulla MIT di SANSA-EPS.

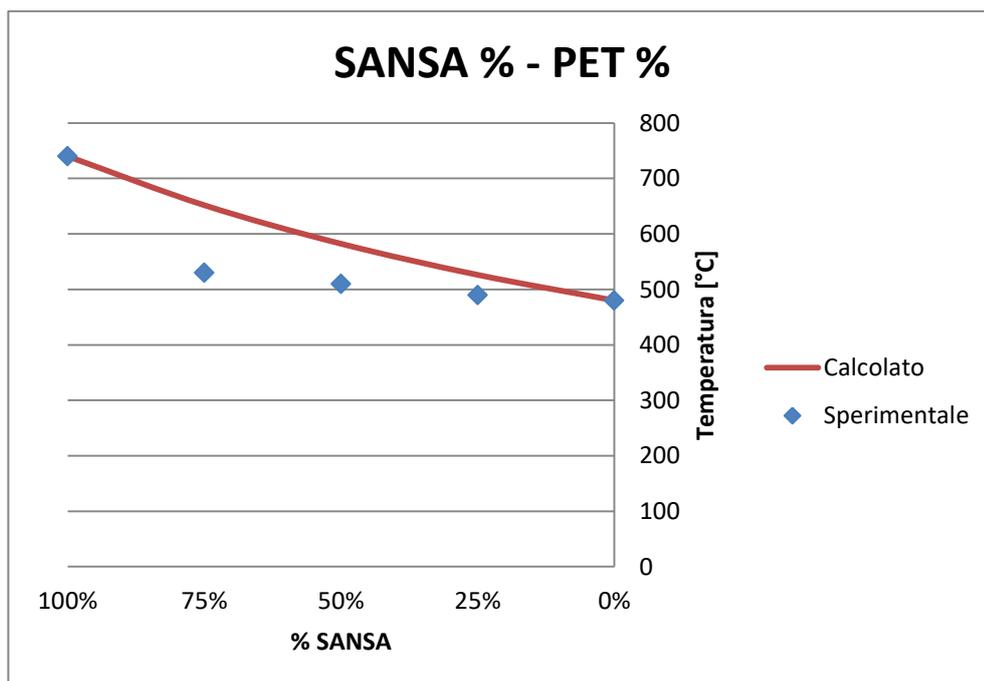


Figura 4.1.1 2 MIT MISCELA SANSА-PET.

SANSА-PET	SINERGIA
75%-25%	18,7%
50%-50%	12,4%
25%-75%	6,84%

Tabella 4.1.1 2 Effetto sinergico sulla MIT di SANSА-PET.

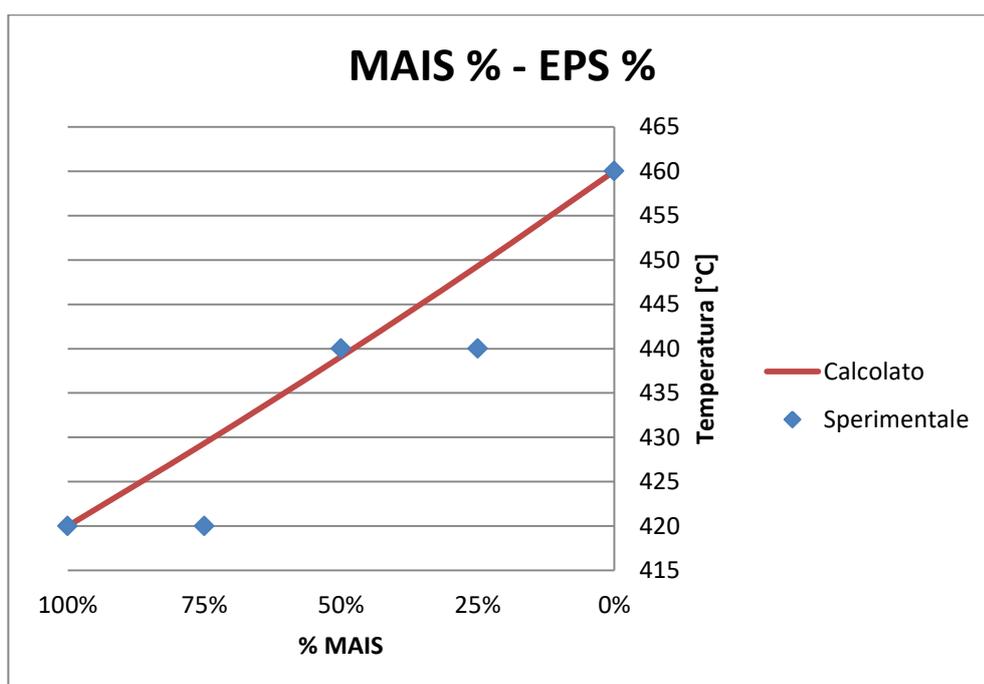


Figura 4.1.1 3 MIT MISCELA MAIS-EPS.

MAIS-EPS	SINERGIA
75%-25%	2,10%
50%-50%	-0,23%
25%-75%	2,00%

Tabella 4.1.1 3 Effetto sinergico sulla MIT di MAIS-EPS.

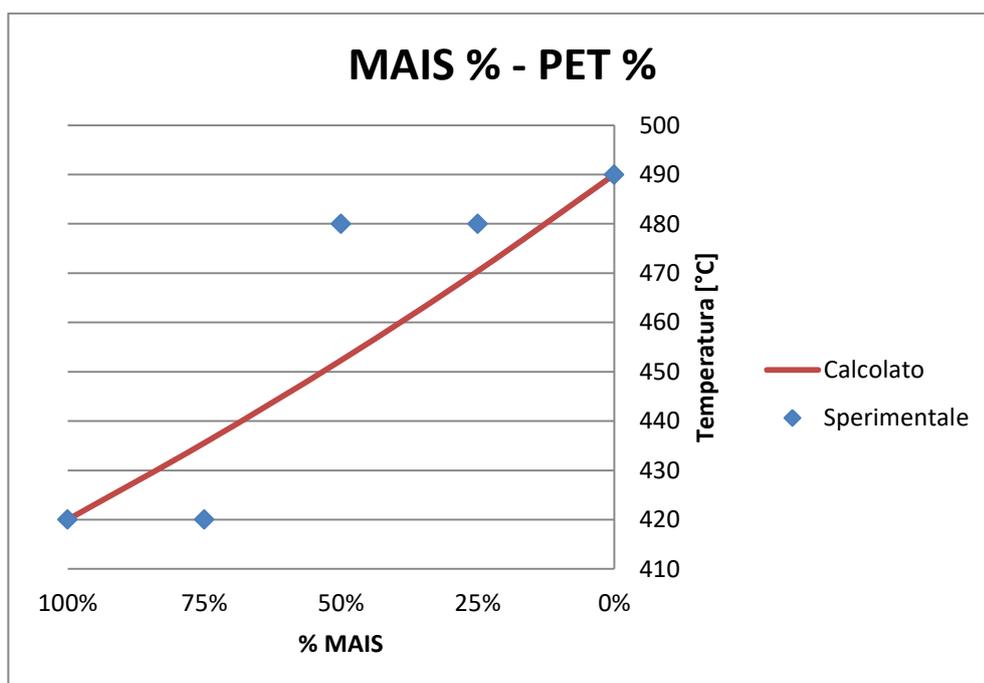


Figura 4.1.1 4 MIT MISCELA MAIS-EPS.

MAIS-PET	SINERGIA
75%-25%	3,70%
50%-50%	-6,19%
25%-75%	-2,13%

Tabella 4.1 3 Effetto sinergico sulla miscela MAIS-PET.

4.1.2 Discussione dei risultati delle temperature minime di accensione

Dalle tabelle presenti nel paragrafo 4.1.1 si nota immediatamente che la temperatura più alta è quella della SANSA, pari a 740°C, mentre quella più bassa è quella dello SCARTO DI MAIS, pari a 420°C. Le temperature delle plastiche, sono comprese tra queste due, rispettivamente per il PET 490°C e per l'EPS 460°C.

Le biomasse sono state entrambe essiccate, a 65°C in stufa, come suggerito in letteratura [30] da Pietraccini et al.[30] che ha studiato la stessa SANSA ma in condizioni differenti. Le dimensioni della sansa utilizzata in questa tesi si avvicinano maggiormente a quella del campione III (**Figura 4.1.2 1**) ma la MIT è coincide con quella del campione I, tuttavia nel caso dell'articolo non era stata essiccata, ma direttamente macinata dai pellet e potrebbe essere questo il motivo della discrepanza tra i risultati ottenuti.

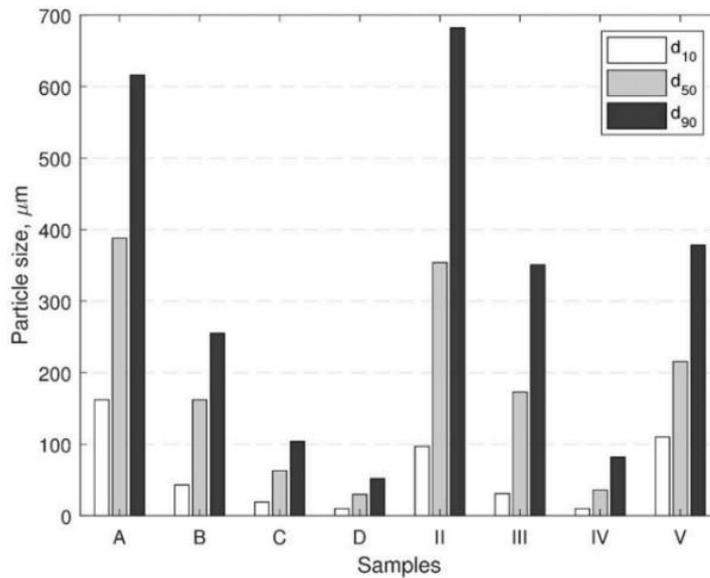


Figura 4.1.2 1 Dimensioni dei campioni di SANSA (Pietraccini et al., 2021).

Table 4

Results of the MIE, MIT, MEC and explosion parameters determination. The highest ignition energy used was 1000 mJ; thus, a negative test obtained at 1000 mJ means the MIE is higher than tested; ND stands for not determined values.

Sample	A	B	C	D	I	II	III	IV
MIE, mJ	>1000	>1000	>1000	>1000	ND	ND	ND	ND
MIT, °C	500	480	540	550	740	660	490	590
P _{max} , bar(g)	7.3	8.4	7.8	7.6	ND	5.9	6.8	ND
(dP/dt) _{max} , bar/s	84	166	258	255	ND	78.8	182.1	ND
K _{St} , bar/m/s	23	45	70	69	ND	21	49	ND
MEC, g/m ³	140	110	100	90	ND	>1250	200	ND

Figura 4.1.2 2 MIT dei campioni di SANSA (Pietraccini et al. 2021).

Un'interferenza nella misura della MIT, specialmente nel caso delle miscele della SANSA, in cui è stato rilevato un effetto sinergico più marcato, è causata dalla possibile segregazione delle miscele, ovvero la tendenza dei componenti di quest'ultime a separarsi. Per studiare questo fenomeno si è realizzato il seguente apparato sperimentale: sotto il forno G-G si è posizionato del nastro adesivo, il quale è stato fissato ad un'estremità al albero di un motore elettrico, azionato manualmente, ad una velocità di 30,40 m/s, (movimentato da un motore con velocità 100 rpm) e ha raccolto la polvere in caduta dal forno G-G, dove è stata iniettata dal porta-campione con uno sbuffo di aria in pressione (secondo la procedura di test standard per la MIT, ovvero "ISO/IEC 80079-20"). Per raccogliere i campioni da analizzare si è dato lo start al forno (spento) in contemporanea con lo start del motore, in questo modo si sono ottenute delle

strisce di nastro con una deposizione di polvere che poteva essere più o meno estesa, a seconda del materiale e delle condizioni operative.

Questo studio della segregazione delle miscele si è svolto per alcune di queste a titolo di esempio. Ogni campione raccolto la prima polvere a cadere si è depositata tra i 60 cm e i 70 cm. Già ad occhio nudo, ma in modo ancora migliore al microscopio ottico, visibile **Figura 4.1.2 3**, le strisce di campione raccolte mostrano come le particelle di dimensioni maggiori, che in questo caso sono anche le più pesanti sono di SANSA, si depositino sempre prima di quelle più piccole e leggere, che sono tutte le altre.

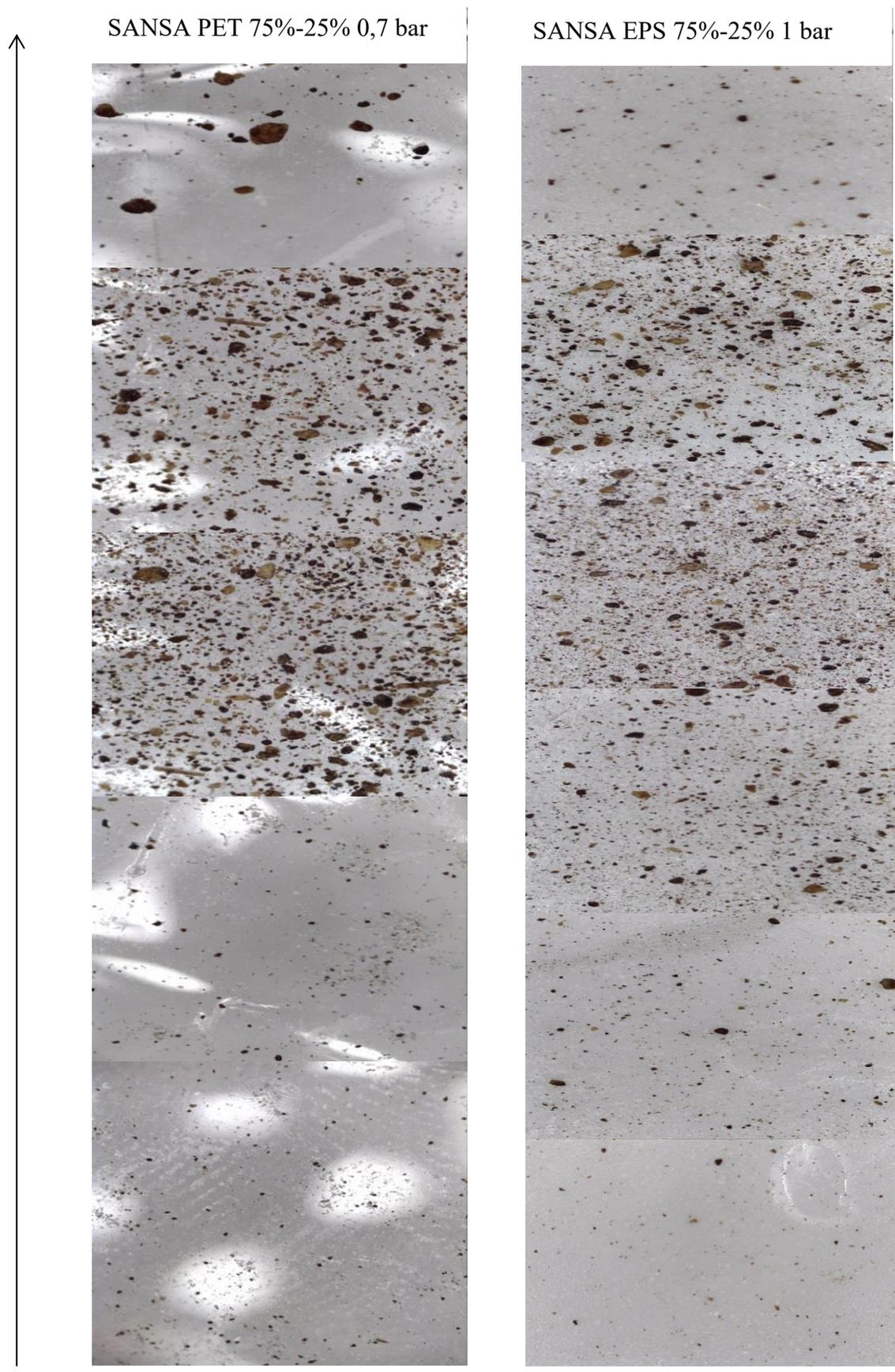


Figura 4.1.2 3 Miscele SANSa POLIMERO osservate al microscopio ottico¹².

¹² La punta della freccia indicherà sempre la testa della striscia di nastro adesivo

A supporto di quanto visibile ad occhio nudo e al microscopio, si è calcolata la velocità terminale di caduta, tramite la formula di Stokes (eq. 4.1.2 1):

$$v = \frac{(p_s - p_f) \cdot g \cdot r^2}{18 \cdot \mu} \quad 4.1.2 \ 1$$

	Velocità con d10 [m/s]	Velocità con d50 [m/s]	Velocità con d90 [m/s]
SANSA	1,64E-02	7,09E-01	6,74E+00
MAIS	1,54E-03	5,75E-03	8,12E-02
PET	1,70E-02	1,42E-01	9,47E-01
EPS	7,63E-03	7,57E-02	5,89E-01

Tabella 4.1.2 1 Velocità terminale delle diverse polveri pure.

Come atteso la SANSA presenta una velocità terminale molto maggiore rispetto a tutte le altre polveri e questo potrebbe essere il motivo del marcato scarto tra la MIT misurata in laboratorio e quella attesa nelle miscele con la sansa. Dato che la SANSA, per le sue caratteristiche, maggiori dimensioni e densità, cade prima di qualsiasi altra polvere, anche se sono state miscelate, la polvere che cade dentro il forno G-G non può essere uniforme, prima cade la SANSA e dopo quello a cui è miscelata, un polimero in questo caso. E questo è un problema perché l'innesco viene considerato valido anche se avviene in ritardo, ma se avviene in ritardo in questo specifico caso significa che la MIT misurata sperimentalmente non è quella della miscela ma quella del componente che è caduto dopo, quindi per esempio nella miscela SANS-EPS 50%-50% potrebbe essersi misurata nella MIT la MIT dell'EPS, tuttavia non è possibile stabilirlo con certezza.

Un altro fattore che vale la pena sottolineare è che la MIT della SANSA è stata misurata con dispersione effettuata alla pressione di 1 bar e non 0,3 bar come indicato dallo standard, poiché con tale pressione per le stesse temperature non si è verificato innesco. Si è pensato che questo sia imputabile al fatto che il getto di pressione a 0,3 bar non fosse sufficiente a contrastare l'aggregazione a cui la sansa è soggetta e questo è stato confermato dai campioni mostrati in **Figura 4.1.2 4-5**. Questi campioni sono stati ottenuti con lo stesso assetto sperimentale per la determinazione della velocità di caduta delle particelle, descritto precedentemente. Si è imputato all'aggregazione il fenomeno di avere diametri differenti e alcuni molto grandi poiché la SANSA, come tutte le polveri è stata setacciata a 500 µm e quindi particelle al diametro maggiore si devono essere formate dopo. Inoltre dalle foto ottenute con il microscopio ottico sembrerebbe confermata tale teoria poiché le particelle con diametri più grandi sembrano visivamente frutto dell'aggregazione, altamente visibile nelle figure sottostanti **Figura 4.1.2 4-5** e soprattutto dagli ingrandimenti visibili dalla **Figura 4.1.2 6** alla **Figura 4.1.2 8**, dove sono misurati i diametri.

¹³ I simboli utilizzati indicano: p_s p_f le densità del solido (polvere) e del fluido (aria); g è la costante di gravità; r è il raggio della particella di polvere (ricavato dai diametri forniti dal granulometro; e μ è la viscosità dell'aria.

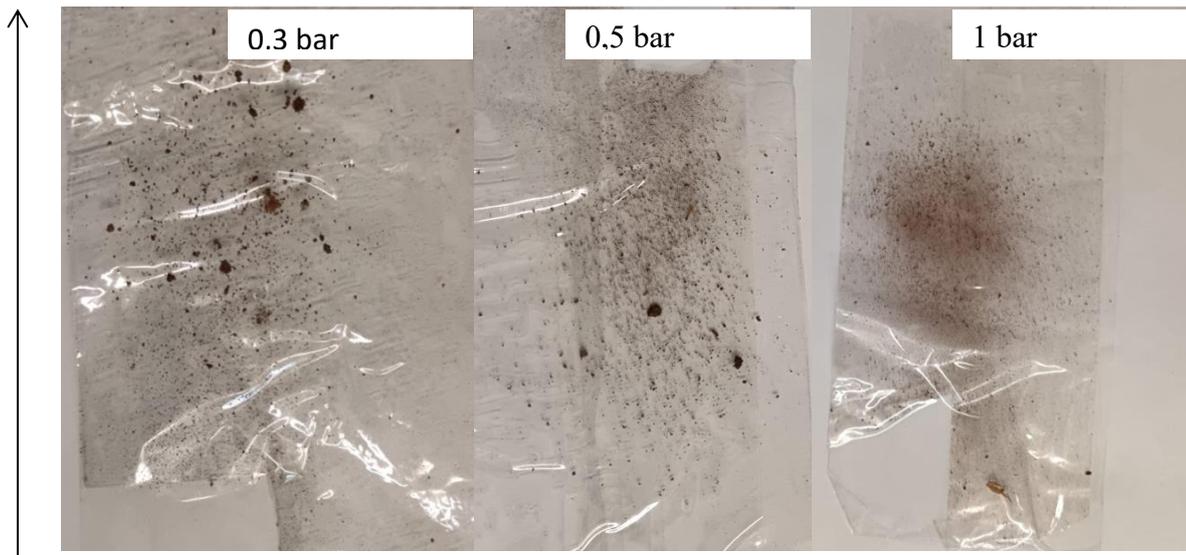


Figura 4.1.2 4 Effetto del getto di pressione sulla SANSA.

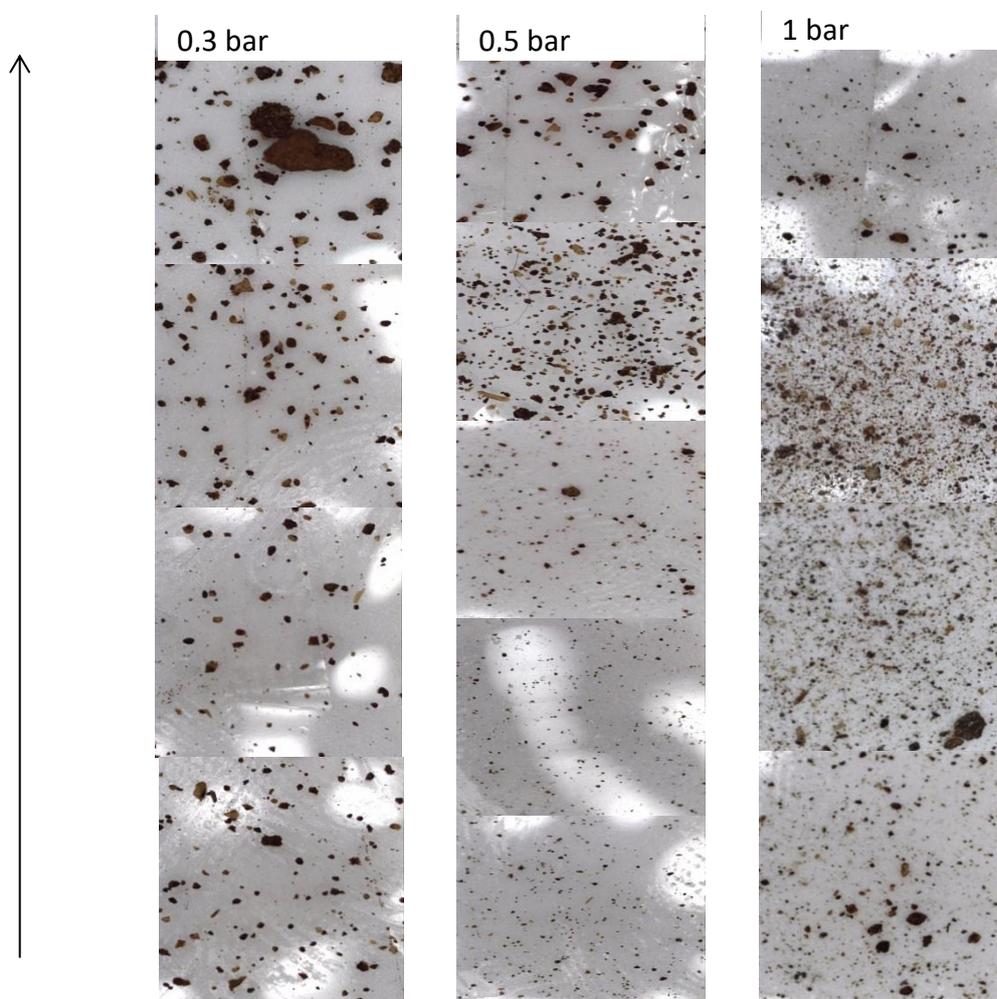


Figura 4.1.2 5 Osservazione al microscopio ottico degli effetti del getto di pressione sulla SANSA.

¹⁴ Anche qui la punta della freccia indica la testa del campione.

Si sono misurati i diametri di alcune particelle dei campioni di nastro adesivo, per sottolineare come quelle a diametri maggiori cadessero all'inizio del nastro e quelle di diametri minori alla fine. Si è scelto di riportare questo esempio sulla SANSA a 0,3 bar.

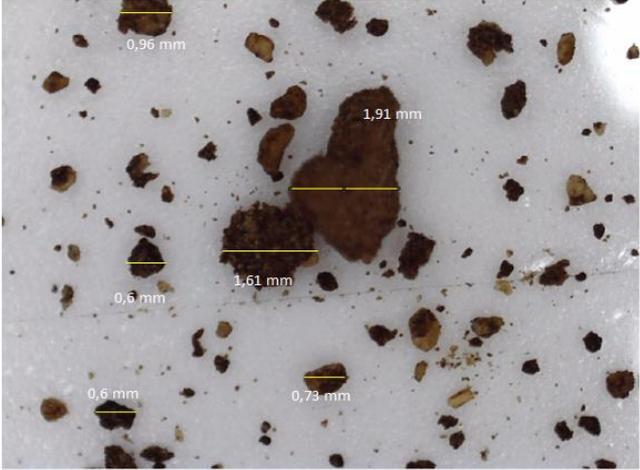


Figura 4.1.2 6 Diametri di alcune particelle di SANSA ad inizio nastro.



Figura 4.1.2 7 Diametri di alcune particelle di SANSA a metà nastro.

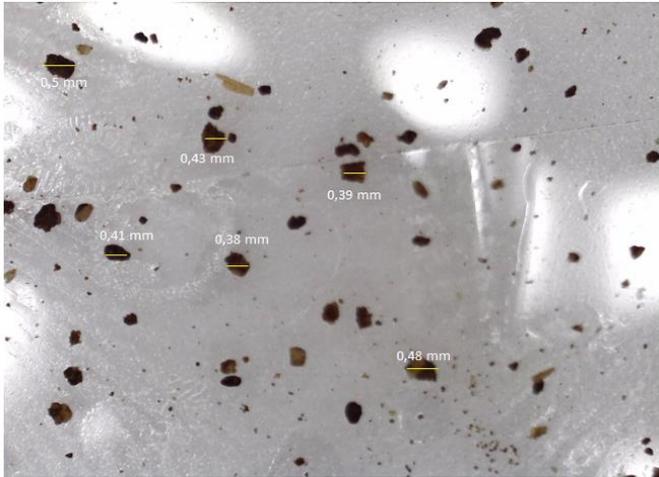


Figura 4.1.2 8 Diametri di alcune particelle di SANSA a fine nastro.

Per quanto riguarda le miscele con lo SCARTO DI MAIS scarsi effetti sinergici sono stati rilevati, considerando anche che lo l'intervallo di misure previsto dalla norma per il forno GG è di 20°C tra una misura e la sua successiva e che quindi il suo andamento è a gradini. Non sono state misurate MIT al di sopra di quelle dei materiali puri. Un risultato analogo è stato trovato da Yuan et al (2023) [31], riportati in **Figura 4.1.2 9-10**, che studiavano gli effetti sinergici sulle miscele di biomassa di bambù (indicato come BB), stoppia di mais (CS), lolla di riso (RH) e bucce di arachidi (PS) con PE. Soltanto la lolla di riso mostrava un effetto più marcato quando veniva mescolata con il PE poiché grazie ad esso il contenuto di volatili presenti era aumentato moltissimo e questo ha avuto un impatto sull'esplosibilità della polvere, riducendo sia la MIT che la MIE delle polveri.

Table 2
Properties of four raw materials.

Sample	Proximate analysis [wt.%]				Ultimate analysis [wt.%]			
	Moisture	Ash	Volatiles	Fixed carbon	C	H	O	N
BB	5.7	1.9	80.6	11.8	53.5	6.0	40.5	0.2
CS	3.6	5.6	73.5	17.3	41.1	5.5	47.3	0.8
RH	7.4	16.4	57.2	19.0	40.0	5.8	51.3	0.6
PS	3.7	3.3	74.9	18.1	58.1	4.4	34.4	3.0
PE	0	0.5	99.1	0.4	83.7	13.9	1.5	0

Figura 4.1.2 9 Analisi dei materiali utilizzati (Yuan et al., 2023).

Table 3
Ignitability of PE, Biomass powders and BPCs.

Sample	MIT [°C]	MIE [mJ]
PE	410	10-30, Es = 14
Bamboo	460	10-40, Es = 32
Corn stalk	470	40-60, Es = 49
Rice husk	460	40-60, Es = 56
Peanut shell	480	40-60, Es = 52
Bamboo+50%PE	420	10-30, Es = 17
Corn stalk+50%PE	450	40-60, Es = 35
Rice husk+50%PE	420	10-30, Es = 21
Peanut shell+50%PE	470	40-60, Es = 49

Figura 4.1.2 10 Risultati MIT e MIE (Yuan et al., 2023).

4.2 Parametri deflagranti

In questo paragrafo verranno riportati i risultati della sfera di Siwek sia dei puri sia delle miscele che sono le stesse percentuali in peso riportate. Anche in questo caso è stato usato Le Chatelier per verificare la presenza di effetti sinergici e l'effetto sinergico è stato ritenuto positivo se il valore di P_{max} e di dP/dt sperimentali sono maggiori di quelli attesi con Le Chatelier. Il valore di P_{max} è la media di tre misurazioni come previsto dallo standard. Il K_{st} viene fornito in modo automatico dal programma collegato alla sfera e viene calcolato come nel caso dell'eq. 1.3 4 con il volume pari a 20L:

$$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{MAX} \cdot 0,02^{1/3}, [\text{bar}\cdot\text{m/s}].$$

I risultati di K_{st} , P_{max} e dP/dt verranno tutti riportati anche in funzione del rapporto stechiometrico (Φ). Dove per stechiometrico si intende il rapporto di equivalenza pari a 1. [32] Questo rapporto viene definito come rapporto carburante/aria alla concentrazione specifica, diviso per il rapporto stechiometrico carburante/aria. Il rapporto di carburante-aria è calcolato come concentrazione del carburante diviso la densità dell'aria, la quale è stata calcolata a temperatura ambiente e vale 1.20 kg/m^3 . La parte diversa a seconda della polvere è il rapporto stechiometrico combustibile-aria, e i passaggi che si sono seguiti per le polveri analizzate vengono qui riportati (eq. 4.2.1 1):



Dove la polvere analizzata viene indicata con $C_wH_xO_y$ e per il calcolo dello stechiometrico si è considerata una mole di polvere. Per quanto riguarda la sansa si sono considerate insieme le percentuali di lignina e cellulosa ed emicellulosa, in quanto hanno la stessa formula bruta. In particolare la sansa è composta dal 27% di lignina e dal 73% di cellulosa ed emicellulosa mentre per lo scarto di mais si è seguito lo stesso procedimento delle polveri, con i coefficienti trovati in letteratura [33].

Per calcolare il rapporto stechiometrico si sono svolti i seguenti passaggi (eq. 4.2.1 2):

$$\left(\frac{F}{A}\right)_{St} = \frac{\text{massa in grammi di polvere}}{\text{massa in grammi di ossigeno} + \text{massa in grammi di azoto}} \quad (4.2.1 2)$$

A questo punto si svolgono due passaggi matematici per calcolare (eq. 4.2.1 3-4):

$$\sigma_p = \frac{1}{\text{densità dell'aria} \cdot \left(\frac{F}{A}\right)_{St}} \quad (4.2.1 3)$$

ed in seguito lo stechiometrico vero e proprio come (eq. 4.2.1 4):

$$\Phi = 1/\sigma_p * 1000 \text{ (g/m}^3\text{)} \quad (4.2.1 4)$$

I valori del rapporto stechiometrico per tutte le polveri utilizzate sono stati riportati nella seguente **Tabella 4.1.2 1**:

POLVERE	QUANTITATIVO STECHIOMETRICO g/20L
PET	4,17
EPS	1,82
SANSA	6,25
MAIS	4,16
PET-SANSA 50-50	5,17
EPS-SANSA 50-50	3,94

PET- MAIS 50-50	4,16
EPS-MAIS 50-50	3,56
PET-SANSA 25-75	5,82
PET-SANSA 75-25	4,79
SANSA-EPS 25-75	2,95
SANSA-EPS 75-25	4,56
PET-MAIS 25-75	4,16
PET-MAIS 75-25	4,17
EPS-MAIS 25-75	3,92
EPS-MAIS 75-25	2,97

Tabella 4.2.1 1 Quantitativo stechiometrico per le polveri utilizzate.

Si è deciso di riportare tutto allo stechiometrico perché in letteratura è stato evidenziato come il picco di reattività, quindi una P_{max} e K_{st} alti si ottenessero con $\Phi=2$ per la cellulosa mentre per alcuni polimeri, come il polietilene ciò avviene a valori decisamente più alti, pari a $\Phi=8$, quindi si voleva indagare quale fosse la concentrazione che avrebbe permesso un picco di reattività. [34]

4.2.1 Risultati della massima pressione di esplosione e della velocità massima di aumento di pressione

Per ogni polvere analizzata saranno riportati due grafici, uno inerente alla P_{max} , e uno inerente al dP/dt , e in questi grafici saranno presenti due ascisse, una sempre riferita concentrazione del campione in g/m^3 e una riferita al rapporto dello stechiometrico. Alla fine di tutti i grafici verranno esplicitate le considerazioni.

