



**Politecnico
di Torino**

Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale in
Ingegneria dei Materiali
A.a. 2021/2022

Sviluppo di compositi a matrice polietilene contenenti biochar ritardati alla fiamma

Relatore:
Prof. Alberto Frache

Candidato:
Dario Scaglione

Correlatore:
Samuele Matta

Marzo 2022

Sommario

Introduzione.....	5
Capitolo 1 - Ritardo alla fiamma dei materiali polimerici	8
1.1 Introduzione	8
1.2 Meccanismo di combustione dei polimeri	8
1.3 Ritardanti di fiamma.....	12
1.4 Tipologie di ritardanti di fiamma.....	14
1.4.1 Idrossidi Inorganici	14
1.4.2 Sistemi basati su composti alogenati	15
1.4.3 Sistemi sinergici alogeno-metallo	16
1.4.4 Composti contenenti fosforo	16
1.4.5 Sistemi Intumescenti	17
1.4.6 Strutture nanometriche	19
1.5 Il caso del polietilene ad alta densità (HDPE).....	20
1.5.1 Il caso del polietilene ad alta densità (HDPE) – Ritardanti di fiamma.....	20
Capitolo 2 - Il Biochar	24
2.1 Introduzione	24
2.2 Produzione del biochar	25
2.2.1 Pirolisi	25
2.2.1.1 Pirolisi lenta	26
2.2.1.2 Pirolisi Veloce	26
2.2.1.3 Pirolisi tramite microonde.....	27
2.2.2 Gassificazione	28
2.3 Proprietà del biochar.....	30
2.3.1 Proprietà fisiche	31
2.3.2 Conducibilità elettrica	31
2.3.3 Volume dei pori e distribuzione della dimensione dei pori	32
2.3.4 Area superficiale.....	32
2.3.5 Conducibilità termica	33
2.3.6 Durezza e modulo elastico	34
2.4 Proprietà del biochar come filler in una matrice polimerica	34
2.4.1 Proprietà meccaniche	35
2.4.2 Proprietà elettriche	36
2.4.3 Stabilità Termica.....	37

2.5 Proprietà del biochar come ritardante di fiamma	38
2.5.1 Introduzione	38
2.5.2 Compositi a matrice polimerica ritardanti di fiamma contenenti biochar	39
Capitolo 3 - Materiali e metodi	43
3.1 Materiali utilizzati.....	43
3.1.1 Polietilene ad alta densità (HDPE).....	43
3.1.2 Polietilene a bassa densità (LDPE).....	45
3.1.3 Biochar.....	46
3.2 Strumenti di processo	47
3.2.1 Estrusore bivate	47
3.2.1.1 Parametri estrusore bivate.....	49
3.2.2 Pressa per stampaggio a compressione	51
3.2.2.1 Parametri pressa per stampaggio a compressione	52
3.2.3 Stampaggio ad iniezione	53
3.3 Test di infiammabilità.....	55
3.3.1 Introduzione	55
3.3.2 Test di infiammabilità verticale (UL-94 VB).....	55
3.3.2.1 Procedura di prova	55
3.3.2.2 Parametri prova UL-94 VB.....	57
3.3.3 Cono calorimetro a consumo di ossigeno	57
3.3.3.1 Caratteristiche generali	57
3.3.3.2 Struttura dello strumento	59
3.3.3.3 Procedura di prova	62
3.3.3.4 Parametri di prova	63
3.4 Analisi termiche –TGA e DSC.....	63
3.4.1 TGA (analisi termogravimetrica)	63
3.4.1.1 Parametri prova in aria.....	65
3.4.1.2 Parametri prova in azoto.....	65
3.4.2 DSC (Calorimetria differenziale a scansione)	65
3.4.2.1 Parametri prova DSC	67
3.5 Microscopio elettronico a scansione (SEM).....	67
3.6 Caratterizzazione meccanica – Dinamometro	69
Capitolo 4 - Risultati e discussione.....	72
4.1 Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) ed EDS.....	72

4.2 Risultati analisi differenziale a scansione (DSC)	78
4.3 Risultati analisi termogravimetrica (TGA)	79
4.3.1. Risultati analisi in azoto.....	79
4.3.2 Risultati analisi in aria.....	81
4.3.3 Confronto risultati in aria e azoto	83
4.4 Risultati test di infiammabilità	84
4.4.1 Risultati prova UL-94 VB.....	84
4.4.2 Risultati cono calorimetro.....	86
4.4.2.1 Confronto risultati Lupolen vs Lupolen + 20%wt BC-T.....	86
4.4.2.1.1 Prove a flusso di 25 kW/m ²	86
4.4.2.1.2 Prove a flusso di 35 kW/m ²	91
4.4.2.1.3 Prove a flusso di 50 kW/m ²	93
4.4.2.1.4 Discussione risultati del Lupolen rispetto all'heat flux	95
4.4.2.2 Confronto risultati Eraclene vs Eraclene + 20%wt BC-T.....	98
4.4.2.2.1 Prove a flusso di 25 kW/m ²	98
4.4.2.2.2 Prove a flusso di 35 kW/m ²	102
4.4.2.2.3 Prove a flusso di 50 kW/m ²	104
4.4.2.2.4 Discussione risultati dell'Eraclene rispetto all'heat flux	107
4.4.2.3 Confronto risultati Lupolen vs Eraclene caricati e puri	109
4.4.2.3.1 Confronto curve HRR vs tempo.....	110
4.4.2.3.2 Confronto curve THR vs tempo	111
4.4.2.4 Confronto risultati Alcudia vs Alcudia + 20%wt BC-T.....	113
4.4.2.4.1 Prove a flusso di 25 kW/m ²	113
4.4.2.4.2 Prove a flusso di 35 kW/m ²	116
4.4.2.4.3 Prove a flusso di 50 kW/m ²	118
4.4.2.4.4 Discussione risultati dell'Alcudia rispetto all'heat flux	120
4.4.2.5 Confronto risultati Alcudia vs Eraclene caricati e puri	122
4.4.2.5.1 Confronto curve HRR vs tempo.....	122
4.4.2.5.2 Confronto curve THR vs tempo	123
4.5 Risultati prove meccaniche	125
4.5.1 Confronto risultati Lupolen vs Lupolen+ 20%wt BC-T.....	125
4.5.2 Confronto risultati Eraclene vs Eraclene+ 20%wt BC-T.....	126
Capitolo 5 - Conclusioni.....	128

Bibliografia 131

Introduzione

Il polietilene ad alta densità (o HDPE) è un polimero termoplastico appartenente alla famiglia delle poliolefine, ampiamente utilizzato in una vasta gamma di applicazioni come, ad esempio, produzione di beni di largo consumo, contenitori, imballaggi industriali, parti ingegneristiche, articoli sanitari, etc. Malgrado il suo ampio utilizzo, l'HDPE viene anche definito "benzina solida" poiché presenta una struttura chimica tale da conferirgli un alto potere calorifico ed un'elevata tendenza alla combustione; inoltre, gocciola quando brucia favorendo l'estendersi dell'incendio. Risulta quindi necessaria la protezione di questo materiale con un ritardante di fiamma. Gli additivi più comunemente utilizzati per questo scopo presentano numerosi svantaggi che hanno spinto la comunità scientifica a progettarne e a svilupparne di nuovi che siano allo stesso tempo a basso impatto ambientale, efficaci e che assecondino il concetto di economia circolare. In quest'ottica, un valido candidato, di origine biologica, scoperto negli ultimi anni è il biochar, ovvero un prodotto solido ad alto contenuto di carbonio ottenuto tramite conversione termo-chimica delle biomasse in un reattore privo di ossigeno. Lo studio del biochar come ritardante di fiamma all'interno di matrici polimeriche è iniziato solo nel 2016; nonostante ciò risulta molto promettente in quanto capace di coniugare ottimi risultati riguardo al comportamento alla combustione con gli aspetti legati alla sostenibilità ed al riutilizzo di scarti agricoli ed alimentari.

In questo elaborato viene descritto come l'utilizzo di biochar disperso all'interno di differenti matrici polimeriche possa modificarne le proprietà di resistenza alla fiamma e di stabilità termica rispetto al polimero tal quale.

I polimeri utilizzati sono stati due differenti tipologie di polietilene ad alta densità (HDPE), il Lupolen 5021DX e l'Eraclene MP90U, ed una di polietilene a bassa densità (LDPE), l'Alcudia PE022, e come carica il biochar proveniente da pirolisi del Tetra Pak® in quantità pari al 20% in peso. Il lavoro sperimentale è stato svolto presso il Politecnico di Torino, sede di Alessandria. L'elaborato si articola in una prima parte bibliografica: il capitolo 1, in cui si introducono i meccanismi di ritardo alla fiamma, e il capitolo 2 in cui si descrivono le proprietà e le caratteristiche del biochar. La seconda parte tratta il

lavoro sperimentale, con la descrizione degli strumenti e dei metodi utilizzati in laboratorio nel capitolo 3, mentre nel capitolo 4 vengono descritti e analizzati i risultati; segue infine il capitolo 5 con le conclusioni.

Capitolo 1 - Ritardo alla fiamma dei materiali polimerici

1.1 Introduzione

Le materie plastiche hanno visto con il passare del tempo un utilizzo sempre maggiore nel campo tecnologico avanzato così come per i beni di largo consumo, portando ad esigenze sempre crescenti di elevate proprietà chimico-fisiche [1]. La struttura chimica dei materiali polimerici è caratterizzata prevalentemente da idrogeno e carbonio, il che li rende altamente infiammabili, spesso con produzione di fumi, gas tossici e corrosivi che limitano anche la visibilità. Queste caratteristiche limitano fortemente i campi in cui tali materiali sono utilizzabili, soprattutto quelli in cui la probabilità di un incendio non è trascurabile e con pericolose conseguenze ad esempio il settore elettronico, dell'edilizia oppure quello dei trasporti. In un ambiente in cui si richiede resistenza alla fiamma si potrebbe utilizzare un materiale inorganico (come il vetro), ma quest'ultimo non presenta le stesse caratteristiche meccaniche (come la flessibilità) e di trasformazione dei polimeri. Questa situazione rende necessario l'utilizzo di additivi ritardanti alla fiamma all'interno della plastica. Tali additivi rendono più difficoltosa l'infiammabilità che si esprime in termini di tempo di innesco, quantità di calore prodotto, qualità e quantità dei fumi, permettendo di limitare gli effetti nefasti di un possibile incendio. Dopo svariati episodi in cui l'utilizzo di materie plastiche non ritardate alla fiamma ha portato a vittime o a distruzione di beni, sono diventati sempre più severi i parametri che i polimeri devono soddisfare riguardo il loro comportamento alla fiamma. Attualmente una grande percentuale di materiali plastici prodotti deve contenere al suo interno un qualche tipo di ritardante di fiamma che ne migliori le performance al fuoco [6].

1.2 Meccanismo di combustione dei polimeri

La combustione di un combustibile, inteso come qualsiasi sostanza in grado di infiammarsi sia inorganica che organica, è generalmente basato sul cosiddetto triangolo del fuoco (Figura 1). I 3 componenti fondamentali sono: uno o più combustibili, un

comburente (ossigeno) ed una sorgente di calore (fonte d'innesco). In mancanza di uno di questi tre elementi la fiamma non riuscirà ad autosostenersi e si estinguerà.

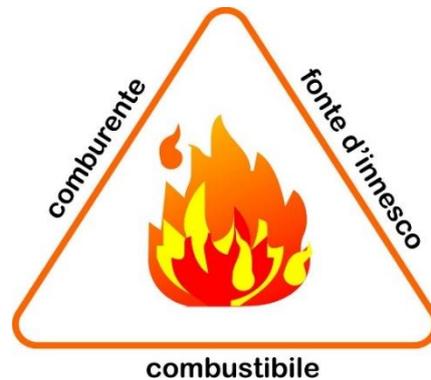


Figura 1.1: Rappresentazione grafica del triangolo del fuoco [5]

Per i polimeri questo schema risulta semplicistico, poiché essi considerati nel loro stato condensato (solido) non possono essere visti come dei combustibili. I materiali polimerici per essere dei combustibili devono prima passare in fase gas. Questo processo inizia quando una qualsiasi fonte di calore permette un aumento della temperatura del polimero fino a causarne una decomposizione termica che porta alla rottura dei legami chimici della catena, formando oligomeri che passano allo stato gassoso. I prodotti volatili così creati miscelandosi con l'aria danno vita ad una miscela gassosa combustibile. Per dar vita alla combustione questa miscela deve superare la temperatura d'accensione e deve raggiungere in concentrazione l'intervallo dei limiti di infiammabilità. La combustione continua fino al completo consumo del materiale se il calore rilasciato dalla fiamma al polimero risulta sufficiente a mantenere il fenomeno di degradazione termica abbastanza elevato da mantenere alimentata la fiamma stessa. Se queste condizioni non vengono rispettate la fiamma si spegne. Può verificarsi il caso in cui il calore fornito dalla fonte di innesco si esaurisca o sia trascurabile rispetto a quello fornito durante i processi di combustione al polimero, esso diventa un processo autoalimentato se il calore svolto durante i processi di termo-ossidazione dalla fase condensata e dalla fase gas sono in grado di sostenere autonomamente il ciclo di combustione [1]. Come appena descritto il processo di combustione dei polimeri risulta più complesso rispetto ai combustibili standard ed è per questo motivo che

schematicamente si passa dal semplice triangolo del fuoco al ciclo della combustione mostrato in figura 1.2.

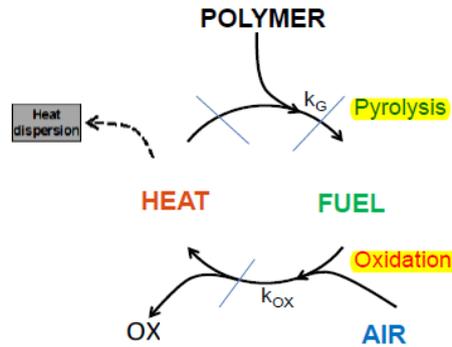


Figura 1.2: Schema rappresentativo del ciclo di combustione dei polimeri [4]

Entrando maggiormente nel dettaglio, si può dividere tale ciclo e le numerose reazioni che esso coinvolge nelle due fasi fisiche interessate ovvero quella condensata e quella gassosa, come mostrato in Figura 1.3.

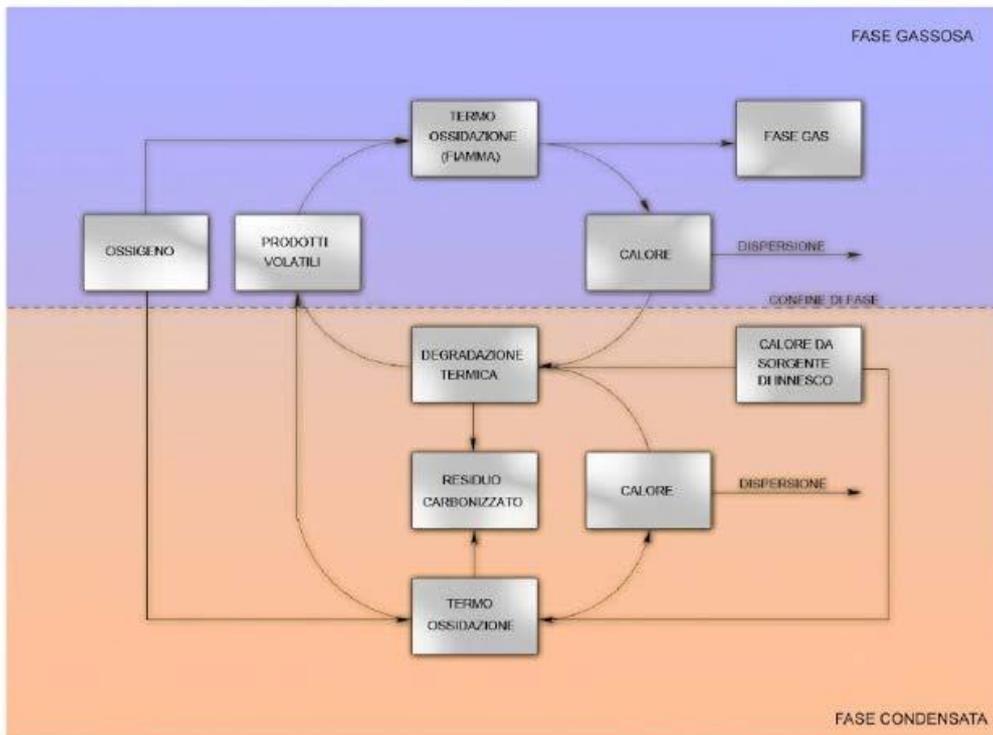


Figura 1.3: Schema del processo di combustione dei polimeri [1]

Si può intervenire separatamente su entrambe le fasi coinvolte al fine di ritardare la fiamma:

- Nella fase condensata

Questa fase è poco influenzata dalla presenza di ossigeno, portando quindi ad una degradazione termica non-ossidativa, ovvero un processo di pirolisi che porta alla rottura delle catene polimeriche e alla produzione di prodotti volatili. Per far sì che la reazione di combustione possa iniziare è necessario fornire una quantità minima di energia che si differenzia in base alle caratteristiche intrinseche del materiale polimerico a cui ci stiamo riferendo, poiché influenzata da parametri come la percentuale di cristallinità, la composizione chimica e la temperatura di fusione. La reazione di decomposizione termica di un polimero è un fenomeno endotermico, che quindi necessita di un'energia tanto maggiore tanto è più forte il legame tra gli atomi della catena polimerica.

Nei polimeri si hanno legami covalenti tra atomi di carbonio quindi l'energia da superare si aggira intorno a 200-400 kJ/mol, ed è influenzata in larga misura dalla presenza di ossigeno e calore sia in fase gassosa che in fase solida, così come dai legami più deboli all'interno della catena, poiché saranno loro a rompersi per primi [8]. Detto ciò, un modo per ridurre la concentrazione di questi prodotti è permettere la formazione di un residuo carbonizzato, resistente ad alte temperature, basato su anelli aromatici condensati, definito char, che allontana fisicamente la fonte di calore dal polimero riducendo l'energia che può essere utilizzata per scindere i legami. Un altro metodo, utilizzabile anche in fase gassosa, è quello di diminuire la temperatura, e quindi la degradazione termica disperdendo il calore in questa fase, permettendo ancora una volta una riduzione della quantità di specie volatili che permettono l'innescarsi della fiamma.

- Nella fase gassosa

In questa fase è possibile intervenire riducendo l'apporto di ossigeno, facendo in modo di scendere sotto il limite di infiammabilità del materiale, spegnendo così la fiamma.

Per arrivare a ciò si possono inserire nel materiale additivi (e.g. idrossidi inorganici) che permettano tramite decomposizione di produrre gas non combustibili, come vapor d'acqua o anidride carbonica, che diluiscano i prodotti volatili.

Un'altra opzione, come anticipato, è rallentare il processo di degradazione termica dissipando il calore tramite dei sistemi che ne siano in grado.