4.2.1.1 Risultati delle polveri pure

In questo paragrafo verranno riportati i risultati per le polveri pure.

PURI	P_{max} [bar]	dP/dt [bar/s]	K_{st} [bar· m/s]
EPS	5,9	391	106
PET	6	305	83
SANSA	5,9	562	153
MAIS	6,6	318	86

Tabella 4.2.1.1 1 Risultati delle polveri pure ottenute nella sfera di Siwek.

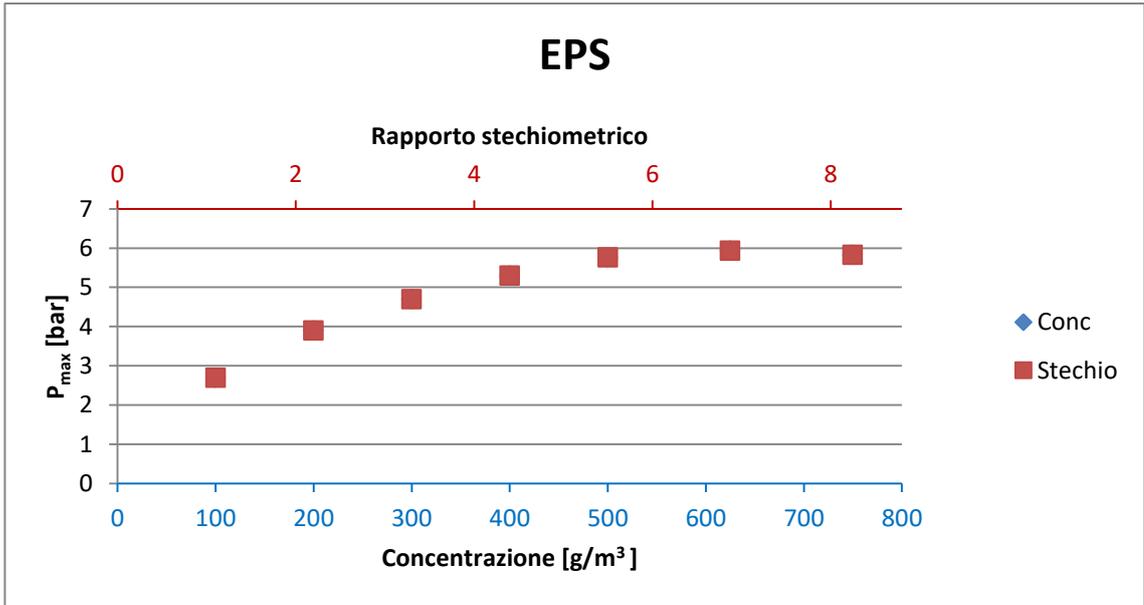


Figura 4.2.1.2 1 P_{max} rispetto alla concentrazione e al rapporto stechiometrico della polvere di EPS.

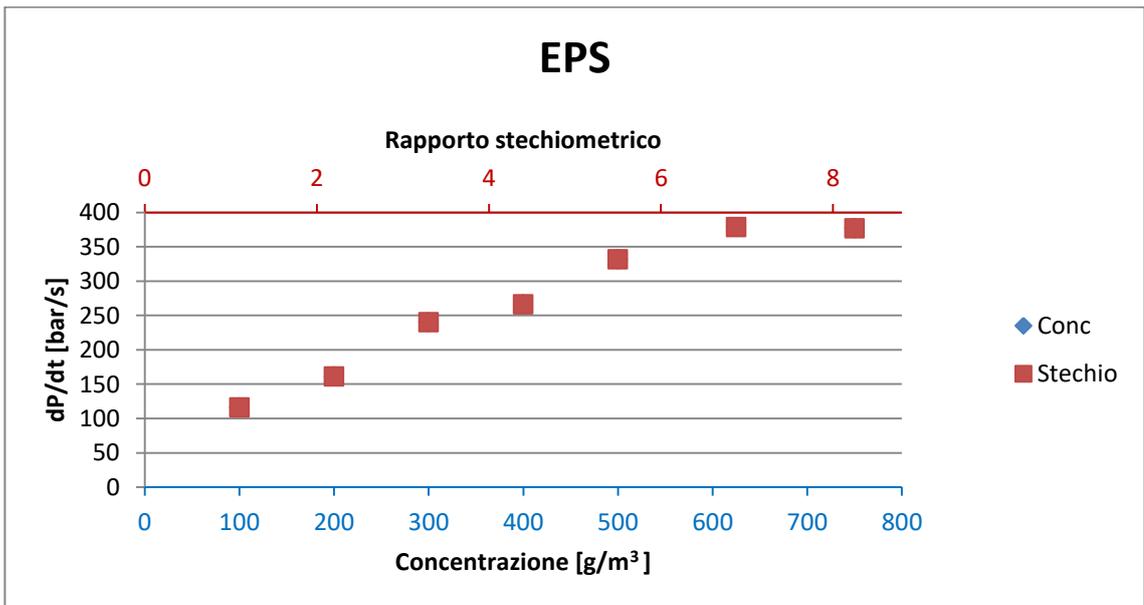


Figura 4.2.1.2 2 dP/dt rispetto alla concentrazione al rapporto stechiometrico della polvere di EPS.

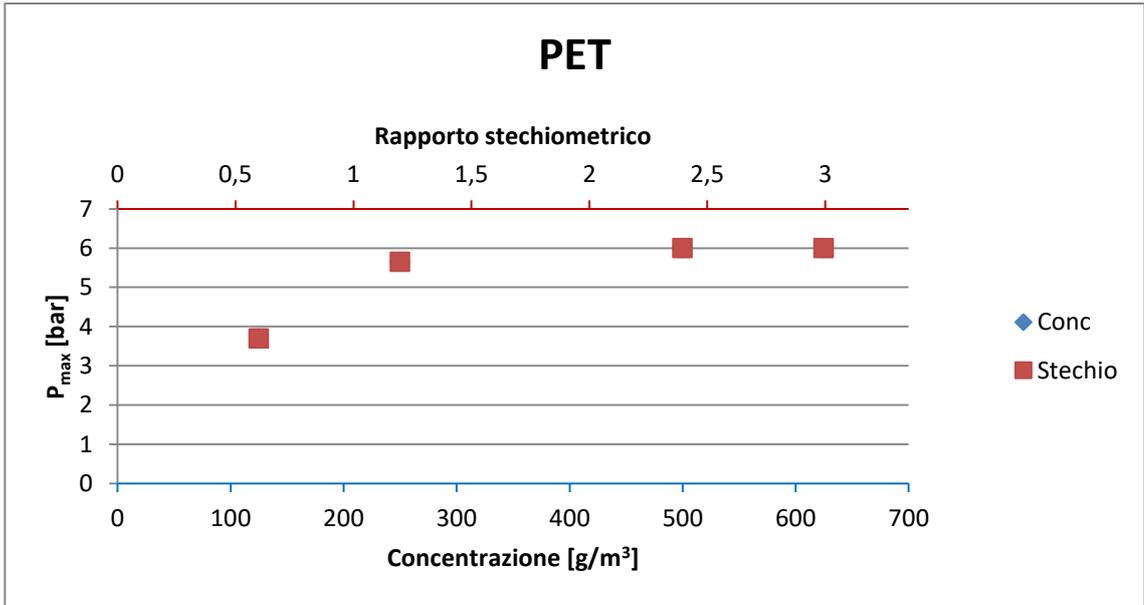


Figura 4.2.1.2 3 P_{max} rispetto alla concentrazione e al rapporto stechiometrico della polvere di PET.

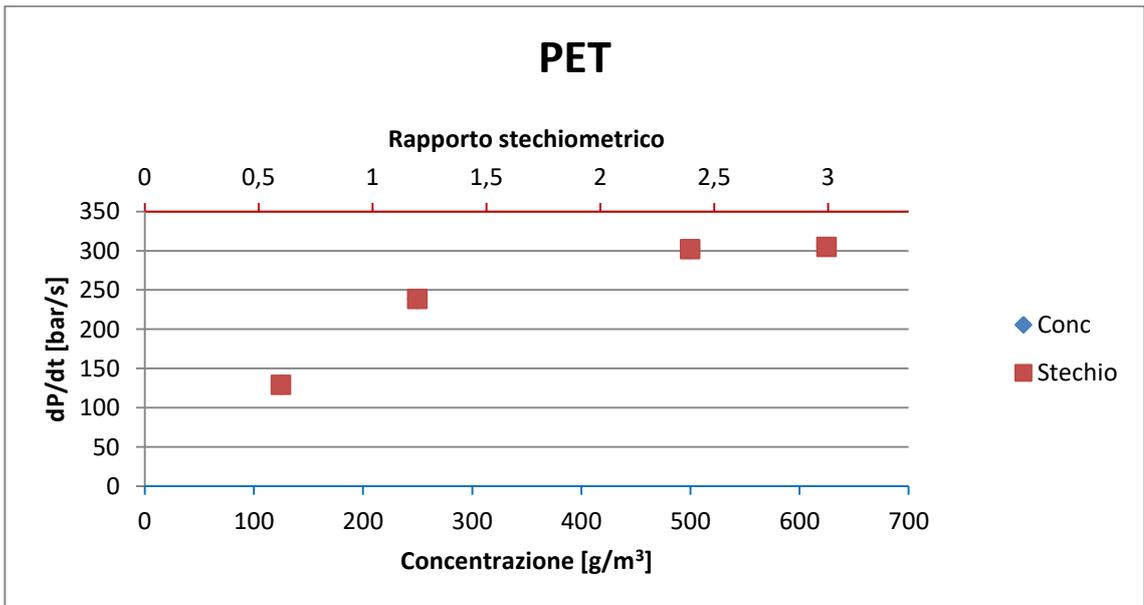


Figura 4.2.1.2 4 dP/dt rispetto alla concentrazione e al rapporto stechiometrico della polvere di PET.

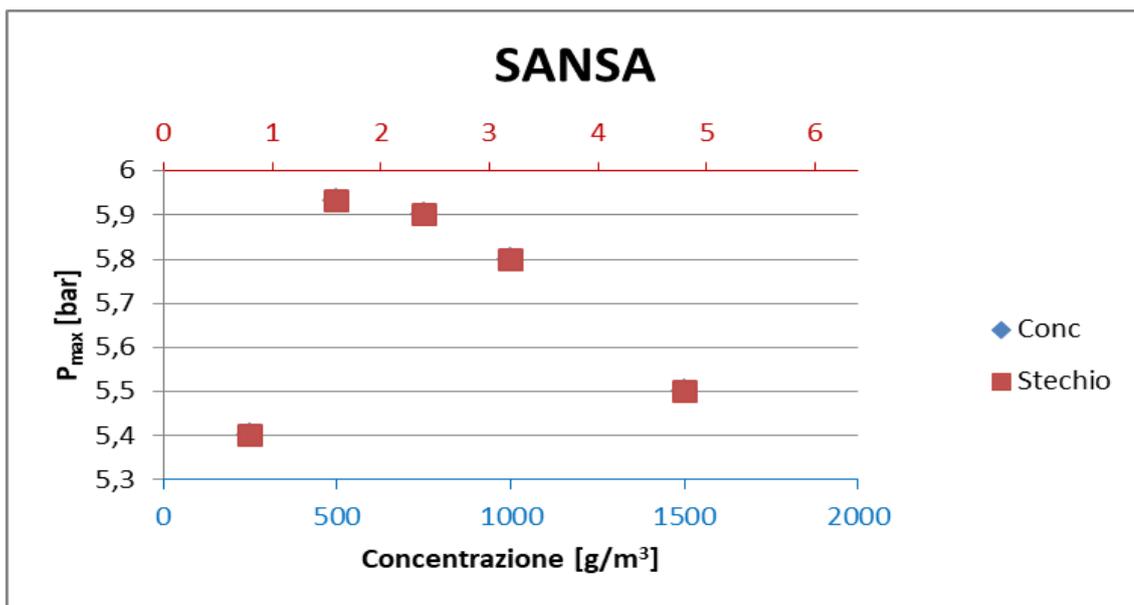


Figura 4.2.1.2 5 P_{max} rispetto alla concentrazione e al rapporto stechiometrico della polvere di SANSA.

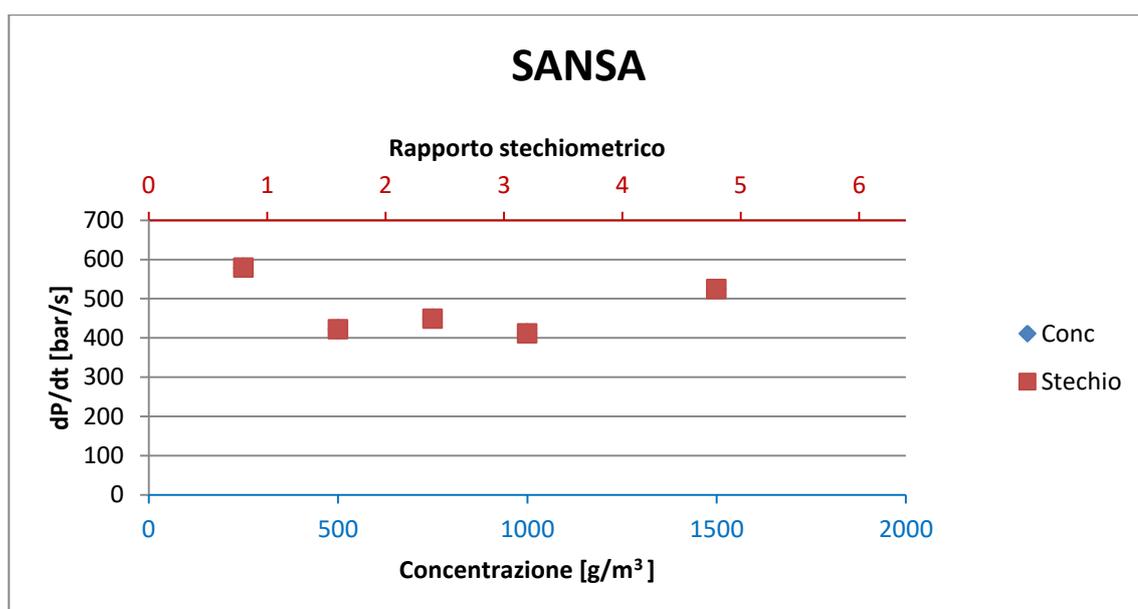


Figura 4.2.1.2 6 dP/dt rispetto alla concentrazione e al rapporto stechiometrico della polvere di SANSA.

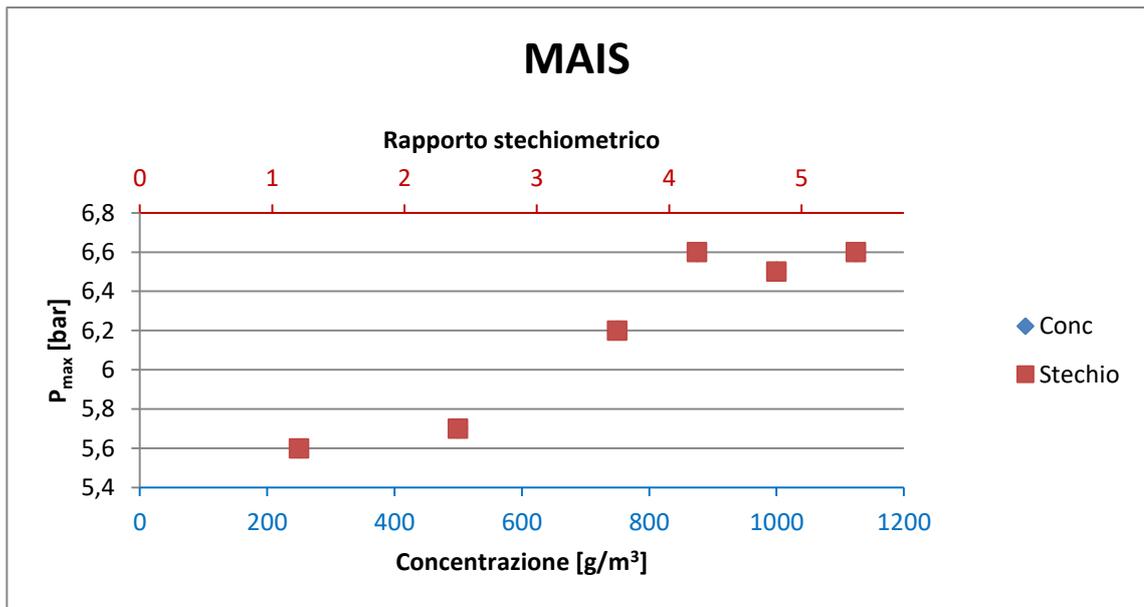


Figura 4.2.1.2 7 P_{max} rispetto alla concentrazione e al rapporto stechiometrico della polvere di MAIS.

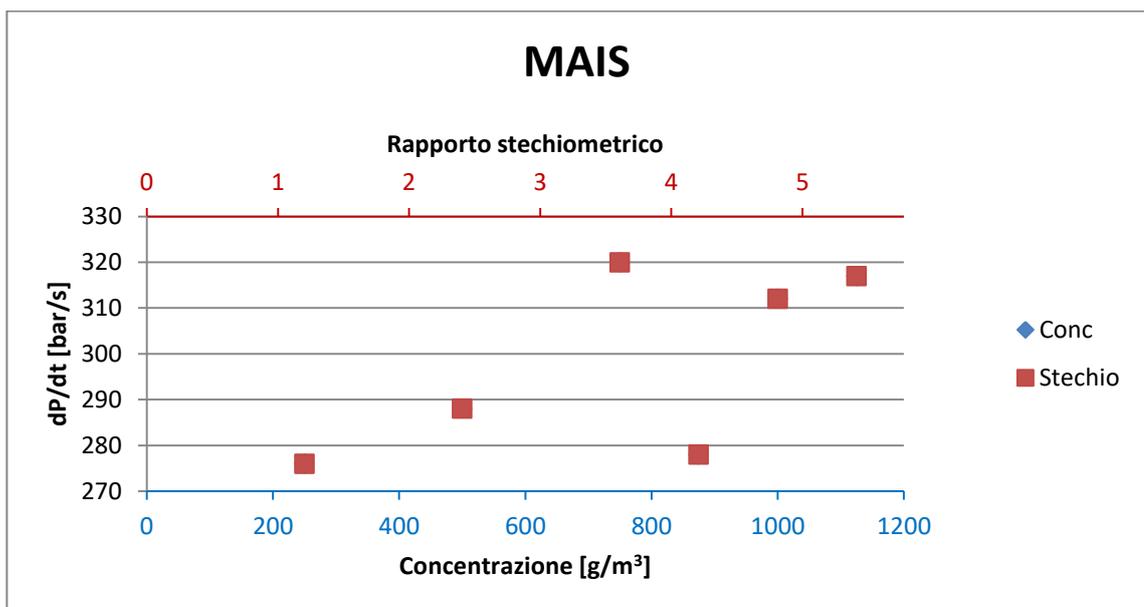


Figura 4.2.1.2 8 dP/dt rispetto alla concentrazione e al rapporto stechiometrico della polvere di MAIS.

4.2.1.2 Risultati delle miscele

In questo paragrafo verranno riportati i risultati per le miscele di polveri, si ricorda che le miscele sono sempre composte da biomassa-polimero e sono sempre 25%-75%, 50%-50%, 75%-25% in peso. Si ricorda che l'effetto sinergico è sempre stato calcolato con l'eq. 2.1 2.

MISCELA SANSA-EPS

	SPERIMENTALE			LE CHATELIER		
PERCENTUALE IN PESO	P_{max} [bar]	dP/dt [bar/s]	K_{St} [bar·m/s]	P_{max} [bar]	dP/dt [bar/s]	K_{St} [bar·m/s]
25%-75%	6.1	351	95	5.9	423	115
50%-50%	5.5	341	93	5.9	461	125
75%-25%	5.1	209	57	5.9	507	138

Tabella 4.2.1.2 1 Risultati della miscela SANSA-EPS ottenute nella sfera di Siwek.

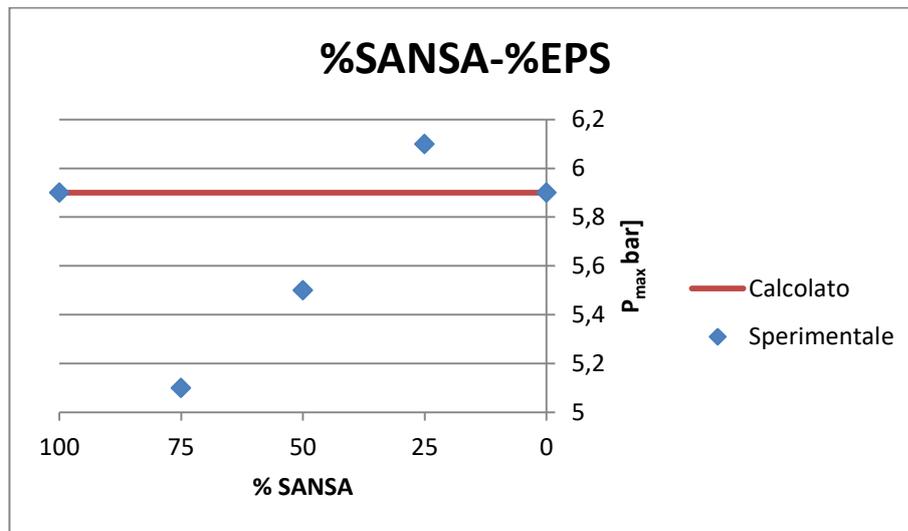


Figura 4.2.1.2 9 Riassunto risultati P_{max} SANSA-EPS ottenuti con la sfera di Siwek.

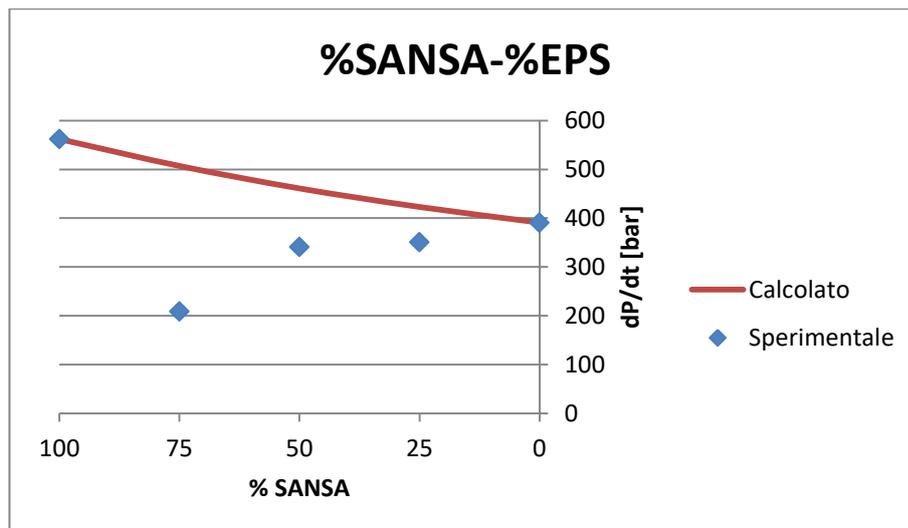


Figura 4.2.1.2 10 Riassunto risultati dP/dt SANSA-EPS ottenuti con la sfera di Siwek.

SANSA-EPS

PERCENTUALE IN PESO	Sinergia P_{max} [bar]	Sinergia dP/dt [bar/s]	Sinergia K_{St} [bar·m /s]
25%-75%	3.4%	-17.0%	-17.4%
50%-50%	-6.8%	-26.0%	-25.6%
75%-25%	-13.6%	-58.8%	-58.7%

Tabella 4.2.1.2 2 Effetto sinergico nei parametri deflagranti della miscela SANSA-EPS.

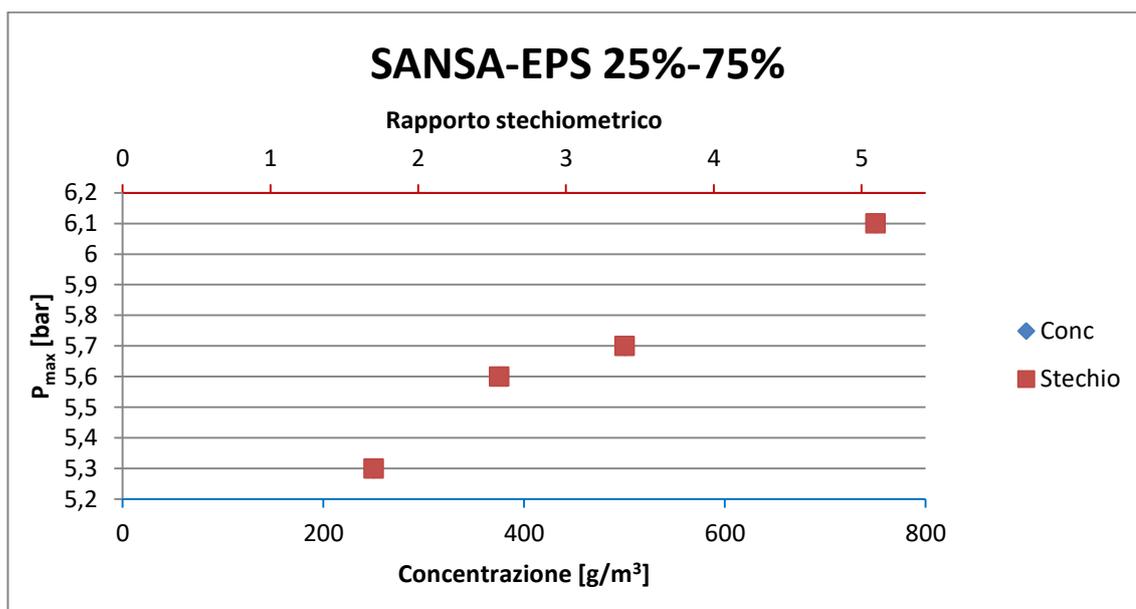


Figura 4.2.1.2 11 P_{max} rispetto alla concentrazione e al rapporto stechiometrico della polvere di SANSA-EPS 25%-75%.

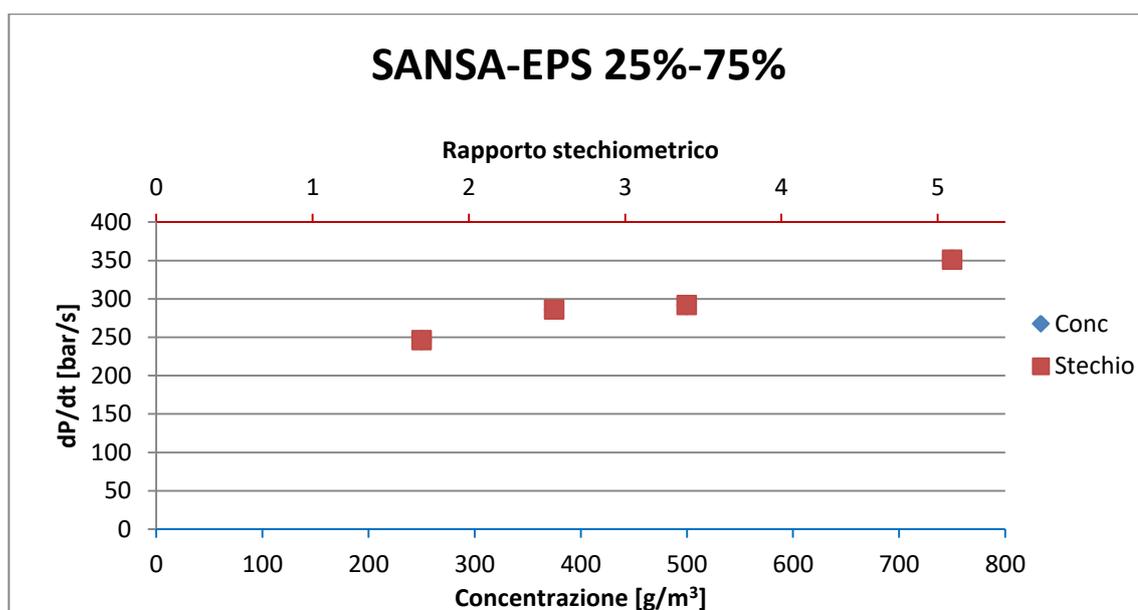


Figura 4.2.1.2 12 dP/dt rispetto alla concentrazione e al rapporto stechiometrico della polvere di SANSA-EPS 25%-75%.

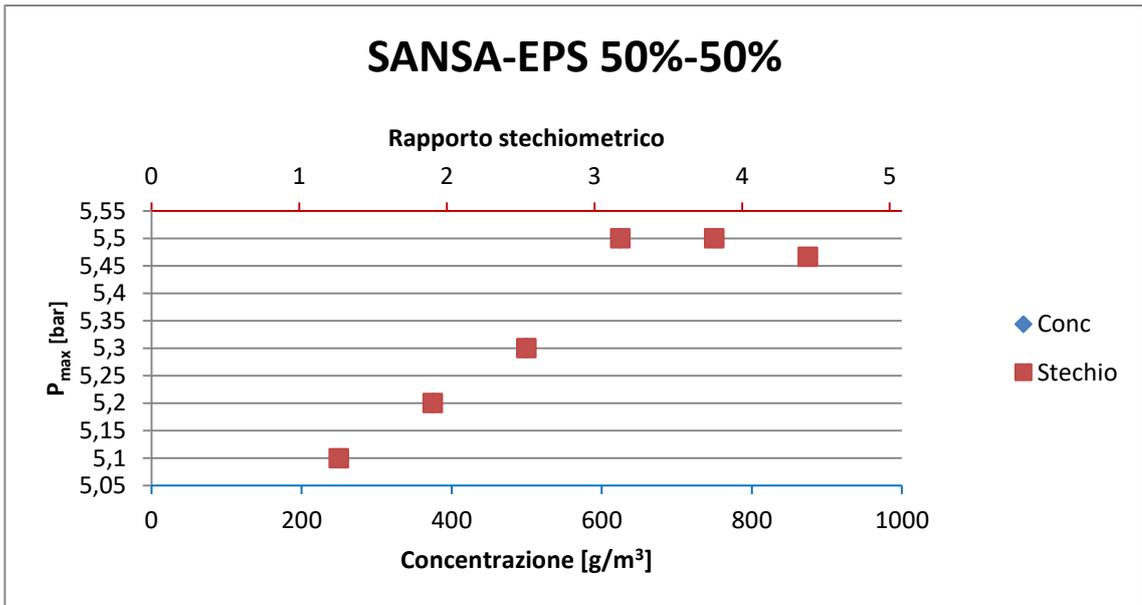


Figura 4.2.1.2 13 P_{max} rispetto alla concentrazione e al rapporto stechiometrico della polvere di SANSA-EPS 50%-50%.

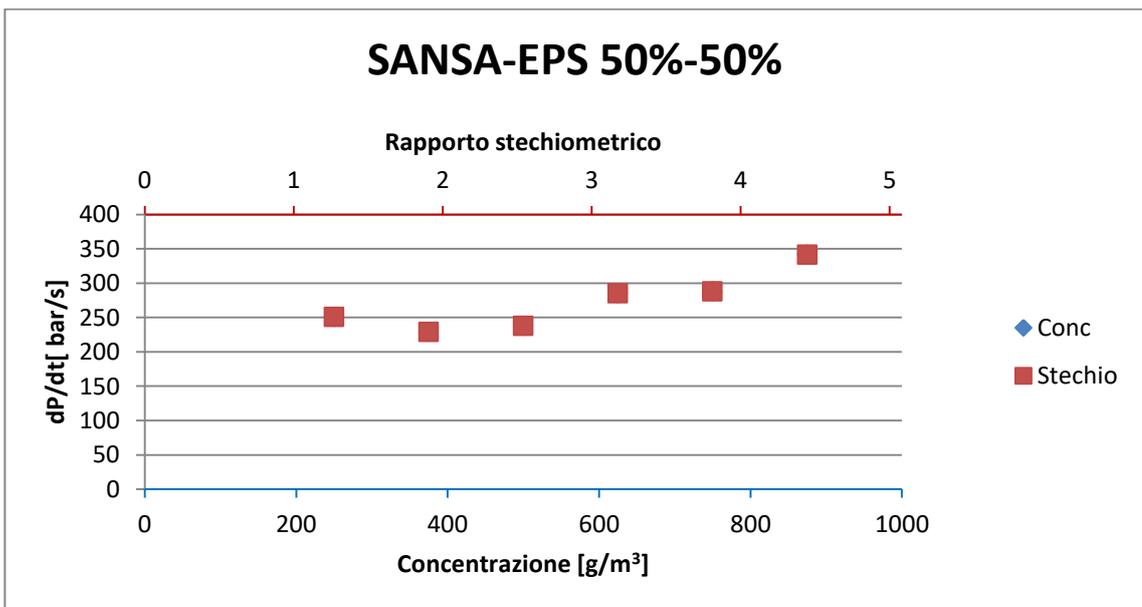


Figura 4.2.1.2 14 dP/dt rispetto alla concentrazione e al rapporto stechiometrico della polvere di SANSA-EPS 50%-50%.

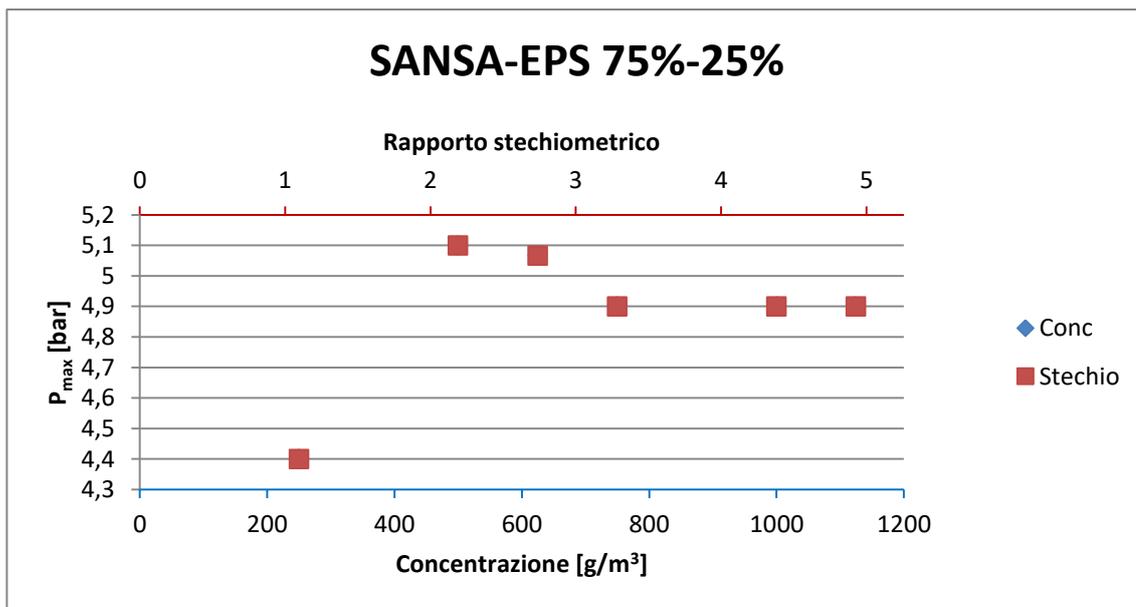


Figura 4.2.1.2 15 P_{max} rispetto alla concentrazione e al rapporto stechiometrico della polvere di SANSA-EPS 75%-25%.

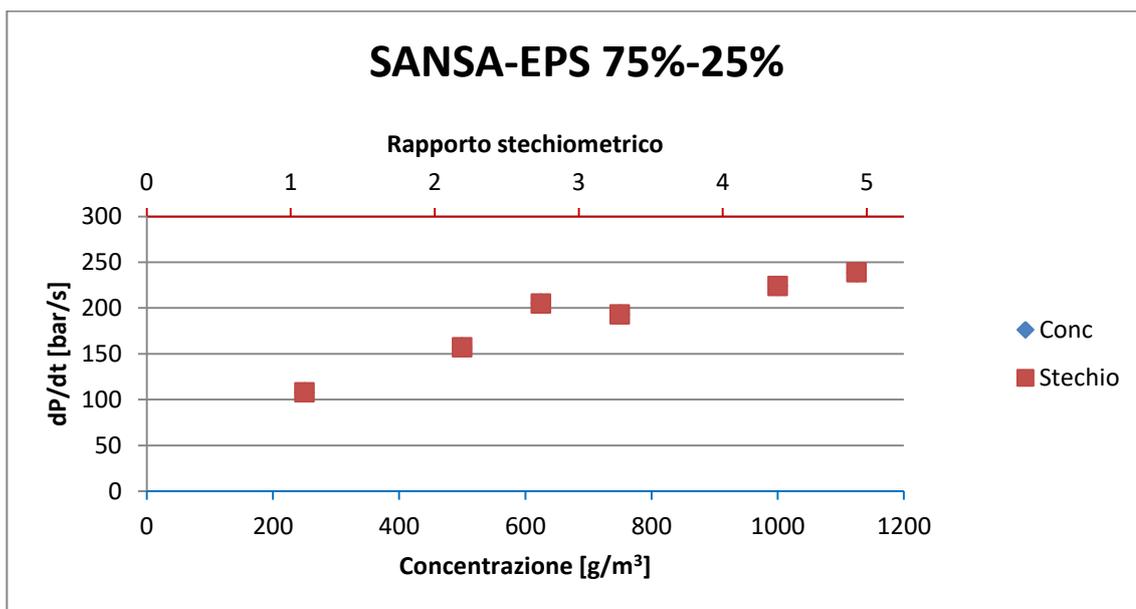


Figura 4.2.1.2 16 dP/dt rispetto alla concentrazione e al rapporto stechiometrico della polvere di SANSA-EPS 75%-25%.

MISCELA SANSA-PET

	SPERIMENTALE			LE CHATELIER		
PERCENTUALE IN PESO	P_{max} [bar]	dP/dt [bar/s]	K_{st} [bar·m/s]	P_{max} [bar]	dP/dt [bar/s]	K_{st} [bar·m/s]
25%-75%	5,7	287	78	5,97	344	93,5
50%-50%	5,1	214	58	5,95	395	107
75%-25%	4,8	165	45	5,93	464	126

Tabella 4.2.1.2 3 Risultati delle miscela SANSA-PET ottenute nella sfera di Siwek.

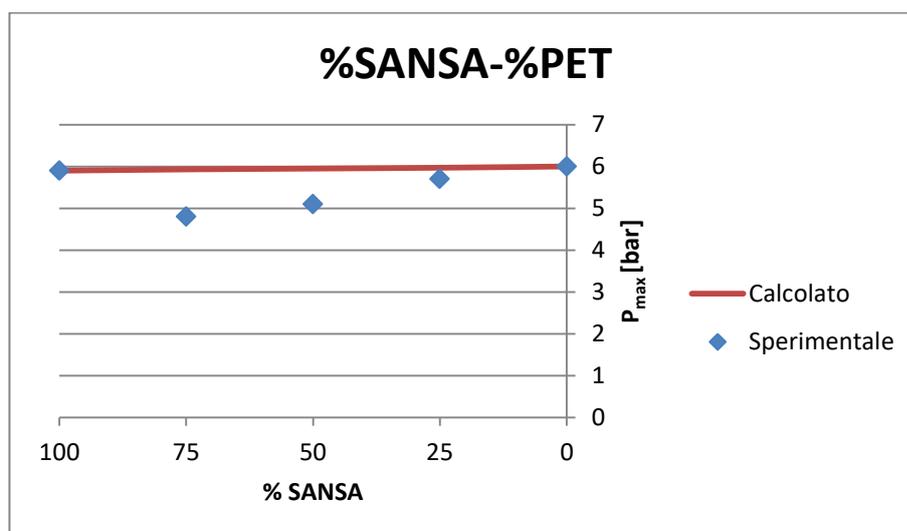


Figura 4.2.1.2 17 Riassunto risultai P_{max} SANSA-PET ottenuti con la sfera di Siwek.

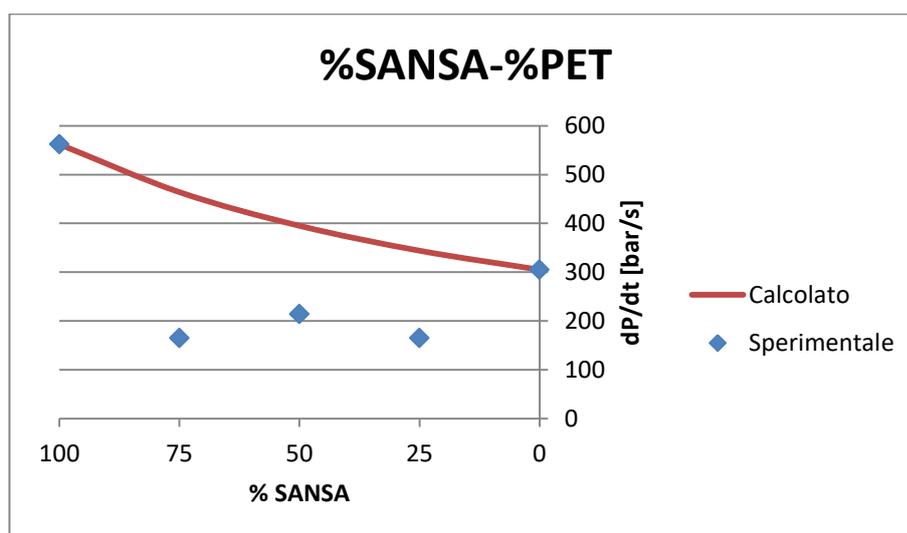


Figura 4.2.1.2 18 Riassunto risultai dP/dt SANSA-PET ottenuti con la sfera di Siwek.

SANSA-PET			
PERCENTUALE IN PESO	Sinergia P_{max} [bar]	Sinergia dP/dt [bar/s]	Sinergia K_{st} [bar·m/s]
25%-75%	-4.5%	-16.6%	-16,6%
50%-50%	-14.3%	-45.8%	-45.8%
75%-25%	-19.1%	-64.4%	-64.3%

Tabella 4.2.1.2 4 Effetto sinergico nei parametri deflagranti della miscela SANSA-PET.

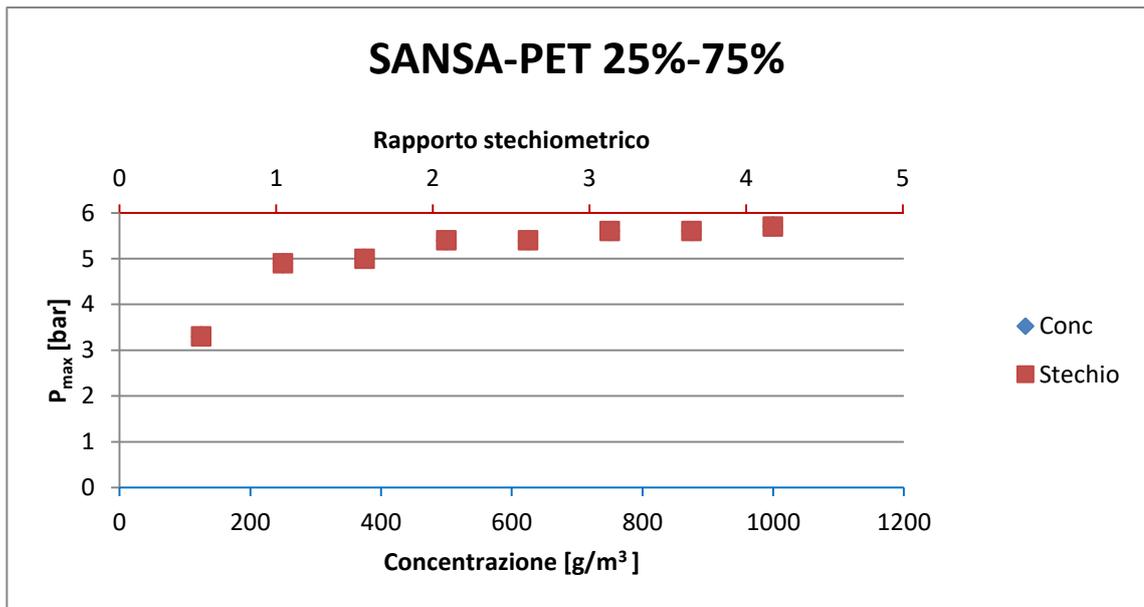


Figura 4.2.1.2 19 P_{max} rispetto alla concentrazione e al rapporto stechiometrico della polvere di SANSA-PET 25%-75%.

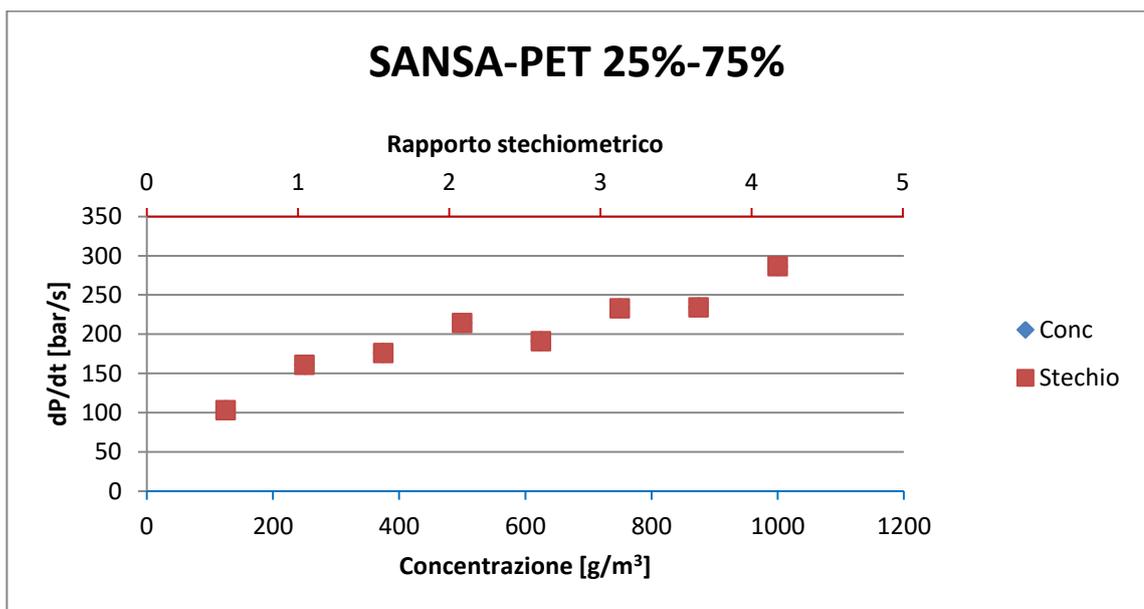


Figura 4.2.1.2 20 dP/dt rispetto alla concentrazione e al rapporto stechiometrico della polvere di SANSA-PET 25%-75%.

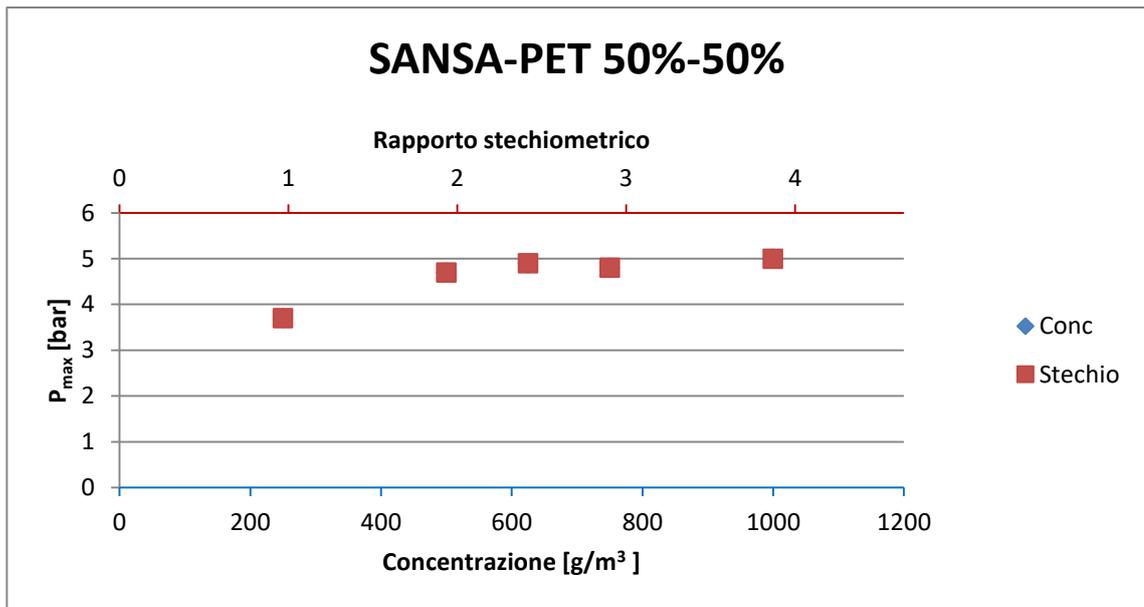


Figura 4.2.1.2 21 P_{max} rispetto alla concentrazione e al rapporto stechiometrico della polvere di SANSA-PET 50%-50%.

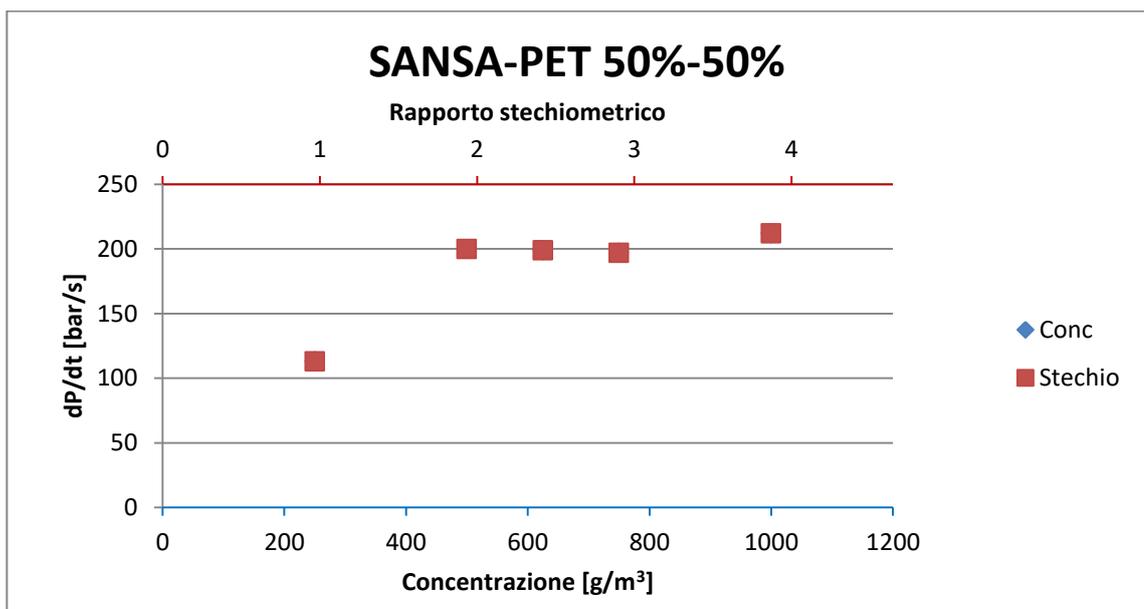


Figura 4.2.1.2 22 dP/dt rispetto alla concentrazione e al rapporto stechiometrico della polvere di SANSA-PET 50%-50%.

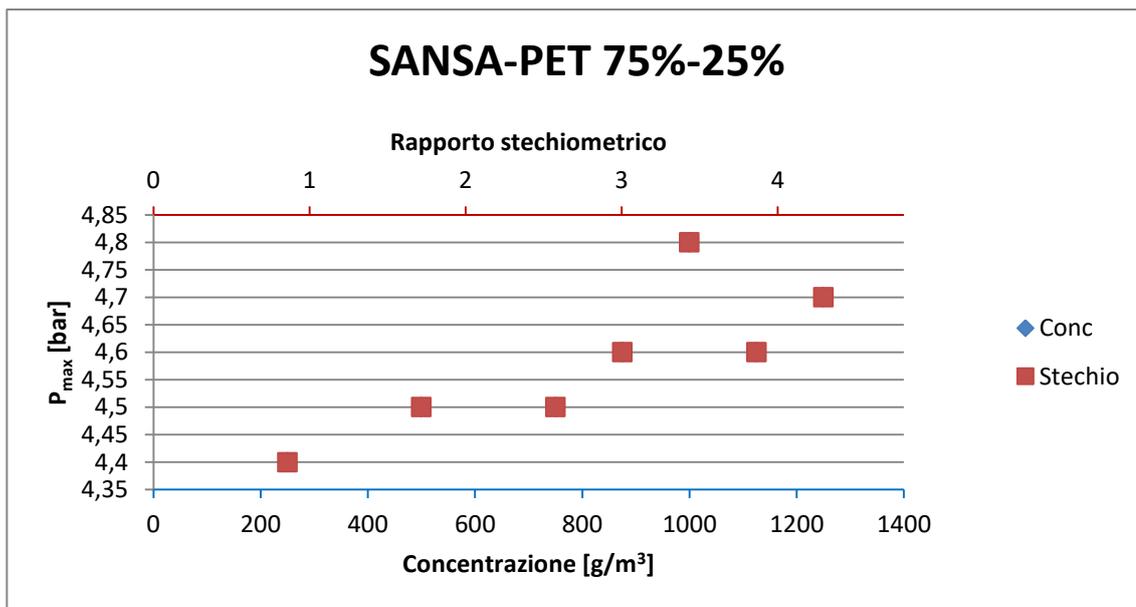


Figura 4.2.1.2 23 P_{max} rispetto alla concentrazione e al rapporto stechiometrico della polvere di SANSA-PET 75%-25%.

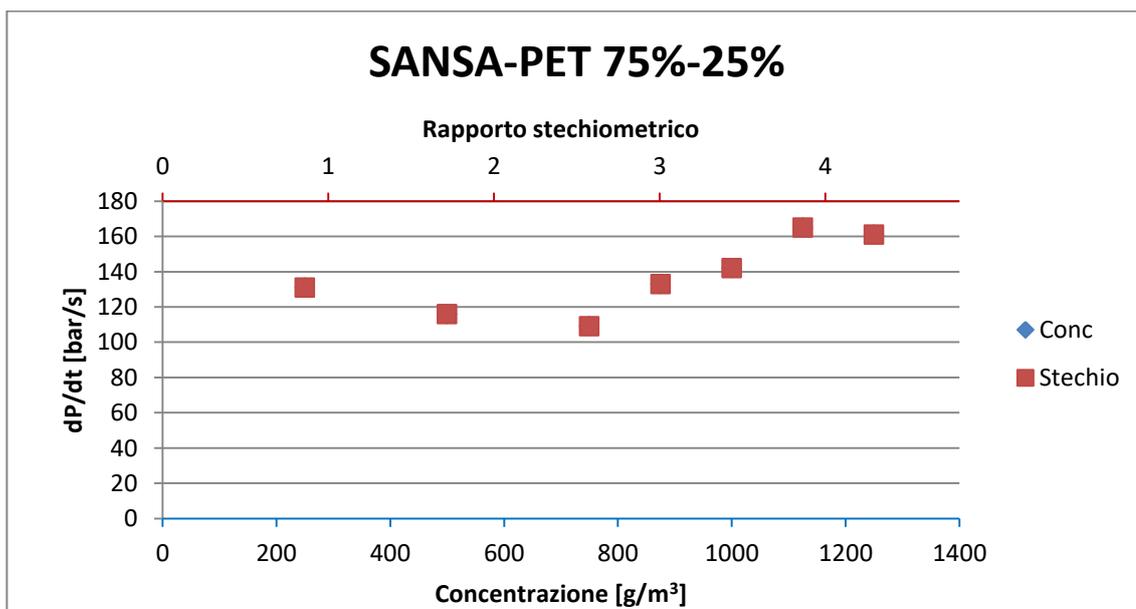


Figura 4.2.1.2 24 dP/dt rispetto alla concentrazione e al rapporto stechiometrico della polvere di SANSA-PET 75%-25%.

MISCELA MAIS-EPS

PERCENTUALE IN PESO	SPERIMENTALE			LE CHATELIER		
	P_{max} [bar]	dP/dt [bar/s]	K_{st} [m·bar/s]	P_{max} [bar]	dP/dt [bar/s]	K_{st} [m·bar/s]
25%-75%	6	421	114	6,06	370	100
50%-50%	6,3	430	117	6,23	351	95,2
75%-25%	6,1	348	94	6,41	334	90,5

Tabella 4.2.1.2 5 Risultati delle miscela MAIS-EPS ottenuti nella sfera di Siwek.

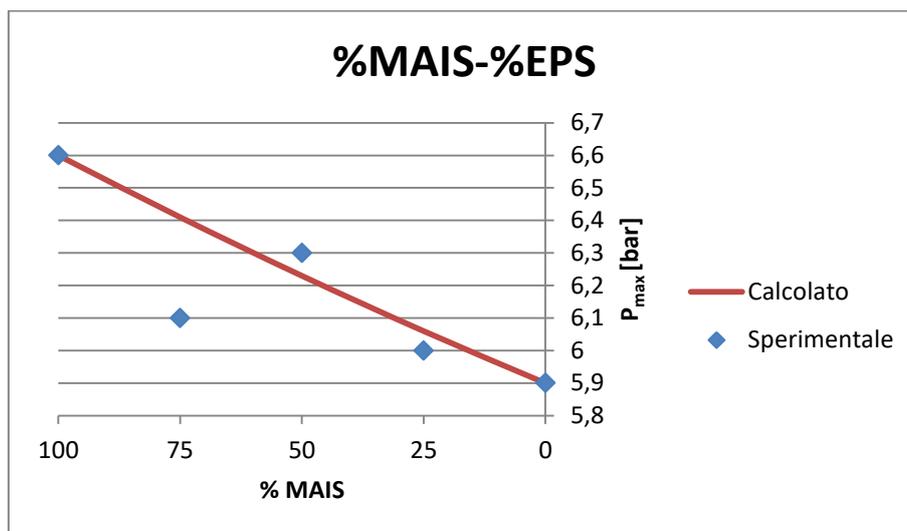


Figura 4.2.1.2 25 Riassunto risultati P_{max} MAIS-EPS ottenuti con la sfera di Siwek.

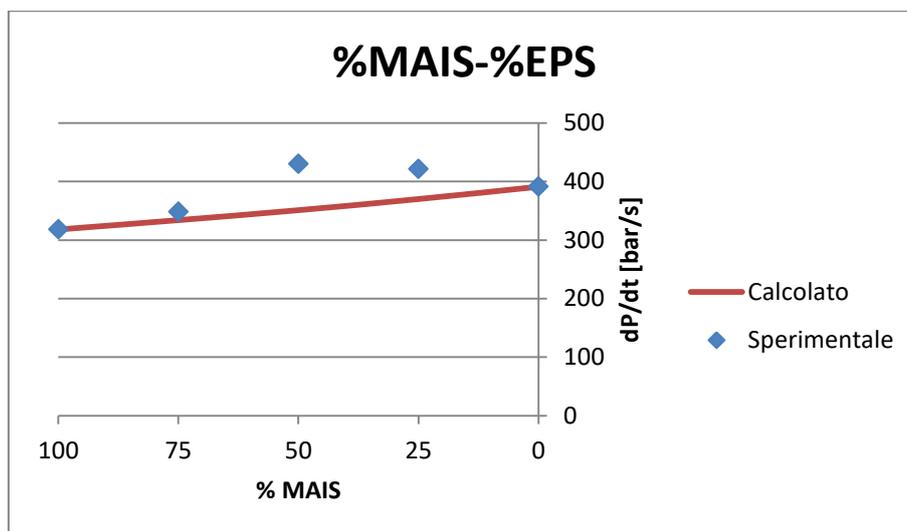


Figura 4.2.1.2 26 Riassunto risultati dP/dt MAIS-EPS ottenuti con la sfera di Siwek.

MAIS-EPS			
PERCENTUALE IN PESO	Sinergia P _{max} [bar]	Sinergia dP/dt [bar/s]	Sinergia K _{st} [bar·m/s]
25%-75%	-0,99%	13.8%	14.0%
50%-50%	1,12%	22.5%	26,5%
75%-25%	-4,84%	4.2%	3,87%

Tabella 4.2.1.2 6 Effetto sinergico nei parametri deflagranti della miscela MAIS-EPS.

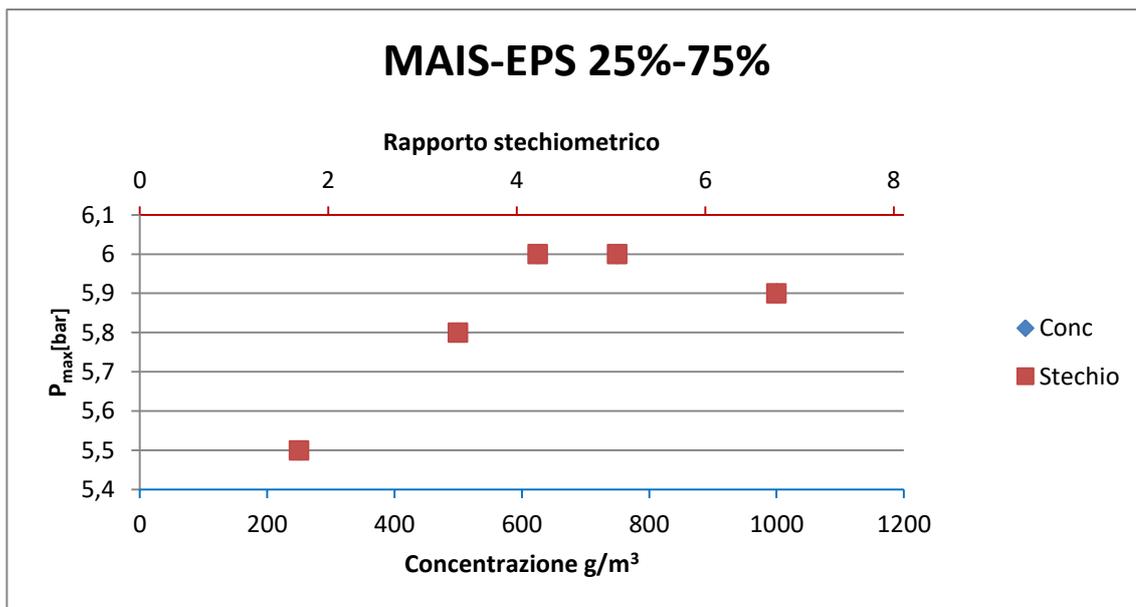


Figura 4.2.1.2 27 P_{max} rispetto alla concentrazione e al rapporto stechiometrico della polvere di MAIS-EPS 25%-75%.

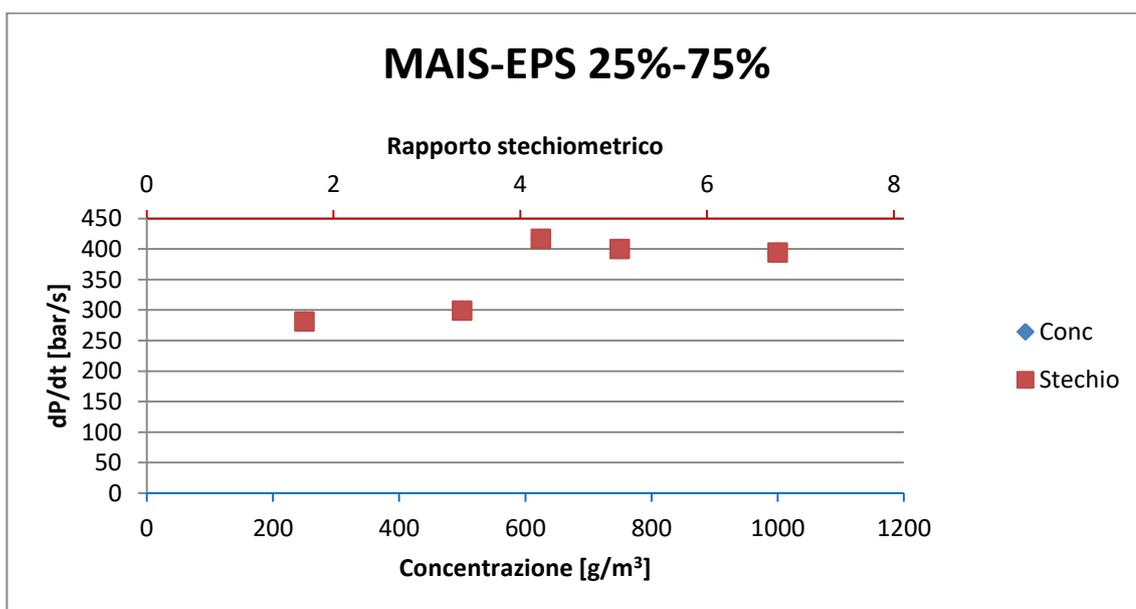


Figura 4.2.1.2 28 dP/dt rispetto alla concentrazione e al rapporto stechiometrico della polvere di MAIS-EPS 25%-75%.

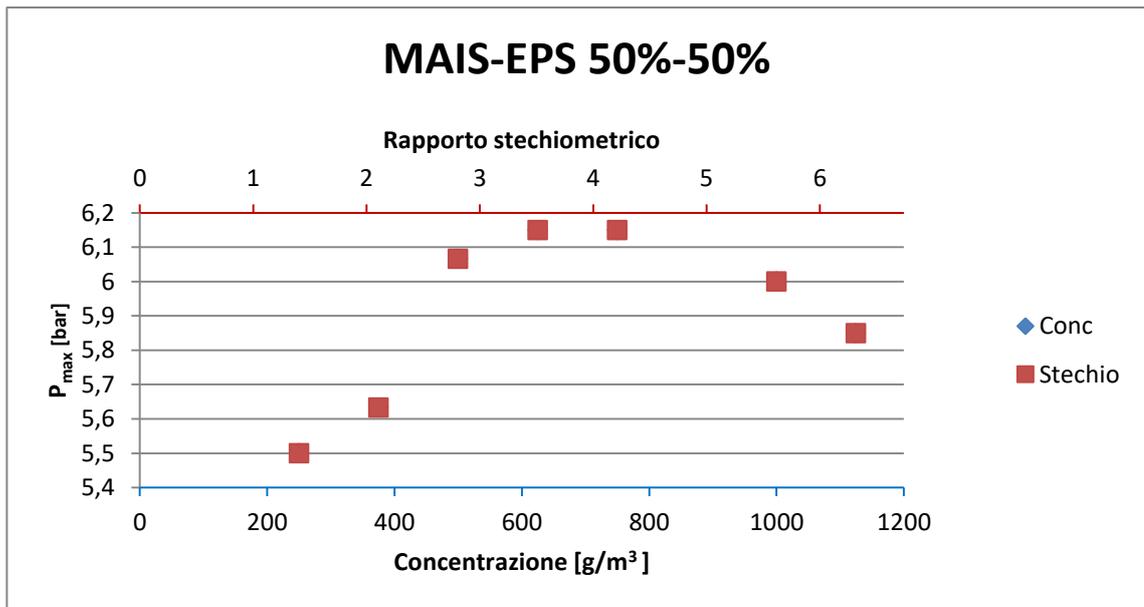


Figura 4.2.1.2 29 P_{max} rispetto alla concentrazione e al rapporto stechiometrico della polvere di MAIS-EPS 50%-50%.