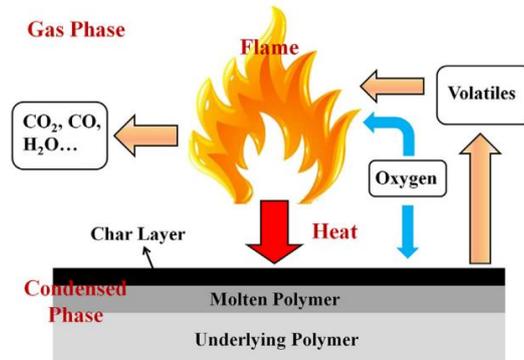


Figura 1.4: Modello illustrativo dell'azione dei ritardanti di fiamma [12]

1.3 Ritardanti di fiamma

Il ruolo dei ritardanti di fiamma è quello di interrompere il ciclo autoalimentato di autocombustione di un materiale polimerico [1]. La loro azione può avvenire riducendo la velocità dei processi chimici e/o fisici dei vari stati del ciclo mostrato in figura 3, con il fine ultimo di diminuire la velocità di trasferimento del calore al polimero al di sotto dei valori minimi richiesti per l'autoalimentazione della combustione [6]. Essi possono svolgere la loro funzione solo quando il calore totale coinvolto nel ciclo di combustione è limitato come avviene nelle fasi iniziali di un incendio. I composti chimici con proprietà ritardanti di fiamma possono essere introdotti nella matrice polimerica tramite due modalità differenti:

1. Attraverso copolimerizzazione o modificazione chimica

Questo approccio permette una eliminazione dei fenomeni di estrazione o migrazione, e consente il raggiungimento di una distribuzione uniforme del ritardante nonché la sua introduzione permanente all'interno della matrice. Questa soluzione è applicabile solo nel caso di materiali in cui la struttura macromolecolare è realizzata durante la produzione del manufatto finale, come nel caso dei polimeri termoindurenti.

2. Attraverso introduzione di additivi

Questa via ha il vantaggio della flessibilità in quanto permette di modulare diversi gradi di resistenza al fuoco senza modificare il processo di sintesi del polimero. Gli svantaggi, invece, sono dati dalla bassa compatibilità tra matrice e additivo che ne possono causare una sostanziale perdita per estrazione o evaporazione.

In generale i ritardanti di fiamma vengono aggiunti con un range di percentuali molto ampio che va dal 10% al 60%, in base alla tipologia usata. Essi devono possedere le seguenti proprietà: essere termicamente stabili alle temperature di utilizzo del polimero e delle tecnologie di formatura, non interagire negativamente con eventuali altri additivi all'interno della matrice e non inficiare la qualità dei fumi prodotta dalla combustione del polimero caricato ovvero non rendendoli tossici, oscuranti o corrosivi [1].

I ritardanti di fiamma agiscono principalmente secondo due meccanismi principali: chimici o fisici.

1. Azione chimica

Il ritardo alla fiamma tramite modificazione chimica può esplicarsi sia nella fase condensata che in quella gassosa. In fase Gas è possibile fermare i meccanismi radicalici tramite additivi che rilasciano specifici radicali che possano sopprimere specie altamente reattive che concorrono alla combustione (e.g H· e OH·) rendendole inerti.

Questo permette di diminuire le temperature e il carattere l'esotermico della reazione di combustione. Nella fase condensata, come spiegato in precedenza, è possibile sfruttare la formazione di char come strato isolante tra le due fasi.

2. Azione fisica

Si può sfruttare una decomposizione endotermica di alcuni ritardanti di fiamma per portare il polimero al di sotto della temperatura minima necessaria per la combustione, oppure è possibile creare uno strato protettivo espanso che renda più difficoltosa l'interazione tra fase condensata e fase gassosa limitando la quantità di prodotti volatili combustibili che si trasferiscono nell'aria. È possibile anche sfruttare la produzione di

gas come CO₂, H₂O, NH₃ inerti che diminuisce la concentrazione di combustibili volatili, disincentivando l'innesco [8].

1.4 Tipologie di ritardanti di fiamma

In questo capitolo verranno descritti brevemente i principali ritardanti di fiamma disponibili sul mercato [1].

1.4.1 Idrossidi Inorganici

Gli idrossidi inorganici basano la loro azione di ritardanti di fiamma tramite la loro reazione di disidratazione (quindi rilascio di acqua) se portati a determinate temperature. Gli idrossidi maggiormente utilizzati sono l'idrossido di alluminio e l'idrossido di magnesio, le cui reazioni avvengono rispettivamente a 180-220°C e 325-350°C producendo gli ossidi corrispondenti e H₂O:



Per polimeri con elevate temperature di trasformazione viene quindi utilizzato esclusivamente l'idrossido di magnesio. La loro azione protettiva rispetto alla fiamma è di tipo fisico anche se la loro decomposizione è chimica, ed agisce sia in fase condensata che in fase gas. In fase condensata la loro azione è data da tre effetti che permettono la diminuzione della temperatura del polimero:

1. La reazione di disidratazione è endotermica, quindi estrarrà calore dal materiale, anche se l'energia estratta è di soli 350 cal/g il che necessita l'utilizzo di una percentuale molto elevata di questi additivi
2. Calore latente di vaporizzazione dell'acqua prodotta che passa in fase gassosa
3. La produzione di MgO e Al₂O₃ sulla superficie del materiale, che permette la creazione di uno "scudo" con aumento della capacità termica

La diminuzione della temperatura porta a diminuire la velocità di alimentazione della fiamma poiché si riduce la degradazione termica e quindi la produzione di prodotti volatili, portando nel migliore dei casi all'estinzione della fiamma. In fase gassosa invece si ha una diminuzione della temperatura dei gas data dal vapore acqueo che permette una diluizione dei prodotti combustibili. Spesso, poiché durante un incendio la temperatura gradualmente sale, si tende a utilizzare diversi idrossidi in modo da intervenire a temperature differenti (Figura 1.5) per spegnere la fiamma.

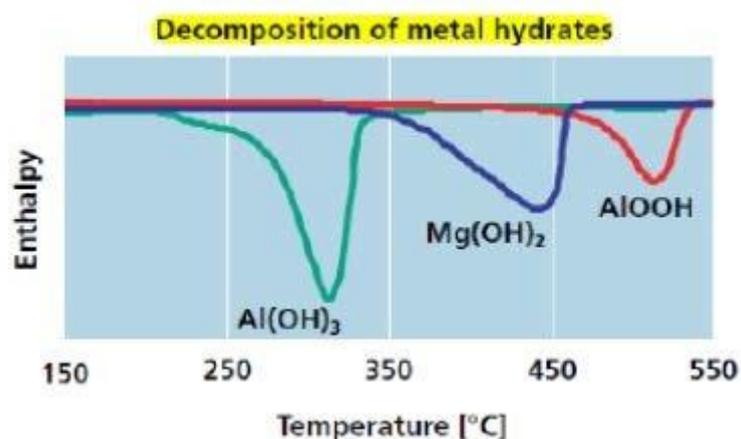


Figura 1.5: Entalpia di reazione di diversi idrossidi inorganici al variare della temperatura [13].

Il maggior vantaggio di questi tipi di ritardanti di fiamma è l'esclusiva produzione di vapor d'acqua come gas e quindi il loro bassissimo impatto ambientale e quasi nullo rischio sulla salute, nonché il loro miglioramento sostanziale della qualità dei fumi generati durante la combustione soprattutto riguardante la visibilità. D'altronde va anche sottolineato come siano caratterizzati da una efficienza bassissima data, come già anticipato, da un basso calore assorbibile per grammo di additivo, il che comporta un'elevata concentrazione da dover raggiungere ovvero il 50-60%.

1.4.2 Sistemi basati su composti alogenati

Questa categoria di ritardanti di fiamma basa la loro azione protettiva su un meccanismo chimico in fase gas che si esplica tramite produzione di acido alogenidrico durante la combustione del polimero. Principalmente vengono utilizzati composti bromurati o clorurati (come clorurati alifatici o bromurati aromatici), poiché i fluorurati risultano poco efficienti mentre gli ioduri sono instabili. I composti alogenati

permettono di interrompere il processo autoalimentato di combustione tramite l'interazione tra l'acido prodotto al riscaldamento e i radicali H· e OH·, creando radicali alogeni meno reattivi che riducono la velocità di trasferimento del calore. Questa azione chimica è definita "avvelenamento della fiamma" e permette l'estinguersi della stessa. Uno dei principali pregi di questi sistemi è la loro elevata efficienza; infatti, vengono utilizzati con percentuali del 10%, poiché tramite reazioni di trasferimento di idrogeno dalle catene polimeriche al radicale alogeno si ricostituisce l'acido alogenidrico.

Tuttavia, il loro utilizzo sta sempre più diminuendo portando a sistemi halogen-free o zero-halogen poiché è stato ampiamente dimostrato, da numerosi studi, che tali sistemi producano sostanze volatili estremamente tossiche come benzofurani o diossine.

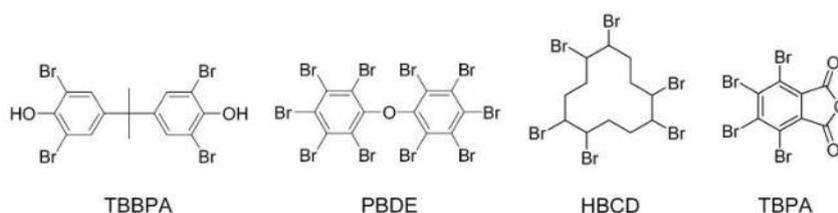


Figura 1.6: Composti alogenati tipicamente utilizzati [8]

1.4.3 Sistemi sinergici alogeno-metallo

L'utilizzo di alcuni composti metallici, ad esempio l' Sb_2O_3 , può aumentare di molto l'efficienza dei ritardanti di fiamma alogeni tramite un effetto sinergico. Il miglioramento nella protezione al fuoco è dato dalla produzione di alogenuri volatili dei metalli, che risultano essere inibitori alla fiamma più prestanti rispetto ai composti alogenati, quando i composti metallici reagiscono al riscaldamento con i composti alogenati. Si può aumentare l'efficienza di tali composti utilizzando un iniziatore radicalico o anche lavorando sul rapporto tra le concentrazioni delle due specie coinvolte nella reazione.

1.4.4 Composti contenenti fosforo

Come suggerito dal nome, questa famiglia di ritardanti di fiamma incorpora il fosforo all'interno della propria struttura, che può essere sia organica che inorganica e con stati di ossidazione differenti (0, +3, +5). Un esempio di varie strutture a base fosforo utilizzate è mostrato in figura 1.7:

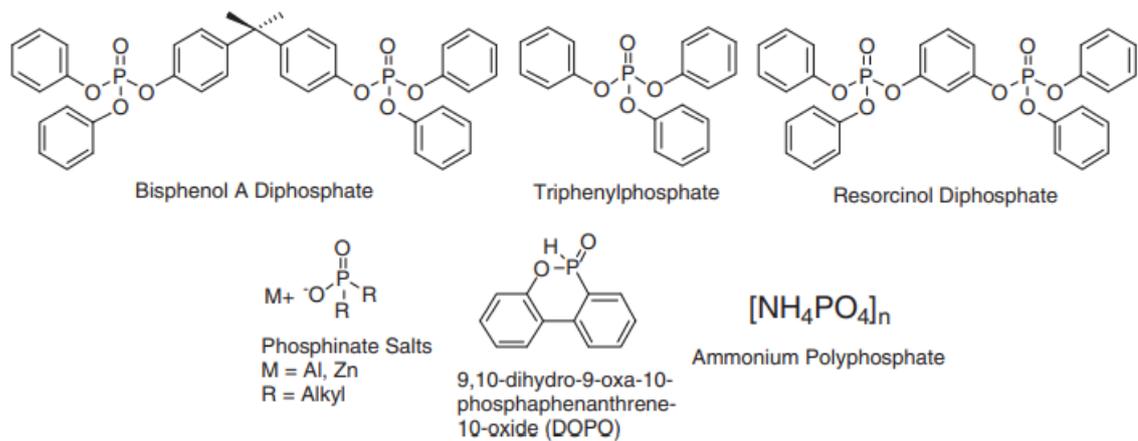


Figura 1.7: Ritardanti di fiamma tipici a base fosforo [9]

I composti fosforati permettono di ritardare la fiamma sia in fase condensata che in fase gas, a seconda della struttura chimica del polimero a cui sono additivati; infatti, non è raro che in alcuni polimeri sia predominante il meccanismo in fase gassosa mentre in altri quello allo stato solido [9]. La loro azione sulla fiamma risulta di tipo chimico; in fase vapore essi permettono di bloccare i radicali H· e OH· catalizzandone la ricombinazione, tramite ossidazione del fosforo, rilasciato in fase gas durante il riscaldamento, a PO. Mentre in fase condensata viene favorita la formazione di un char al posto dei composti volatili, poiché il composto fosforato si trasforma in acido fosforico e polifosforico. Gli svantaggi di questi ritardanti di fiamma sono la bassa efficienza rispetto ai composti bromurati rendendo necessario raddoppiare la percentuale di questi additivi arrivando al 20%, ma anche l'aspetto ambientale che risulta ancora in stato di osservazione [1].

1.4.5 Sistemi Intumescenti

Nei materiali intumescenti superando una temperatura critica essi iniziano a gonfiarsi e ad espandersi. Il risultato di questo processo è uno strato carbonizzato espanso a struttura multicellulare sulla superficie che protegge il materiale sottostante dall'azione del flusso di calore o dalla fiamma. Questo char superficiale, stabile in temperatura, funge da barriera fisica in grado di rallentare il trasferimento di massa e calore tra la fase gas e quella condensata [10]. Si utilizza questo metodo di protezione alla fiamma per intervenire nei primi stadi della degradazione termica della fase condensata, cercando di ridurre al minimo la formazione di composti volatili, ovvero i principali protagonisti

nell'alimentare la combustione. Inoltre, la formazione del char permette di evitare un eventuale gocciolamento del polimero in fiamme che potrebbe far espandere un ipotetico incendio anche a manufatti che si trovano nell'area limitrofe al punto di innesco.

Un sistema intumescente è formato da tre elementi fondamentali:

1. Un agente carbonifico

Sostanza ad alto contenuto di carbonio ad esempio resine fenolo-formaldeide, destrine o composti poliossidrilati.

2. Un agente spumifico

Composti organici azotati come ammidi o ammine (poliammidi, urea, resine urea-formaldeide, etc) in grado di rilasciare gas (come l'ammoniaca) alle temperature tipiche di un incendio.

3. Un catalizzatore

Un acido inorganico ad esempio acidi borico, fosforico, solforico come anche composti organofosforati che permettano di velocizzare le reazioni e portarle a completamento prima della degradazione del polimero.

Questi sistemi richiedono percentuali di additivazione circa del 30% [1].

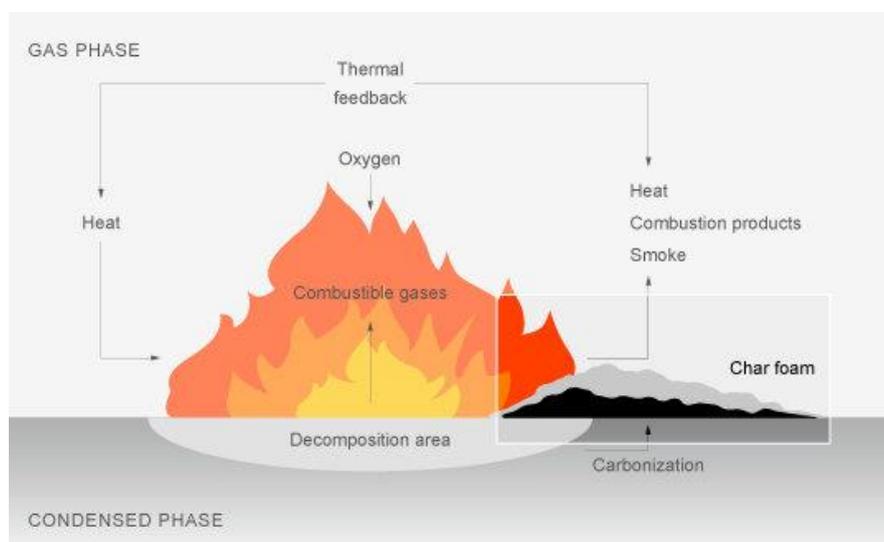


Figura 1.8: Schema dei sistemi intumescenti [11]

1.4.6 Strutture nanometriche

È possibile ottenere miglioramenti sostanziali delle proprietà di ritardo alla fiamma e stabilità termiche delle matrici polimeriche in cui vengono ben disperse e distribuite particelle nanometriche, portando ad esempio a diminuire notevolmente la quantità di calore rilasciato durante la combustione. Avendo dimensioni nanometriche (ovvero minori di 100 nm) su almeno una direzione della propria geometria, queste particelle presentano un'elevatissima area superficiale specifica (o SSA) che conferisce loro un'interfaccia polimero-carica tale da poterne utilizzare una percentuale bassissima per additivare. Tali strutture si differenziano in 0D (e.g. fullereni, silsesquiossani poliedrici (POSS)), 1D (e.g. nanotubi di grafene, sepiolite), 2D (e.g. fillosilicati, grafene) in base al numero di dimensioni nanometriche da cui sono caratterizzate. Ognuna di queste geometrie ha comportamenti peculiari nella protezione al fuoco e le diverse applicazioni a cui si prestano. Va sottolineato però come l'aggiunta di queste cariche porti anche a degli effetti negativi sul comportamento generale dei polimeri alla combustione, principalmente per tre aspetti:

1. Diminuisce il tempo di innesco (TTI)

Questo avviene per due motivi:

- Il primo è che i compatibilizzanti, utilizzati per migliorare il grado di distribuzione tra nanocarica e polimero, sono costituiti essenzialmente da catene polimeriche corte che con la temperatura passano facilmente in fase gas alimentando la fiamma e provocando una diminuzione del tempo di innesco.
- Il secondo è che le nanocariche data la loro elevata area superficiale, se ben distribuite, risultano praticamente dei punti eterogenei all'interno della struttura omogenea del polimero facilitando la rottura del legame carbonio-carbonio e fungendo da catalizzatori del cracking delle catene polimeriche.

2. Aumenta la produzione di fumi

Questo avviene poiché le nanocariche facilitano la formazione del char che una volta passato in fase gas dà vita a fumi compatti neri che abbassano considerevolmente la visibilità.

3. Diminuisce il Limited Oxygen Index (LOI)

Il LOI è la minima percentuale di ossigeno, espressa in percentuale, che permette la combustione dei polimeri.

La sua diminuzione in seguito all'aggiunta delle nanocariche è data dal fatto che esse catalizzano la formazione di char anche in polimeri che non lo darebbero, ma il char prodotto risulta essere poco coeso alla superficie e tende a sgretolarsi.