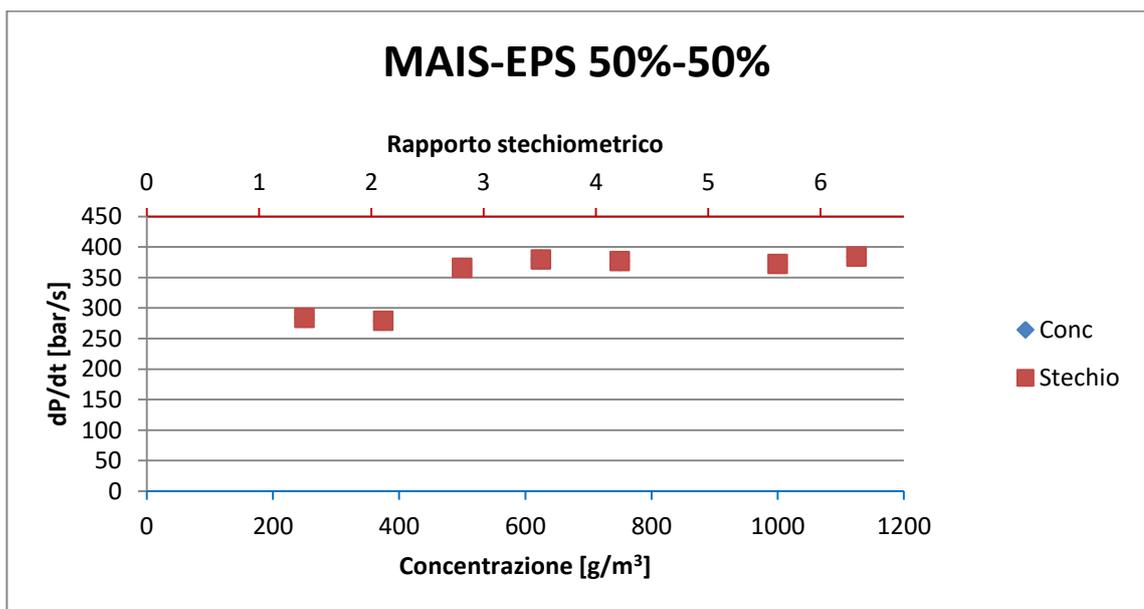


Figura 4.2.1.2 30 dP/dt rispetto alla concentrazione e al rapporto stechiometrico della polvere di MAIS-EPS 50%-50%.

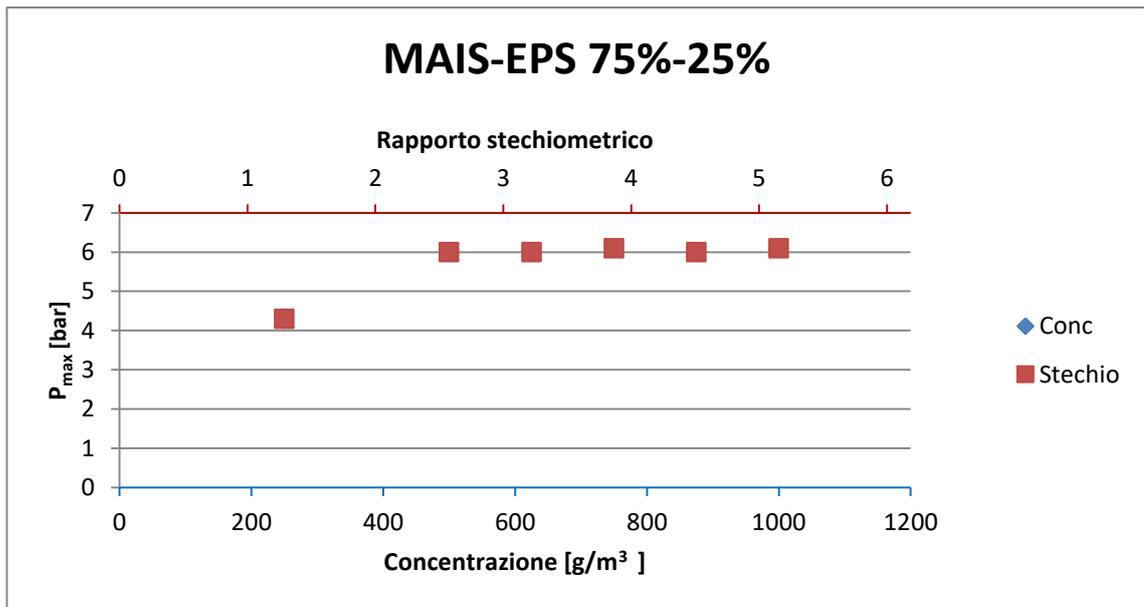


Figura 4.2.1.2 31 P_{max} rispetto alla concentrazione e al rapporto stechiometrico della polvere di MAIS-EPS 75%-25%.

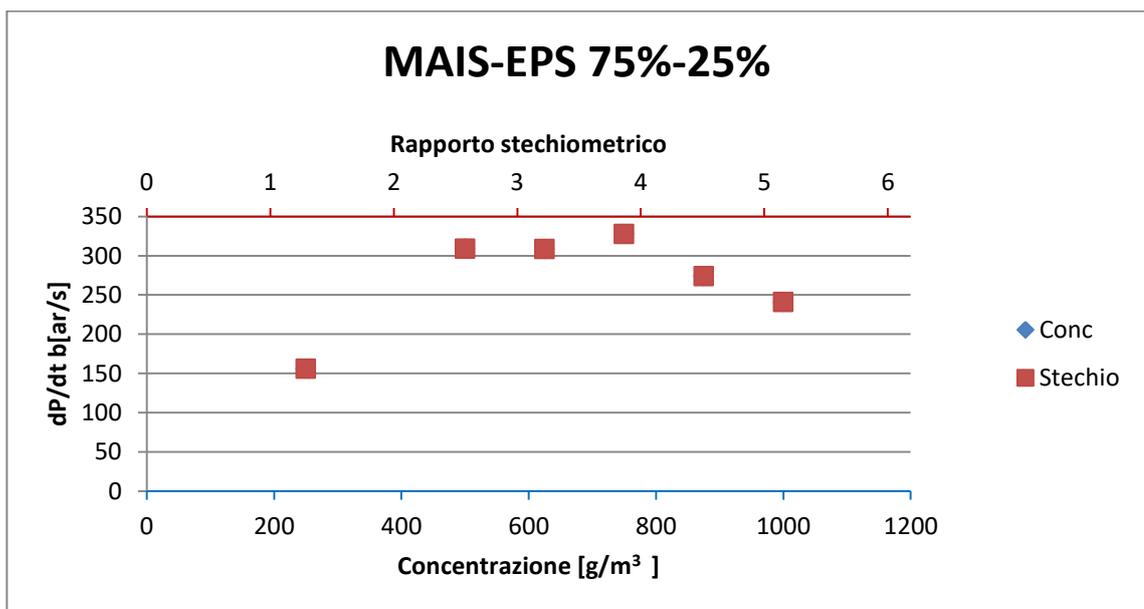


Figura 4.2.1.2 32 dP/dt rispetto al rapporto stechiometrico della polvere di MAIS-EPS 75%-25%.

MISCELA MAIS-PET

PERCENTUALE IN PESO	SPERIMENTALE			LE CHATELIER		
	P_{max} [bar]	dP/dt [bar/s]	K_{st} [bar·m/s]	P_{max} [bar]	dP/dt [bar/s]	K_{st} [bar·m/s]
25%-75%	6,2	323	88	6,14	308	83,7
50%-50%	6,9	307	83	6,29	311	84,5
75%-25%	5,3	263	71	6,44	315	56,3

Tabella 4.2.1.2 7 Risultati delle miscela MAIS-PET ottenuti nella sfera di Siwek.

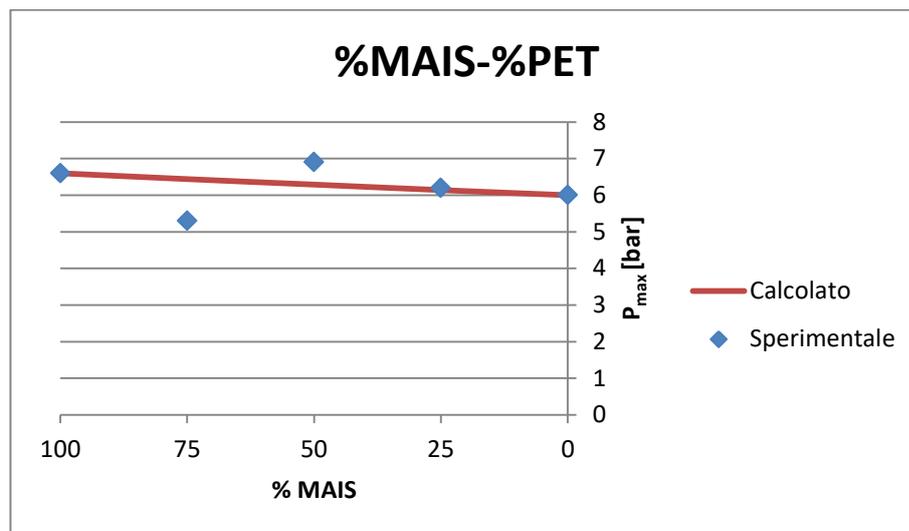


Figura 4.2.1.2 33 Riassunto risultati P_{max} MAIS-PET ottenuti con la sfera di Siwek.

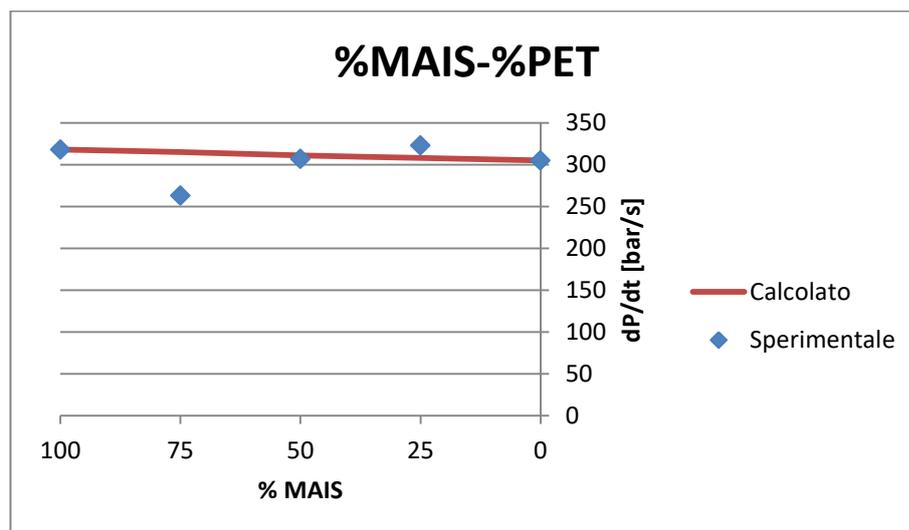


Figura 4.2.1.2 34 Riassunto risultati dP/dt MAIS-PET ottenuti con la sfera di Siwek.

MAIS-PET

PERCENTUALE IN PESO	Sinergia P_{max} [bar]	Sinergia dP/dt [bar/s]	Sinergia K_{st} [bar·m/s]
25%-75%	0,977%	4.87%	5,14%
50%-50%	9,7%	-1.29%	1,78%
75%-25%	-18,6%	-16.5%	26,1%

Tabella 4.2.1.2 8 Effetto sinergico nei parametri deflagranti della miscela MAIS-PET.

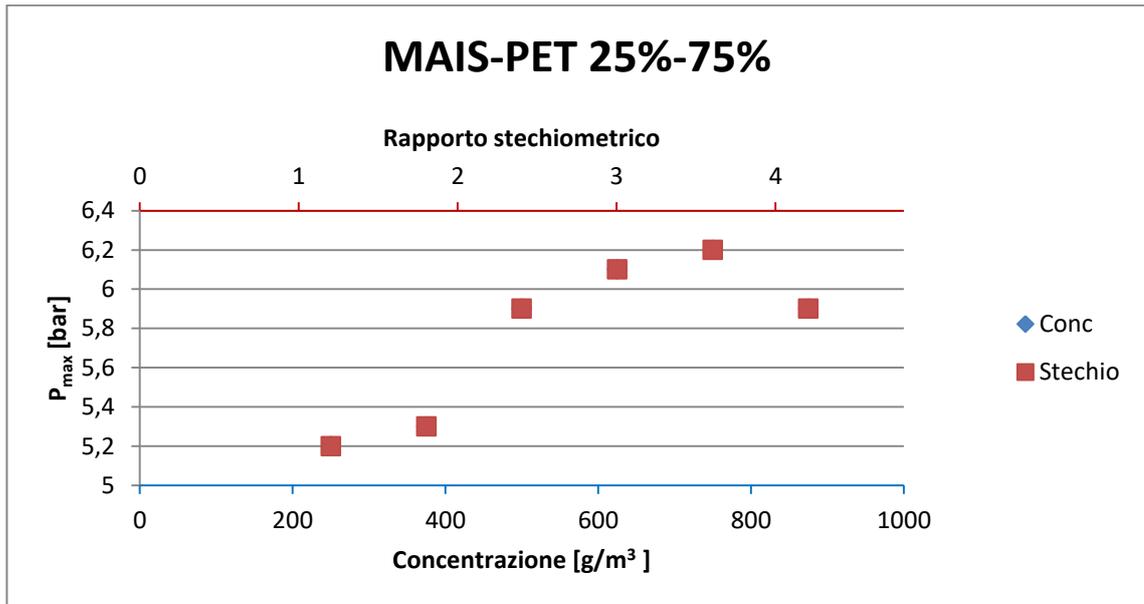


Figura 4.2.1.2 35 P_{max} rispetto alla concentrazione e al rapporto stechiometrico della polvere di MAIS-PET 25%-75%.

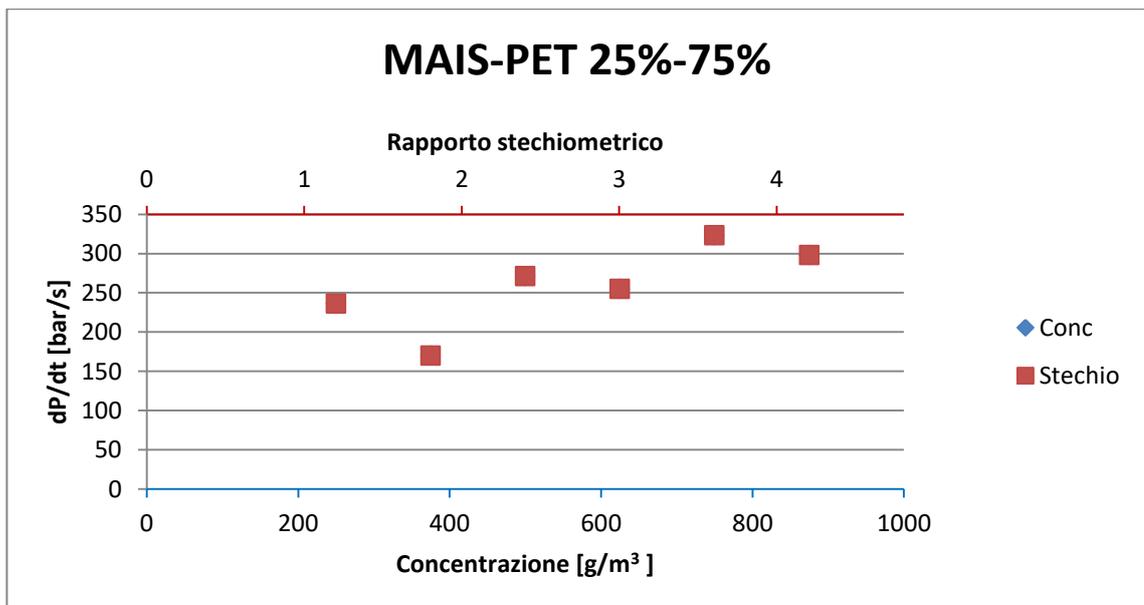


Figura 4.2.1.2 36 dP/dt rispetto alla concentrazione al rapporto stechiometrico della polvere di MAIS-PET 25%-75%.

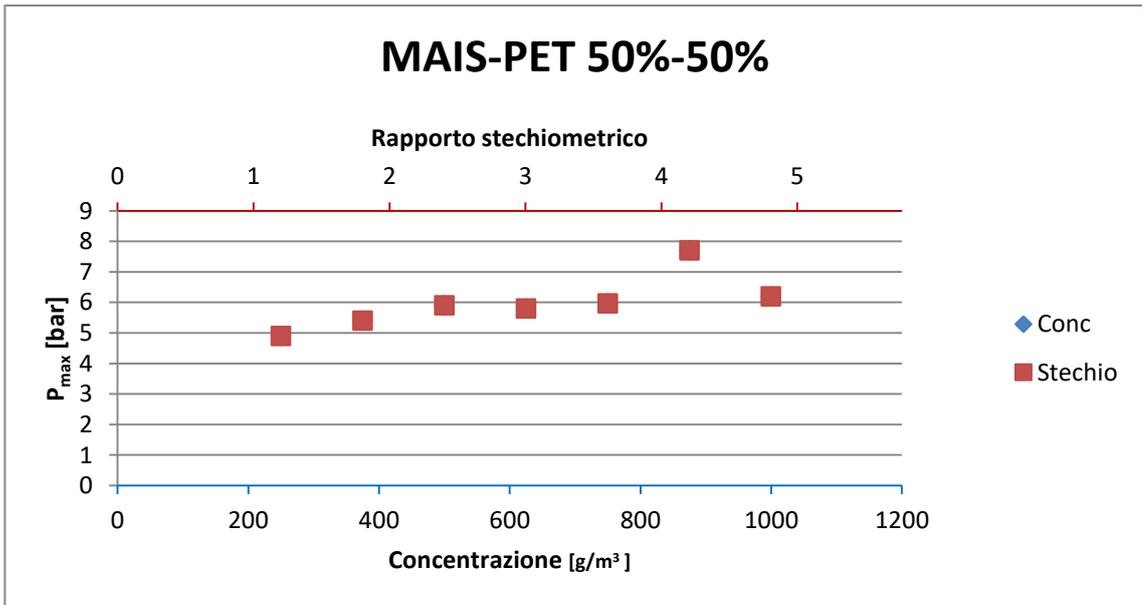


Figura 4.2.1.2 37 P_{max} rispetto alla concentrazione e al rapporto stechiometrico della polvere di MAIS-PET 50%-50%.

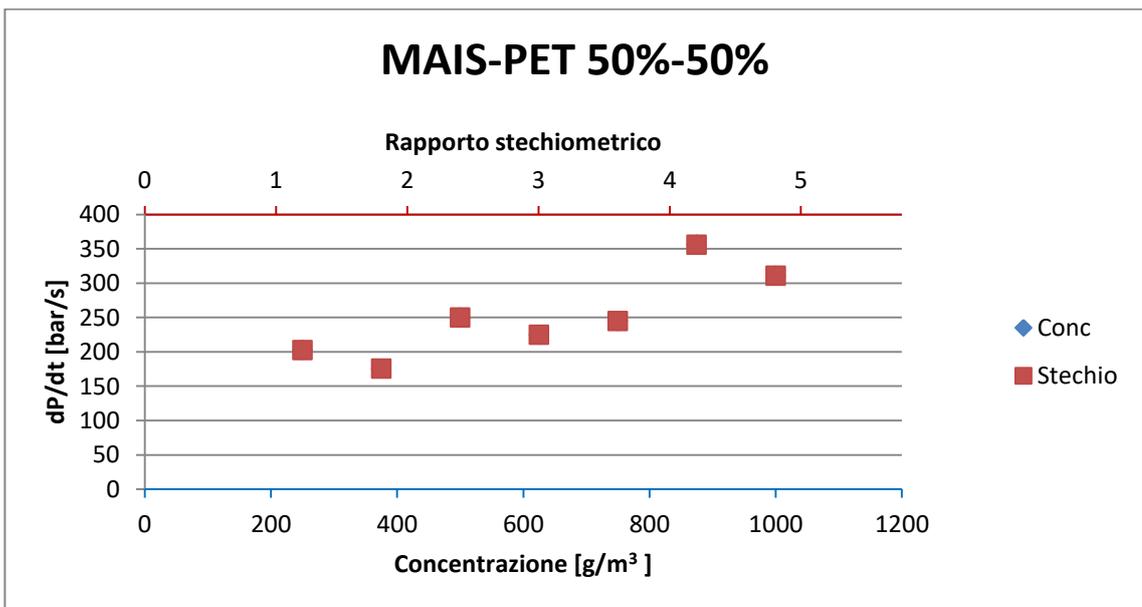


Figura 4.2.1.2 38 dP/dt rispetto alla concentrazione e al rapporto stechiometrico della polvere di MAIS-PET 50%-50%.

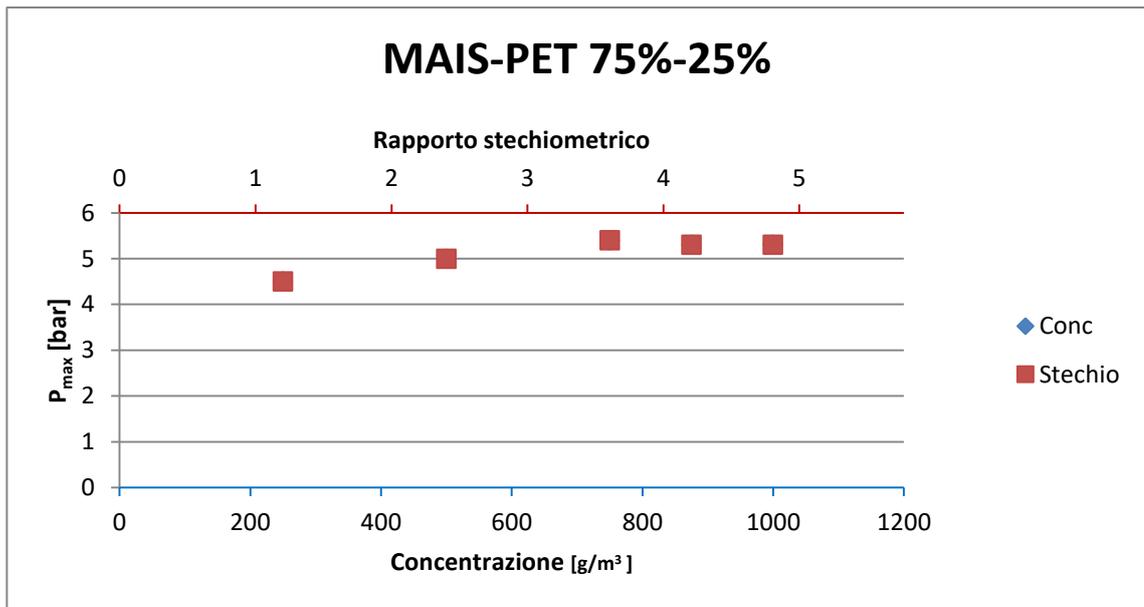


Figura 4.2.1.2 39 P_{max} rispetto alla concentrazione e allo stechiometrico della polvere di MAIS-PET 75%-25%.

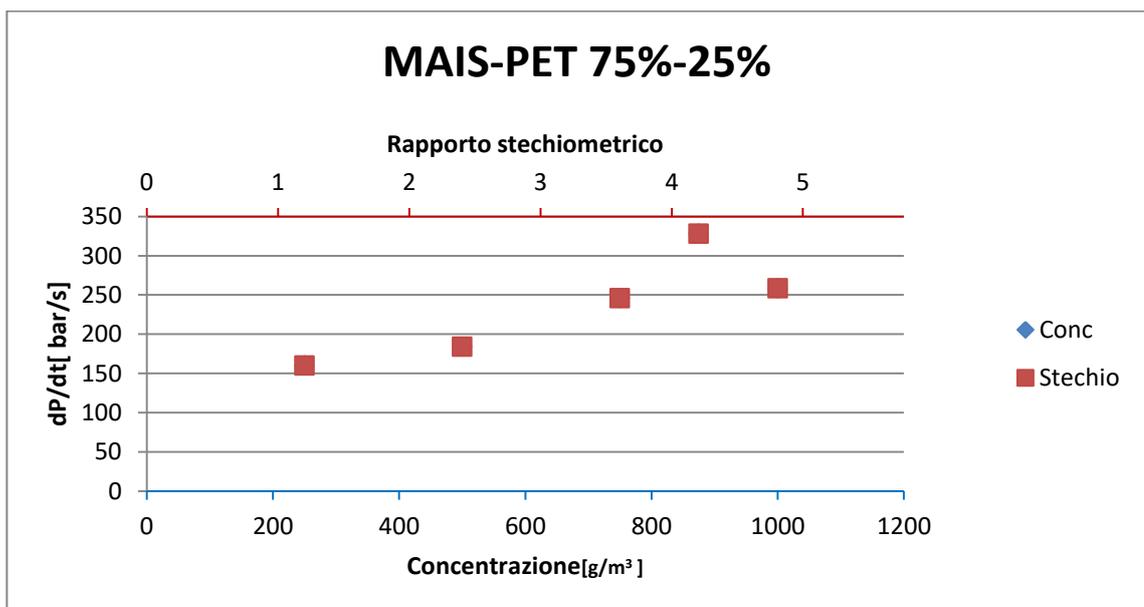


Figura 4.2.1.2 40 P_{max} rispetto al rapporto stechiometrico della polvere di MAIS-PET 75%-25%.

4.2.2 Discussione parametri deflagranti

Come prima cosa si è voluto mettere in relazione i parametri deflagranti con la composizione della miscela. Per la pressione massima raggiungibile durante un'esplosione si può notare che nel caso delle miscele con la SANSA si ha che: SANSA-EPS (Figura 4.2.1.2 9) riscontra un picco al 75% di SANSA, che supera la P_{max} dei singoli componenti, invece per SANSA-PET (Figura 4.2.1.2 17) non si nota niente di interessante, sono tutti valori estremamente vicini tra di loro e la pressione maggiore, che è comunque minore di quella dei puri, si ha per la SANSA al 75%. Nel caso invece delle miscele con il mais, come MAIS-EPS (Figura 4.2.1.2 27) si nota una P_{max} maggiore alla composizione biomassa-polimero 1:1 rispetto alle altre composizione della miscela ma minore rispetto a quella del polimero, EPS in

questo caso, puro. Anche nel caso della miscela MAIS-PET (**Figura 4.2.1.2 33**) la pressione massima è maggiore alla composizione biomassa-polimero 50%-50%, ma in questo caso la P_{max} è maggiore di quella ottenuta con le due polveri pure. Riassumendo per il MAIS la composizione biomassa-polimero 1:1 è quella che dà una violenza maggiore all'esplosione e per la SANSA è la composizione al 3:1. Per la massima velocità di aumento della pressione si può notare che nel caso di SANSA-EPS (**Figura 4.2.1.2 10**) si verifica sempre un notevole abbassamento di questo valore in corrispondenza della composizione 1:3, addirittura più basso di quello dei materiali puri che compongono la miscela. Nella miscela SANSA-PET (**Figura 4.2.1.2 18**) si nota un andamento decrescente con il diminuire della percentuale di sansa e che presenta un minimo alla composizione biomassa-polimero 1:3. Nelle miscele di mais il caso MAIS-EPS (**Figura 4.2.1.2 26**) presenta il massimo a composizione biomassa-polimero 1:1 ma i valori dP/dt non sono mai particolarmente diversi tra di loro. Nel caso, MAIS-PET (**Figura 4.2.1.2 34**) si verifica un aumento di dP/dt alla composizione 3:1.

Dalle tabelle precedentemente riportate, ricavate dai grafici presenti in sezione 4.2.1, si può notare che le miscele si comportano in modo differente da quanto atteso, tuttavia indipendentemente dagli effetti sinergici positivi o negativi si rientra sempre nella casistica di esplosioni deboli.

La miscela SANSA-EPS presenta un effetto sinergico con conseguenze negative in tutti i parametri misurati, P_{max} , dP/dt e K_{st} e per tutte le percentuali in peso tranne che nel caso della P_{max} con SANSA al 25% e EPS al 75% dove il valore sperimentale è maggiore di quello previsto e anche maggiore di quello dei suoi componenti puri.

Gli stessi effetti sinergici negativi sono presenti nel caso di SANSA-PET dove tutti i parametri sono minori di quelli previsti e quindi si può concludere che la miscela è meno reattiva del previsto. Inoltre gli effetti più importanti si hanno con le percentuali in peso biomassa polimero pari a 1:1 e 3:1 per la P_{max} , per il dP/dt e per il K_{st} . Questo potrebbe essere attribuito a fenomeni sinergici o alla natura fibrosa del PET che non permette un'adeguata dispersione della polvere nella sfera.

Nel caso di MAIS-EPS tutti i parametri presentano un valore maggiore rispetto a quello di Le Chatelier tranne che per P_{max} con le composizioni biomassa polimero 1:3 e 3:1. Gli effetti sinergici più significativi si sono osservati, per tutti i parametri analizzati, per la composizione 1:1 dove il valore dei parametri della miscela supera quello dei suoi componenti puri.

Infine, per la miscela MAIS-PET l'effetto sinergico negativo più importante è stato notato sulla P_{max} e dP/dt con composizione 3:1, come nel caso della miscela SANSA-PET ma nel caso della composizione biomassa-polimero 50%-50% il valore del parametro trovato è maggiore di quello dei suoi componenti puri.

Per quanto riguarda il picco di reattività in funzione dello stechiometrico si trova conferma nei risultati della letteratura [34] l'EPS presenta il suo picco per un rapporto stechiometrico pari a 6, il PET dopo quello pari 2, mentre per quanto riguarda le biomasse la SANSA lo presenta tra l'1 e 2 e il MAIS verso il 5. Le miscele presentano un andamento intermedio tra i loro due componenti, in relazione alla percentuale in peso di questi. In particolare nel caso della miscela SANSA-EPS ad una composizione 25%-75% la P_{max} maggiore si trova verso il 6 del rapporto stechiometrico, mentre negli altri casi è compresa tra 2 e 3. Nel caso di SANSA-PET è sempre compresa tra il valore dello stechiometrico 2 e 4, in quello di MAIS-EPS tra 3 e 4 e nel caso di MAIS-PET tra 3 e 5.

4.3 Granulometrie e diametri percentili

In questa sezione si sono riportati i risultati ottenuti con il granulometro, quali le curve distributive, e i diametri medi percentili. Si sono studiate le curve distributive, riportate in **4.3.1**, e le curve cumulative, riportata per completezza nell'**Appendice**. Le curve distributive sono utili per ricavare la dimensione media delle particelle e anche il valore di dimensione minima e massima di quest'ultime. Dalle curve cumulative è possibile risalire alla frazione di particelle aventi una dimensione minore di un valore "x" che si intende studiare.

La discussione dei dati trattata nel paragrafo **4.3.4**.

4.3.1 Curve distributive miscele di polveri

I grafici contenenti solo le curve distributive dei materiali puri si è deciso di riportarle nell'**Appendice**, invece qui di seguito si sono riportate le per ogni miscela la sua curva distributiva e quelle dei materiali puri da cui è composta per osservare se la curva della miscela tendesse più ad un componente rispetto ad un altro oppure se fosse omogenea.

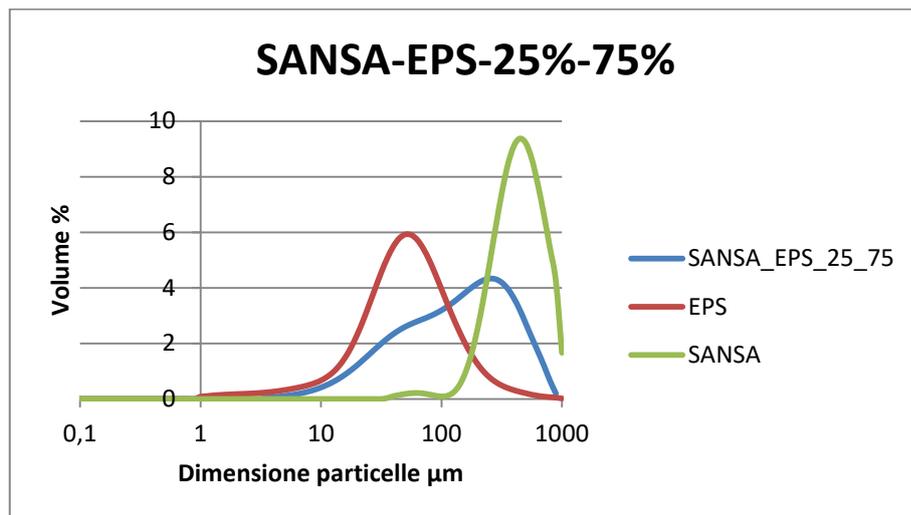


Figura 4.3.1 1 Curva distributiva SANSА-EPS 25%-75%.

¹⁶ La sansa qui utilizzata era soggetta ad una macinatura differente.

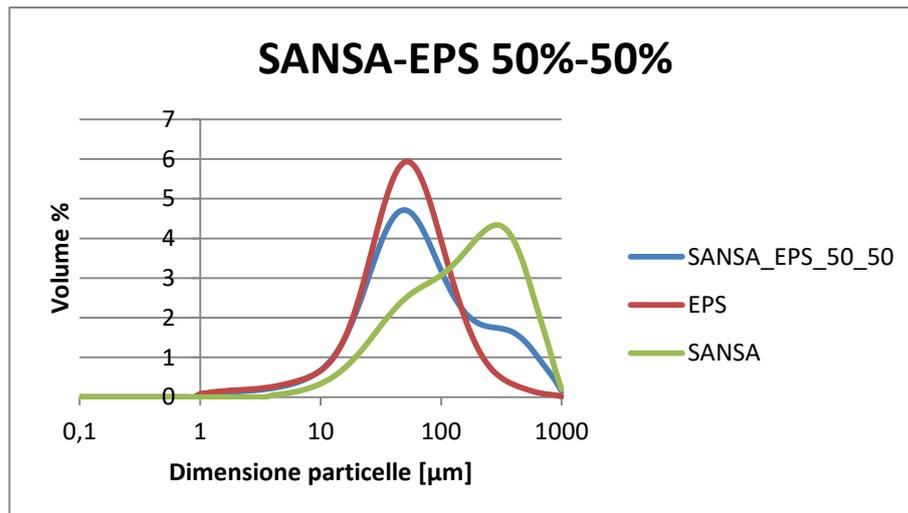


Figura 4.3.1 2 Curva distributiva SANSA-EPS 50%-50%.

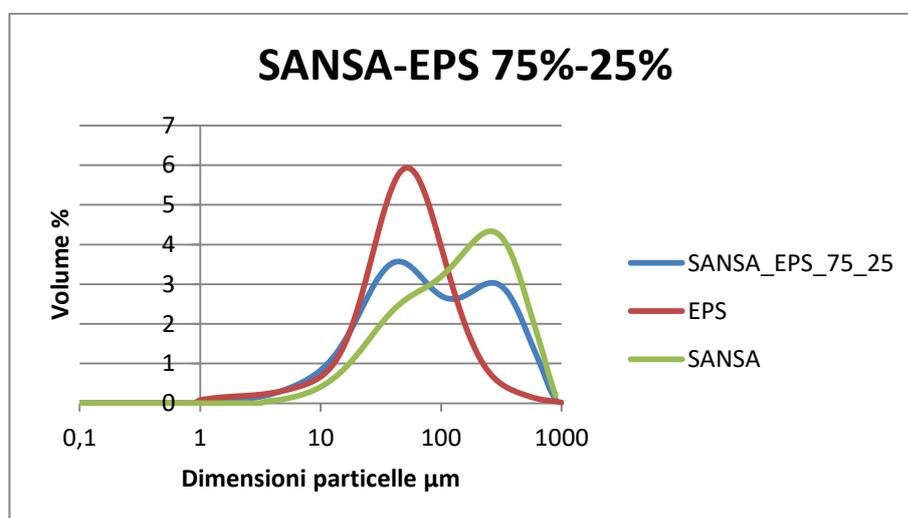


Figura 4.3.1 3 Curva distributiva SANSA-EPS 75%-25%.

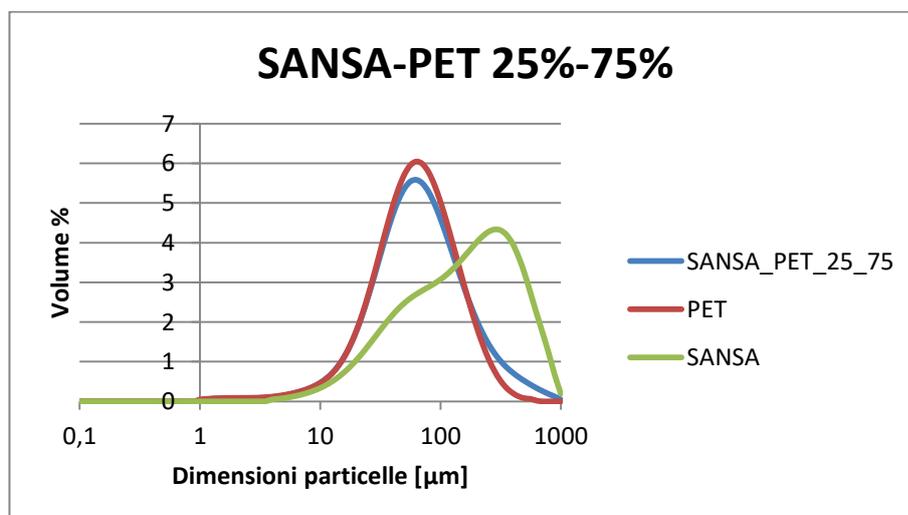


Figura 4.3.1 4 Curva distributiva SANSA-PET 25%-75%.

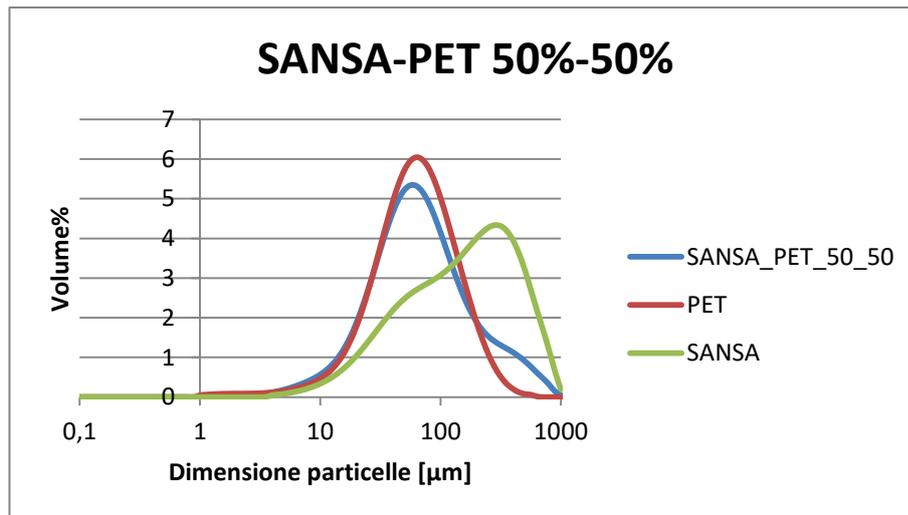


Figura 4.3.1 5 Curva distributiva SANSA-PET 50%-50%.

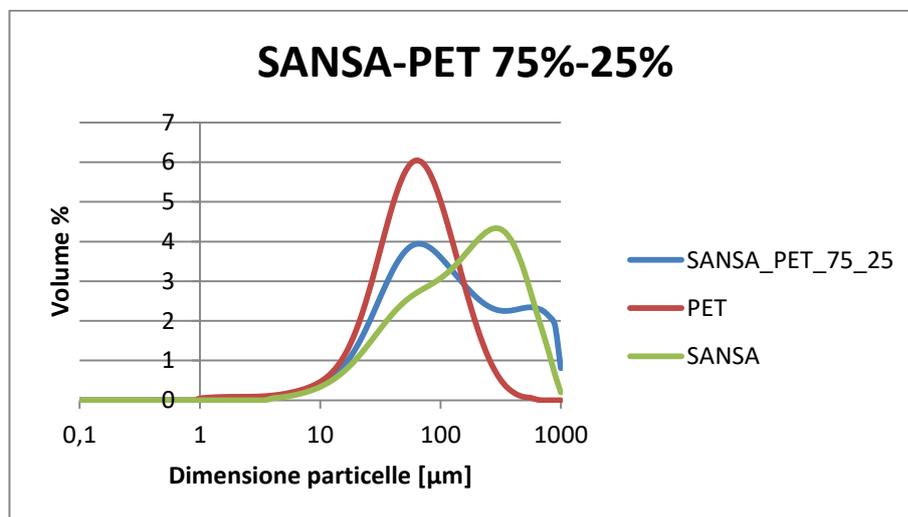


Figura 4.3.1 6 Curva distributiva SANSA-PET 75%-25%.

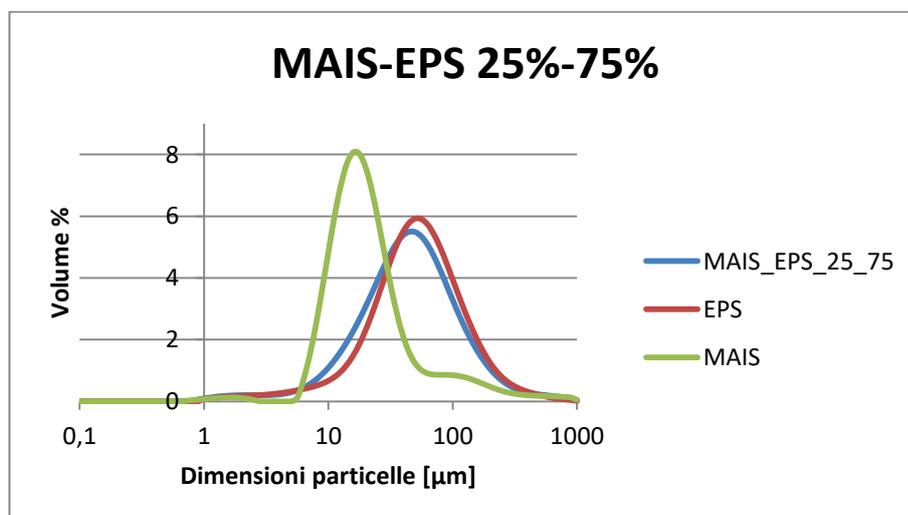


Figura 4.3.1 7 Curva distributiva MAIS-EPS 25%-75%.

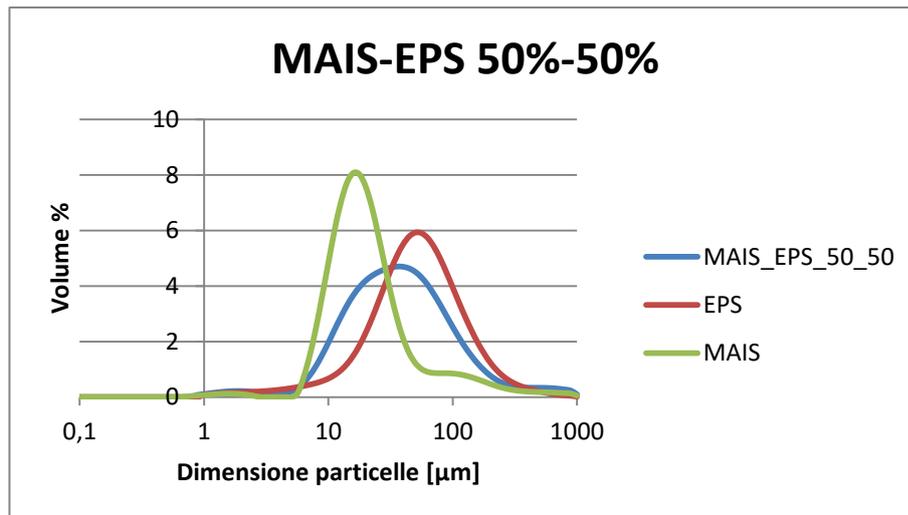


Figura 4.3.1 8 Curva distributiva MAIS-EPS 50%-50%.

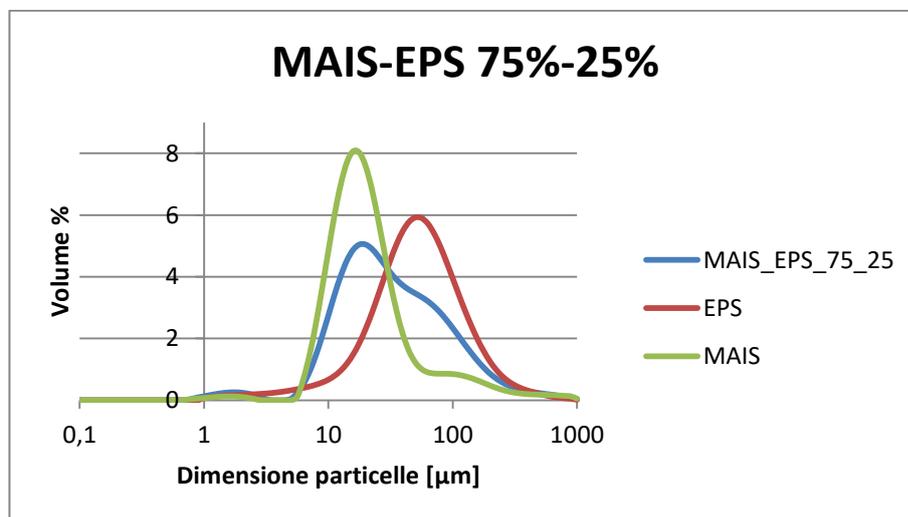


Figura 4.3.1 9 Curva distributiva MAIS-EPS 75%-25%.

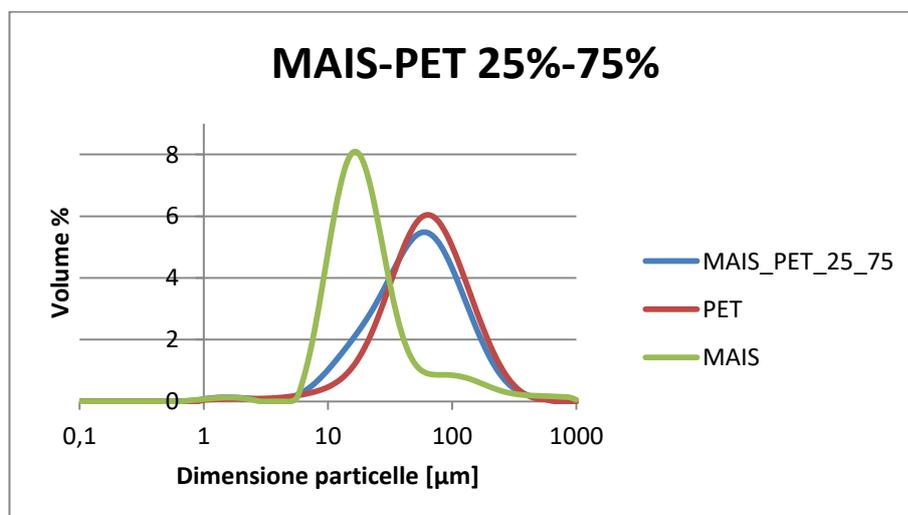


Figura 4.3.1 10 Curva distributiva MAIS-PET 25%-75%.

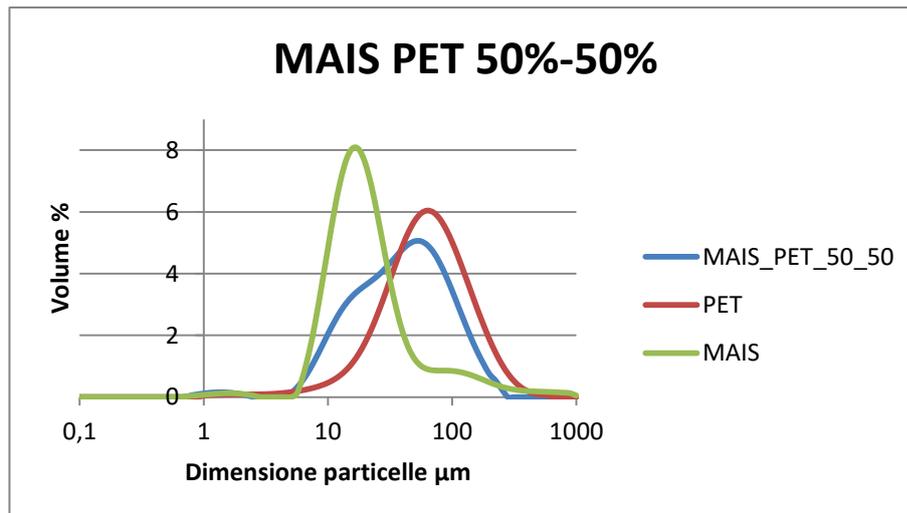


Figura 4.3.1 11 Curva distributiva MAIS-PET 50%-50%.

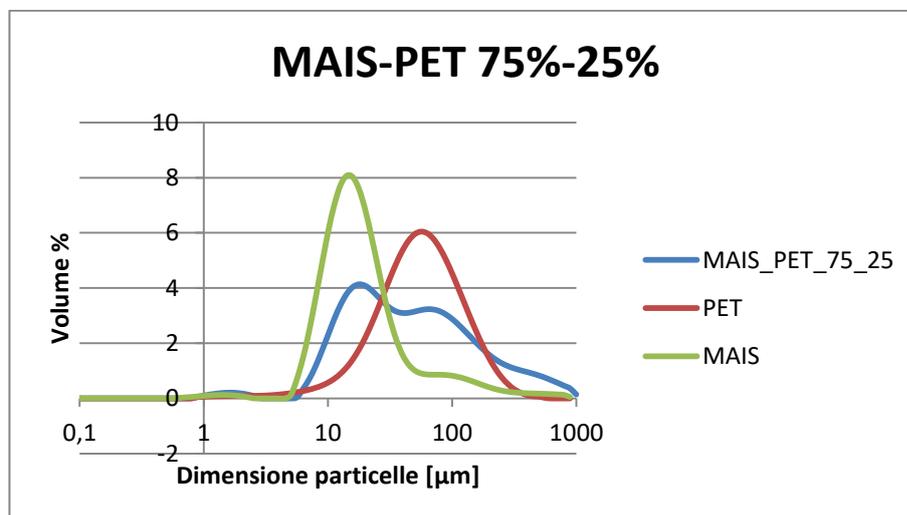


Figura 4.3.1 12 Curva distributiva MAIS-PET 75%-25%.

4.3.2 Relazione tra i diametri percentili e la composizione delle miscele

In questo paragrafo sono presentati i diametri percentili delle polveri, sia pure che in miscela, per osservare le variazioni dei diametri in relazione alla composizione e per verificare la presenza di fenomeni di aggregazione, che avrebbero potuto far aumentare i diametri nella miscela rispetto a quelli delle polveri pure.

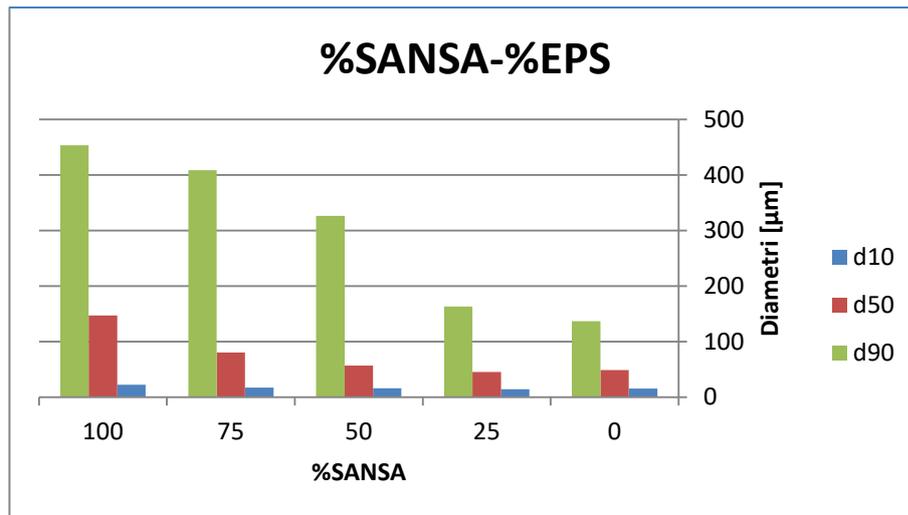


Figura 4.3.2 1 Diametri percentili in relazione alla composizione della miscela SANSА-EPS.

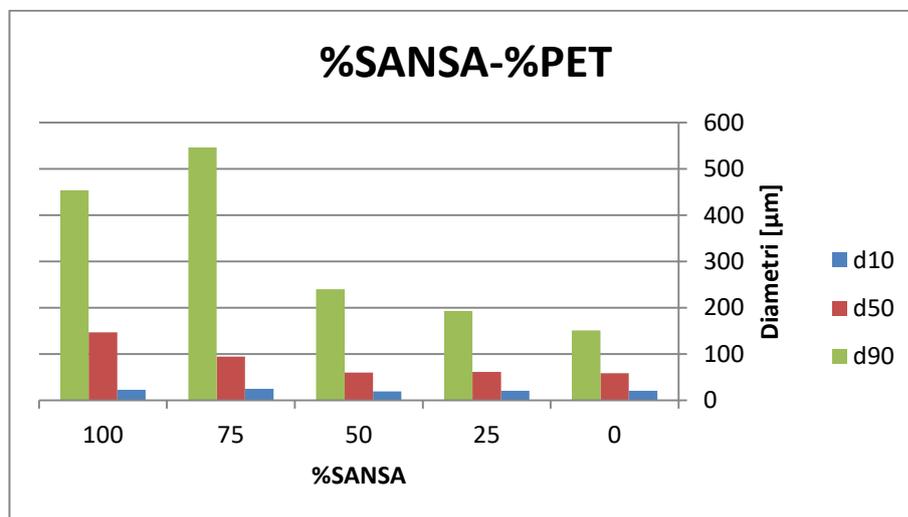


Figura 4.3.2 2 Diametri percentili in relazione alla composizione della miscela SANSА-PET.

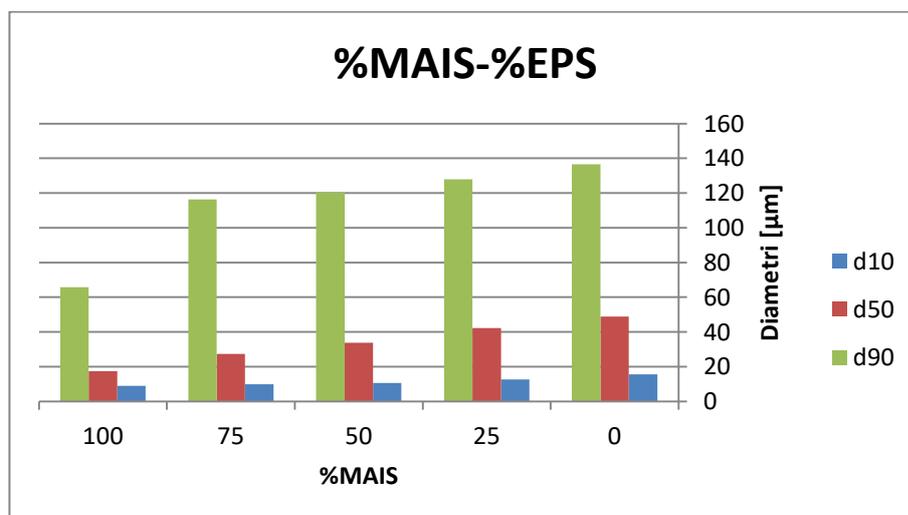


Figura 4.3.2 3 Diametri percentili in relazione alla composizione della miscela MAIS-EPS.

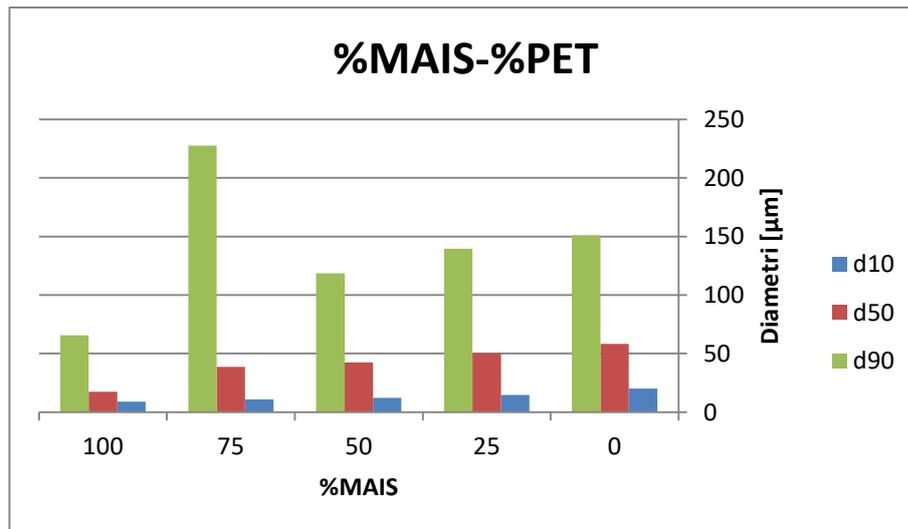


Figura 4.3.2 4 Diametri percentili in relazione alla composizione della miscela MAIS-PET.

4.3.3 Relazione tra i diametri percentili e i parametri deflagranti delle miscele

In questo paragrafo sono presentati i diametri percentili delle polveri, sia pure che in miscela, per osservare le variazioni dei diametri in relazione ai parametri deflagranti, quali la massima pressione la velocità di pressione massima, al fine di individuare, se presente una possibile correlazione tra questi dati.

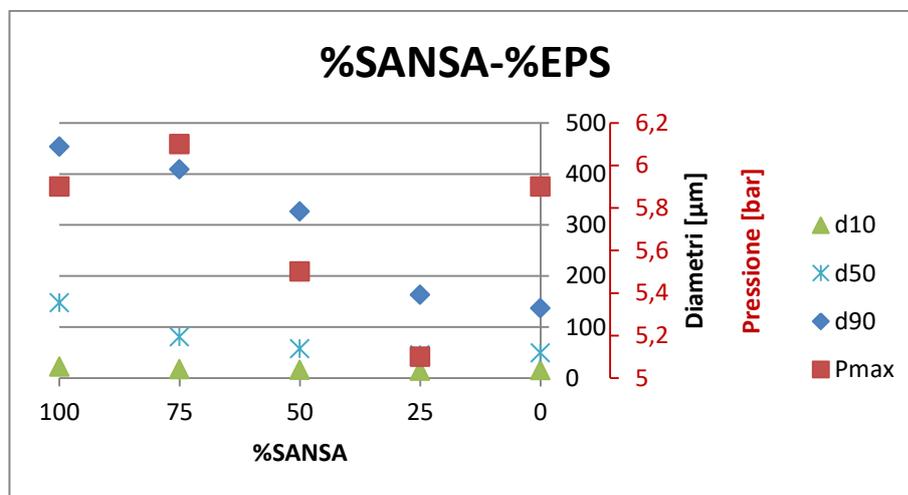


Figura 4.4.3 1 Diametri percentili e P_{max} in relazione alla composizione della miscela SANSA-EPS.

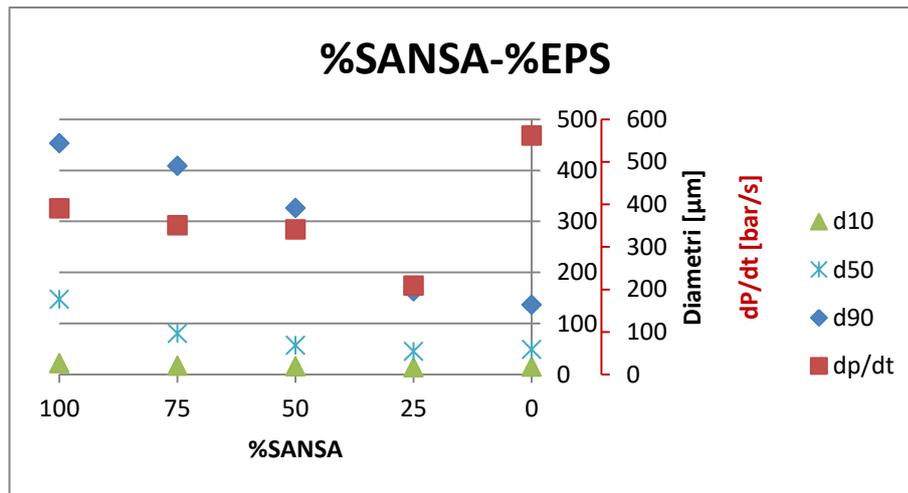


Figura 4.4.3 2 Diametri percentili e dp/dt in relazione alla composizione della miscela SANSa-EPS.

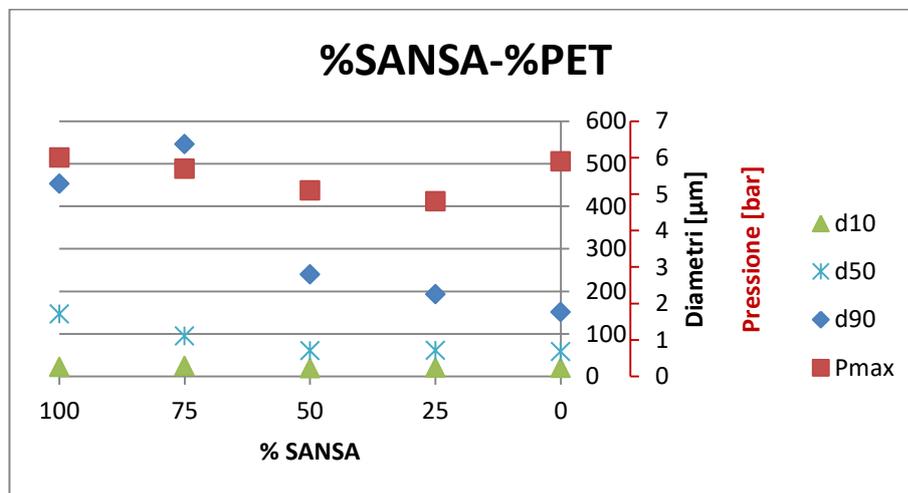


Figura 4.4.3 3 Diametri percentili e P_{max} in relazione alla composizione della miscela SANSa-PET.

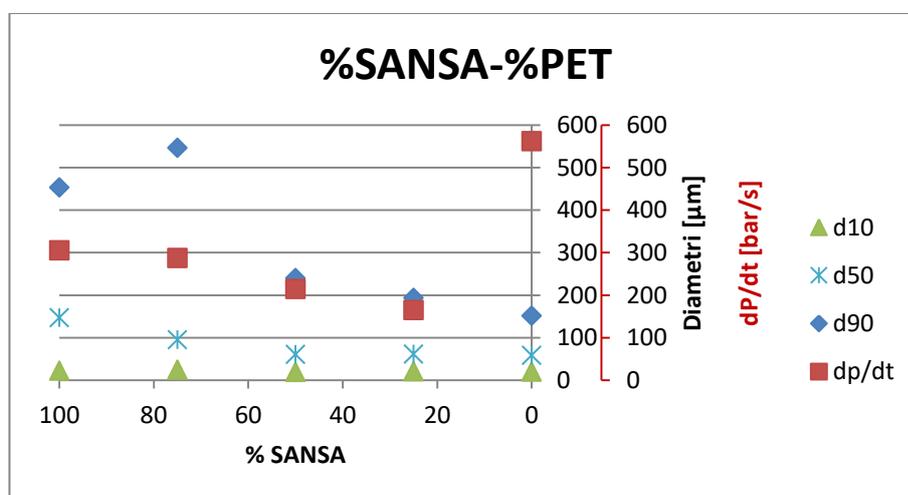


Figura 4.4.3 4 Diametri percentili e dp/dt in relazione alla composizione della miscela SANSa-PET.

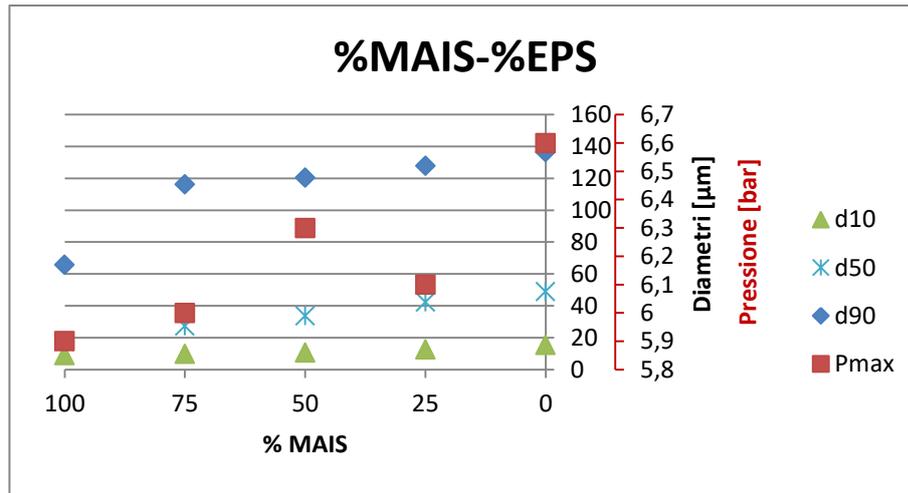


Figura 4.4.3 5 Diametri percentili e P_{max} in relazione alla composizione della miscela MAIS-EPS.

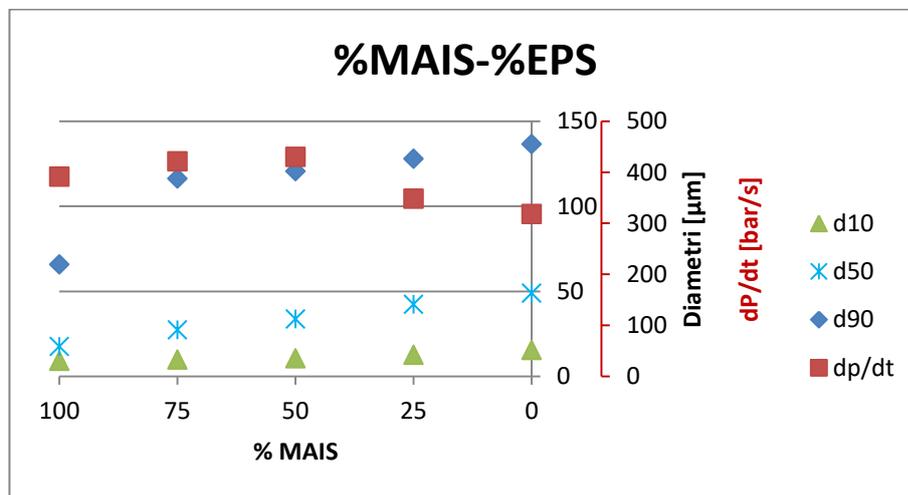


Figura 4.4.3 6 Diametri percentili e dp/dt in relazione alla composizione della miscela MAIS-EPS.

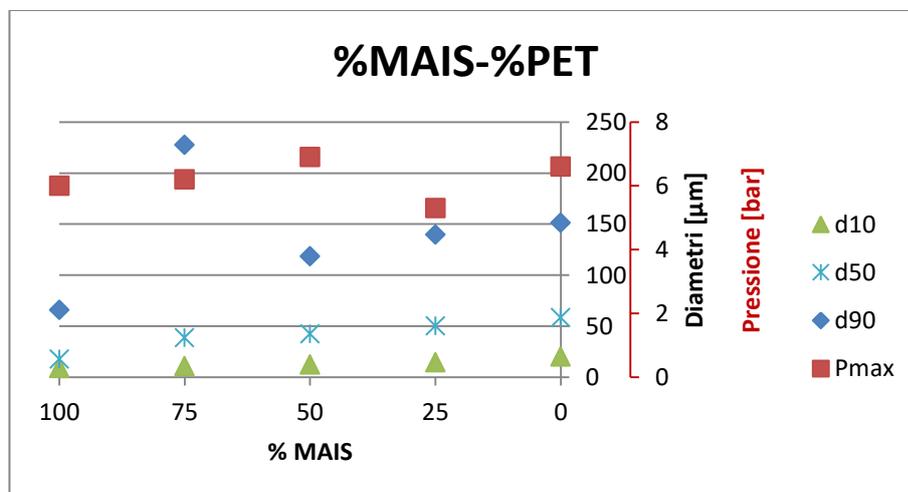


Figura 4.4.3 7 Diametri percentili e P_{max} in relazione alla composizione della miscela MAIS-PET.