In queste condizioni la fiamma può propagarsi facilmente lungo la superficie e anche con percentuali minori di ossigeno rispetto al polimero tal quale, il provino brucerà per 50 mm, ovvero soddisferà uno dei criteri utilizzati per la determinazione del LOI.

Inoltre, va messo in luce come un altro fattore limitante nell'uso delle nanoparticelle siano anche gli elevati costi di produzione [14].

1.5 Il caso del polietilene ad alta densità (HDPE)

In questa sezione verrà affrontato nello specifico il caso del polietilene ad alta densità, illustrando prima i principali ritardanti di fiamma utilizzati per questo materiale, passando poi ad una breve descrizione del perché si è scelto il biochar come protagonista di questo elaborato.

1.5.1 Il caso del polietilene ad alta densità (HDPE) – Ritardanti di fiamma

Il polietilene ad alta densità (o HDPE) appartiene alla famiglia delle poliolefine e data la sua struttura chimica, l'alto potere calorifico e la sua spiccata tendenza alla combustione

viene perfino definito “benzina solida”, inoltre tende a gocciolare quando brucia aumentando il rischio di diffondere l’incendio. Questa definizione dovrebbe far capire come sia necessario per questo materiale un’additivazione con uno dei ritardanti di fiamma descritti nel capitolo precedente in modo tale da non precludere alcun tipo di applicazione per questo materiale, ormai di largo consumo grazie alla sua facile processabilità, non- reattività e al basso costo [15]. In letteratura sono diverse le pubblicazioni dove viene investigato il ritardo alla fiamma di tale materiale basato principalmente sulla formazione di uno strato carbonioso protettivo. Ad esempio, Khanal et al [16] ha sviluppato un sistema intumescente all’interno di una matrice di HDPE basato su l’utilizzo di polifosfato di ammonio (APP), sia come agente spumifico che come catalizzatore, e il THEIC (tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate) come agente carbonifico. Le analisi al cono calorimetro hanno mostrato un miglioramento sostanziale nel comportamento alla fiamma, con una riduzione del pkHRR e del valor medio del HRR rispettivamente del 69.5% e del 58.1%. In un altro studio Salasinska et al [15] ha valutato le proprietà di ritardo alla fiamma raggiunte attraverso l’utilizzo congiunto di fosfato di rame e fosfato di melamina (CUMP). Si è riscontrato che la presenza di rame catalizza il processo di degradazione, che può avere un effetto benefico sulla formazione del char. La degradazione a temperatura inferiori consente alle catene idrocarburiche più corte di subire il processo di ciclizzazione formando strutture aromatiche più complesse, che sono notevolmente più stabili termicamente e contribuiscono alla formazione dello strato di char. L'introduzione della CUMP ha causato una riduzione dell’HRR e del tasso di crescita del fuoco rispetto al polimero non caricato, agendo in fase gas tramite l’emissione di sostanze volatili meno infiammabili e in fase condensata tramite la formazione di char. Pan et al [17] hanno studiato l'influenza del fullerene (C60) sulla resistenza alla fiamma e sulla stabilità termica dei compositi di polietilene ad alta densità (HDPE)/idrossido di alluminio (ATH). Dopo l'aggiunta di C60 a un composito HDPE-ATH (rapporto di massa = 100:120), è stato ottenuto un punteggio V-0 nel test di combustione verticale UL-94 e il LOI è aumentato di circa il 2%. I risultati del test del cono hanno anche mostrato che l'aggiunta di C60 ha effettivamente esteso il tempo innesco e il tempo per arrivare al pkHRR, riducendo il valor medio dell’HRR.

Oltre a queste soluzioni vengono anche utilizzati materiali nanostrutturati come cariche in grado migliorare il comportamento alla fiamma, anche se, come spiegato nel capitolo precedente, questi filler risultano molto costosi e associati a potenziali danni all'ambiente e agli esseri viventi. Proprio per questi problemi nasce la necessità di un'alternativa che viene ricercata in questo elaborato tramite l'uso del biochar, derivante da pirolisi di prodotti di scarto. Questa carica è caratterizzata da un'elevata economicità e risulta totalmente in linea con l'idea di economia circolare ovvero il cercare di generare ulteriore valore dai rifiuti reimmettendoli all'interno del ciclo produttivo. Questo principio va in contrapposizione con il modello economico lineare basato sul concetto di "estrarre, produrre, utilizzare e gettare" e che dipende dall'offerta di grandi quantità di materiali ed energia facilmente reperibili e a basso prezzo [18].

Capitolo 2 - Il Biochar

2.1 Introduzione

La biomassa è un materiale organico derivato da piante e animali utilizzabile come fonte di energia. Il settore agricolo ne produce una grande quantità, rendendo il suo smaltimento una sfida ma anche una possibilità per un suo riutilizzo funzionale. Ad esempio, è stato stimato che ogni anno circa 686 milioni di tonnellate di residui lordi sono disponibili dalle sole colture agricole indiane, e circa 234,5 milioni di tonnellate rappresentano il potenziale in eccesso [19]. Inoltre, sempre in ambito agricolo, un'altra sfida è la sostituzione dei fertilizzanti chimici. Essi hanno permesso un aumento della produzione del cibo a livello mondiale, ma hanno trascurato gli effetti nefasti che provocano alla salute e all'ambiente, come ad esempio il rilascio di gas a effetto serra, l'inquinamento dell'acqua e dell'aria e a lungo termine un indurimento e diminuzione della fertilità del suolo. La soluzione a queste due problematiche può essere racchiusa in un materiale di recente utilizzo a cui è stata data molta attenzione sia in ambito politico che accademico, grazie ai suoi numerosi potenziali usi nel campo energetico ed ambientale, ovvero il biochar.

- Il biochar è un solido ad alto contenuto carbonioso che si ottiene riscaldando la biomassa ad elevate temperature (300-600 °C) in un reattore chiuso non contenente ossigeno. In queste condizioni, la biomassa subisce conversione termochimica in biochar.
- Il biochar fornisce una strategia alternativa per la gestione dei rifiuti organici ed inoltre, può svolgere un ruolo importante nel migliorare la salute del suolo, con conseguente maggiore resa delle colture e assorbendo l'anidride carbonica atmosferica. Questi vantaggi hanno rinnovato l'interesse dei ricercatori in campo agricolo nella produzione di biochar dai bio-residui e nell'utilizzo del prodotto come ammendante del suolo.
- Il biochar è oggetto di studio in una varietà di applicazioni come il trattamento delle acque reflue, la produzione di energia, l'agricoltura, il biorisanamento e,

come studiato all'interno di questo elaborato, del ritardo alla fiamma dei polimeri [20].

In questo capitolo verranno descritte proprietà, metodi di produzione e applicazioni di questo materiale, evidenziandone nella parte finale il suo utilizzo come ritardante di fiamma.

2.2 Produzione del biochar

Il biochar deriva da un'ampia varietà di biomasse, compresi i residui delle colture che sono stati degradati termicamente in diverse condizioni operative o, come nel caso in esame in questo elaborato, dal Tetra Pak[®]. Nei prossimi paragrafi verranno illustrati i principali metodi di produzione.

2.2.1 Pirolisi

La pirolisi è un processo di decomposizione dei materiali organici attivato termicamente in condizioni di assenza di ossigeno nell'intervallo di temperatura di 300-900 °C. Durante la decomposizione termica, la cellulosa, l'emicellulosa e lignina che compongono la biomassa, derivante da piante, subiscono diverse reazioni, tra cui reticolazione, depolimerizzazione e frammentazione ad una temperatura specifica a seconda della biomassa utilizzata, producendo prodotti solidi, liquidi e gassosi. I prodotti solidi e liquidi sono denominati rispettivamente biochar e bio-olio, mentre la miscela gassosa contenente CO, CO₂, H₂ e idrocarburi è chiamato syngas. I rendimenti dei prodotti di pirolisi dipendono dalle caratteristiche della biomassa utilizzata come materia prima e dai processi di pirolisi adottati. I parametri che influenzano i prodotti dei processi di pirolisi includono la temperatura di reazione, la velocità di riscaldamento e il tempo di trattamento. In generale, la resa del biochar diminuisce mentre quella del syngas aumenta con l'aumento della temperatura di pirolisi [21]. I processi di pirolisi si dividono in pirolisi lenta e pirolisi veloce a seconda della velocità di aumento della temperatura.

2.2.1.1 Pirolisi lenta

Questo processo è caratterizzato da una bassa velocità di riscaldamento ($\sim 1-100$ °C min⁻¹), da un lungo tempo di permanenza dei vapori caldi nell'ambiente di reazione ($\sim 10-30$ s) e ad un tempo di mantenimento alla temperatura finale di pirolisi variabile da pochi minuti a qualche ora [22]. Tipicamente, 1 kg di legno, se sottoposto a pirolisi lenta con un basso tasso di riscaldamento ad un intervallo di temperatura di 400-500 °C, produrrà il 30-35% di biochar, 45-50% di bio-olio e 20-25% di syngas. Generalmente, il biochar prodotto con questa tecnica contiene il 70-80% di carbonio. I reattori più comuni usati nella pirolisi lenta sono i forni rotanti, a coclea e a tamburo. Il char prodotto al tasso di aumento della temperatura più alto aveva un contenuto di materia volatile più basso e una resa di cenere più alta [23].

2.2.1.2 Pirolisi Veloce

Nella pirolisi veloce, la decomposizione della biomassa avviene con elevate velocità di riscaldamento (10-100 °C/s) in un ambiente privo di ossigeno e un breve tempo di permanenza (0,5-2 s). Il processo di polimerizzazione e frammentazione della biomassa produce componenti volatili (olio e gas) e residui solidi (biochar). Il vapore di pirolisi include aerosol, gas non condensabili, e gas condensabili. La condensazione di quest'ultima categoria di gas produce bio-olio che è il rendimento primario del processo di pirolisi veloce e varia dal 65 all'80%. Nel reattore a letto fluido, la letteratura suggerisce che le particelle di biomassa con dimensione di 2-3 mm con questa tipologia di pirolisi diano un'alta resa liquida a causa del trasferimento di calore uniforme all'interno del reattore, tramite una combinazione di convezione e conduzione che avviene tra la materia prima e la sabbia calda. Il gas di pirolisi prodotto durante il processo viene utilizzato come gas di trasporto e come mezzo di riscaldamento all'interno del reattore, presentando però una scarsa conducibilità termica (100-200 Wm⁻² K⁻¹) [23].

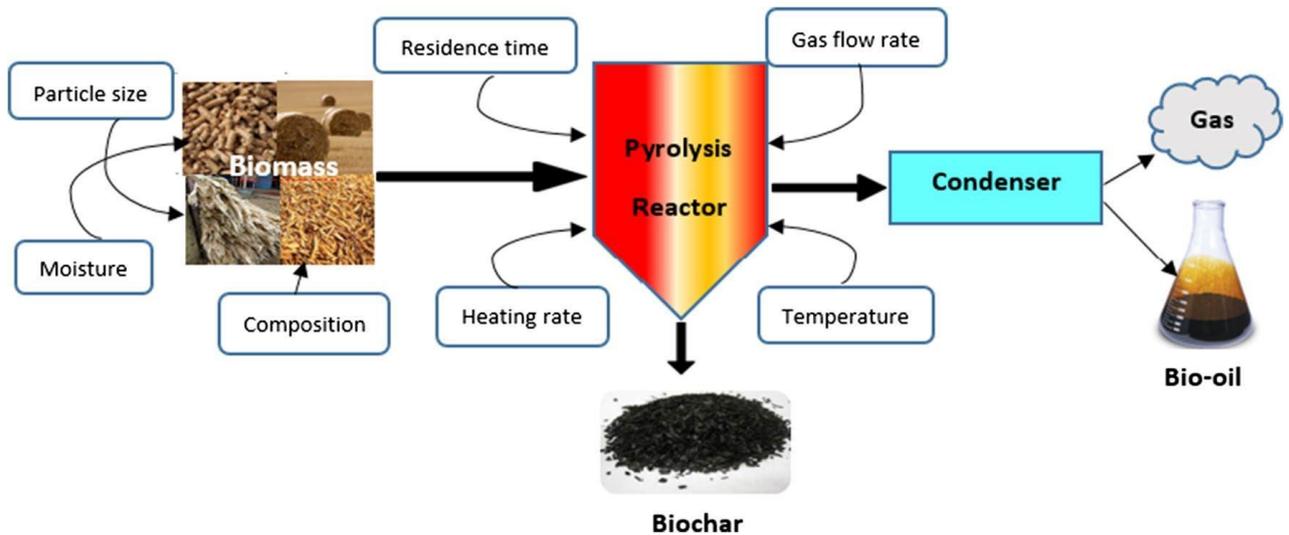


Figura 2.1: Processo di pirolisi convenzionale [23]

2.2.1.3 Pirolisi tramite microonde

La pirolisi assistita da microonde è una tecnica promettente rispetto al processo di pirolisi convenzionale. Questa tecnica offre diversi vantaggi come velocità di riscaldamento, riscaldamento volumetrico, nessun contatto fisico, riscaldamento selettivo dello spazio, facilità di funzionamento con alta sicurezza e automazione, ed inoltre non viene sprecata energia nell'ambiente circostante. Il riscaldamento a microonde mostra un tasso di produzione più alto e un costo inferiore. Nel processo di pirolisi convenzionale, il calore viene trasferito direttamente dal forno di pirolisi alla superficie esterna della particella attraverso la convezione naturale o forzata. Un ulteriore trasferimento di calore avviene dalla superficie esterna all'interno della particella attraverso la conduzione. Invece le microonde sono radiazioni elettromagnetiche che provocano il movimento molecolare poiché inducono le molecole polari a ruotare, generando energia termica a causa dell'attrito in intermolecole. La lunghezza d'onda della radiazione a microonde va da 1 m a 1 mm e la frequenza da 300 MHz a 300 GHz. Il materiale che può assorbire energia è chiamato assorbitore o dielettrico e questo processo è anche chiamato riscaldamento dielettrico. La biomassa è uno scarso assorbitore di microonde (MWA). Essa contiene un'alta umidità e materia inorganica che possono migliorare la capacità di assorbimento della

biomassa [23]. Il biochar prodotto dalla pirolisi a microonde può presentare proprietà superficiali differenti rispetto a quello derivante dalla pirolisi convenzionale.

Infatti, è stato osservato che il biochar prodotto dalla pirolisi convenzionale ha una distribuzione eterogenea della dimensione dei pori, mentre quello ottenuto dalla pirolisi a microonde presenta pori con geometria circolare e una distribuzione omogenea delle taglie. Queste differenze conformazionali tra i due metodi derivano dalla velocità con cui fuoriescono i prodotti volatili. Durante la pirolisi convenzionale il tasso di fuga dei volatili dalla biomassa risulta lento, mentre in quella a microonde si ha una fuoriuscita di materiale gassoso molto rapido. La pirolisi a microonde ha molti vantaggi rispetto alla pirolisi convenzionale, anche se non mancano i problemi derivanti da una scarsa omogeneità del riscaldamento all'interno del forno, dovuta ad una distribuzione non uniforme delle radiazioni elettromagnetiche nella camera. Questa nuova tecnologia è ancora in fase di studio da parte della comunità scientifica sulla qualità e la resa del prodotto [23].

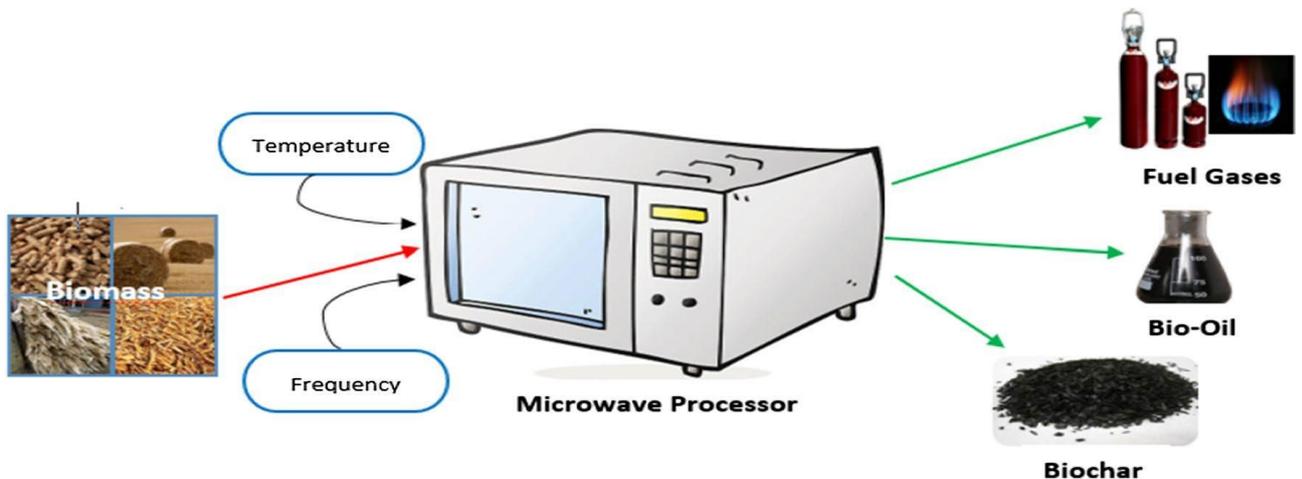


Figura 2.2: Processo di pirolisi a microonde [23]

2.2.2 Gassificazione

La gassificazione è un processo termochimico di ossidazione parziale che converte materiali carboniosi, come biomassa e materie plastiche, in prodotti gassosi usando agenti di gassificazione (aria, vapore, ossigeno, CO₂ o miscela di gas). In questo processo, vengono prodotti: gas (H₂, CO, CO₂, N₂, ecc.), prodotti liquidi (catrame e olio), e residui solidi (biochar e cenere). Poiché la gassificazione è mirata a produrre prodotti gassosi, la

resa del biochar è solo circa il 5-10% della massa di biomassa grezza, che è inferiore a quella della pirolisi veloce. Il meccanismo di gassificazione può essere diviso in quattro diverse fasi:

1. Essiccazione:

In questa fase viene eliminata l'umidità presente nella biomassa, il cui contenuto iniziale dipende dalla scelta della materia prima.

2. Pirolisi:

La pirolisi avviene nell'intervallo di temperatura di 150-400 °C, decomponendo i costituenti termicamente deboli della biomassa, come la lignina, e producendo char, gas e liquidi. I prodotti gassosi formati durante la fase di pirolisi includono H_2 , CO , CO_2 , H_2O , e il metano. Il prodotto liquido è principalmente catrame composto da materia organica a basso peso molecolare. La composizione del prodotto dipende dalla temperatura di reazione, dalla pressione e dalla velocità di aumento della temperatura.

3. Ossidazione/combustione:

L'ossidazione e la combustione di alcune specie di gas e del char sono importanti fonti di energia necessarie per le reazioni di gassificazione. L'agente di gassificazione reagisce con le specie combustibili, dando vita a CO , CO_2 e H_2O , e con il char prodotto durante la fase di pirolisi, forma CO_2 .

4. Gassificazione:

Il char prodotto durante la fase di pirolisi viene convertito in CO , CH_4 e H_2 attraverso varie reazioni di gassificazione. I gassificatori, in cui avvengono le reazioni di gassificazione, si dividono in reattori a letto fisso, mobile, fluido e reattori a letto trascinato a seconda della tipologia di contatto tra l'agente di gassificazione e la biomassa. I parametri che influenzano le reazioni di gassificazione includono la temperatura di reazione, il tipo di agente di gassificazione, il rapporto agente di gassificazione-biomassa e la pressione. Alcuni studi hanno suggerito che la temperatura

è il più importante tra i parametri che influenzano direttamente le reazioni di gassificazione [21].

2.3 Proprietà del biochar

Il biochar presenta numerose proprietà che lo rendono appetibile in una vasta gamma di applicazioni. È stato descritto come “biogeobatteri” che sono in grado di immagazzinare nutrienti ed energia, creare un ambiente fertile per gli organismi, le sostanze nutritive e il microbioma del suolo [22]. La presenza di biochar ad alto contenuto di cenere ha aumentato la capacità di scambio cationico tra il suolo e le radici [24] e il suo elevato potenziale redox ha aumentato la quantità di nutrienti apportati alla pianta [25]. Questi risultati rendono concreta la possibilità di creare prodotti che possano essere efficientemente inseriti all’interno della rizosfera (ovvero la parte di suolo che circonda le radici della pianta) e che permettano la riduzione dell’uso di fertilizzanti per la loro crescita. Il biochar, grazie alla sua porosità può modificare la struttura del suolo per ridurre la densità aiutandone la compattazione, ed inoltre le dimensioni dei pori e l’area superficiale sono adatte per catturare i gas e le sostanze nutritive essenziali per la crescita delle piante. La bassa densità di questo materiale ha permesso di realizzare suoli strutturati per migliorare il compattamento e far rivivere gli alberi nell’area urbana di diverse città scandinave combinando il biochar, ottenuto da scarti di legno urbano, con roccia [26]. L’aggiunta nel compost del biochar ha permesso di migliorare l’aerazione, la ritenzione idrica e l’assorbimento di acqua permettendo di aumentarne la disponibilità per le piante e allungando la stagione di coltivazione e crescita. La struttura interna del biochar, caratterizzata da una alta percentuale di elementi superficiali inorganici e da una elevata superficie specifica, permette un suo utilizzo come mezzo per il filtraggio delle acque piovane e la bonifica del suolo, tramite l’assorbimento di sostanze inquinanti. In realtà esistono molte possibilità di applicazione del char che non riguardano l’ambito agricolo, ad esempio: l’uso come combustibile in impianti di generazione di energia tradizionali e avanzati, come adsorbente di contaminanti nelle acque reflue, nel suolo e di gas, ma anche un catalizzatore per la

conversione del syngas in liquido per la produzione di idrocarburi e biodiesel, così come materia prima per supercondensatori e come carica in legno e compositi polimerici [22].

2.3.1 Proprietà fisiche

Le proprietà fisiche del biochar dipendono direttamente dalla natura della biomassa e dalle condizioni di pirolisi. Lo scheletro carbonioso rimasto alla fine della pirolisi assomiglierà strutturalmente alla biomassa originale ma con delle variazioni derivanti dal riarrangiamento microstrutturale e dalla formazione di cricche. Durante questo processo, a causa della produzione di sostanze volatili, si ha una diminuzione della massa e del volume della materia prima iniziale. I principali parametri di processo che modellano la struttura fisica del biochar prodotto da pirolisi sono: la pressione, la temperatura di reazione, le caratteristiche geometriche del reattore, la velocità di flusso del gas di trasporto, il tempo di residenza e il pretrattamento della biomassa. Le condizioni del processo di pirolisi e la composizione chimica della biomassa influenzano il prodotto finale [27]. Infatti, le biomasse derivanti da piante erbacee sono costituite da circa l'85-90% di emicellulosa, cellulosa, e lignina [28]. Questi tre composti decompongono rispettivamente a 200-260 °C, 240-350 °C e 280-500 °C, e sarà la proporzione tra di essi a determinare la struttura fisica del biochar ottenuto [27].

2.3.2 Conducibilità elettrica

Il processo di conduzione elettronica all'interno di una matrice di carbonio è fortemente dipendente sulla presenza di orbitali ibridati sp^2 dell'atomo di carbonio, associati ad un elettrone delocalizzato in un orbitale p perpendicolare al piano degli orbitali sp^2 . Segue che i processi di aromatizzazione e grafitizzazione che avvengono a livello molecolare in una biomassa sottoposta a pirolisi giocano un ruolo fondamentale nel determinare la conducibilità elettrica del biochar. La grafite rappresenta una sorta di asintoto verso quale il biochar tende man mano che il processo di aromatizzazione progredisce, la quale presenta conducibilità elettrica lungo il piano pari a $0,33 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$ [22].

2.3.3 Volume dei pori e distribuzione della dimensione dei pori

La porosità all'interno del biochar viene classificata in micropori (con un diametro dei pori di 0,0001 - 0,02 μm), mesopori (0,002 - 0,05 μm) e macropori (0,05 -1000 μm). I micropori compongono circa l'80% del volume totale dei pori del biochar, il cui valore aumenta con la temperatura. Come confronto, la quantità di micropori nella biomassa di partenza è stata determinata a meno del 10%. Il biochar mostra un volume totale dei pori compreso tra 1 e 4,8 cm^3/g quando misurato con la picnometria o la porosimetria a mercurio. La sola conoscenza della superficie totale può non essere sufficiente per alcune applicazioni. Per esempio, una grande area superficiale composta da tanti pori molto piccoli potrebbe non essere facilmente accessibile da alcuni gas e la capacità del biochar di adsorbirlo quindi limitato nonostante una grande superficie. Allo stesso modo, un numero abbondante di pori di taglia nanometrica non permette di rendere disponibile l'acqua alle piante, poiché esse non possono superare le forze capillari che trattengono l'acqua in questi piccoli pori [29].

2.3.4 Area superficiale

La porosità del biochar, e di conseguenza l'area superficiale totale, è strettamente legata alla fuoriuscita dei prodotti volatili durante la pirolisi. Un'area superficiale elevata è il requisito fondamentale per diverse applicazioni del biochar, poiché influenza diverse sue proprietà come la capacità di trattenere l'acqua o di fare scambio cationico. L'area superficiale può essere determinata dall'analisi BET (dal nome dei suoi inventori Brunauer, Emmet e Teller), in cui viene misurata la quantità di gas, ad una pressione definita, adsorbito superficialmente dal campione. Solitamente viene utilizzato azoto (N_2) alla temperatura di 77 K. In figura 2.3 sono mostrati i dati relativi all'area superficiale del biochar prodotto da due diversi tipi di legno confrontato con la temperatura di pirolisi. Come è possibile vedere dalla figura, si ha una grande distribuzione dei valori di area superficiale, il cui valore non è esclusivamente dipendente dalla temperatura ma anche dalla tipologia di biomassa utilizzata. L'aumento della temperatura può portare a valori maggiori di area superficiale così come un tempo di trattamento molto lungo, anche se questo parametro influisce in maniera minore rispetto alla temperatura.

A 700 °C è stato raggiunto un valore pari a 800 m²/g, anche se per la maggior parte delle biomasse questo valore risulta minore e si aggira intorno a qualche centinaio di m²/g effettuando la pirolisi con parametri adeguati [29].

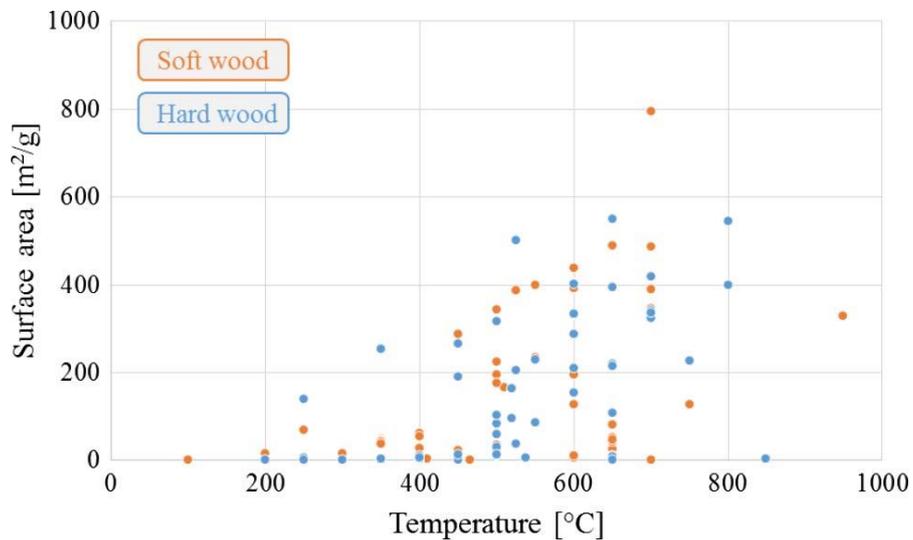


Figura 2.3: Area superficiale del biochar prodotto da legno (misurato tramite adsorbimento di azoto) [29]

2.3.5 Conducibilità termica

Essendo la biomassa altamente anisotropa, la conducibilità termica avrà valori strettamente dipendenti dalla direzione lungo cui viene diffuso il flusso di calore. La conducibilità termica maggiore si ha parallelamente alla direzione di crescita dei grani, risultando 1,5-2,7 volte maggiore rispetto alla direzione perpendicolare. Va sottolineato come, lo sviluppo di una struttura altamente porosa porta ad una diminuzione della conducibilità termica dei biochar rispetto alla biomassa usata come materia prima, poiché una maggiore densità è generalmente associata ad una maggiore conducibilità termica. Inoltre, a causa della decomposizione delle fibre della biomassa e della perdita di complessità strutturale durante la carbonizzazione, i valori delle conducibilità misurate in diverse direzioni cristalline tendono ad equipararsi con l'aumento della temperatura di pirolisi [29].

2.3.6 Durezza e modulo elastico

La chimica del biochar mostra una forte correlazione con le proprietà meccaniche. In particolare, il modulo elastico e la durezza sono direttamente correlati con il contenuto di carbonio e la presenza di legami covalenti tra atomi di carbonio in strutture aromatiche associate alla perdita di gruppi funzionali ossigenati [22]. In uno studio di Das et al [30] hanno confrontato sette biochar differenti prodotti da scarti di diverse materie prime. Sono state valutate principalmente le proprietà meccaniche tramite l'uso della nanoindentazione e altre tecniche di caratterizzazione (SEM, XRD, TGA, FT-IR) cercando di correlare le condizioni di reazione e le loro proprietà chimiche con la durezza e il modulo elastico. I risultati hanno mostrato che la combinazione di un tempo di trattamento più lungo (≥ 60 min) e una temperatura elevata (≥ 500 °C) durante la pirolisi portano ad un aumento nel valore del modulo e della durezza. Come nel caso dell'area superficiale, è stato confermato che la temperatura di pirolisi risulta essere il parametro dominante rispetto al tempo di trattamento nel determinare le proprietà meccaniche finali del biochar prodotto. Inoltre, si è evidenziato che un biochar con natura aromatica e con struttura cristallina maggiormente ordinata tende ad avere valori più alti di durezza/modulo rispetto ad un biochar con natura non aromatica e disordinata. I valori massimi trovati dallo studio sono stati quelli del biochar derivante da pirolisi ($t= 60$ min e $T=900$ °C) del legno di pino, con un modulo elastico pari a 25.1 GPa e durezza di 4.3 GPa [30].

2.4 Proprietà del biochar come filler in una matrice polimerica

Alcune proprietà del biochar come la stabilità ad alta temperatura, la bassa conducibilità termica, la sua densità, e le elevate proprietà meccaniche lo rendono un perfetto candidato per molte applicazioni come riempitivo in materiali compositi polimerici e da costruzione. Questi parametri sono fortemente influenzati da alcune caratteristiche chimiche e strutturali del biochar, come la composizione, contenuto di ceneri e carbonio, il grado di aromatizzazione e la porosità [22]. Tra gli anni 2015-2021, 70 articoli di ricerca sono stati pubblicati su Web of Science basati sull'incorporazione di biochar come riempitivo in compositi a matrice polimerica. Una statistica delle pubblicazioni annuali è presentata nella figura 2.4. La figura mostra una crescita costante tra gli anni

2015-2020 nella ricerca fatta sull'applicazione del biochar come filler nei compositi polimerici. Un numero significativo di articoli è stato pubblicato negli ultimi 6-7 mesi del 2021 indicando il crescente interesse verso l'applicazione del biochar come riempitivo nei compositi nel corso degli anni [31].

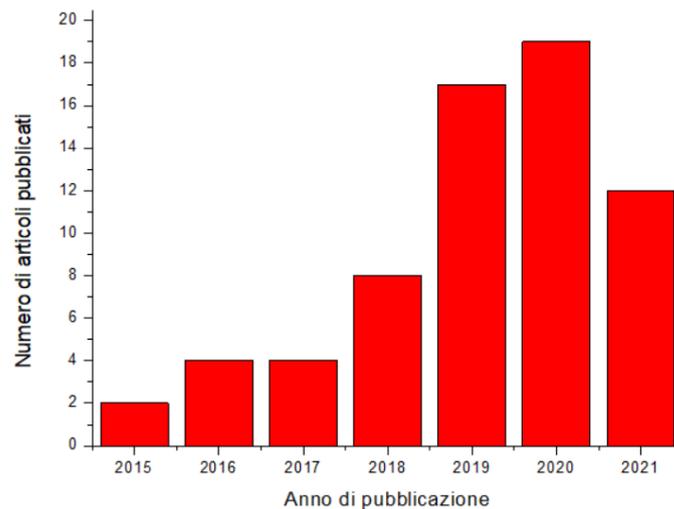


Figura 2.4: Numero di studi basati su compositi polimerici riempiti di biochar pubblicati ogni anno tra il 2015 e il 2021. Dati ricavati da [31]

2.4.1 Proprietà meccaniche

L'utilizzo di biochar come carica in matrici polimeriche porta ad un netto aumento delle caratteristiche meccaniche rispetto al polimero tal quale, come mostrato in numerosi studi. Ad esempio, Minugu et al [32] hanno preparato un composito di resina epossidica caricata con il 4% di biochar proveniente dalla pirolisi della buccia di bael (frutto di origine indiana). I loro risultati evidenziano che la resistenza alla trazione è aumentata del 183% mentre la resistenza alla flessione del 91% rispetto alla matrice tal quale. Questo aumento delle proprietà meccaniche è dato dall'elevata porosità superficiale del biochar che ha permesso di instaurare con la matrice polimerica un legame interfacciale molto forte [32]. In un altro studio Zhang et al [33] hanno utilizzato diverse percentuali di biochar derivante da rifiuti agricoli creando compositi biochar/HDPE contenenti biochar dal 10 al 70 wt% con un intervallo di 10 wt% ciascuno. I compositi caricati con diverse percentuali di biochar sono stati chiamati rispettivamente B10, B20, B30, B40, B50, B60 e B70. Le proprietà meccaniche della matrice di HDPE sono migliorate,

raggiungendo: resistenza alla flessione di 34,95 MPa in B50, un modulo a flessione di 1,79 GPa in B40, resistenza alla trazione di 29,05 MPa in B40, e un modulo di trazione di 2,03 GPa, il che indica che sono stati ottenuti compositi contenenti un'alta percentuale di biochar con buone proprietà meccaniche. Inoltre, è stato evidenziato, che nei compositi con alto tenore di biochar, una buona rigidità, elasticità, resistenza al creep e capacità di rilassamento degli stress; anche se l'aumento della carica del biochar ha diminuito la resistenza all'acqua dei compositi, ne ha migliorato però le proprietà di ritardo alla fiamma [33].

2.4.2 Proprietà elettriche

I compositi polimerici elettricamente conduttivi (ECPC) sono ottenuti grazie all'incorporazione di materiale di riempimento conduttivo in una matrice non conduttiva. Solitamente gli ECPC sono prodotti usando riempitivi a base di carbonio come nanotubi di carbonio, fibre di carbonio, nerofumo, ecc. Uno svantaggio è che la produzione di questi riempitivi sintetici è piuttosto dispendiosa in termini di tempo ed energia; quindi, l'utilizzo di biochar può essere valutata come soluzione alternativa.

Il biochar mostra una conducibilità elettrica eccellente se carbonizzato a temperature di trattamento superiori a 500 °C [31]. Gabhi et al. (2020) [34] nel loro studio hanno osservato che la carbonizzazione dei blocchi di legno a temperature più elevate di 1000 °C porta a un aumento del contenuto di carbonio nel biochar. Questa temperatura di pirolisi e il contenuto di carbonio giocano un ruolo importante nella conduttività elettrica del biochar, arrivando a valori di di 2300-3300 S/m. In un altro studio Ahmed et al [35] hanno preparato un film biocomposito utilizzando biochar pirolizzato da bagassa di canna da zucchero e alcol polivinilico (PVA) valutando le sue proprietà elettriche e meccaniche. I film biocompositi sono stati prodotti variando il contenuto (5 wt.%, 8 wt.% e 12 wt.%) del biochar prodotto a 400 °C, 600 °C, 800 °C e 1000 °C. I risultati sperimentali hanno rivelato che il biochar prodotto a una temperatura di pirolisi più alta migliora significativamente la conduttanza elettrica del film biocomposito. Con l'aggiunta del 12 wt% di biochar prodotto a 1000 °C è stata infatti misurata una conduttanza elettrica massima di $7,67 \times 10^{-2}$ S. I dati raccolti hanno messo in luce come il miglioramento delle

proprietà elettriche inizi dopo il superamento di una certa quantità minima di biochar (soglia di percolazione), che permetta la formazione di una rete conduttiva continua attraverso il film biocomposito [35]. La soglia di percolazione è la quantità di riempitivo che è necessaria per rendere una matrice da non conduttiva a conduttiva attraverso la formazione di reti conduttive nel sistema composito. Giorcelli e Bartoli (2019) [36] hanno prodotto biochar pirolizzando fondi di caffè a temperature di 400, 600, 800 e 1000 °C. Sono stati realizzati dei compositi a matrice epossidica caricati con quattro diverse quantità di biochar: 5, 10, 15 e 20 wt%. Nei compositi con il 20 wt% di biochar, carbonizzato a 1000 °C, il valore di conducibilità elettrica ottenuto è 2.02 S/m, ovvero quattro volte maggiore dello stesso composito contenente il 20 wt% di nerofumo [36]. Nello studio di Li et al (2018) [37] sono stati sviluppati compositi di polietilene ad altissimo peso molecolare caricati con biochar pirolizzato a 1100 °C. I compositi sono stati sviluppati con percentuali di biochar del 60, 70 e 80 wt%. Quello caricato con l'80% ha mostrato un elevato valore di conducibilità pari a 107.6 S/m [37] [37]. Un altro studio condotto da Poulou et al [38] è stato usato biochar derivante da palma da dattero preparato a 700 e 900 °C inserendolo in proporzioni diverse (da 0 a 15%wt) ad una matrice di polipropilene. Il risultato principale è che nei compositi (BC/PP) la resistività è diminuita di quattro ordini di grandezza andando da 0 a 15%wt di biochar, rispetto al PP tal quale.