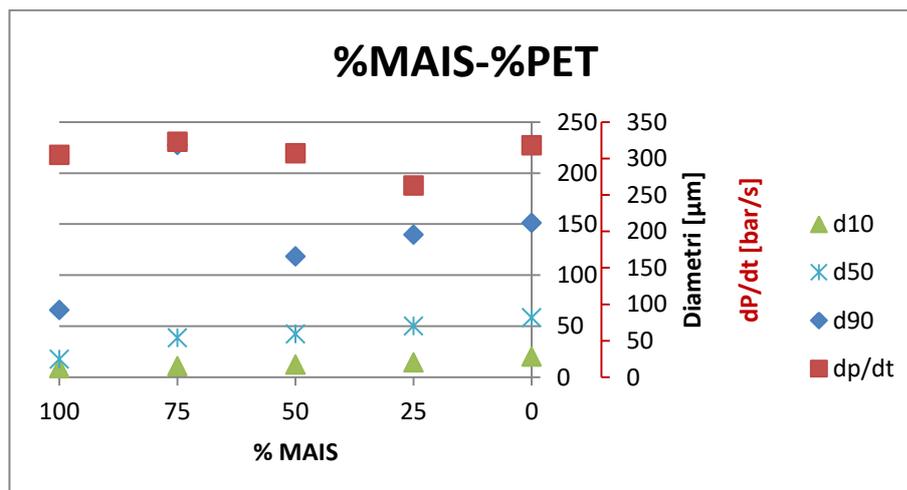


Figura 4.4.3 8 Diametri percentili e dP/dt in relazione alla composizione della miscela MAIS-PET.

4.3.4 Discussione risultati delle granulometrie e dei diametri percentili

Nel paragrafo 4.3.1 sullo stesso grafico, per tutte le miscele biomassa-polimero, si sono riportate sia le curve distributive dei puri che quelle delle miscele per osservare se fossero presenti significativi effetti di aggregazione o disaggregazione, che avrebbero cambiato radicalmente la curva della miscela, spostandola nel primo caso verso diametri maggiori rispetto a quelle dei puri e nel secondo caso verso valori minori.

Sono stati osservati quattro tipi di comportamento differenti. In un caso la curva della miscela risulta particolarmente simile a quella di uno dei due componenti, per esempio nel caso della **Figura 4.3.1 7 Curva distributiva MAIS-EPS 25%-75%**, dove la curva distributiva della miscela è quasi sovrapposta a quella di EPS. Nel secondo caso, come quello riportato in **Figura 4.3.1 6 Curva distributiva SANSA-PET 75%-25%**, la curva della miscela presenta due picchi, uno in corrispondenza della dimensione del PET e l'altro quasi in corrispondenza della curva della SANSA, risultato attendibile in un caso come questo dove i diametri delle polveri in miscela sono molto diversi tra di loro. Il terzo caso è particolare, si è solo verificato in **Figura 4.3.1 8 Curva distributiva MAIS-EPS 50%-50%**, dove la curva della miscela risulta a metà tra quella del MAIS e quella dell'EPS, ed una possibile spiegazione è che queste due polveri hanno i diametri più simili rispetto alle altre, quindi potrebbe essere dovuto da questo. L'ultimo caso, anche esso singolare, si è anche verificato in **Figura 4.3.1 12 Curva distributiva MAIS-PET 75%-25%**, dove la curva della miscela sembra avere dimensioni più grandi delle curve dei componenti puri, e questo viene anche confermato dalla curva cumulativa che si è deciso qui sotto, **Figura 4.3.4 1 Curva cumulativa della miscela MAIS-PET 75%-25%**. Infatti anche da questo grafico si riesce a notare che la curva della miscela tende a dimensioni maggiori rispetto a quelle dei suoi singoli componenti, si è quindi ipotizzato che in questo caso ci fosse una sorta di aggregazione e le particelle di MAIS venissero "catturate" dal PET e questo si è voluto verificare con il microscopio ottico a scansione (SEM). Dalle immagini ottenute sembrerebbe che tale ipotesi è stata confermata (**Figura 4.3.4 7**).

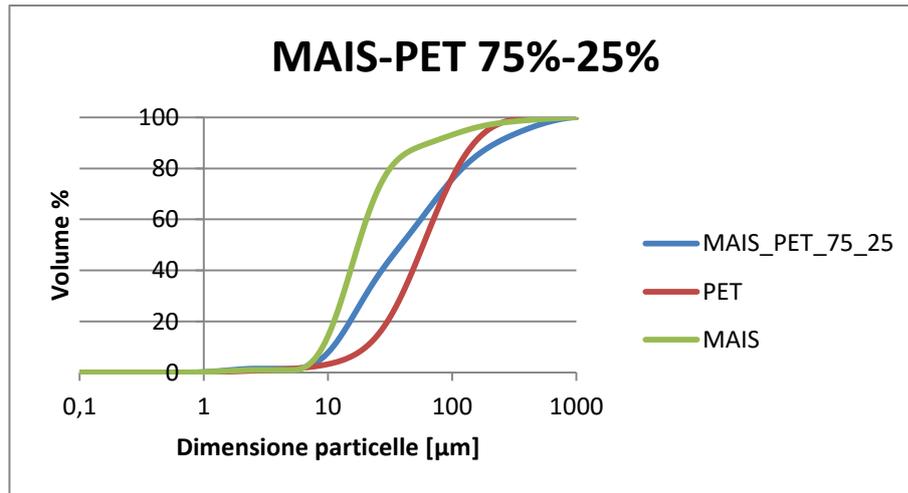


Figura 4.3.4 1 Curva cumulativa della miscela MAIS-PET 75%-25%.

Per comprendere meglio il comportamento di alcune miscele sono state analizzate al microscopio ottico a scansione (SEM) e verranno riportate successivamente le foto (da **Figura 4.3.4 2** a **Figura 4.3.4 7**) dei puri e delle miscele sopra citate.

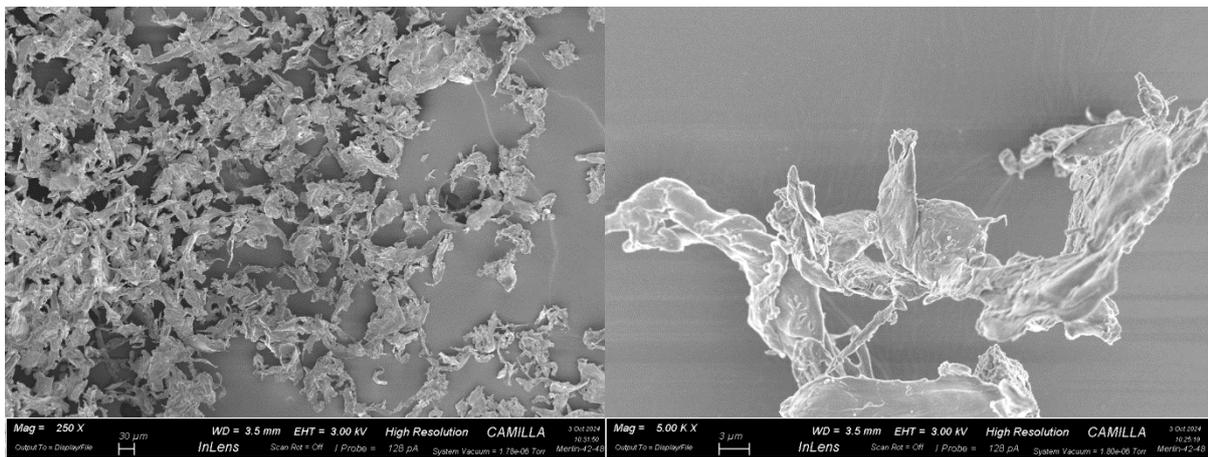


Figura 4.3.4 2 SANSAs osservata al SEM.

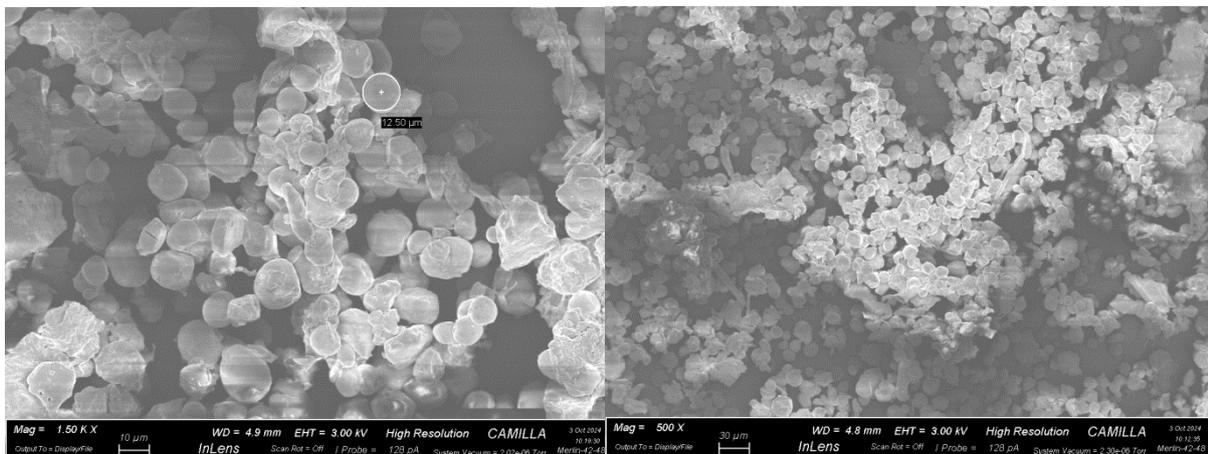


Figura 4.3.4 3 MAIS osservato al SEM.

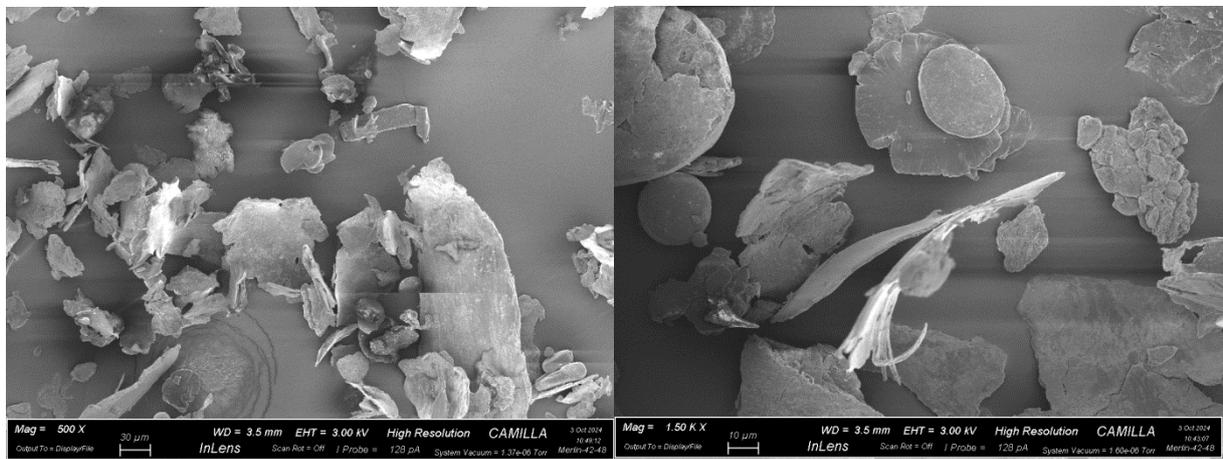


Figura 4.3.4 4 EPS osservata al SEM.

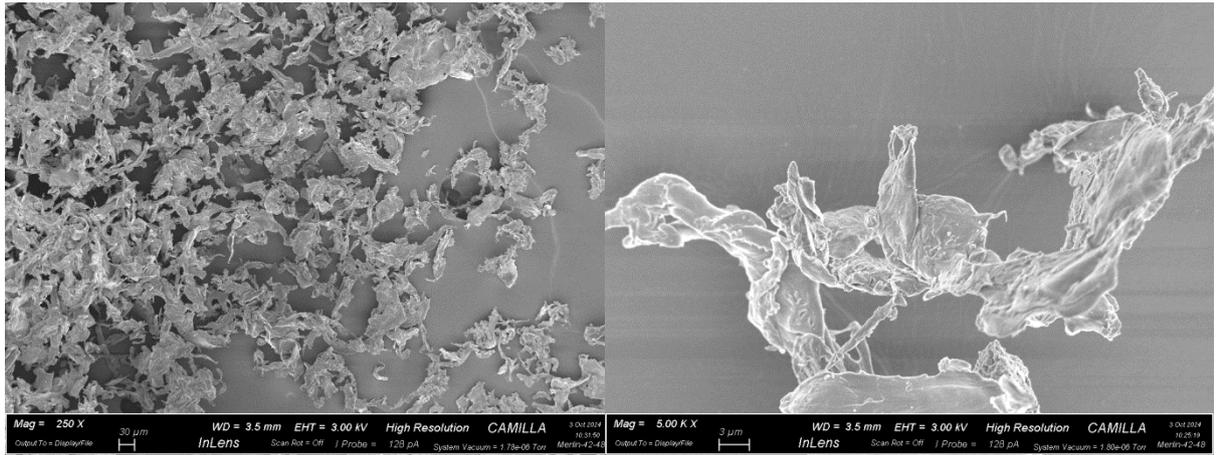


Figura 4.3.4 5 PET osservato al SEM.

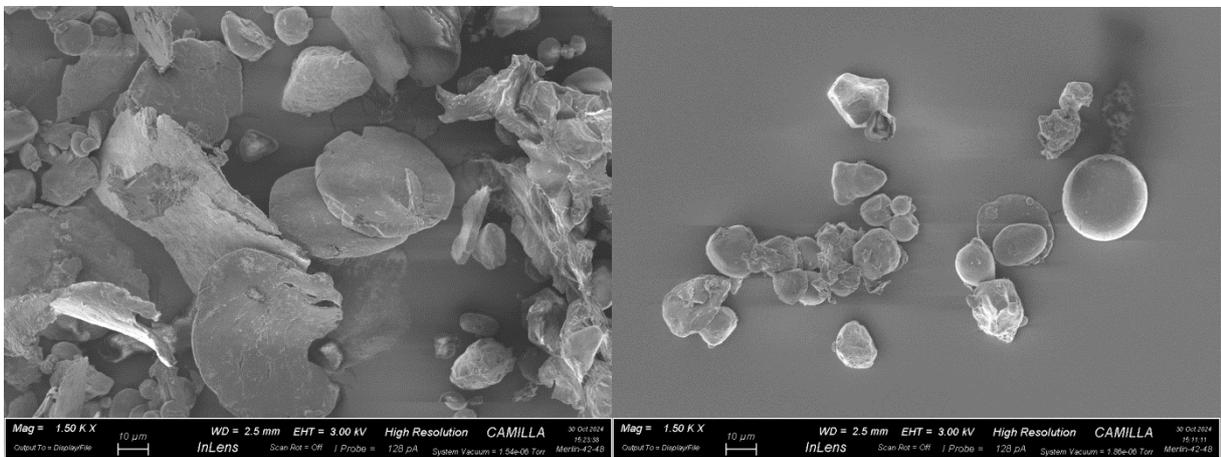


Figura 4.3.4 6 MAIS-EPS 50-50 osservato al SEM.

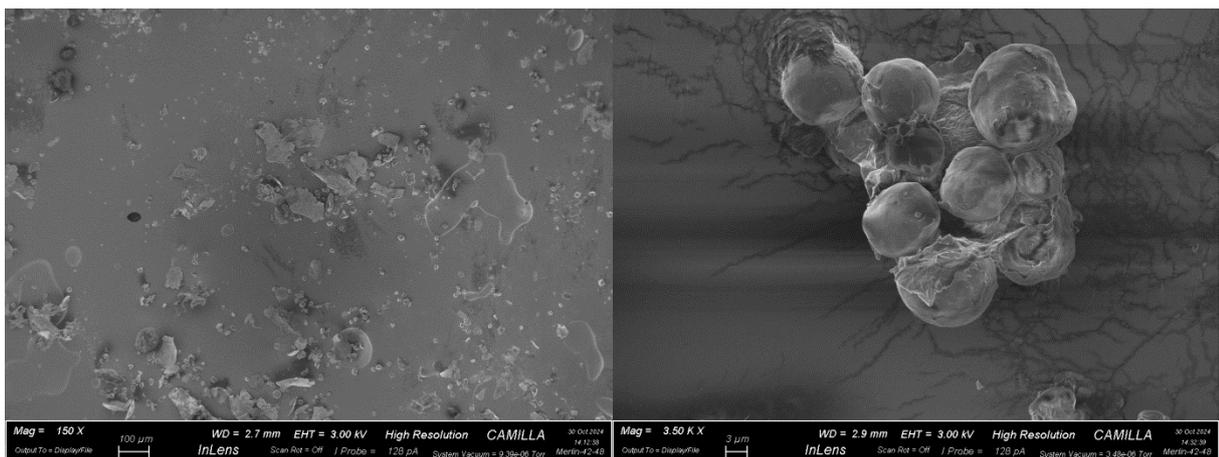


Figura 4.3.4 7 MAIS-PET 75-25 osservato al SEM.

Per poter fare anche altri confronti sono stati realizzati i grafici riportati nel paragrafo 4.3.2 e 4.3, dove si sono messi in relazione i diversi percentili delle miscele con la composizione. La SANSA ha delle dimensioni maggiori rispetto sia all'EPS che al PET, infatti, osservando i grafici delle sue miscele si nota un andamento decrescente al diminuire della percentuale di SANSA (Figura 4.3.2 1 e Figura 4.3.2 2). Si verifica anche qui, nel caso di SANSA-PET composizione 3:1, un comportamento anomalo per il d_{90} , probabilmente sempre imputabile all'aggregazione del PET. Questo lo si può dedurre dal fatto che il fenomeno di aggregazione per d_{90} , con composizione 3:1, si verifica ogni volta che la biomassa è miscelata con il polimero PET. L'unico caso in cui si ha una tendenza alla crescita dei valori è nel caso MAIS-EPS (Figura 4.3.2 3), questo perché lo scarto di mais è la polvere più fine utilizzata, quindi ovviamente miscelata con l'EPS, che è una polvere più grossolana, la miscela tende ad aumentare il suo diametro all'aumentare della percentuale di EPS. Anche nel caso di MAIS-PET (Figura 4.3.2 4), come ci si aspettava, si è verificato un aumento dei diametri, perché il PET ha un diametro maggiore del MAIS, tuttavia nella composizione 3:1 si osserva un comportamento anomalo per il d_{90} , che presenta un valore molto più alto rispetto a quello dei componenti puri, forse dovuto a effetti di aggregazione.

Per capire se ci fosse un'influenza delle dimensioni sui parametri deflagranti, si sono realizzati i grafici presenti nella sezione 4.3.3 ma non è emerso niente di significativo che abbia permesso di ricavare una relazione tra questi parametri.

4.4 Analisi termogravometrica

In questa sezione verranno riportate le curve TGA per tutte le polveri studiate sia in aria che in azoto, in ascissa ci sarà la temperatura raggiunta e in ordinata la massa del campione persa. Per le curve in azoto sono state anche ricavate curve derivate delle TGA, le DTG, volte all'identificazione della temperatura a cui la perdita di massa del materiale è maggiore e le temperature T_{onset} e T_{offset} . Solo per le prove svolte in azoto si è deciso di prevedere il comportamento. Il modello utilizzato, già usato in letteratura [18], prevede una relazione lineare tra le percentuali in peso dei componenti della miscela e le variabili misurate questi componenti puri, la formula del modello è la seguente: $Y_{teorico} = w\% \cdot Y_{plastica} + (1 - w\%) \cdot Y_{biomassa}$.

4.4.1 TGA in aria

Di seguito i quattro grafici ottenuti dalle miscele analizzate nella TGA in aria.

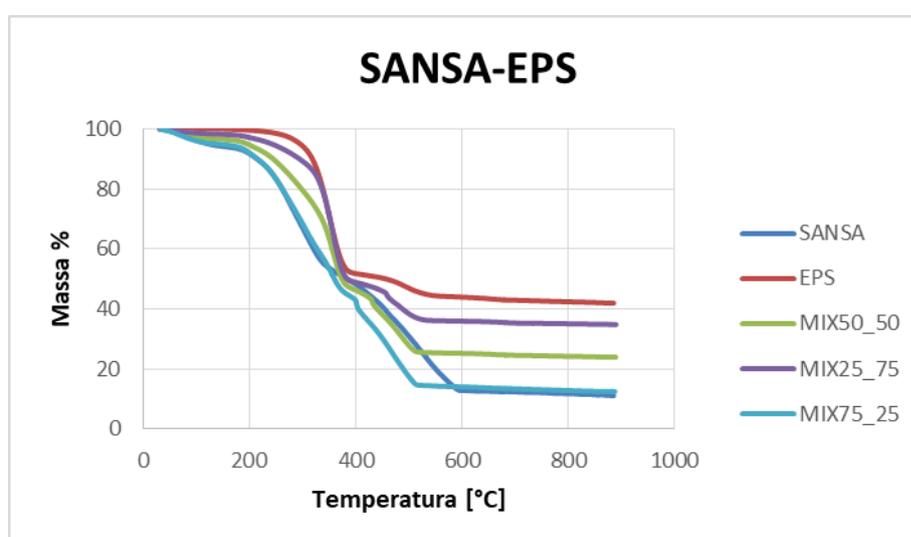


Figura 4.4.1 1 TGA in aria della miscela SANSA-EPS.

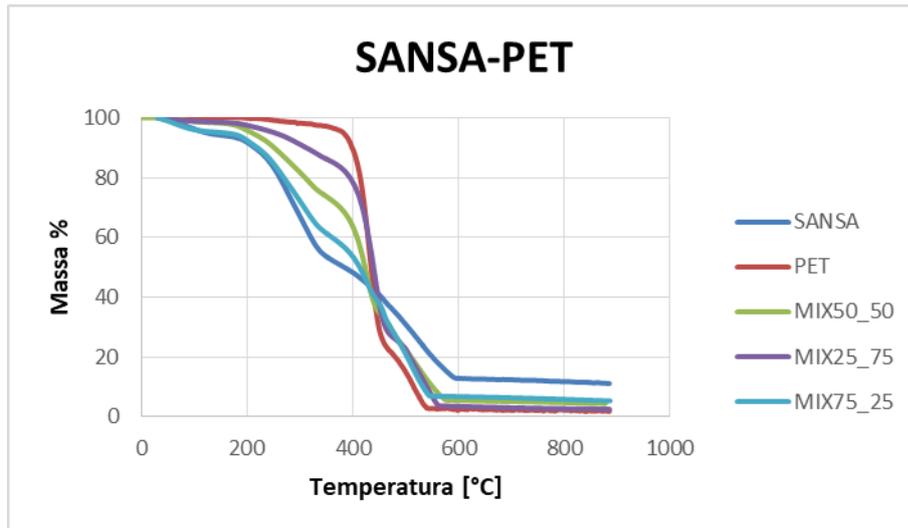


Figura 4.4.1 2 TGA in aria della miscela SANSА-PET.

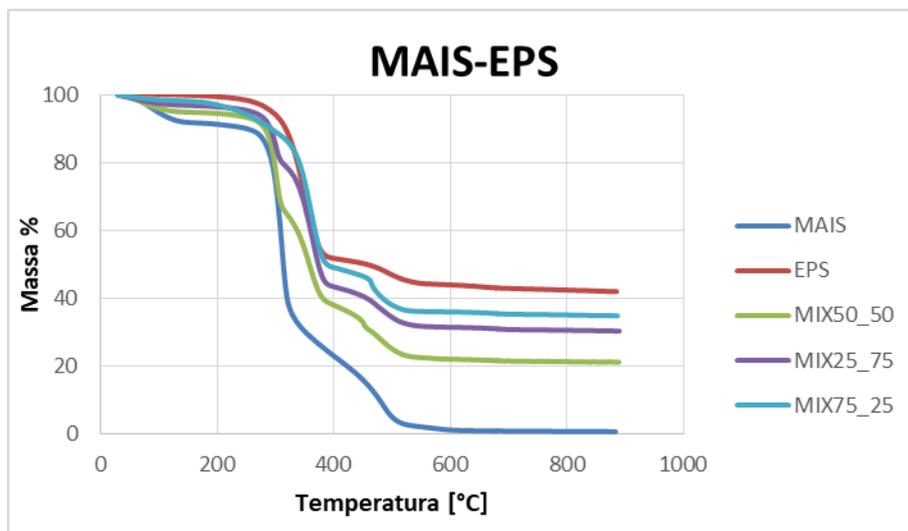


Figura 4.4.1 3 TGA in aria della miscela MAIS-EPS.

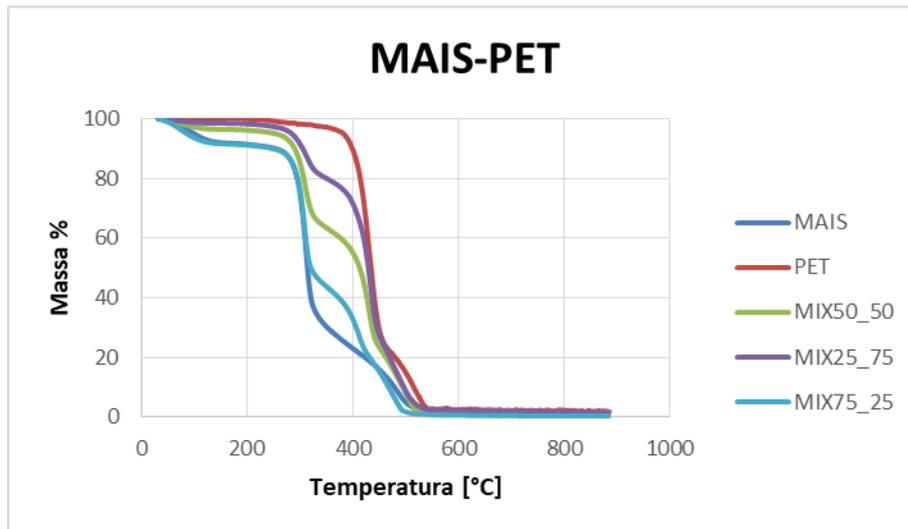


Figura 4.4.1 4 TGA in aria della miscela MAIS-PET.

4.4.2 TGA in azoto

Di seguito i quattro grafici ottenuti dalle miscele analizzate mediante TGA in azoto. Sull'ascissa sono presenti le temperature e in ordinata la percentuale di massa residua. In questo caso si è deciso di prevedere il comportamento, perché è dalle analisi in azoto che si ricavano le informazioni utili sulla degradazione dei componenti nella miscela e nei grafici il comportamento previsto sarà identificato dalla linea tratteggiata.

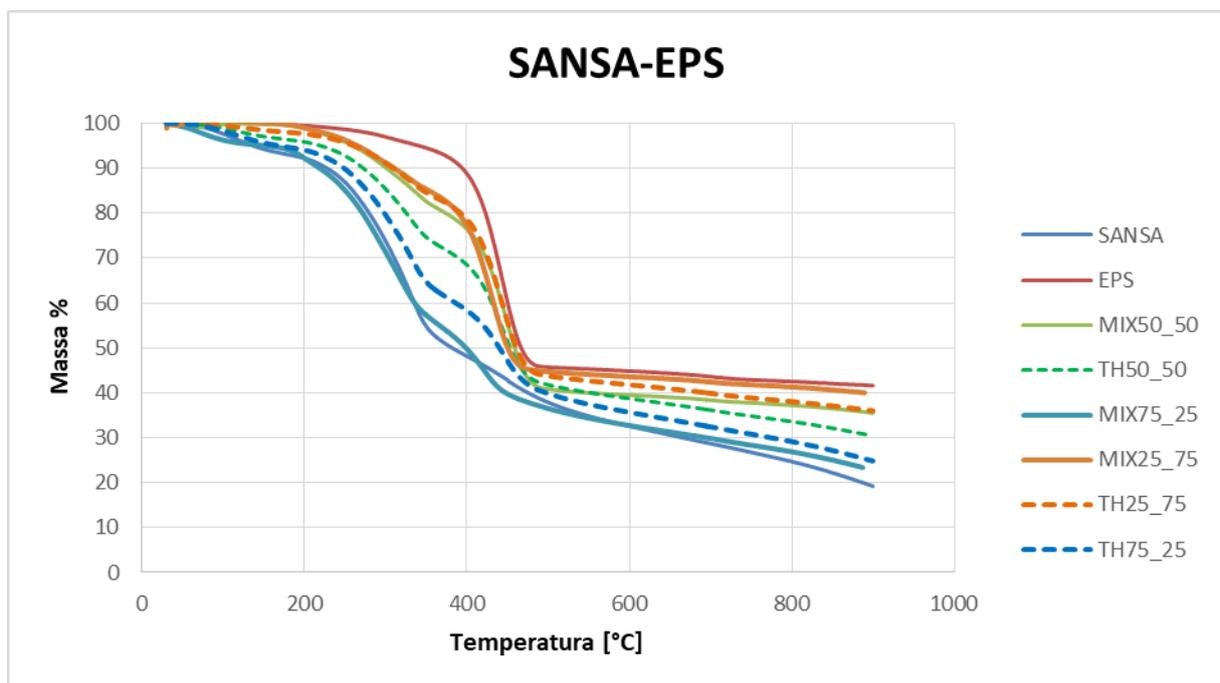


Figura 4.4.2 1 TGA in azoto della miscela SANSA-EPS.

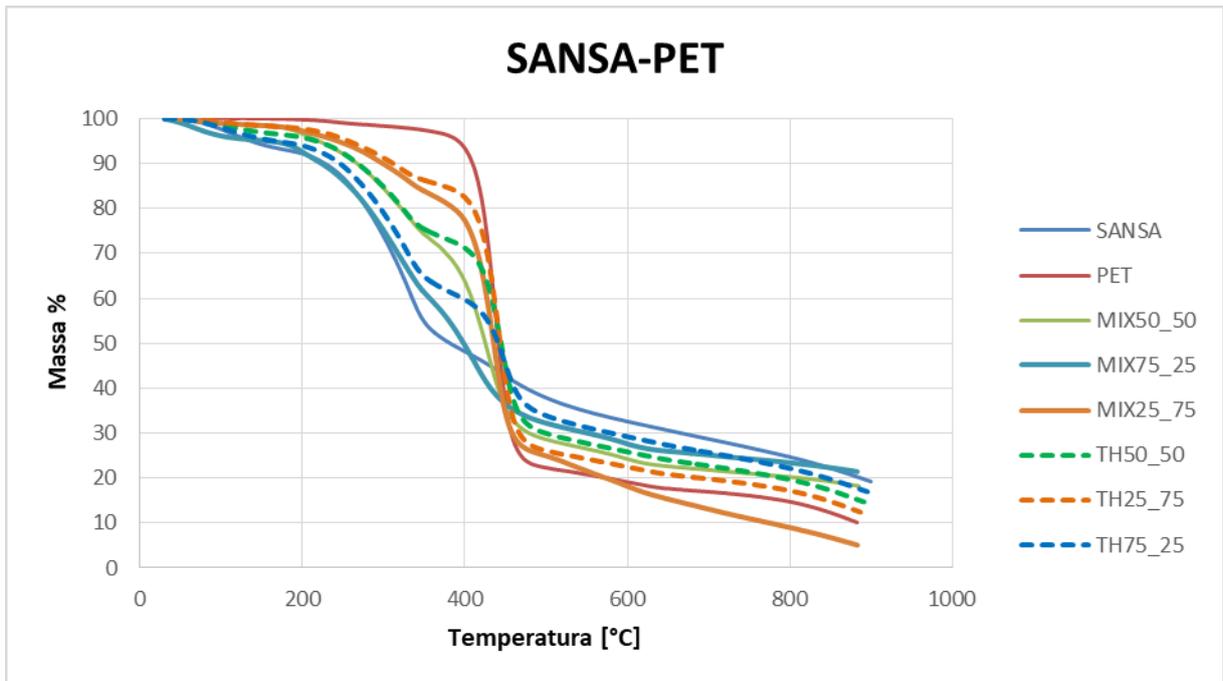


Figura 4.4.2 2 TGA in azoto della miscela SANSO-PET.

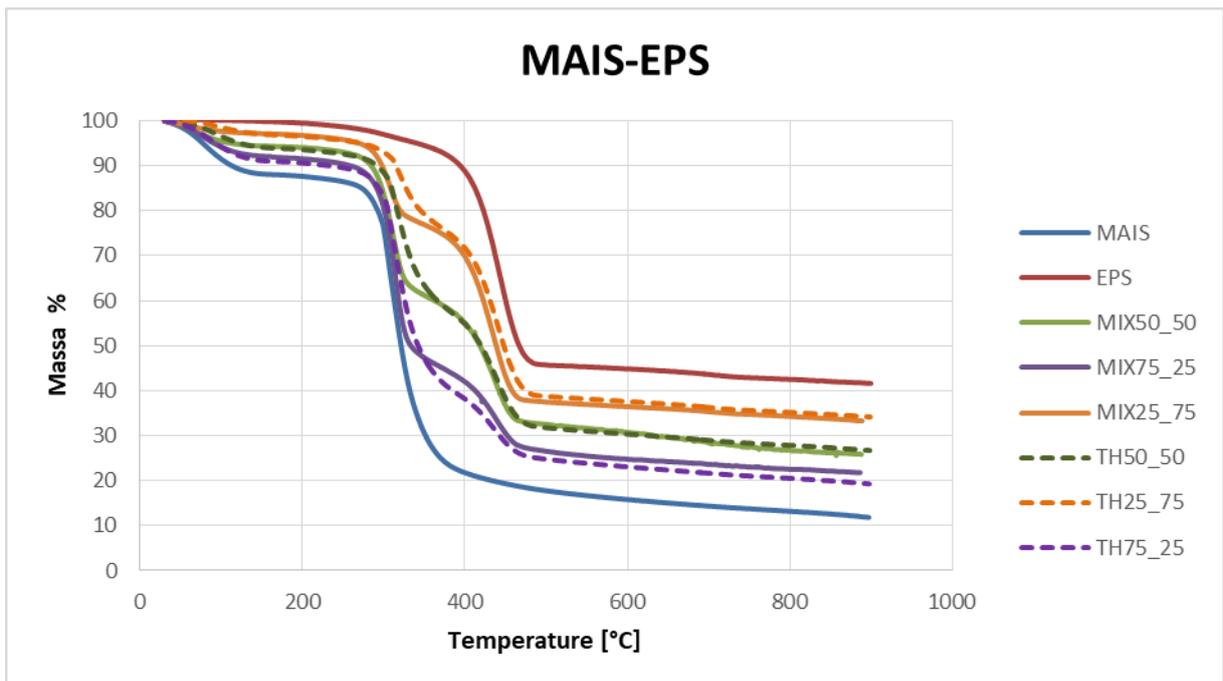


Figura 4.4.2 3 TGA in azoto della miscela MAIS-EPS.