2.4.3 Stabilità Termica

L'elevata stabilità termica del biochar permette, se utilizzato come carica, di migliorare notevolmente le proprietà relative alla cristallizzazione e la resistenza all'aumento della temperatura. Ad esempio, uno studio condotto da Alghyamah et al [39] ha voluto investigare la cinetica di cristallizzazione, la struttura cristallina e la stabilità termica del composito formato da una matrice di polipropilene caricata con il biochar prodotto tramite pirolisi degli scarti della palma da dattero. I risultati ottenuti dalla DSC hanno rivelato che le particelle di biochar agiscono come un agente nucleante per la cristallizzazione, aumentando di quasi dieci volte sia il tasso di cristallizzazione che quello di nucleazione del composito rispetto alla matrice polipropilenica pura. Inoltre, il

biochar ha aumentato la temperatura di inizio degradazione di 80 °C, migliorando notevolmente la stabilità termica del PP.

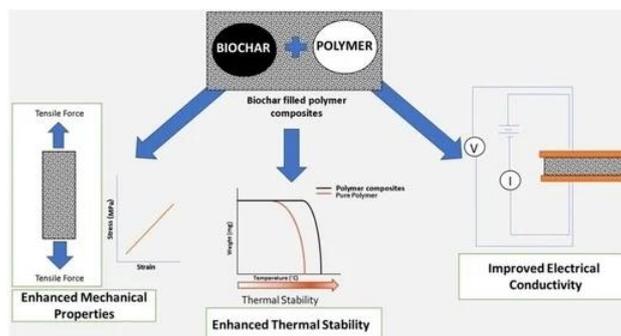


Figura 2.5: Schema degli effetti del biochar utilizzato come carica in una matrice polimerica [31]

2.5 Proprietà del biochar come ritardante di fiamma

2.5.1 Introduzione

Il biochar sta riscuotendo grande interesse come fonte di carbonio a basso costo, adatto, in combinazione con altri additivi ritardanti di fiamma standard, ad aumentare la resistenza di diversi sistemi polimerici per applicazioni al fuoco o all'esposizione di un fonte di calore. Come spiegato nel capitolo precedente, l'utilizzo di composti alogenati è stato bandito dal mercato, dalla Comunità Europea, a causa della loro tossicità ed anche il più recente utilizzo delle nanotecnologie e dei nanomateriali come ritardanti di fiamma, presentano degli svantaggi. Queste preoccupazioni hanno ispirato la comunità scientifica e industriale verso la progettazione di prodotti meno tossici come quelli di origine biologica. In questo modo è possibile coniugare il carattere "green" di questi materiali con l'attuale esigenza di fornire a rifiuti, sottoprodotti e colture un ulteriore valore aggiunto sposando il concetto di economia circolare. In un'ottica di sostenibilità, il biochar rappresenta un materiale rinnovabile, di origine biologica che è stato ampiamente utilizzato in agricoltura e in contesti ambientali. Le proprietà descritte precedentemente suggeriscono la possibilità di utilizzare il biochar come carica in compositi polimerici in grado di raggiungere elevate proprietà di ritardo alla fiamma e termiche [22]. In particolare, questa proprietà è l'argomento principale da me studiato anche sperimentalmente all'interno di questa tesi.

2.5.2 Compositi a matrice polimerica ritardanti di fiamma contenenti biochar

Il primo utilizzo di biochar utilizzato come ritardante di fiamma all'interno di una matrice polimerica risale al 2016 con il lavoro di Das et al [40]. Nel loro studio è stata valutata l'infiammabilità di un composito a matrice polipropilenica caricato con cinque diverse percentuali di biochar (0, 15, 25, 30, 35wt%) proveniente da pirolisi a 500 °C di legno di pino. Oltre ad aumentare le proprietà meccaniche con l'aumentare della carica, il test al cono calorimetro ha evidenziato una diminuzione del 55 % del picco di rilascio del calore (pkHRR) nel composito con il 35 wt% di biochar, rispetto al polipropilene tal quale.

Uno studio del 2017 [41] ha realizzato un composito formato da polietilene ad alta densità (HDPE), biochar (derivante da pirolisi a 500 °C del gambo di mais) e farina di legno. La percentuale di carica (biochar + farina di legno) è stata mantenuta al 60 wt% ma variandone le proporzioni, mentre l'HDPE al valore costante del 40 wt%. Inoltre, è stato realizzato un composito aggiungendo alla miscela con 40 wt% di HDPE, 30 wt% di farina di legno e 30 wt% di biochar, idrossido di magnesio e di alluminio. Il composito con il 40 wt% di idrossido di alluminio ha permesso di aumentare il limiting oxygen index dal 23.9%, della matrice senza ritardanti di fiamma, al 31.9%. In un altro studio, Matta et al [42] hanno realizzato dei compositi formati da etilene vinil acetato (EVA) e carichi crescenti di tre diversi tipi di biochar (derivante da pula di riso, semi della colza, legno tenero) investigandone le proprietà meccaniche, ma soprattutto il ritardo alla fiamma. Nel test UL-94 verticale i risultati hanno mostrato una classificazione V-2 o non classificabile. Mentre valutando il comportamento alla combustione forzata con fiamma (cono calorimetro) si è evidenziato una sostanziale diminuzione dei parametri relativi ai fumi ma anche quelli relativi alla combustione, mostrando come il biochar funga da soppressore dei fumi ma anche da scudo termico. Incorporando nell'EVA 15, 20, e 40 wt% di biochar il valore del pkHRR è diminuito rispettivamente del 64, 74, e 70% e il calore totale rilasciato (THR) è arrivato a diminuire del 27%. Ikram et al [43] hanno valutato le proprietà alla fiamma del biochar aggiunto al 36 wt% al polipropilene. I risultati della TGA mostrano un aumento della stabilità termica e il cono calorimetro ha registrato una diminuzione del pkHRR da 1192 KW/m² del PP tal quale a 460 KW/m² come valore medio per i compositi, ovvero una riduzione di più del 50 %.

La spiegazione di questi valori è che durante l'esposizione al calore nel composito si ha una formazione superficiale di char che funge da barriera stabile in temperatura, e che permette di ostacolare il trasferimento di specie volatili, di ossigeno e di calore tra il polimero e la fonte di calore. Questi dati dimostrano l'effettiva efficacia del biochar come ritardante di fiamma. Nello studio di Zhang et al [33], già citato in un paragrafo precedente, si è visto come un composito HDPE/biochar con il 70 wt% di carica ha permesso di aumentare il LOI (limited oxygen index) da 18.2% per la matrice tal quale a 25.1% per il composito. In un'altra ricerca portata avanti da Das et al [44] si è voluto dimostrare il possibile effetto sinergico nel ritardo alla fiamma del PP caricato con fibre di lana e biochar (derivante da polvere di segatura di pino), in presenza del 20% di polifosfato di ammonio, ovvero un ritardante di fiamma ad azione intumescente. I compositi con il 10 % di fibre di lana e 25% di biochar hanno mostrato proprietà alla fiamma decisamente migliorate; infatti, il pkHRR è diminuito del 70% rispetto alla matrice di polipropilene, mentre il LOI è passato dal 18% al 23%. Lo stesso gruppo di ricerca [45] ha studiato l'effetto sul polipropilene del biochar da legno di pino in presenza di altri due ritardanti di fiamma caricati al 20 wt%, ovvero l'idrossido di magnesio e il polifosfato di ammonio. Inoltre, è stato inserito nel composito anche la biomassa di partenza (ovvero il legno di pino). Sono stati preparati due compositi in cui è stata mantenuta costante la percentuale di polipropilene (42 wt%) e di carica formata da biochar + biomassa (34 wt%), però in uno si ha il 30 wt% di biomassa e il 4 wt% di biochar e nell'altro il 10 wt% di biomassa e il 24 wt% di biochar. In entrambi i compositi è presente il 4 wt% di polipropilene graffato con anidride maleica come compatibilizzante tra carica e matrice. I campioni sono stati analizzati tramite cono calorimetro con un flusso di calore pari a 50 kW m^{-2} . I compositi contenenti l'idrossido di magnesio hanno diminuito il picco di calore prodotto grazie al rilascio di acqua ma in maniera minore rispetto ai compositi con il 20 wt% di polifosfato di ammonio. Infatti, quest'ultimi hanno ridotto il pkHRR di circa il 65% rispetto alla matrice tal quale, arrivando ad un valore del picco minore pari a 376 kW m^{-2} . In entrambi i casi, il biochar ha comunque permesso la creazione di uno strato protettivo con una duplice azione protettiva, fungendo da ostacolo sia alla diffusione delle specie volatili dalla fase

condensata alla fiamma sia alla penetrazione dell'ossigeno alla superficie del polimero [45]. Questo paragrafo ha cercato di portare degli esempi di validità nell'utilizzo del biochar, proveniente da diverse tipologie di fonti naturali, come ritardante di fiamma all'interno di matrici polimeriche termoplastiche. La ricerca scientifica sull'argomento risulta ancora agli inizi, come testimoniato dal numero esiguo di articoli che è possibile reperire in letteratura. Le proprietà del biochar come la porosità, la stabilità termica, la possibilità di funzionalizzazione chimica e il basso costo ne evidenziano il reale vantaggio come possibile alternativa "green" ai più noti ritardanti a base di alogeni. Inoltre, è possibile sfruttare il suo documentato effetto sinergico con i ritardanti di fiamma tradizionali per migliorare complessivamente il comportamento alla fiamma di eventuali compositi, fornendo inoltre una seconda vita ai rifiuti organici e agli scarti agricoli. Si prevede che nei prossimi anni la ricerca su questa applicazione del biochar, lontano dai suoi usi standard, crescerà notevolmente, anche se andrà superata la difficoltà tecnologica derivante dall'aggregazione delle particelle in sistemi polimerici ad alto contenuto di questa carica [22]

Capitolo 3 – Materiali e metodi

3.1 Materiali utilizzati

3.1.1 Polietilene ad alta densità (HDPE)

Sono stati utilizzati due diversi tipi di polietilene ad alta densità con proprietà sostanzialmente differenti, l'Eraclene MP90U e il Lupolen 5021DX. Il polietilene è un polimero termoplastico appartenente alla famiglia delle poliolefine, ottenuto dalla polimerizzazione dell'etilene. È uno dei polimeri più utilizzati e rappresenta una grande fetta della produzione mondiale di materiali polimerici, costituendone più del 40% [46]. Le sue caratteristiche fisiche e chimiche dipendono marcatamente dalla distribuzione dei pesi molecolari, dal grado di cristallinità e dal peso molecolare [47]. A seconda della presenza o meno di ramificazioni e della loro conformazione, è possibile ottenere polietilene che va da bassa densità (LDPE) ad alta densità (HDPE) come è possibile vedere in Figura 3.1.



Figura 3.1: Strutture del polietilene [48]

Il polietilene ad alta densità (HDPE) è ottenuto tramite la polimerizzazione dell'etilene in reattori in fase gassosa, slurry o in soluzione e solitamente avviene in condizioni di bassa pressione con il supporto di catalizzatori [47]. L'HDPE è caratterizzato da una catena polimerica lineare con poche ramificazioni ed è maggiormente utilizzato in una varietà di tecniche di lavorazione come l'estrusione, il soffiaggio, l'iniezione e lo

stampaggio rotazionale. Sono numerose le applicazioni in cui viene impiegato come ad esempio: giocattoli, tubi, contenitori, film, serbatoi di carburante in plastica, nastri, fibre, imballaggi industriali, articoli sanitari, bottiglie [49].

L'Eraclene MP90U, prodotto dalla Versalis, è un omopolimero con antiossidanti, caratterizzato da un'elevata densità e da una stretta distribuzione dei pesi molecolari, tipicamente utilizzato per processi di stampaggio ad iniezione. Data la sua elevata resistenza alla distorsione e all'impatto nonché la sua elevata rigidità l'Eraclene MP90U viene utilizzato per la produzione di contenitori, vassoi, cassette, cartucce per sigillanti e adesivi ed altri oggetti simili [50]. Le proprietà tipiche di questo materiale sono riportate in Tabella 3.1.

Tabella 3.1: proprietà dell'*Eraclene MP90U* [50]

Proprietà principali			
Proprietà della resina	Metodo di test	Unità	Valore
Melt Flow Rate (190 °C/ 2.16 kg)	ISO 1133	g/10min	7
Melt Flow Rate (190 °C/ 5 kg)	ISO 1133	g/10min	20
Melt Flow Rate (190 °C/ 21.6 kg)	ISO 1133	g/10min	-
Densità	ISO 1183	g/cm ³	0.960
Punto di fusione	Metodo interno	°C	137
Temperatura di infragilimento	ASTM D 746	°C	< - 60
Temperatura di rammollimento Vicat (1 kg)	ISO 306/A	°C	128
Proprietà Meccaniche *	Metodo di test	Unità	Valore
Carico di snervamento	ISO 527	MPa	30
Carico a rottura	ISO 527	MPa	17
Allungamento a rottura	ISO 527	%	400
Modulo a flessione	ISO 178	MPa	1450
Urto Izod con intaglio	ISO 180/A	J/m	100
Durezza Shore D	ISO 868/A		69
ESCR, resistenza ai tensioattivi	ISO 22088	h	-

* Valori riferiti a provini stampati a compressione. Le proprietà sono tipiche e possono variare in funzione delle condizioni di stampaggio.

Il secondo HDPE utilizzato è il Lupolen 5021DX, prodotto da LyondellBasell, le cui proprietà sono riportate in Tabella 3.2. Il Lupolen 5021DX presenta un'ottima resistenza chimica, buona fluidità e viene tipicamente utilizzato per la produzione tramite

soffiaggio di beni di largo consumo, parti ingegneristiche, imballaggi e giocattoli e presenta una distribuzione dei pesi molecolari molto ampia [51].

Tabella 3.2: proprietà dell'*Lupolen 5021DX* [51]

Typical Properties	Nominal Value	Units	Test Method
Physical			
Melt Flow Rate			
(190 °C/2.16 kg)	0.25	g/10 min	ISO 1133-1
(190 °C/5.0 kg)	1.0	g/10 min	ISO 1133-1
(190 °C/21.6 kg)	22	g/10 min	ISO 1133-1
Density	0.950	g/cm ³	ISO 1183-1
Bulk Density	>0.500	g/cm ³	ISO 60
Mechanical			
Tensile Modulus	1000	MPa	ISO 527-1, -2
Tensile Stress at Yield	25	MPa	ISO 527-1, -2
Tensile Strain at Yield	9	%	ISO 527-1, -2
FNCT, (3.5 MPa, 2% Arkopal N100, 80 °C)	10	hr	ISO 16770
Impact			
Charpy Impact Strength - Notched, (-30 °C, Type 1, Edgewise, Notch A)	6	kJ/m ²	ISO 179
Tensile Impact Strength	100	kJ/m ²	ISO 8256
Note: notched, -30°C			
Hardness			
Ball Indentation Hardness, (H 132/30)	45	MPa	ISO 2039-1
Thermal			
Vicat Softening Temperature			
(A/50 N)	128	°C	ISO 306
(B50)	78	°C	ISO 306
Peak Melting Point	131	°C	ISO 11357-3
Processing Parameters			
Melt Temperature	170 - 200	°C	

3.1.2 Polietilene a bassa densità (LDPE)

Il polietilene a bassa densità utilizzato è stato l'ALCUDIA® PE022, prodotto dalla Repsol, le cui proprietà sono riportate in tabella 3.3. Questo materiale è stato pensato per lo stampaggio ad iniezione, poiché la sua elevata fluidità permette un riempimento dello stampo ottimale anche in caso di geometrie complesse, inoltre risulta ideale per la dispersione al suo interno di pigmenti in maniera omogenea. LDPE è ottenuto dalla polimerizzazione dell'etilene in autoclave o in reattori tubolari a pressioni molto elevate ottenendo una struttura polimerica altamente ramificata [52].

Tabella 3.3: proprietà dell'ALCUDIA® PE022 [53]

PROPERTIES	VALUE	UNIT	TEST METHOD
General			
Melt Flow Rate (190 °C; 2.16 kg)	70	g/10 min	ISO 1133
Density	915	kg/m ³	ISO 1183
Mechanical			
Flexural modulus	100	MPa	ISO 178
Tensile strength at break	8	MPa	ISO 527-2
Elongation at break	120	%	ISO 527-2
Thermal			
Melting point	105	°C	Internal
Vicat softening temperature (10 N)	75	°C	ISO 306
Others			
Shore hardness	40	D Scale	ISO 868

3.1.3 Biochar

Il biochar utilizzato (figura 3.3) è stato prodotto dalla pirolisi del Tetra Pak® (definito BC-T), seguendo il processo schematizzato in Figura 3.2. All'inizio del processo, ad una temperatura di circa 130-140°C, lo strato in polietilene inizia a fondere incapsulando gli strati rimanenti e creando un ambiente ottimale per la pirolisi che avverrà superati i 400°C. Oltre questa temperatura si ha la degradazione termica della carta con abbondante produzione di acido acetico, zuccheri anidri e furani. La reazione è catalizzata dalla presenza di alluminio nel multistrato che forma il Tetra Pak®. Arrivati a circa 800°C il processo di carbonizzazione porta alla formazione del char sovrastato da uno strato di allumina (Al₂O₃), venutosi a formare per ossidazione dell'alluminio dovuta all'ambiente acido e all'elevata temperatura.

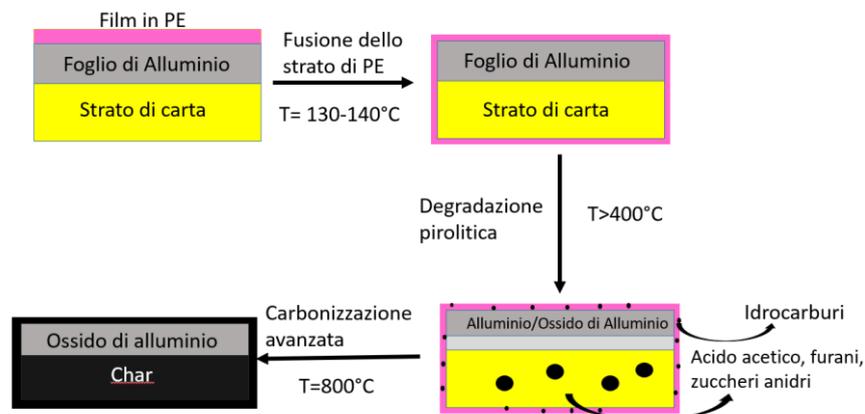


Figura 3.2: Schema del metodo di produzione del biochar da Tetra Pak®



Figura 3.3: Biochar utilizzato

3.2 Strumenti di processo

Di seguito viene elencata e descritta, in ordine di utilizzo, la strumentazione di processo utilizzata per ottenere, con i tre materiali, le diverse tipologie di provini adoperate successivamente per i test di caratterizzazione.