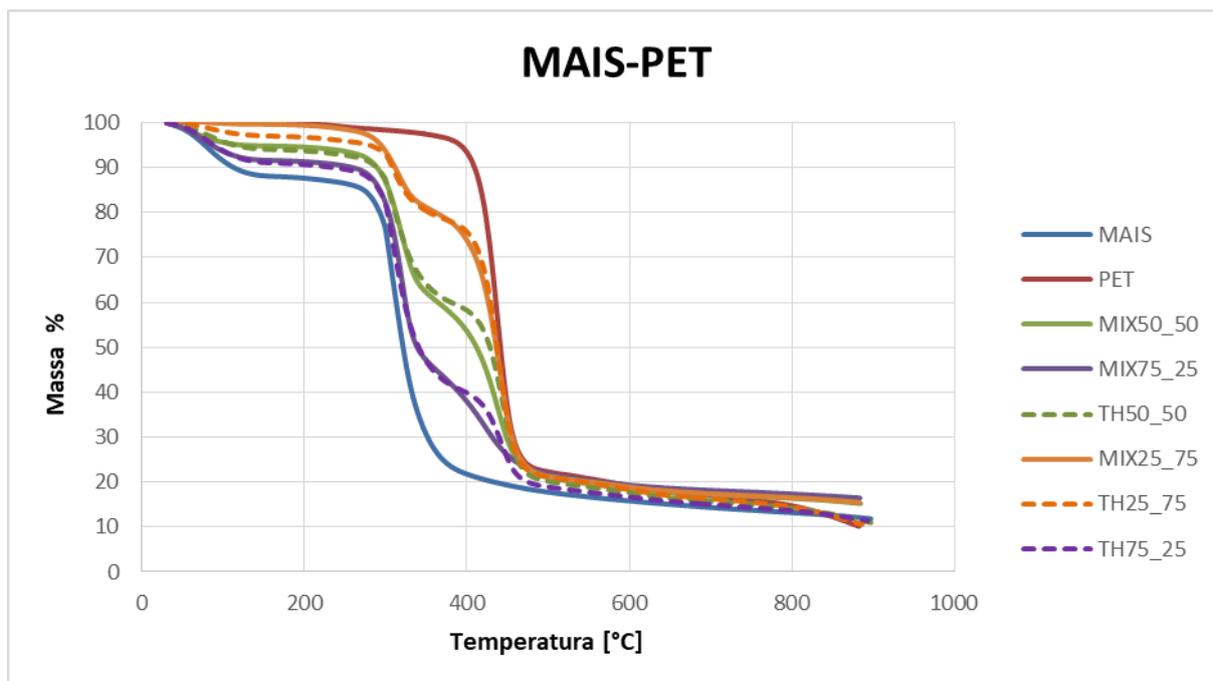


Figura 4.4.2 4 TGA in azoto della miscela MAIS-PET.

Dai grafici riportati sono state ricavate T_{onset} e T_{offset} tramite una retta tangente rispettivamente quando la curva inizia a scendere (quindi all'inizio della perdita di massa del campione) e quando la curva arriva al plateau (non ci sono più significative perdite di massa), se la curva non arriva ad un plateau non è possibile individuare la T_{offset} .

MATERIALE	T_{onset} [°C]	T_{offset} [°C]
SANSA	195	no
SCARTO DI MAIS	110	600
EPS	350	480
PET	400	700
SANSA-EPS 25-75	200	450
SANSA-EPS 50-50	200	470
SANSA-EPS 75-25	100	no
SANSA-PET 25-75	210	no
SANSA-PET 50-50	200	600
SANSA-PET 75-25	150	700
MAIS-EPS 25-75	150	420
MAIS-EPS 50-50	150	420
MAIS-EPS 75-25	150	420
MAIS-PET 25-75	210	450
MAIS-PET 50-50	200	450
MAIS-PET 75-25	150	450

Tabella 4.4.2 1 T_{onset} e T_{offset} delle polveri.

4.4.3 DTG

Di seguito verranno riportate le curve DTG, volte ad identificare la temperatura a cui avviene la maggiore perdita di massa del campione. Per chiarezza grafica si sono riportate sia le curve DTG che TGA in un unico caso, quello della **Figura 4.4.3 4** perché risultava meno rumoroso.

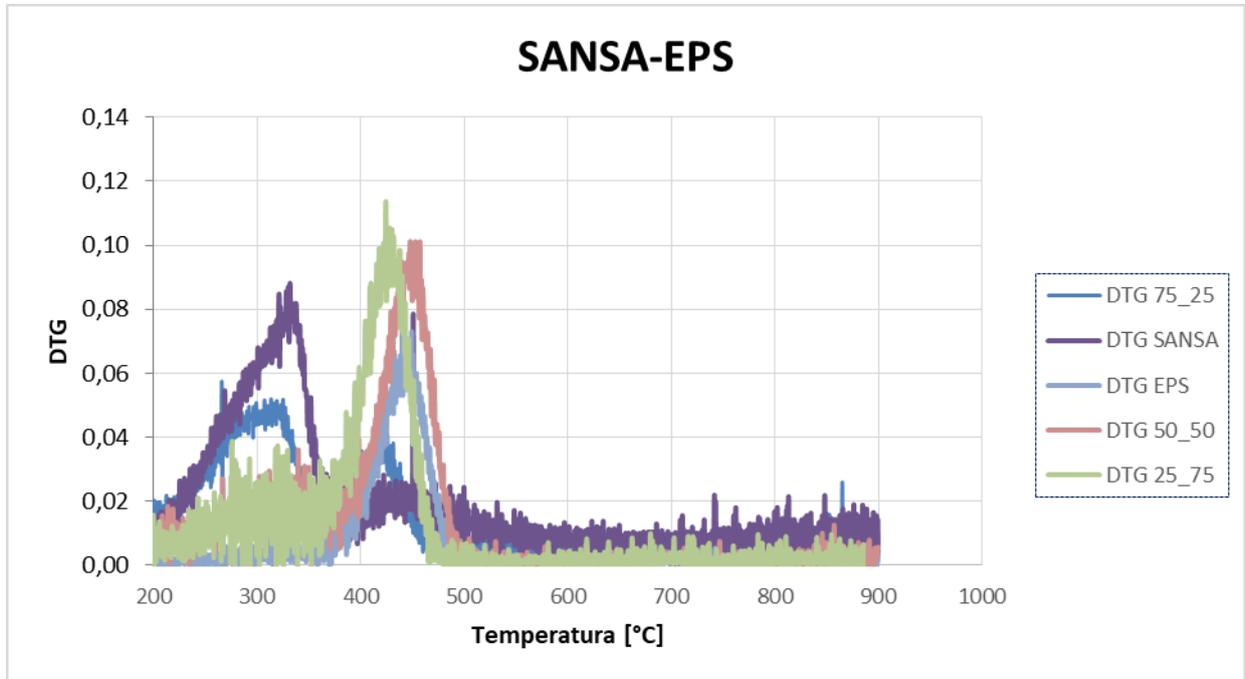


Figura 4.4.3 1 DTG della miscela SANSА-EPS.

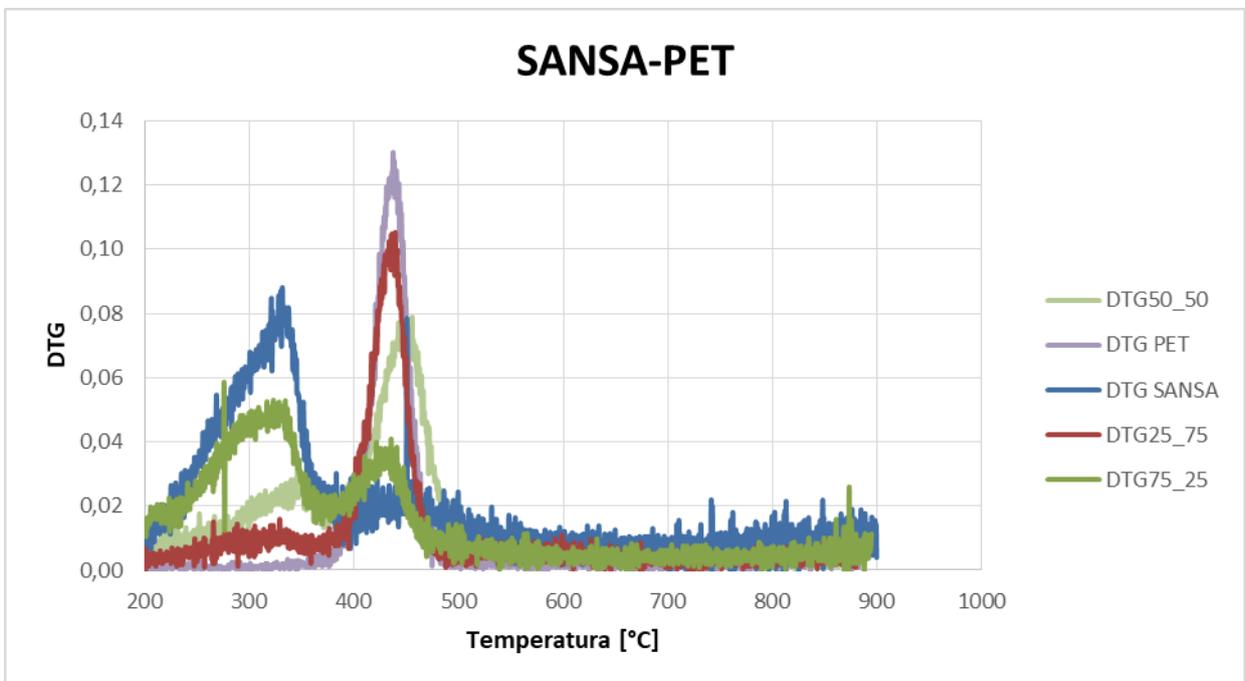


Figura 4.4.3 2 DTG della miscela SANSА-PET.

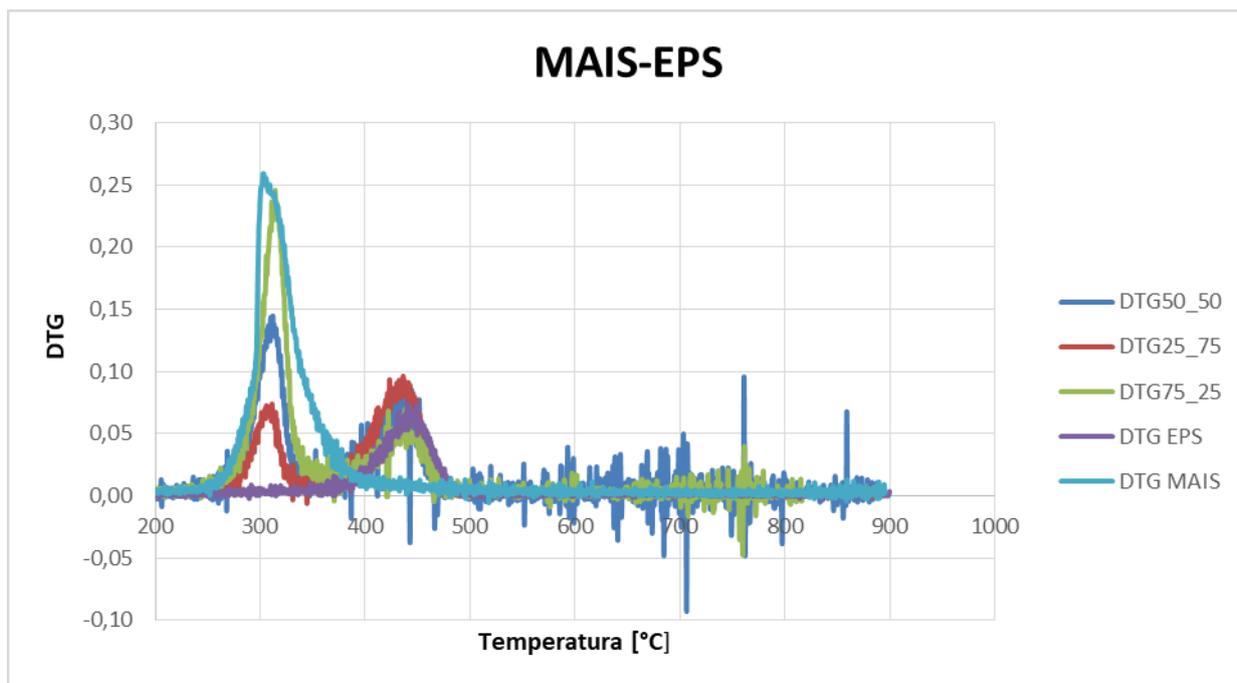


Figura 4.4.3 3 DTG della miscela MAIS-EPS

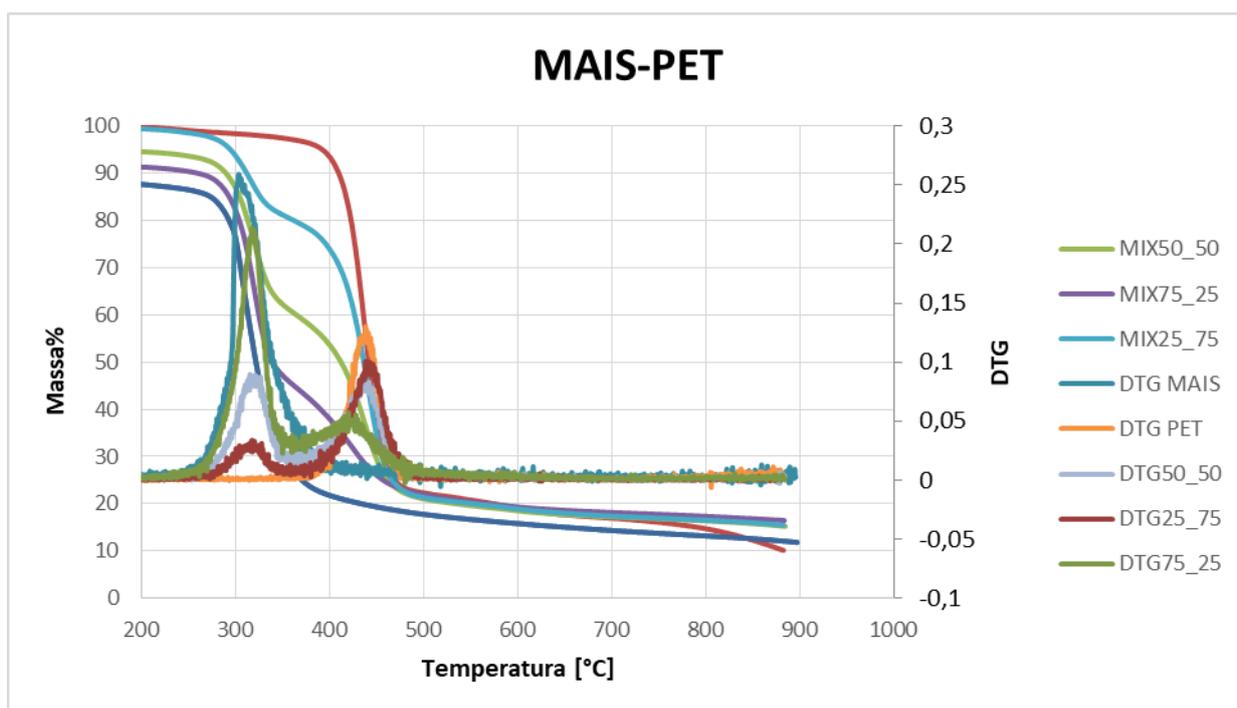


Figura 4.4.3 4 DTG della miscela MAIS-PET.

Dai grafici qui sopra riportati è stato possibile ricavare la temperatura a cui la perdita di massa è massima, che viene indicata nella tabella sottostante come “ T_{DTG} ” ed è il valore dei massimi nelle curve.

MATERIALE	T _{DTG} [°C]
SANSA	320
SCARTO DI MAIS	310
EPS	450
PET	440
SANSA-EPS 25-75	320;450
SANSA-EPS 50-50	320;460
SANSA-EPS 75-25	300;450
SANSA-PET 25-75	350;450
SANSA-PET 50-50	370;470
SANSA-PET 75-25	350;470
MAIS-EPS 25-75	310;450
MAIS-EPS 50-50	310;450
MAIS-EPS 75-25	320;450
MAIS-PET 25-75	310;450
MAIS-PET 50-50	310;450
MAIS-PET 75-25	320;420

Tabella 4.4.3 1 DTG delle polveri.

4.4.4 Discussione dei risultati delle analisi termiche

Come visibile dalle curve riportate nella sezione 4.4, l'EPS in entrambi i casi, sia per l'aria che per azoto è il materiale che si degrada meno, arrivando a circa un 40% della massa iniziale, il PET invece ad uno scarso 20%, mentre le biomasse si degradano molto di più, arrivando anche ad un 10%, in quanto la loro umidità è maggiore rispetto a quella dei polimeri. La decomposizione dello scarto di mais inizia poco dopo i 100°C, mentre la sansa verso i 200°C, questo perché la lignina ha una temperatura di decomposizione più alta [19] [31]. Per quanto riguarda le plastiche invece la loro temperatura di degradazione è più alta, attorno ai 400°C. Le curve di degradazione delle miscele presentano sempre della sorta di flessi, indicando che sono appunto composti da 2 componenti che sono costituiti da percentuali diverse di carbonio, ossigeno, idrogeno, umidità e lignina e cellulosa nel caso delle biomasse.

Dalle curve riportate nella sezione 4.4.2, si è previsto il comportamento delle miscele, si può notare che in caso di quelle con il MAIS le due curve sono praticamente sovrapponibili e si può affermare che non sia presente alcun effetto sinergico. Relativamente alla SANSA, le curve risultano meno ravvicinate tra loro. Per quanto concerne la miscela SANSA-PET, le previsioni, indicano una degradazione leggermente inferiore rispetto a quella registrata, inoltre i flessi previsti sono in punti diversi da quelli effettivamente ottenuti. In merito alla miscela SANSA-EPS, per la proporzione 25%-75% non emergono effetti significativi; invece, per la miscela 50%-50% si prevede una degradazione più elevata di quella osservata, mentre per quella 75%-25% si stima una degradazione inferiore.

Per concludere sono state riportate le T_{onset} e T_{offset} di tutte le polveri utilizzate, solo che di alcune, quali la SANSA ed alcune sue miscele, non si è arrivati al plateau, quindi non è stato possibile trovare la T_{offset} , il che indica che il materiale non è ancora completamente degradato. Questo fenomeno è particolare perché questo materiale è stato analizzato un'altra volta allo stesso modo [35] e la sua T_{offset} era di 707 °C, questa differenza potrebbe essere imputabile all'invecchiamento che ha subito il materiale. Tuttavia questo fenomeno pare in contraddizione con quanto studiato da Danzi et al. [36], poiché in quel caso si era ricavato che le percentuali di lignina ed emicellulosa diminuivano nel tempo ed aumentava quella di cellulosa, ma la cellulosa

ha una temperatura di degradazione più bassa rispetto alla lignina, quindi si sarebbe dovuto avere una T_{offset} . Una spiegazione plausibile potrebbe essere che le condizioni di invecchiamento sono diverse, perché nell'articolo per ottenere un invecchiamento accelerato si è mantenuto il campione a 120°C, con un'umidità del 60% per sette giorni in autoclave, mentre nel caso di questa tesi l'invecchiamento del materiale è avvenuto in un barattolo chiuso in laboratorio.

Per quanto riguarda le curve DTG, riportate in sezione 4.4.3 le biomasse hanno la temperatura a cui avviene la maggiore perdita di massa più bassa rispetto alle plastiche utilizzate. Inoltre, come atteso, si evidenziano sempre due picchi nel caso delle miscele, e di norma tali picchi corrispondono a quelli dei loro materiali puri, tuttavia sono presenti delle eccezioni, nelle miscele SANSA-EPS e SANSA-PET 50%-50% si ha il secondo picco leggermente spostato rispetto a quello del componente puro, che corrisponde ad una temperatura più alta, come anche è evidenziato in **Tabella 4.4.3 1**.

5. Conclusione

Con questa tesi si intendeva studiare la reattività di alcuni materiali polverulenti, puri ed in miscela tra loro, al fine di ottenere dati utili alla caratterizzazione del rischio di esplosione. In particolare, i materiali scelti sono stati: SCARTO DI MAIS, SANSA (come biomasse) PET ed EPS (come polimeri) e le loro miscele con composizione 3:1, 1:1, 1:3 per un totale di 12 miscele.

L'interesse era trovare dei parametri tra quelli studiati (MIT, P_{max} , dP/dt e K_{st}) che si discostavano rispetto agli andamenti attesi dal modello di Le Chatelier. Quando questo scostamento si è verificato è stato ipotizzato come conseguenza dell'effetto sinergico. Esso è stato interpretato positivamente quando il risultato sperimentale era maggiore rispetto a quello atteso nel caso dei parametri di esplosività, e anche quando la temperatura di accensione sperimentale era minore di quella prevista, e negativamente nelle situazioni opposte. Si può quindi riassumere tale concetto dicendo che questo effetto non predicibile talvolta aumenta la reattività della miscela e ai fini della sicurezza sul lavoro nei possibili impianti di co-combustione è da tenere in considerazione, quando invece l'effetto sinergico causa una minore reattività rispetto a quanto previsto si è in una situazione più favorevole per quanto riguarda la sicurezza.

Nella prova sperimentale volta a determinare la minima temperatura di autoaccensione in nube le MIT delle polveri pure sono: 740°C per la SANSA (maggiore di tutte le altre polveri analizzate), mentre le altre sono inferiori a 500°C, l'EPS ha una MIT pari a 460°C, il PET pari a 490°C e lo SCARTO DI MAIS pari a 420°C. I maggiori effetti sinergici positivi sono stati riscontrati nel caso delle miscele con la SANSA, in particolare quando si ha la composizione della miscela biomassa-polimero composizione 75%-25%-50%-50% con uno scarto compreso tra il 15% e il 25% rispetto ai valori di MIT previsti. Inoltre, in queste miscele non si è mai verificato che una temperatura sperimentale fosse più alta di quella prevista dal modello matematico, ma è sempre stata minore e questo per come è stato definito l'effetto sinergico in questo lavoro è un risultato positivo. Nel caso delle miscele con lo SCARTO DI MAIS, invece, non si è mai verificato uno scarto maggiore del 6% dai valori previsti con Le Chatelier (avvenuto nel caso di composizione BIOMASSA-PET 50%-50%) e diversamente dal caso precedente, con questa miscela si sono verificate anche delle temperature sperimentali più alte rispetto a quelle previste, che si sono considerate come conseguenza di un effetto sinergico negativo. Tuttavia, non è possibile imputare esclusivamente lo scostamento tra i valori teorici attesi e quelli sperimentali al solo effetto sinergico in tutti i casi. Per questo motivo sono stati condotti studi aggiuntivi, quali il calcolo della velocità di caduta delle particelle e l'analisi al microscopio ottico di alcune strisce di nastro adesivo su cui sono stati raccolti i campioni in

uscita dal forno G-G. Da queste analisi è emerso che uno dei motivi degli scostamenti può essere ricondotto al fatto che non sempre le miscele si comportino come tali. In alcuni casi si sono osservati comportamenti tali per cui i componenti sembrano segregare, dunque agire individualmente, senza interazione. Un esempio significativo è rappresentato dalla relazione tra le velocità di caduta delle particelle e la MIT. Per come la prova deve essere svolta non si riesce a stabilire con certezza se la “SINERGIA” evidenziata nelle tabelle della sezione 4.1 MIT sia solo una conseguenza degli effetti sinergici o alle diverse velocità di caduta dei componenti in miscela e che quindi le temperature trovate siano quelle di questi componenti a concentrazione “x” presente in miscela. Questo fenomeno risulta particolarmente evidente nel caso della SANSA, che presenta la temperatura di accensione più elevata ma ha anche la velocità di caduta maggiore. Di conseguenza, essa è sempre la prima a cadere dal forno, e lo scarto tra i risultati attesi e quelli sperimentali risulta particolarmente marcato, suggerendo che in realtà i risultati misurati sarebbero rappresentativi del materiale complementare presente nella miscela oppure di una miscela della sansa avente diametro minore e l’altro componente.

Per quanto riguarda i parametri deflagranti, tutti riportati nella sezione 4.2 la miscela SANSA-EPS presenta lo stesso comportamento di SANSA-PET tranne nel caso di composizione biomassa-polimero 1:3 in cui il parametro P_{max} sperimentale è maggiore di quello atteso con Le Chatelier e supera anche i valori dei componenti puri. Nel caso di miscele con lo SCARTO DI MAIS alla composizione in peso biomassa-polimero 50%-50% si è sempre trovato un valore dei parametri maggiore di quello dei puri. Anche in questo caso non vi è la certezza che gli scostamenti che si sono verificati siano delle conseguenze positive o negative di un effetto sinergico, è necessario tenere in considerazione anche la natura del materiale, per esempio il PET è molto fibroso, quindi alcuni valori potrebbero essere compromessi perché la dispersione di questo componente potrebbe non essere stata ottimale all’interno della sfera. Per quanto riguarda il picco di reattività nelle polveri pure si trova a 6/7 volte lo stechiometrico per l’EPS, 3/4 per il PET, 2 per la SANSA e 4/5 per lo SCARTO DI MAIS. Le miscele lo hanno compreso tra questi valori a seconda dei loro componenti.

Un’altra analisi condotta per caratterizzare queste miscele è stata quella granulometrica, di cui si sono riportati i risultati più rilevanti nella sezione 4.3 (e gli altri nella sezione 8) le cui curve distributive forniscono un’informazione sul comportamento delle miscele. Si sono individuati tre casi: il primo è quando uno dei due componenti prevale sull’altro, per esempio nel caso di MAIS-EPS 25%-75%, dove la curva distributiva della miscela è quasi sovrapposta a quella di EPS. Il secondo, come quello riportato nel grafico SANSA-PET 75%-25%, la curva della miscela presenta due picchi, proporzionali alle percentuali in peso dei componenti, uno in corrispondenza della dimensione del PET e l’altro quasi in corrispondenza della curva della SANSA, come se i materiali non si fossero miscelati. L’ultimo caso è quello di miscela ottimale verificatosi con MAIS-PET 50%-50%, dove la curva della miscela risulta a metà tra quella del MAIS e quella dell’EPS. Tuttavia si sono verificati scarti nelle altre variabili misurate in tutti e tre i casi, indipendentemente dalla curva distributiva della miscela, quindi risulta difficile attribuire un significato a questi tre casi.

L’ultima prova sperimentale effettuata è stata un’analisi termica, riportata in sezione 4.4 volta ad evidenziare il comportamento degradativo del materiale. Il materiale che si degrada meno è l’EPS, e quello che si degrada maggiormente è lo SCARTO DI MAIS. Evidenti effetti sinergici qui non sono stati rilevati nel caso della miscela con SCARTO DI MAIS-POLIMERO e le previsioni matematiche sono perfettamente sovrapponibili alle curve ottenute. Con la SANSA, invece, il comportamento previsto non è esattamente sovrapponibile a quello reale e anche i flessi si hanno in punti diversi, questo significa che ci sono delle interazioni. Anche per quanto riguarda le temperature caratteristiche delle curve T_{onset} e T_{offset} nel caso delle miscele risultano sempre comprese tra quelle individuate nei materiali puri, ma nel caso della SANSA non si è arrivati ad un plateau, la lignina anche se è il componente che ha temperatura di

degradazione maggiore rispetto a tutti gli altri, si dovrebbe comunque degradare alla temperatura superiore a 800°C. Un'altra anomalia è che nelle DTG in alcune miscele con la SANSA si è verificato che il loro massimo fosse a temperature maggiori dei materiali puri.

In conclusione, rispetto a tutti i test sperimentali eseguiti si è giunti alla conclusione che sia la SANSA in miscela a causare maggiori effetti sinergici, in quanto i suoi risultati sperimentali hanno sempre un maggiore scarto da quelli previsti, rispetto a quelli con lo SCARTO DI MAIS in miscela.

6. Lista abbreviazioni

BB bambo biomass (biomassa di bambù)

CS corn stalk (stoppia di mais)

$\frac{dP}{dt}$ Velocità massima di aumento di pressione [bar/s]

GG Forno di Golbed-Greenwald

HDPE high-density polyethylene (polietilene ad alta densità)

LDPE low-density polyethylene (polietilene a bassa densità)

K_{st} Indice di esplosività del materiale

MBr mango branches (rami di mango)

MIT Minimum Ignition Temperature (temperatura minima di autoaccensione in nube)

Np waste newspaper (scarti dei giornali)

TGA Termogravimetric Analysis (analisi termogravimetrica)

PE polyethylene (polietilene)

PET polietilene tereftalato

P_{max} Massima pressione di esplosione [bar]

PP polipropilene

PS polistirene

PS penaut shell (buccia di arachidi)

PU poliuretano

PW legno di pino (pine wood)

RH rice husk (lolla di riso)

7. Bibliografia

- [1] R.K. Eckhoff, 2003, « Dust Explosion in the Process Industries », Elsevier Science, USA [ISBN0-7506-7602-7].
- [2] L. Sweatt, 2020, « OSHA technical manual-Section IV, Capitolo 6 ».
- [3] UNI EN 1127-1:2019 | Atmosfere esplosive: armonizzata MD e ATEX 2020.
- [4] T. Abbasi and S. A. Abbasi, 2007, « Dust explosions-Cases, causes, consequences, and control, » J. Hazard. Mater., vol. 140, no. 1–2, pp. 7–44.
- [5] D. A. Crowl, J. F. Louvar, Chemical process safety: fundamentals with applications, Prentice Hall.
- [6] L. Marmo, 2021-2022, appunti del corso di «Sicurezza dei Processi Industriali ». Politecnico di Torino.
- [7] Hailin, Z., 1988, « Investigation of the dust explosion in Harbin linen factory, Unpublished English manuscript ».
- [8] Bowen X. ,1988, « The explosion accident in the Harbin Linen textile plant, EuropExNewslett. 6. »
- [9] N. Piccinini, 2008, « Dust explosion in a wool factory: Origin, dynamics and consequences », Fire Safety Journal 43 189–204.
- [10] L. Marmo, 2010, « Case study of a nylon fibre explosion: An example of explosion risking a textile plant » Journal of Loss Prevention in the Process Industries 23 pp. 106–111.
- [11] Dustsafetyscience, “2018 Combustible Dust Incident Report Summary-DustSafety Science”.
- [12] Dustsafetyscience, “2019 Combustible Dust Incident Report Summary-DustSafety Science”.
- [13] Dustsafetyscience, “2020 Combustible Dust Incident Report Summary-DustSafety Science”.
- [14] Dustsafetyscience, “2021 Combustible Dust Incident Report Summary-DustSafety Science”.
- [15] Dustsafetyscience, “2022 Combustible Dust Incident Report Summary-DustSafety Science”.
- [16] Z. Wang, K.G.Burra, T Lei, A. K.Gupt, 2021, « Co-pyrolysis of waste plastic and solid biomass for synergistic production of biofuels and chemicals » Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 84.
- [17] Chad V.Mashuga and Daniel A.Crowl,2000, « Derivation of LeChatelier’s Mixing Rule for Flammable Limits » ProcessSafetyProgress, Vol.19,n.2.
- [18] Z. Wang, K.G.Burra, T Lei, A. K.Gupt, 2021, « Co-pyrolysis of waste plastic and solid biomass for synergistic production of biofuels and chemicals » Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 84.
- [19] F. Paradela, F. Pinto, I. Gulyurtlu, I. Cabrita, N. Lapa, 2009, “Study of the co-pyrolysis of biomass and plastic wastes », Clean Technologies and Environmental Policy, Vol. 11, pp115-122, [DOI 10.1007/s10098-008-0176-1].

[20] C. Block, A. Ephraim, E. Weiss-Hortala, D. Pham Minh, A. Nzihou, et al., 2019, « Co- pyrogasification of Plastics and Biomass: a Review. Waste and Biomass Valorization », 10 (3), pp.483-509.

[21] F. Pinto, C. Franco, R. N. André, M. Miranda, I. Gulyurtlu, and I. Cabrita, 2002, “Co-gasification study of biomass mixed with plastic wastes,” *Fuel*, vol. 81, no. 3, pp. 291–297.

[22] G. Lopez, A. Erkiaga, M. Amutio, J. Bilbao, and M. Olazar, 2015, «Effect of polyethyleneco-feeding in the steam gasification of biomass in a conical spouted bed reactor » *Fuel*, Vol. 153, pp. 393–401.

[23] F. Paradela, F. Pinto, I. Gulyurtlu, I. Cabrita, N. Lapa, 2009, “Study of the co-pyrolysis of biomass and plastic wastes », *Clean Technologies and Enviromental Policy*, Vol. 11, pp115-122, [DOI 10.1007/s10098-008-0176-1]

[24] F. Zannikos, S. Kalligeros, G. Anastopoulos, E. Lois, 2013, « Converting Biomass and Waste Plastic to Solid Fuel Briquettes » *Journal of Renewable Energy*, Vol. 2013, Article ID 360368, 9 pages.

[25] J. Alvarez et al., 2014, “Hydrogen production from biomass and plastic mixtures by pyrolysis-gasification,” *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 39, no. 21, pp. 10883–10891.