3.2.1 Estrusore bivate

Il primo step eseguito sui materiali considerati è l'utilizzo di un estrusore bivate per permettere la miscelazione tra il polimero tal quale e la carica desiderata. L'estrusore è formato da un corpo cilindrico termoregolato, un'apertura per la fuoriuscita dei gas prodotti durante il processo e due tramogge: una per i pellets di polimero da trasformare ed una per la polvere di biochar. All'interno del corpo cilindrico ruotano due viti gemelle co-rotanti caratterizzate da un diametro del nocciolo costante. Diverse sono le funzioni svolte dalle viti: trasporto del materiale polimerico solido, fusione del polimero, mescolazione, degasaggio e pompaggio attraverso la testa di estrusione. La combinazione delle due viti offre una moltiplicazione degli sforzi di taglio sul polimero e garantisce una migliore miscelazione di eventuali cariche nel polimero stesso. Il profilo della vite risulta composto da un albero scanalato interno definito "millerighe", che permette di inserire su di esso, nell'ordine voluto, dei moduli funzionali (elementi) che

possono essere di tre tipologie e svolgono funzioni differenti. Gli elementi possono essere di trasporto, di masticazione e di miscelazione. L'estrusore bivate utilizzato è il Process 11 modello 567-7600 della Thermo Fisher Scientific (figura 3.4) dotato, in uscita dalla testa di estrusione, di una linea di raffreddamento ad acqua e di una taglierina che permette di ricavare granuli. Le viti hanno un diametro di 11 mm e il corpo cilindrico è formato da 7 zone interne più 1 per la testa di estrusione che sono riscaldabili in modo indipendente l'una dall'altra. Permette di raggiungere una pressione massima di 100 bar in testa ed ha una produzione oraria che va da 20 g a 2,5 kg. Per tutti i materiali è stato utilizzato il profilo vite mostrato in figura 3.5 e in figura 3.6.



Figura 3.4: Estrusore bivate utilizzato.

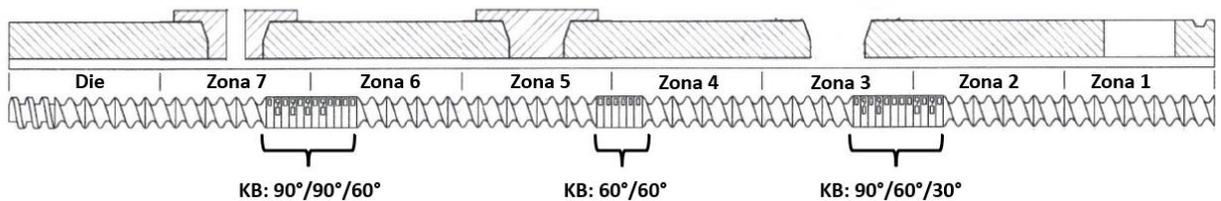


Figura 3.5: Schema profilo vite utilizzato.



Figura 3.6: Profilo vite utilizzato.

3.2.1.1 Parametri estrusore bivite

- HDPE

Sia l'Eraclene MP90U che il Lupolen 5021DX sono stati additivati durante l'estrusione con il 20%wt di Biochar da Tetra Pak® (BC-T) per ottenere dei compositi, con una portata totale di 200 g/h. Per apportare i materiali da estrudere sono stati utilizzati due dosatori gravimetrici: uno per il polimero tal quale (figura 3.7) ed uno per il biochar (figura 3.8). Il profilo di temperatura della vite utilizzato per entrambi i materiali è mostrato in figura 3.9, mentre nella tabella 3.4 vengono evidenziati i parametri generali usati durante l'estrusione dei due compositi a matrice HDPE.

Tabella 3.4: parametri estrusione compositi a matrice HDPE

Materiali	<i>Eraclene MP90U+20%wt BC-T</i>	<i>Lupolen 5021DX+20%wt BC-T</i>
Pressione (bar)	9-13	15-20
Torque (%)	25-30	20-25
Velocità rotazione viti (RPM)	250	250
Diametro Die (mm)	2.5	3



Figura 3.7: Dosatore gravimetrico utilizzato per il polimero il biochar



Figura 3.8: Dosatore gravimetrico utilizzato per

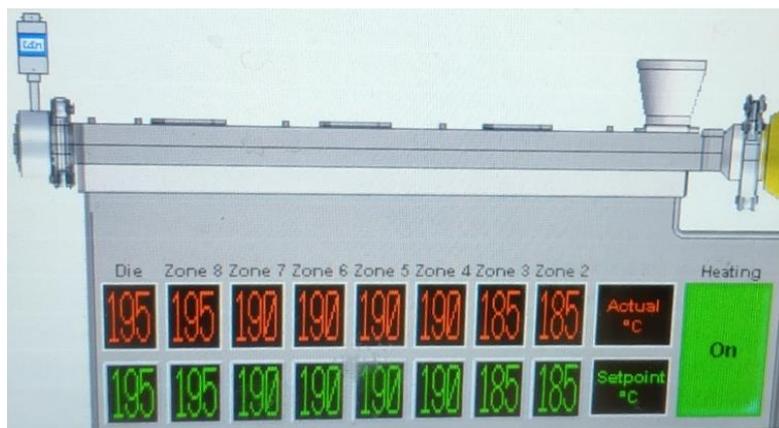


Figura 3.9: Profilo di temperatura della vite utilizzato per gli HDPE.

- LDPE

Anche l'ALCUDIA® PE022 è stato additivato con il 20%wt di BC-T estrudendo con una portata di 200 g/h. I parametri utilizzati durante l'estrusione sono riportati in tabella 3.5, mentre il profilo di temperatura della vite è riportato in figura 3.10.

Tabella 3.5: parametri estrusione composti a matrice LDPE

Materiali	ALCUDIA® PE022+20%wt BC-T
Pressione (bar)	1
Torque (%)	21
Velocità rotazione viti (RPM)	250
Diametro Die (mm)	2

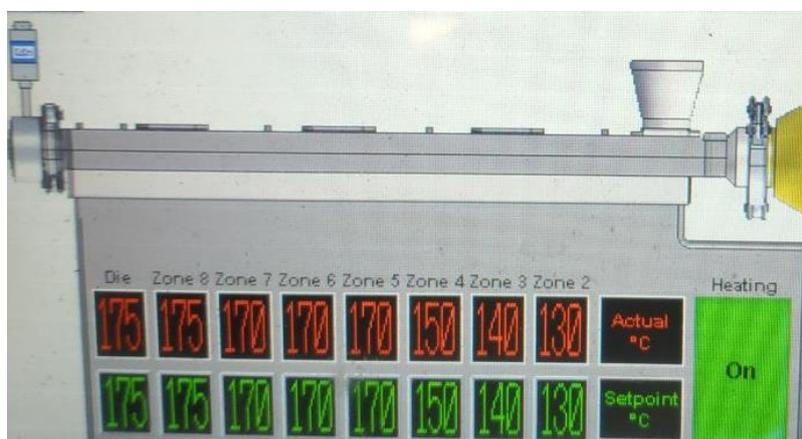


Figura 3.10: Profilo di temperatura della vite utilizzato per l'LDPE

3.2.2 Pressa per stampaggio a compressione

Tramite questo strumento è possibile produrre, partendo dai granuli ottenuti tramite estrusione, i provini utilizzati nei test di infiammabilità successivi. La pressa per stampaggio a compressione utilizzata è la Collin P200T, formata da due piatti, uno fisso ed uno mobile, riscaldabili grazie alle resistenze elettriche presenti al loro interno. La sua struttura è mostrata in Figura 3.11. Un sistema idraulico permette la chiusura e l'apertura delle piastre tramite movimento del piano basale, consentendo l'inserimento dello stampo e l'applicazione di una pressione uniforme su tutta l'area. Il raffreddamento delle piastre è svolto tramite un sistema integrato che sfrutta l'azione dell'acqua.



Figura 3.11: Pressa per stampaggio a compressione Collin P200T utilizzata.

Sono stati stampati due tipologie di campioni in base ai test da effettuare:

- Per il cono calorimetro tramite stampi in metallo da 50 mm × 50 mm × 3 mm (Figura 3.12).
- Per l'UL-94 VB tramite stampi metallici con dimensione 125 mm × 15 mm × 3 mm quelli (Figura 3.13).



Figura 3.12: Stampo per campioni con calorimetro.



Figura 3.13: Stampo per campioni UL-94.

3.2.2.1 Parametri pressa per stampaggio a compressione

- HDPE

Viene calcolata la massa di materiale che permette il riempimento dello stampo, successivamente i granuli vengono posti all'interno di esso. Per evitare di contaminare il campione da analizzare e compromettere il test, non vengono utilizzati distaccanti ma

al contrario i provini vengono separati dallo stampo tramite uno strato di carta forno ed uno di alluminio, per permettere una procedura di distacco agevole.

Dopo aver portato le piastre a 190°C, si aprono e si posiziona lo stampo tra di esse, successivamente i piatti vengono chiusi e mantenuti tali per 3 minuti senza l'applicazione di pressione. In seguito, si effettua il degasaggio, aprendo e chiudendo per una decina di volte lo stampo, in modo da permettere la fuoriuscita dei gas dal provino, poi si aumenta la pressione fino a 100 bar e si mantiene per altri 3 minuti. Dopodiché si effettua un raffreddamento ad acqua fino a raggiungere una temperatura di circa 80/90°C, che permette l'estrazione del campione dallo stampo senza che il polimero si deformi. Dopo questa fase i provini sono pronti e il macchinario può essere riscaldato nuovamente per permettere un nuovo ciclo di stampa.

- LDPE

Per i provini a matrice LDPE è stato utilizzato lo stesso metodo descritto per l'HDPE, ma modificando i parametri utilizzati per ridurre al minimo la porosità residua. La temperatura di processo è stata di 170°C e i minuti di mantenimento in entrambe le fasi sono stati 4 invece che 3, infine per il degasaggio manuale il numero di aperture e chiusure è stato di circa venti volte.

3.2.3 Stampaggio ad iniezione

Per la caratterizzazione meccanica dei compositi a matrice HDPE sono stati preparati dei provini conformi alla norma ISO 527A-5A, con dimensioni pari a quelle riportate in figura 3.14. Tali provini sono stati realizzati tramite stampaggio ad iniezione con lo strumento Babyplast 6/10P prodotto dalla Cronoplast mostrato in figura 3.15. I parametri utilizzati per le due differenti miscele sono riportati in tabella 3.6.

3.3 Test di infiammabilità

3.3.1 Introduzione

Per valutare l'infiammabilità di un materiale polimerico è necessario utilizzare diverse tipologie di test, poiché essi rispondono alla combustione tramite meccanismi regolati da diversi fattori che non possono essere racchiusi da un singolo parametro di riferimento. La complessità sta nel fatto che sia necessario tenere in conto sia i fattori estrinseci come il flusso di calore, la velocità dell'aria e le caratteristiche geometriche dell'oggetto, ma anche quelli intrinseci come la struttura morfologica e la composizione chimica. I differenti metodi che sono, quindi, stati messi a punto per classificare un polimero rispetto ad un altro riguardo al pericolo di incendio, si concentrano sui parametri ritenuti maggiormente cruciali come: la velocità con cui viene rilasciato il calore e si propaga la fiamma, la facilità di innesco, l'infiammabilità delle specie volatili prodotte, l'opacità e la tossicità dei fumi, ecc. I principali test a cui fanno riferimento le normative riguardanti il pericolo di incendio sono quelli su piccola scala, la cui evoluzione nel tempo li ha portati ad ottenere dei risultati coerenti con quelli su scala reale. Tra questi test quelli maggiormente presi in considerazione sono l'UL-94, il cono calorimetro a consumo di ossigeno e l'indice di ossigeno (Limiting Oxygen Index, LOI). Essi risultano di grandissima utilità nello sviluppo e nella ricerca di nuovi materiali poiché permettono l'utilizzo di una piccola quantità di materiale rispetto ai test su larga scala [1].

3.3.2 Test di infiammabilità verticale (UL-94 VB)

3.3.2.1 Procedura di prova

Il test di infiammabilità verticale, che prende il nome di UL-94 VB (VB: vertical burning), permette di misurare e descrivere la risposta del materiale alla fiamma in condizioni controllate, ed è utilizzato come test preliminare di valutazione. La prova con sigla UL-94, può essere effettuata sia con il provino in posizione verticale che orizzontale, mentre la sigla VB si riferisce ad un test specifico, regolamentato dalla norma ASTM D 3801 (o IEC 60695-11-10). Durante la prova il campione è mantenuto verticalmente da delle pinze e viene applicata una fiamma blu alta 20 mm, tramite un bruciatore, sull'estremità del lato largo per 10 secondi, inoltre viene posizionato del cotone al di sotto del provino,

lungo il suo asse verticale, ad una distanza di 300 mm. Se il provino brucia fino alle pinze esso viene valutato come non classificato (NC), mentre se si spegne si procede a registrare il tempo di combustione e si applica per una seconda volta la fiamma sull'estremità per 10 secondi, valutando nuovamente il tempo di combustione e se il polimero gocciolando incendi o meno il cotone sottostante. Per ogni materiale vanno testati almeno tre campioni, classificati in seguito da V-0 a V-2, o NC in base ai valori riportati in tabella 3.4.

Tabella 3.4: Valori di classificazione della prova UL-94 VB [55]

Conditions	V-0	V-1	V-2
Afterflame time for each individual specimen A or B	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
Total afterflame time for any condition set (A+B) for 5 specimens.	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
Afterflame plus afterglow time for each individual specimen after the second flame application (B+C).	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s
Afterflame or afterglow of any specimen up to the holding clamp.	NO	NO	NO
Cotton indicator ignited by flaming particles or drops.	NO	NO	YES

Una rappresentazione schematica del test è mostrata in figura 3.16.

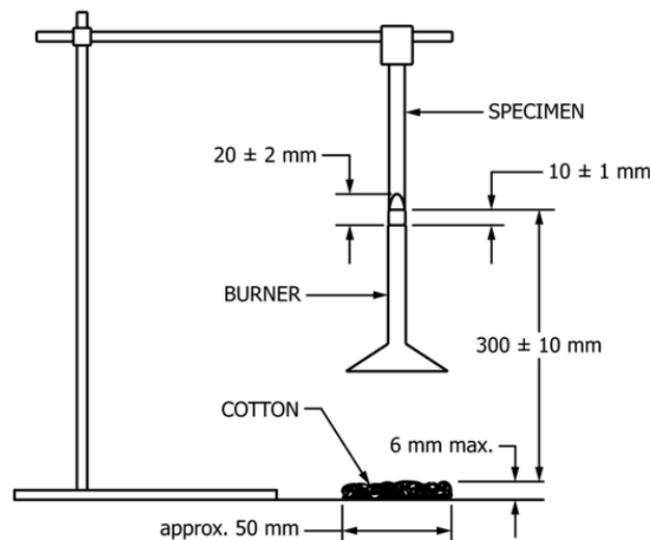


Figura 3.16: rappresentazione schematica del test UL-94 VB. Figura tratta da [56]

3.3.2.2 Parametri prova UL-94 VB

Il test è stato eseguito secondo la norma, usando provini di dimensioni 125 mm × 12,5 mm × 3 mm dei quali un esempio è visibile in figura 3.17, a fianco dell'apparato sperimentale utilizzato. Sia per i provini a matrice HDPE che per quelli a matrice LDPE sono state effettuate almeno 3 prove utilizzando campioni condizionati almeno per 48 ore a 23°C al 50% di umidità relativa.



Figura 3.17: A sx: apparato sperimentale utilizzato; a dx: provino per la prova UL-94 VB.

3.3.3 Cono calorimetro a consumo di ossigeno

3.3.3.1 Caratteristiche generali

Il cono calorimetro a consumo di ossigeno è uno strumento che permette di valutare e riprodurre un caso di combustione forzata da una fonte di calore esterno. Viene simulato il caso di un incendio reale tramite l'utilizzo di un calore da irraggiamento che innesca la fiamma sul campione. Il principio di funzionamento su cui si basa questo strumento è che ogni sostanza organica (come i polimeri) quando soggetta a combustione ha un rilascio di calore che è proporzionale all'ossigeno consumato durante la combustione stessa. Quindi il parametro fondamentale che verrà restituito dal cono calorimetro sarà proprio il tasso di rilascio del calore (Heat Rate Release o HRR) durante l'incendio per un determinato oggetto/materiale, che verrà misurato tramite monitoraggio della

concentrazione di ossigeno residua nei gas di combustione, conoscendo la percentuale di ossigeno dell'aria (20,95%) e delle quantità di CO e CO₂ prodotte, determinate da sensori specifici. L'andamento di questo parametro nel tempo costituisce l'output principale della prova, ossia la curva di HRR vs tempo, di cui un esempio è riportato in figura 3.18.

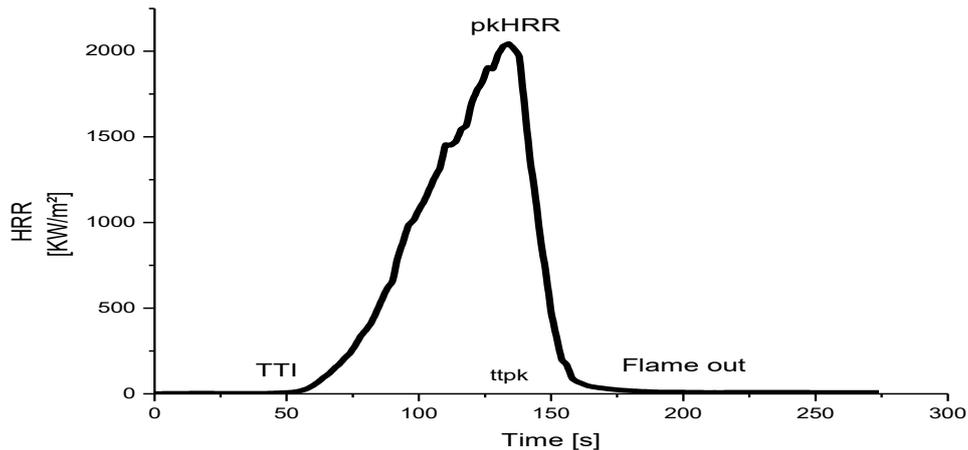


Figura 3.18: Tipica curva di un'analisi al cono calorimetrico.

La curva soprastante permette di ricavare molte informazioni utili al confronto tra diversi materiali riguardo il loro comportamento alla combustione. Ad esempio, il punto in cui la curva inizia a crescere corrisponde al tempo di innesco (TTI), mentre dal picco della curva ricaviamo il massimo valore di calore rilasciato (pkHRR) per m² di quell'oggetto/ sostanza e il tempo necessario per raggiungerlo. Inoltre, dalla pendenza della curva nel tratto dopo l'innesco, possiamo dedurre la velocità con cui viene prodotto il calore e dall'integrale dell'intera curva otteniamo indirettamente il valore del calore totale rilasciato (THR). Il cono calorimetro è sicuramente lo strumento più utile per lo studio e la ricerca riguardante il comportamento a combustione dei polimeri e sull'efficacia dei ritardanti di fiamma poiché ci fornisce delle curve complete, e non solo dei singoli valori oppure valutazioni pass/fail dei materiali analizzati. Nella tabella 3.7 vengono riportati i principali dati rilevabili con questo strumento.

Tabella 3.7: dati rilevabili con il cono calorimetro [6].

Sigla	Nome inglese	Nome italiano	Unità di misura
HRR	Heat Rate Release	Velocità rilascio calore	[kW/m ²]
THR	Total Heat Release	Calore totale rilasciato	[kJ/m ²]
pkHRR	Peak Heat Rate Release	Picco velocità rilascio calore	[kW/m ²]
MLR	Mass Lost Rate	Velocità massa persa	[g/s]
Massa	Mass		[g]
Res	Residue	Percentuale massa residua	[%]
TSR	Total Smoke Release	Totale fumi rilasciati	[m ² /m ²]
SEA	Specific Extinction Area	Area specifica di estinzione	[m ² /kg]
EHC	Effective Heat of Combustion	Calore effettivo della combustione	[MJ/kg]
CO ₂	Carbon dioxide	Anidride carbonica	[kg/kg]
CO	Carbon monoxide	Monossido di carbonio	[kg/kg]
TTI	Time To Ignition	Tempo di accensione	[s]
Flame Out	Flame Out	Spegnimento fiamma	[s]

3.3.3.2 Struttura dello strumento

Il cono calorimetro risulta composto dai seguenti elementi, mostrati in figura 3.19:

- Portacampioni: costituito da un piattello posto sopra la cella di carico e sotto l'elemento riscaldante.
- Cella di carico: consiste in una bilancia posizionata sotto il portacampioni in grado di monitorare la perdita di massa del provino durante la prova.
- Componente riscaldante: consiste in una struttura tronco-conica al cui interno è posta una resistenza elettrica che permette l'emissione di un flusso di calore. Quest'ultimo, irraggiando il provino, ne causa l'aumento della temperatura provocando l'innescarsi della fiamma (Figura 3.20); La forma della struttura permette un irraggiamento uniforme su tutta la superficie del campione. Il riscaldatore conico ha una potenza di 5000W a 400Vac ed una

potenza termica fino a 100 kW/m^2 [57]. La superficie del campione risente di una temperatura che va da $200/300^\circ\text{C}$ a $700/800^\circ\text{C}$.

- Sensore O_2 : permette di misurare la concentrazione di ossigeno
- Sensore CO/CO_2 : permette di misurare la concentrazione di anidride carbonica e monossido di carbonio
- Sistema di accensione ad arco (Spark Igniter): è l'elemento che, durante le prove in accensione pilotata, si posiziona a $1,5 \text{ cm}$ al di sopra del campione facendo scoccare la scintilla che innesca i fumi generati dalla degradazione termica del provino sottoposto al forte riscaldamento.
- Sistema di aspirazione dei gas prodotti dalla combustione
- Otturatore (Shutter): è l'elemento che consente di schermare il flusso di calore proveniente dalla resistenza elettrica, bloccando l'irraggiamento. È composto da due semicerchi mobili posizionati tra il campione e l'elemento riscaldante. Nella fase iniziale della prova permette di proteggere il provino consentendo all'operatore di settare i parametri corretti, ed evita la combustione prematura di provini facilmente infiammabili.
- Sensore laser: questo componente è posto nel condotto di scarico e permette la misura istante per istante dell'opacità dei fumi prodotti dalla combustione, tramite monitoraggio di come varia la trasmittanza di segnale.

La parte frontale dello strumento costituisce la camera di prova in cui sono posizionati l'elemento riscaldante, il portacampioni, la cella di carico, lo shutter e lo spark igniter. La camera è protetta da un pannello mobile in vetro, mantenuto chiuso durante la prova per motivi di sicurezza.

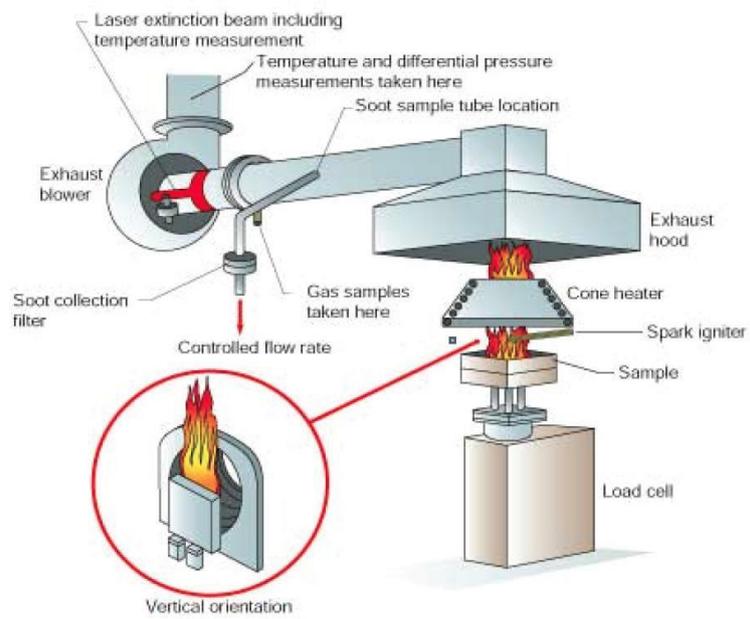


Figura 3.19: Rappresentazione schematica del cono calorimetro [57].



Figura 3.20: Provino innescato dal calore prodotto dal cono.

3.3.3.3 Procedura di prova

Prima di procedere alla prova si effettua una taratura dello strumento utilizzando metano (CH_4), di cui si conosce il potere calorifico, vedendo quanto ossigeno viene consumato durante la sua combustione. Il campione viene posizionato sopra la cella di carico ed inserito in un portacampioni in alluminio con i bordi rialzati, che evita al polimero fuso di colare ed elimina gli effetti di bordo. L'elemento riscaldante tronco-conico si trova a 25 mm al disopra del provino e permette l'irraggiamento uniforme sulla superficie del campione. Il materiale polimerico, data la temperatura, degrada termicamente producendo una concentrazione crescente di sostanze volatili fino a che la scintilla, scoccata continuamente dallo spark igniter, innesca la fiamma. A questo punto lo spark igniter viene allontanato dalla superficie del campione e la misura ha inizio. I fumi prodotti vengono aspirati dalla cappa soprastante e la loro opacità è valutata dal sensore laser. Lo strumento utilizzato per le prove è il cono calorimetro modello GA01 prodotto dalla Noselab Ats mostrato in figura 3.21.



Figura 3.21: Cono calorimetro utilizzato

3.3.3.4 Parametri di prova

Tutte le prove sono state effettuate secondo la normativa ISO 5660, con flussi di irraggiamento sulla superficie del campione di 25 kW/m², 35 kW/m² e di 50 kW/m². Per ogni materiale, secondo la normativa, i campioni testati devono essere tre, per ogni flusso di calore considerato. Prima di effettuare la prova, i campioni sono stati condizionati in camera climatica a 23°C e al 50% di umidità relativa per almeno 48 ore. I campioni utilizzati hanno dimensioni 50 mm × 50mm × 3 mm, con superficie completamente piana. Tutti i residui sono stati pesati e catalogati al termine della prova.

3.4 Analisi termiche –TGA e DSC

3.4.1 TGA (analisi termogravimetrica)

La termogravimetria (TGA) è una tecnica in cui una sostanza è soggetta a riscaldamento con una rampa controllata di temperatura mentre ne viene registrata la variazione di peso tramite una microbilancia. Nel caso specifico dei polimeri, il riscaldamento porta a scissione dei legami con conseguente formazione di prodotti volatili. Questo strumento permette lo studio della degradazione termo-ossidativa, se la prova è effettuata in aria o ossigeno, o della sola degradazione termica se la prova è eseguita in atmosfera inerte (azoto, argon o elio), fornendo inoltre una rapida indicazione riguardante la stabilità relativa dei polimeri.

Gli elementi principali che compongono lo strumento sono:

- Una fornace che permette di avere rampe di temperature che vanno da circa 0 a 200°C/min, e un range di temperatura compreso tra temperatura ambiente e 1500°C.
- Un crogiolo portacampioni, tipicamente in allumina
- Una microbilancia analitica con portata compresa tra 5 e 20mg fino a 100mg.
- Un sistema di gas di spurgo che permette l'insufflaggio di gas volti a creare un'atmosfera inerte o reattiva.

- Un elaboratore che permette il controllo dello strumento, la visualizzazione e l'acquisizione dei dati.

Alcuni dei parametri empirici che è possibile ricavare dalla prova sono:

- La temperatura a cui il provino inizia a perdere peso (T_{onset}).
- La temperatura a cui il provino ha perso il 50% del suo peso iniziale (50% DT) o anche la T a cui ha perso una percentuale di peso che si vuole conoscere (T_x).
- La percentuale di peso residua ad una certa temperatura.
- La temperatura a cui si ha la massima velocità di perdita di peso, corrispondente al picco della curva in derivata, la DTG.

L'output della prova è un grafico che mostra sull'asse delle ascisse la temperatura e sull'asse delle ordinate la perdita di peso %. Una curva tipo della TGA è mostrata nella figura 3.22 in verde, mentre in blu si ha la curva derivata. Lo strumento utilizzato per le analisi è il modello Q500 prodotto dalla TA Instruments, mostrato in figura 3.23.

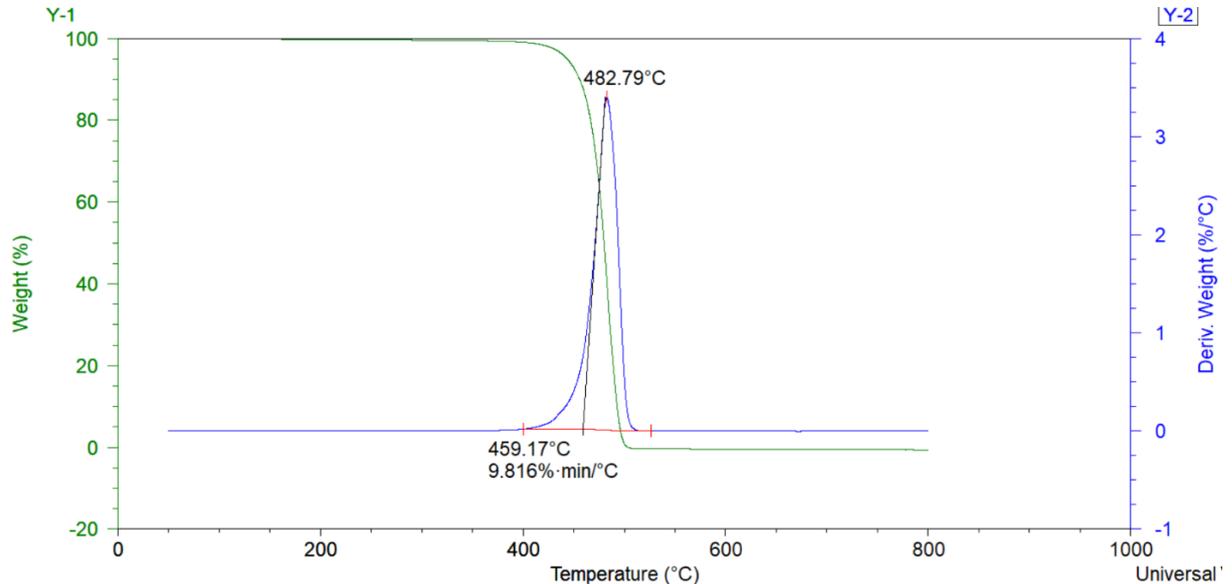


Figura 3.22: Curva tipica TGA.



Figura 3.23: TGA Q500 utilizzata [58].

3.4.1.1 Parametri prova in aria

- HDPE

Il processo inizia preparando i campioni e posizionandoli all'interno dei 16 portacampioni disponibili. Per entrambe le tipologie di HDPE è stato accuratamente pesato un quantitativo pari a circa 10-12 mg per campione, corrispondente a circa un granulo di materiale, e posizionato all'interno del portacampioni ceramico. In seguito, i campioni sono stati sottoposti ad una rampa di temperatura pari a 10°C/min, andando da 50 a 800°C.

3.4.1.2 Parametri prova in azoto

- HDPE

Per i provini a matrice HDPE di entrambe le tipologie le prove in atmosfera inerte (azoto) sono state svolte con gli stessi parametri della prova in aria.

3.4.2 DSC (Calorimetria differenziale a scansione)

La calorimetria differenziale a scansione, o DSC, è un'analisi termica in cui si valutano le differenze tra i flussi di calore tra la sostanza da analizzare, inserita all'interno di un crogiolo, e un riferimento, costituito da un crogiolo vuoto, quando entrambi sono

sottoposti ad una rampa di temperatura controllata. La differenza tra i flussi termici è misurata grazie a delle termocoppie poste sotto i campioni, quest'ultimi con un peso compreso tra 6 e 8 mg. I crogioli si trovano in una camera chiusa e la macchina registra ogni fenomeno esotermico ed endotermico che coinvolge il campione e l'ambiente circostante, fornendo calore in quantità tale da riportare il campione e il riferimento alla stessa temperatura. Quello che si ottiene è una curva che mette in relazione la temperatura con la velocità del flusso di calore (dQ/dt), come mostrato in figura 3.24. Da questa curva è possibile rilevare quantitativamente l'energia associata e le temperature (o gli intervalli) relative alle transizioni che avvengono nel campione. Nello specifico è possibile ricavare le temperature caratteristiche della sostanza analizzata come: temperatura di cristallizzazione, temperatura di fusione e temperatura di transizione vetrosa, ma anche le entalpie di cristallizzazione e fusione. Inoltre, tramite la formula (1.1) è possibile ricavare la percentuale di cristallinità (χ_c) dei materiali analizzati

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100}(1-X)} * 100 \quad (1.1)$$

Dove ΔH_m (J/g) rappresenta l'entalpia di fusione, ΔH_m^0 (J/g) rappresenta l'entalpia di fusione del polimero cristallino al 100% e X è la frazione in peso della carica. Lo strumento utilizzato è il DSC Q20, prodotto da TA Instruments, mostrato in Figura 3.25.

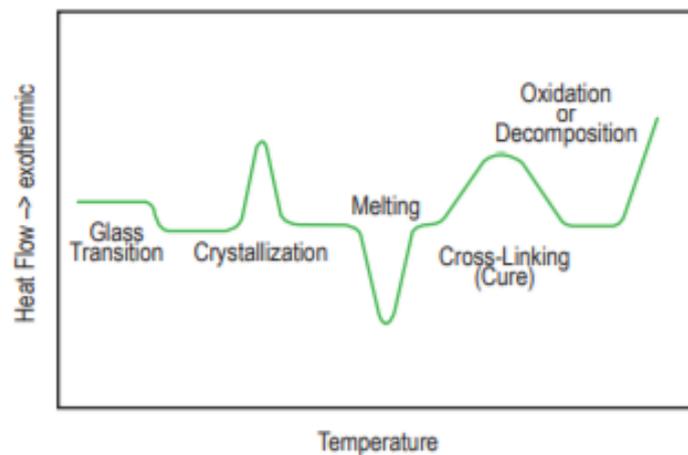


Figura 3.24: Curva tipo della DSC [59].

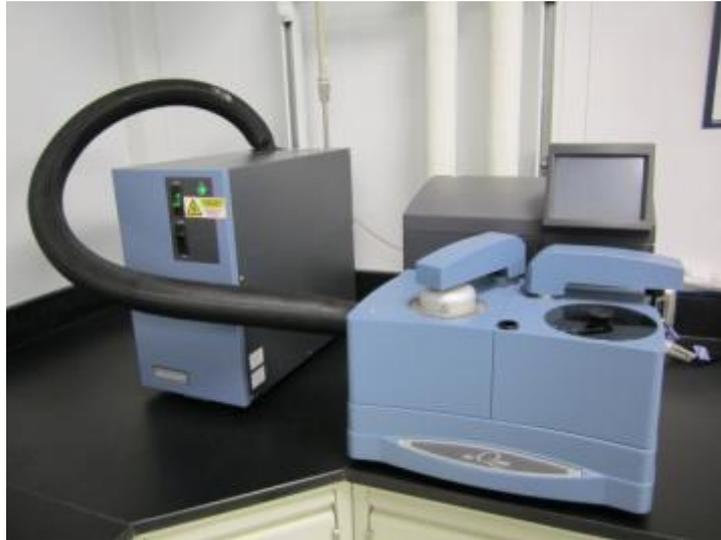


Figura 3.25: DSC Q20 [60].

3.4.2.1 Parametri prova DSC

- HDPE

Per tutti i campioni a matrice HDPE, di entrambe le tipologie, sono stati effettuati, in aria, due cicli di riscaldamento e uno di raffreddamento. I campioni pesavano circa 7 mg. Inizialmente essi sono sottoposti ad un riscaldamento da temperatura ambiente a 200°C, con una rampa termica di 10°C/min, volto a cancellare la storia termica del materiale; in seguito, si raffreddano i campioni fino a temperatura ambiente ed infine si effettua un ultimo riscaldamento che ci permetterà di valutare le temperature intrinseche caratteristiche del materiale. Dal ciclo di raffreddamento è possibile ottenere l'entalpia e la temperatura di cristallizzazione. Come valore di riferimento per l'entalpia di fusione dell'HDPE 100% cristallino è stato preso il valore di $\Delta H_{100} = 293 \text{ J/g}$ [61].

3.5 Microscopio elettronico a scansione (SEM)

L'unica analisi visiva svolta sui provini ottenuti con le varie tecniche di stampaggio è stata, oltre al controllo visivo diretto, la microscopia elettronica a scansione, o SEM. Il suo funzionamento è basato sull'effetto termoionico. Il riscaldamento di un filo di tungsteno favorisce l'emissione di un fascio di elettroni collimato sul campione tramite

bobine elettromagnetiche, permettendo un'analisi punto per punto morfologica, chimica, e della dispersione della carica. Tramite questa tecnica è possibile lavorare in due modalità principali, che permettono di rilevare differenti proprietà del materiale analizzato, che sono:

- Analisi degli elettroni secondari, emessi dal materiale in seguito alla collisione con il fascio elettronico, che fornisce immagini ad alta risoluzione riguardo la morfologia superficiale;
- Analisi degli elettroni backscattered, a più alta energia, che fornisce immagini dettagliate sull'eterogeneità chimica del materiale.