[26] T. Robinson, B. Bronson, P. Gogolek, and P. Mehrani, 2016, «Comparison of the air-blown bubbling fluidized bed gasification of wood and wood–PET pellets» *Fuel*, Vol. 178, pp.263–271.

[27] Q. Jin, X. Wang, S. Li, H. Mikulcic, T. Besenic, S. Deng, M. Vujanovic, H. Tan, B.M. Kumfer, 2017, « Synergistic effects during co-pyrolysis of biomass and plastic: Gas, tar, soot, char products and thermogravimetric study » *Journal of the Energy Institute XXX* pp.1-10.

[28] P. Lu, Q. Huang, A.C. Bourtsalas, Y. Chi, J. Yan, 2018, « Synergistic effects on char and oil produced by the co-pyrolysis of pinewood, polyethylene and polyvinyl chloride » *Fuel* vol 230, pp. 359-367.

[29] P. Rago, F-X Collard, J. F. Görgens, D. Surroopa, R. Mohee, 2020, « Torrefaction of biomass and plastic from municipal solid waste streams and their blends: Evaluation of interactive effects » *Fuel*, Vol.227.

[30] M. Pietraccini, E. Danzi, L. Marmo, A. Addo, P. Amyotte, 2021, « Effect of particle size distribution, drying and milling technique on explosibility behavior of olive pomace waste » *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 71.

[31] Q. Yuan, J. Zhang, P. Amyotte, H. Zhang, Y. Bu, C. Li, Z. Liu, H. Chen, G. Lia, C. Yuan, 2023, « Investigation of dust ignition sensitivity and co-pyrolysis properties of biomass and plastic waste during resource utilization » *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 86.

[32] *Dust safety science*, «Dust equivalence ratio ».

[33] <https://www.molinstincts.com/formula/Cornstarch-cfml-CT1087471098.html>.

[34] G.E. Andrews, H. Sattar, C. Heusacr-Medina, D. M. Slatter, M.A. Saeed, H.N. Phylaktou, B.M. Gibbs, 2016, « Recent Developments Including Pulverised Biomass » *Proceedings of the 11th International Symposium on Hazard*, China.

[35] P. Ceraldi, 2021/2022, « FLAMMABILITY AND EXPLOSION OF BIOMASS AND POLYMERIC DUST MIXTURES: SYNERGISTIC EFFECTS », *Tesi di Laurea*, Università degli studi di Napoli Federico II.

[36] E. Danzi, M. Portarapillo, A. Di Benedetto, R. Sanchirico, L. Marmo, 2023, «Ageing effect on ignition sensitivity of lignocellulosic dust», *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 85.

8. Appendice

8.1 Grafici curve distributive polveri pure

In questo paragrafo sono state riportate per completezza le curve distributive delle polveri pure.

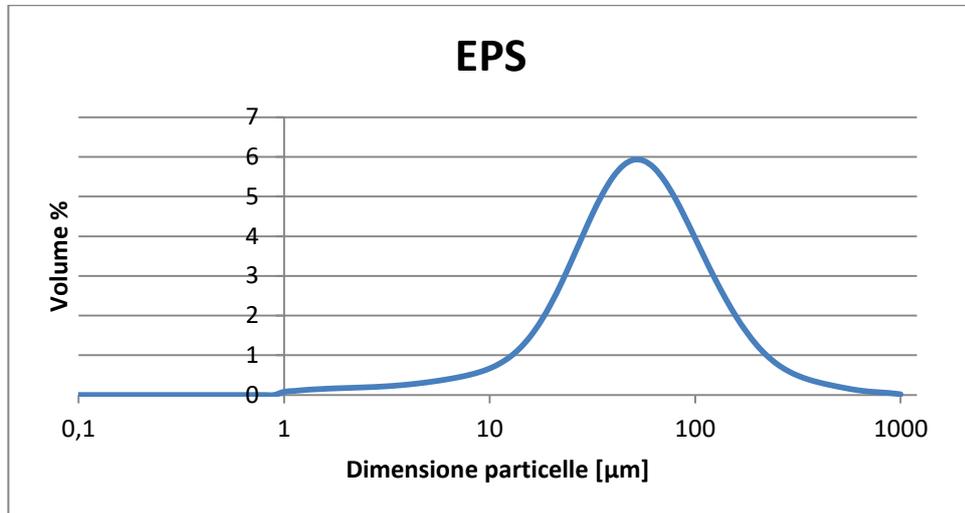


Figura 8.1 1 Curva distributiva dell'EPS.

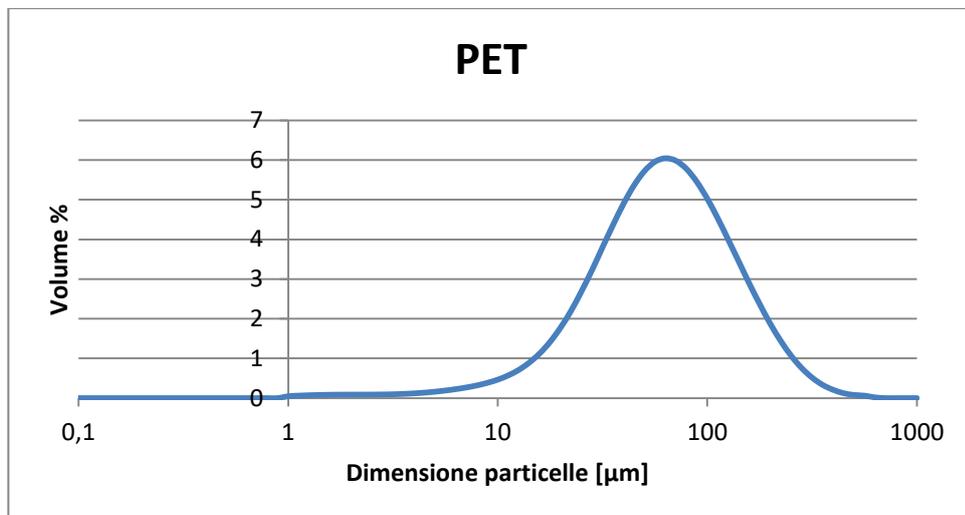


Figura 8.1 2 Curva distributiva del PET.

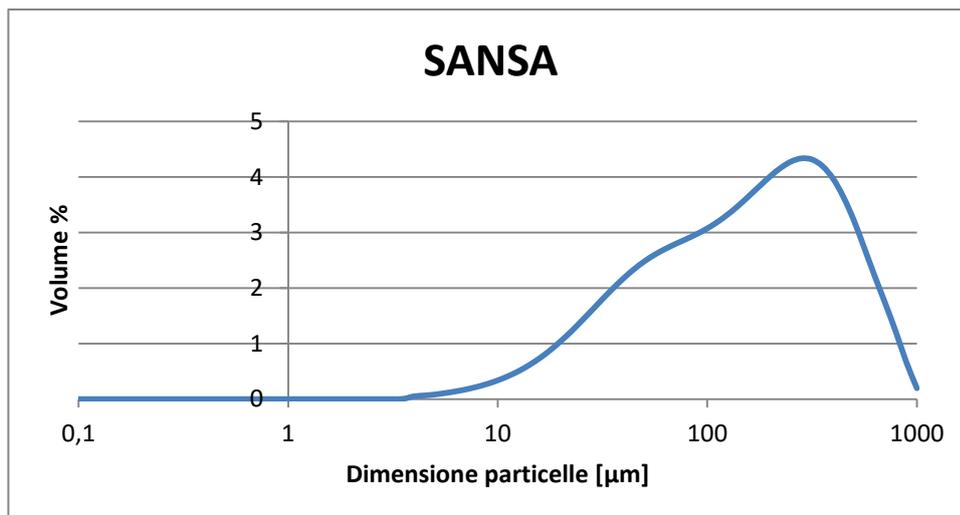


Figura 8.1 3 Curva distributiva della SANSA.

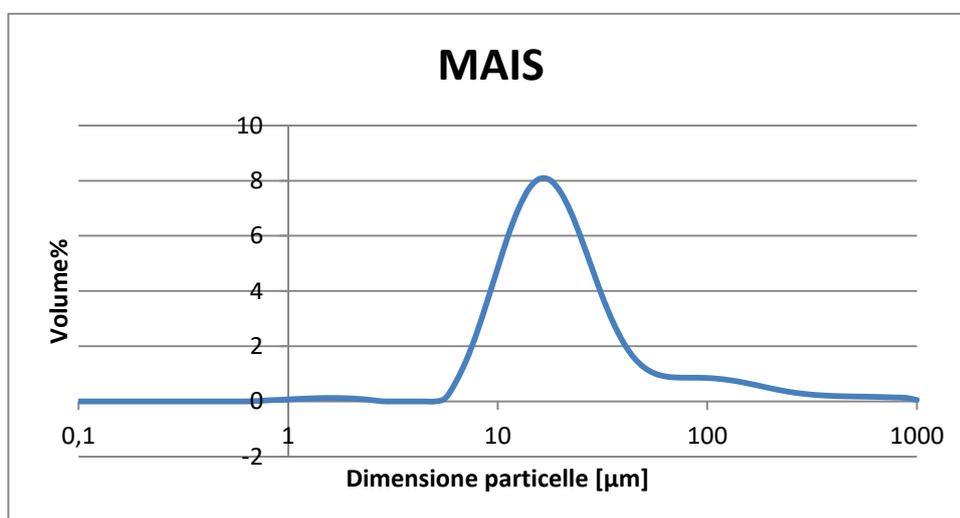


Figura 8.1 4 Curva distributiva del MAIS.

Dalle curve sopra riportate si può dedurre che il MAIS sia la polvere avente minore dimensione tra quelle studiate, che la SANSA sia disomogenea e la polvere avente dimensione maggiore in questo mentre del PET e del EPS è difficile giungere a conclusioni solo da queste curve.

8.2 Curve cumulative delle polveri utilizzate

In questo paragrafo sono riportate per completezza le curve distributive, ottenute con il granulometro, delle polveri utilizzate.

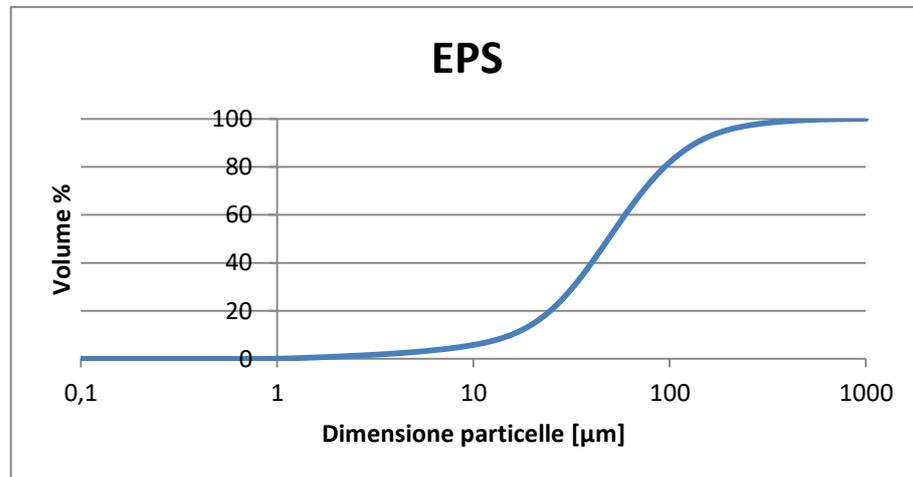


Figura 8.2 1 Curva cumulativa dell'EPS.

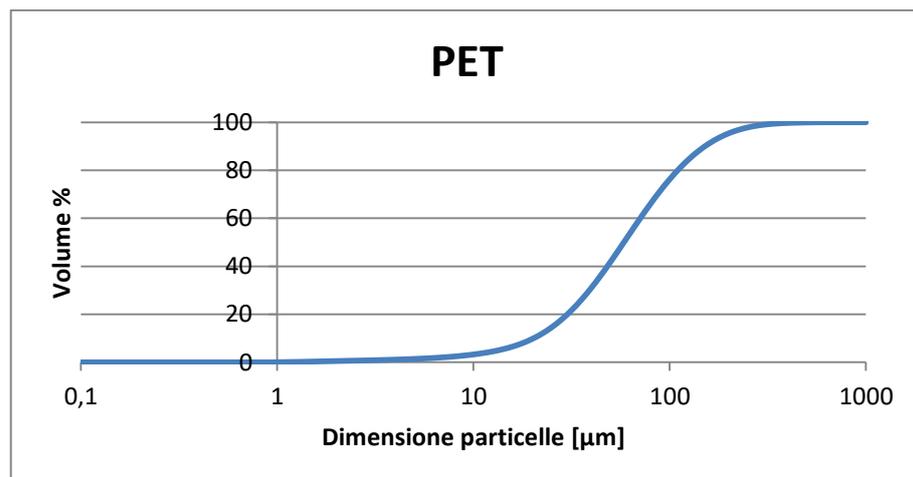


Figura 8.2 2 Curva cumulativa del PET.

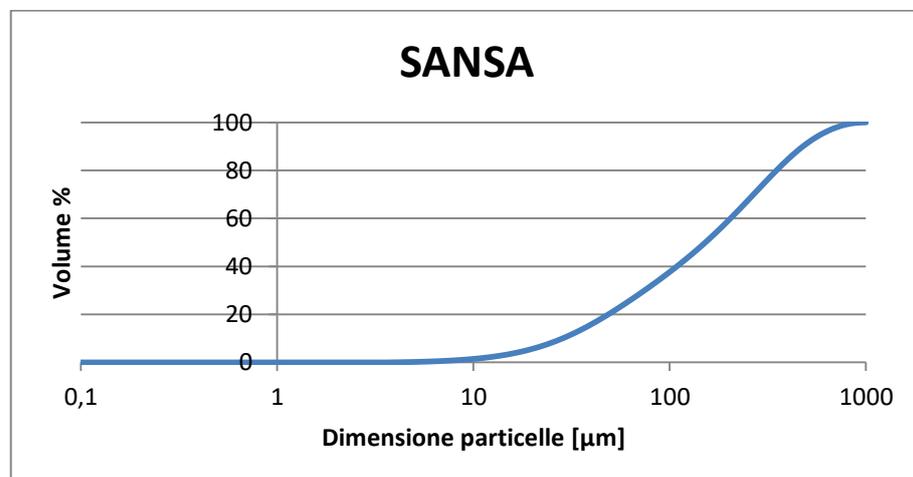


Figura 8.2 3 Curva cumulativa della SANSA.

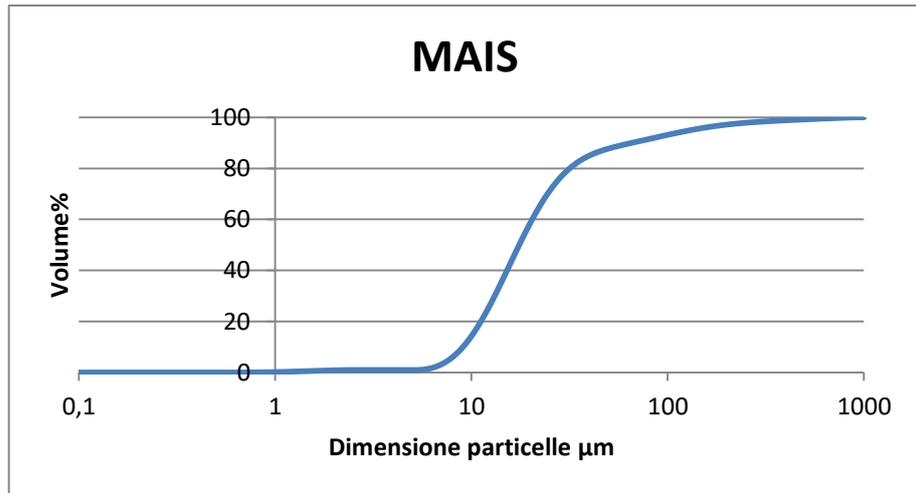


Figura 8.2 4 Curva cumulativa del MAIS.

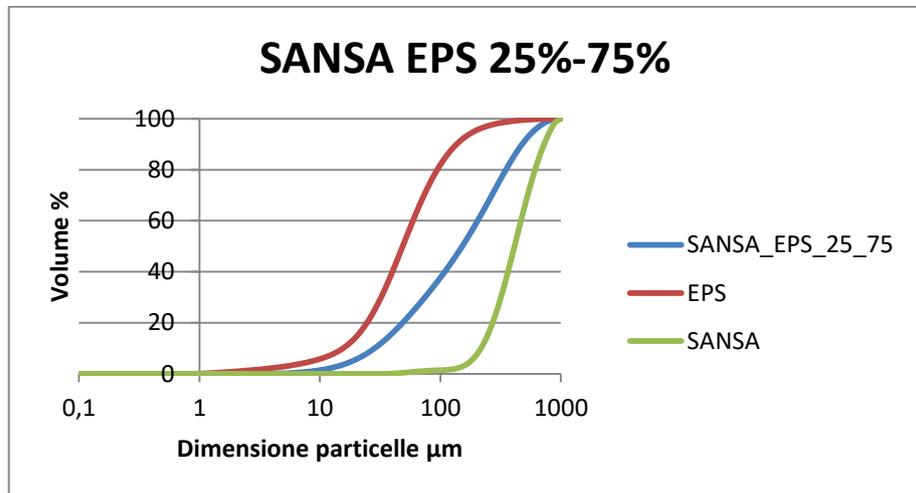


Figura 8.2 5 Curva cumulativa della miscela SANSa-EPS 25%-75%.

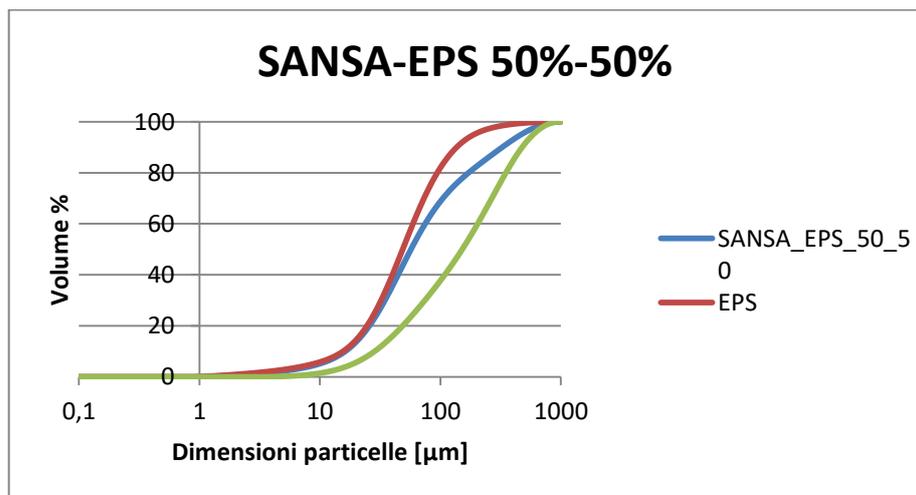


Figura 8.2 6 Curva cumulativa della miscela SANSa-EPS 50%-50%.

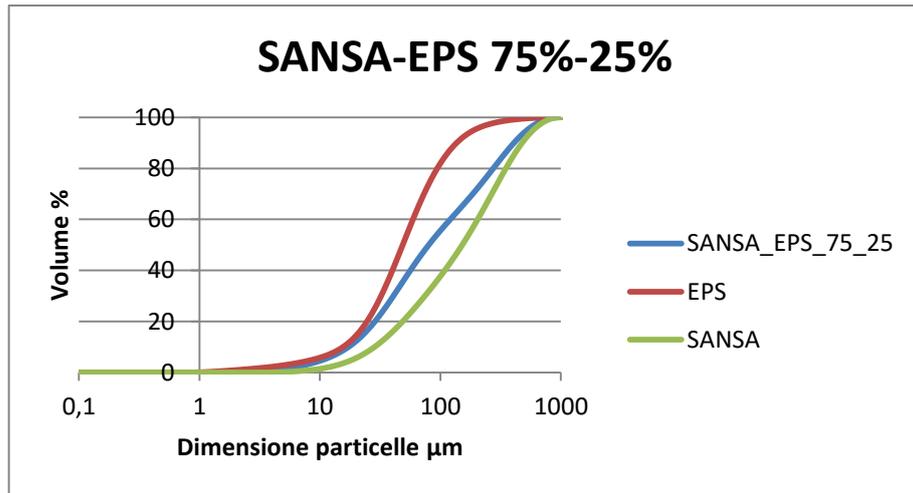


Figura 8.2 7 Curva cumulativa della miscela SANSА-EPS 75%-55%.

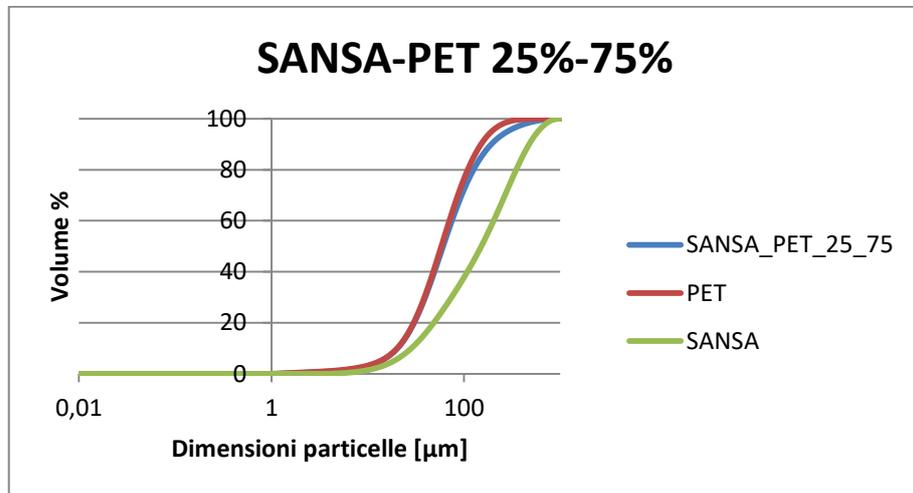


Figura 8.2 8 Curva cumulativa della miscela SANSА-PET 25%-75%.

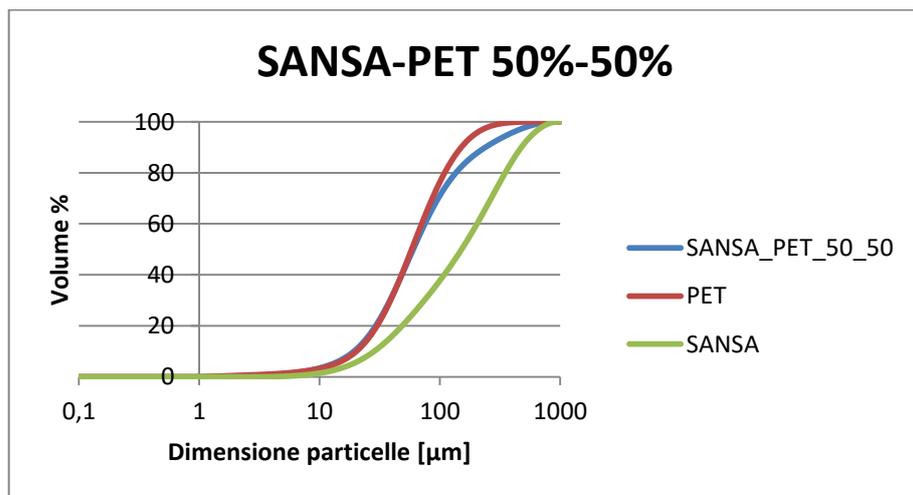


Figura 8.2 9 Curva cumulativa della miscela SANSА-PET 50%-50%.

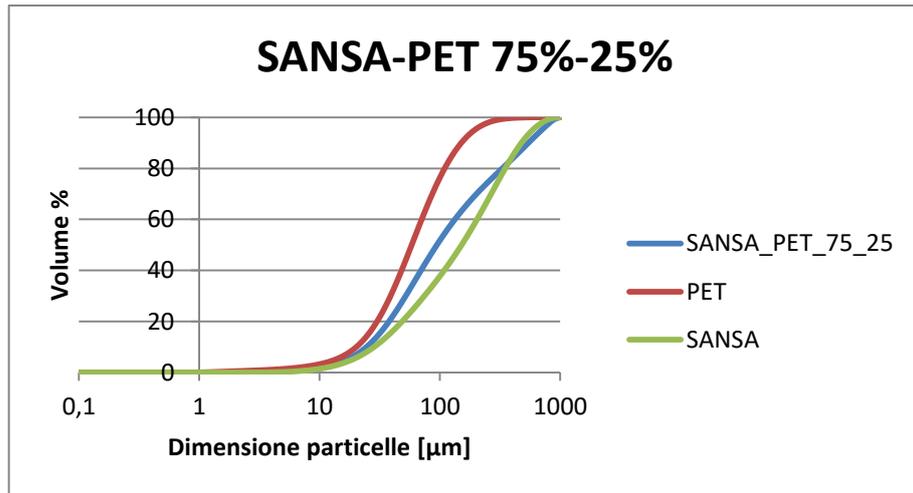


Figura 8.2 10 Curva cumulativa della miscela SANSА-PET 75%-25%.

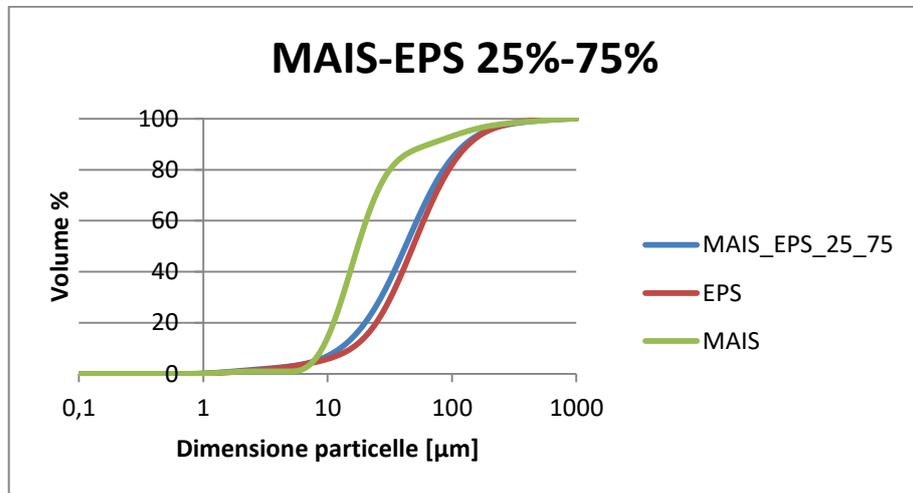


Figura 8.2 11 Curva cumulativa della miscela MAIS-EPS 25%-75%.

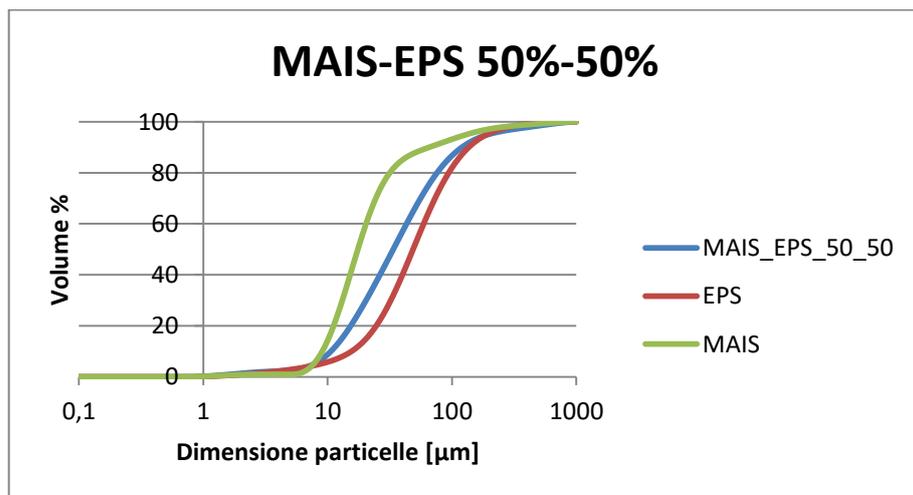


Figura 8.2 12 Curva cumulativa della miscela MAIS-EPS 50%-50%.

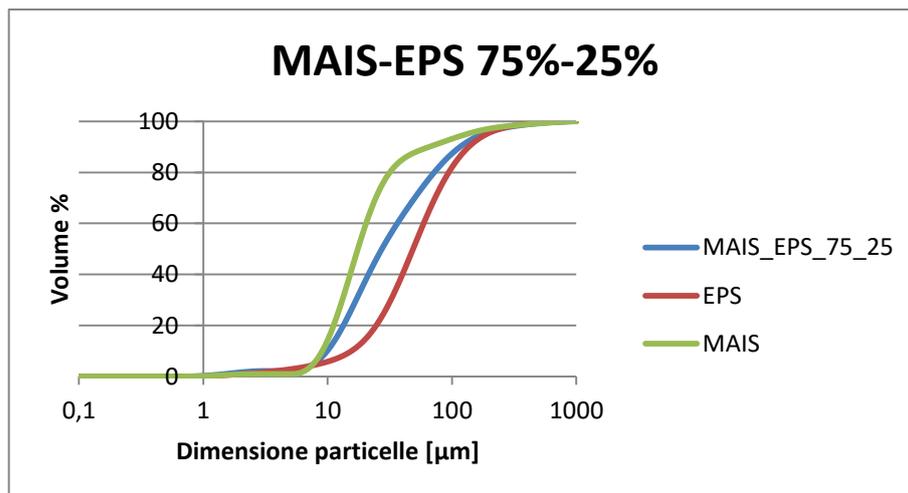


Figura 8.2 13 Curva cumulativa della miscela MAIS-EPS 75%-25%.

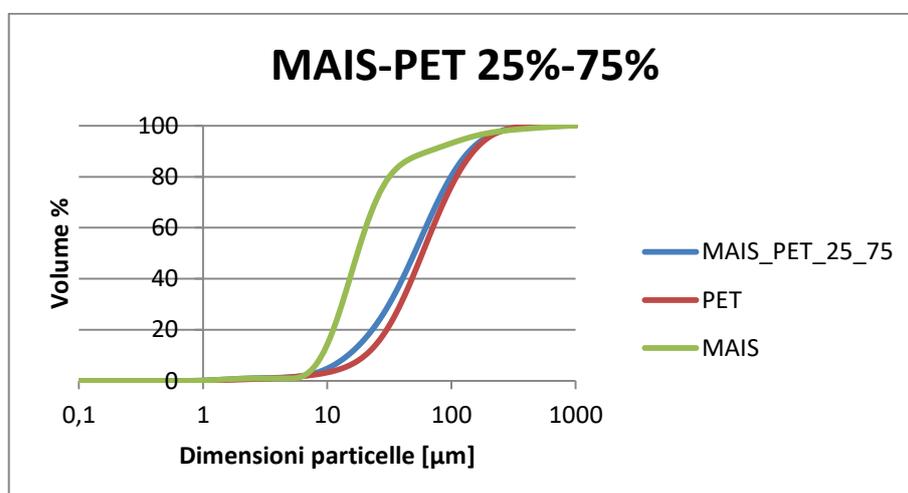


Figura 8.2 14 Curva cumulativa della miscela MAIS-PET 25%-75%.

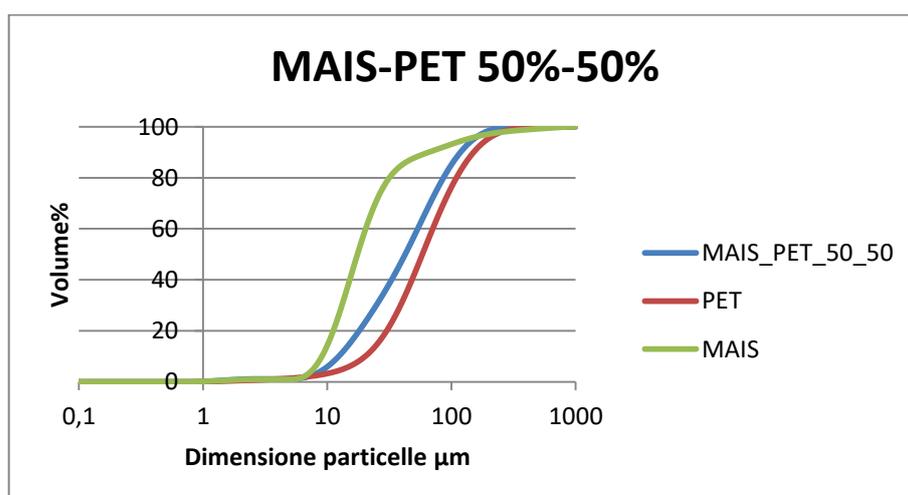


Figura 8.2 15 Curva cumulativa della miscela MAIS-PET 50%-50%.

Si è deciso di riportare le curve cumulative più per completezza, in quanto è difficile ricavare solo da queste informazioni utili e che permettano di capire il comportamento della

miscela, si nota solamente, che, in tutti i casi delle miscele la curva della miscela è compresa tra quella dei puri.

Ringraziamenti

Questa tesi non sarebbe stata possibile senza il contributo di alcune persone che mi hanno accompagnato in questo percorso e che adesso desidero ringraziare.

Innanzitutto i miei genitori per avermi sempre sostenuta e per aver creduto in me anche quando non ci credevo io.

Mia sorella maggiore per essere stata, prima, la migliore compagna di giochi e, adesso, di vita che potessi desiderare. Non importa quanti chilometri ci separeranno, sarai sempre nel mio cuore.

I miei nonni, che non ci sono più, e che mi hanno insegnato che dopo la fatica e il sudore arrivano sempre i risultati. Nonno, anche Lisetta è diventata grande.

I miei amici, sia quelli conosciuti tra i banchi dell'università, che hanno reso meno pesante ogni esame, sia quelli al di fuori, grazie per avermi accompagnato nella vita.

Il professor Marmo, per avermi fatto appassionare alla sua materia in triennale e per l'interesse mostrato in questa tesi.

L'ingegner Danzi per avermi seguito scrupolosamente in laboratorio e avermi aiutato nella realizzazione della tesi.