Per preparare il campione all'analisi è necessario ottenere una rottura fragile dopo immersione in azoto liquido per qualche minuto, in modo da evitare fenomeni di plasticizzazione che altererebbero la reale morfologia del campione. Successivamente le facce utili all'analisi, ottenute dalla frattura, sono state poste su un supporto metallico e fissate con un nastro di alluminio. Prima di essere inseriti all'interno dello strumento, tutti i campioni hanno subito un processo di metallizzazione con oro, volto ad ottenere una superficie conduttiva su cui poter indirizzare gli elettroni del fascio primario. Posizionati nell'apposito portacampioni, i provini da analizzare vengono inseriti nella camera del microscopio, in cui viene generato il vuoto per evitare deflessioni del fascio e perdita di informazioni degli elettroni in uscita dal campione. A questo punto i materiali possono essere analizzati e fotografati. Inoltre, grazie al SEM, sono state svolte delle mappature chimiche in determinate aree della superficie del provino tramite l'utilizzo dell'analisi che prende il nome di Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy o Analysis (EDS o EDX), che sfrutta la valutazione dell'energia dei raggi X emessi dalla superficie colpita dal fascio elettronico per determinare la presenza di uno specifico elemento chimico. La morfologia dei compositi HDPE/BC-T è stata valutata tramite il microscopio elettronico prodotto dalla Zeiss modello EVO 15 (figura 3.26) accoppiato con il micro-analizzatore EDX modello Ultim Max 40 prodotto dalla Oxford Instruments. I campioni sono stati osservati con distanza focale compresa tra 8 e 9 mm e con

ingrandimenti pari a 100, 250, 1000 e 2500 X. Il valore di potenziale applicato è stato pari a 20 kV.



Figura 3.26: SEM EVO15 [62]

3.6 Caratterizzazione meccanica – Dinamometro

Il dinamometro è uno strumento utilizzato per le prove a trazione ed è costituito da una traversa superiore mobile e un sistema di afferraggi a chiusura pneumatica che permette il bloccaggio dei provini da analizzare. Per tutti i provini, è stata impostata per la traversa mobile una velocità di avanzamento inizialmente pari a 1 mm/min, per ottenere il modulo elastico, e successivamente aumentata a 50 mm/min in modo da portare i campioni più velocemente a rottura. Il software associato allo strumento fornisce come output curve sforzo-deformazione, da cui è possibile ricavare lo sforzo massimo (MPa), il modulo elastico (MPa), e la deformazione a rottura (%). I provini utilizzati (Figura 3.14), conformi alla norma ISO 527A-5A, sono stati misurati e tali valori inseriti nel software, in seguito il provino viene inserito tra gli afferraggi,

perpendicolarmente alla traversa. A questo punto la prova può avere inizio e terminerà con la rottura del provino. Sono stati testati 5 campioni per materiale, condizionati almeno per 48 ore a 23°C al 50% di umidità relativa. Il dinamometro con cui sono state svolte le prove è il modello 5966 Instron mostrato in figura 3.27 con cella di carico da 2kN (figura 3.28).



Figura 3.27: Dinamometro utilizzato

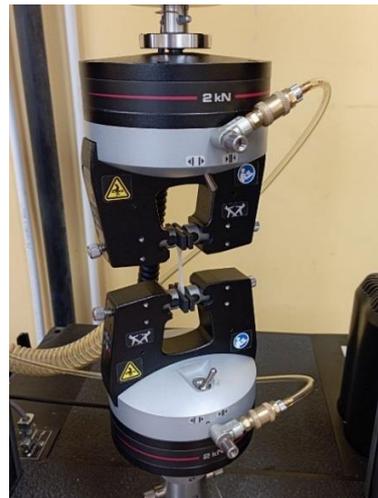


Figura 3.28: Cella di carico utilizzata

Capitolo 4 - Risultati e discussione

4.1 Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) ed EDS

Al SEM sono stati analizzati, a diversi ingrandimenti, i compositi di entrambe le tipologie di HDPE contenenti il BC-T, per valutare la distribuzione e la dispersione della carica all'interno della matrice. Nell'Eraclene caricato con il 20% di BC-T (figura 4.1A) si osserva come sembra esserci un'ottima distribuzione in quanto non sono presenti zone estese in cui non è presente la carica. Per quanto riguarda la dispersione si osservano agglomerati più grandi con dimensioni pari circa a 200 μm (figura 4.1B). La forma di questi agglomerati si presenta principalmente in due diverse tipologie: la prima a forma lamellare e la seconda di forma maggiormente porosa e meno regolare, come evidenziato in figura 4.1C. Inoltre, distribuita all'interno di tutta la matrice sono presenti frammenti di biochar di dimensioni ridotte. L'analisi EDS svolte su l'area del campione mostrata in Figura 4.2 ha permesso di evidenziare che il motivo per cui si ha una differenza morfologica della carica è l'eterogeneità chimica del BC-T. Le lamelle sono costituite essenzialmente da Alluminio mentre le strutture con forma meno regolare sono composte principalmente da Calcio, Silicio ed Ossigeno. La presenza di Calcio e Silicio all'interno del BC-T è da attribuire allo strato di carta presente nel Tetra Pak[®], poiché questi elementi sono tipicamente presenti durante la fabbricazione della carta [63]. Questi risultati sono mostrati nelle mappe composizionali in figura 4.3 e nello spettro in figura 4.4.

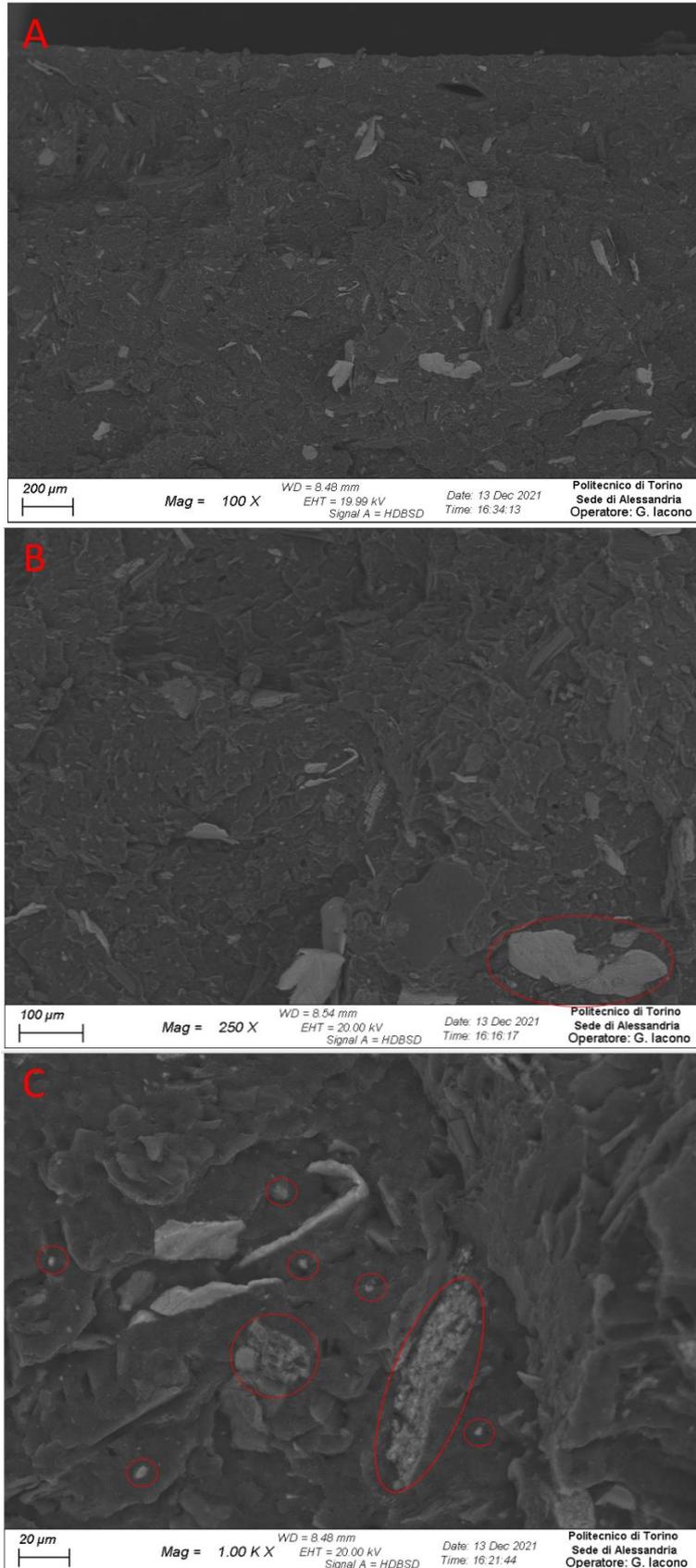


Figura 4.1: immagini al SEM dell'Eraclene MP90U +20% BC-T a tre diversi ingrandimenti. Vengono evidenziati gli agglomerati e le cariche con forma diversa da quella lamellare.

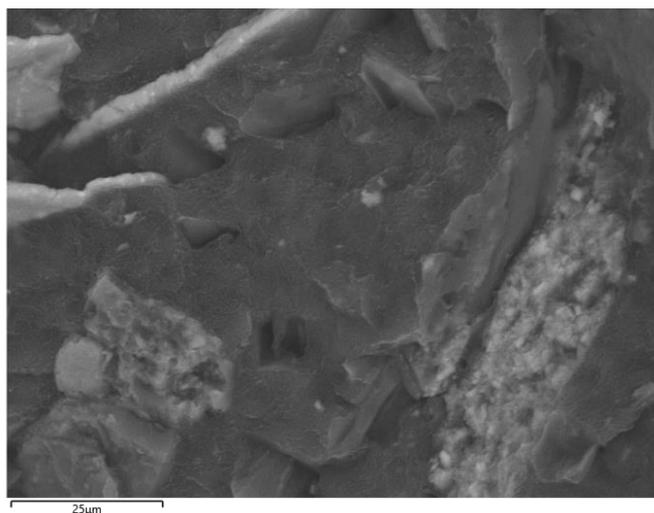


Figura 4.2 immagine SEM dell'Eracelene+20% BC-T su cui è stata svolta l'analisi EDS

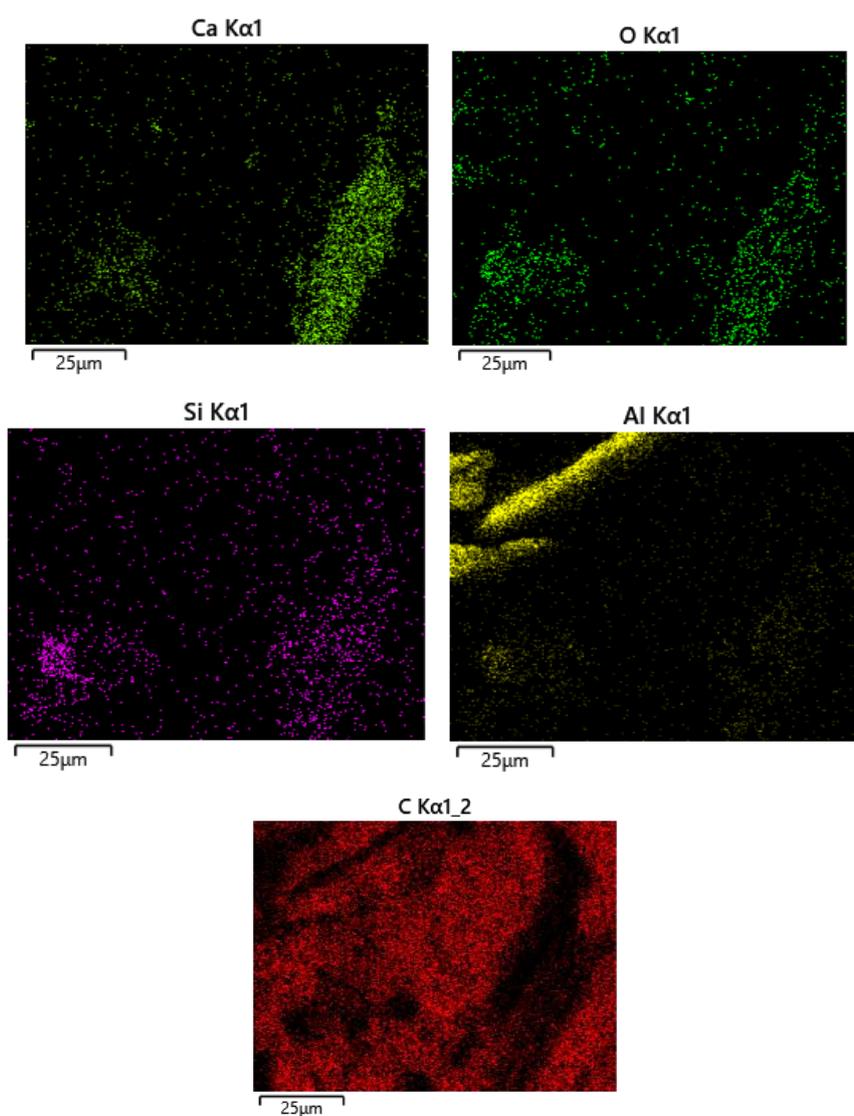


Figura 4.3 Mappatura composizionale della Figura 4.2 effettuata tramite EDS

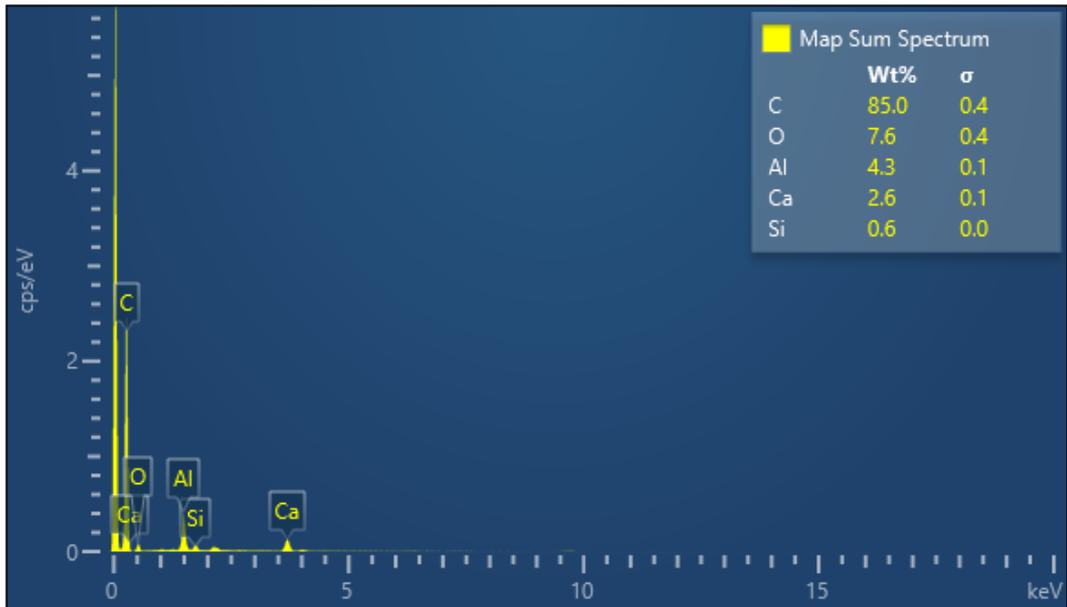


Figura 4.4: Spettro della composizione chimica della figura 4.2

Per il composito a matrice Lupolen, le considerazioni precedenti riguardo la distribuzione, la dispersione e la morfologia della carica risultano ancora valide. La carica sembra essere distribuita omogeneamente all'interno della matrice (figura 4.5A) ed anche in questo caso sono presenti agglomerati lamellari di Alluminio con dimensioni pari a circa 100-200 μm , maggiori rispetto al resto della carica (figura 4.5B). In figura 4.5C è messa in risalto la presenza di carica con forma differente rispetto alle lamelle, come visto anche nella matrice in Eraclene. L'analisi EDS sull'area del campione in Lupolen mostrata in figura 4.6 ha evidenziato gli stessi risultati di quella svolta sul composito in Eraclene, dato che la carica utilizzata risulta essere la medesima, ovvero il BC-T. In figura 4.7 e 4.8 sono mostrati i dati ottenuti. Le analisi al SEM dei due compositi hanno messo in luce come la grande differenza di viscosità tra il Lupolen e l'Eraclene non abbia determinato sostanziali variazioni nella dispersione e nella distribuzione della carica all'interno delle matrici. La distribuzione ottenuta è stata frutto dell'ottimizzazione dei parametri utilizzati durante il processo di estrusione come ad esempio la temperatura, la velocità delle viti ed il profilo vite.

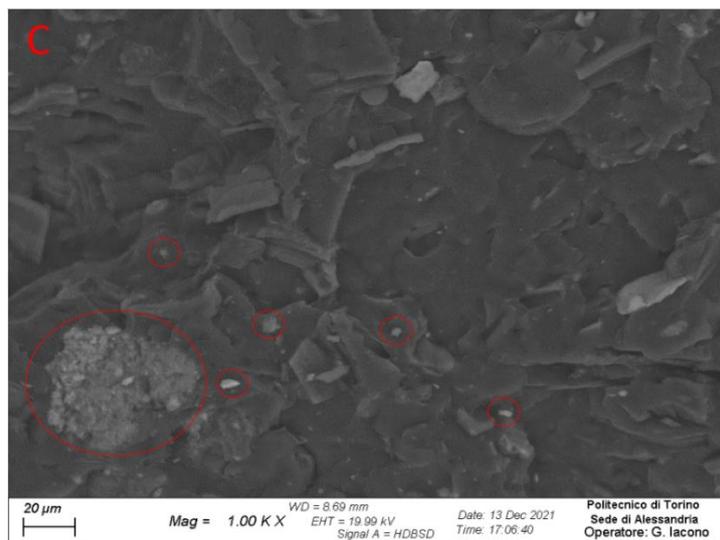
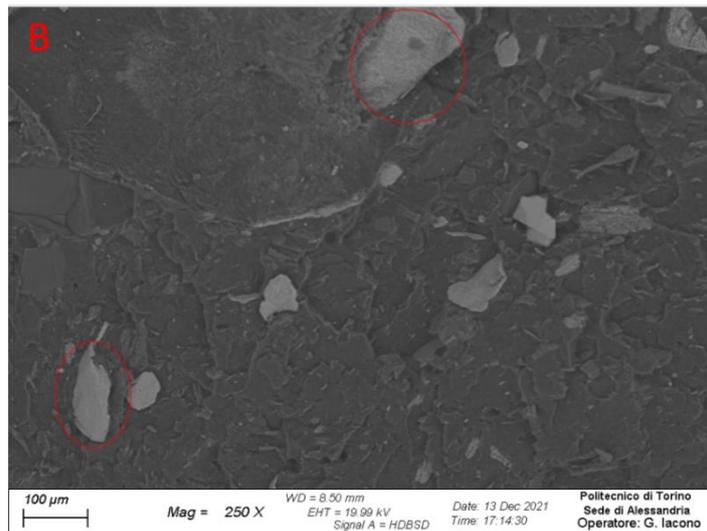
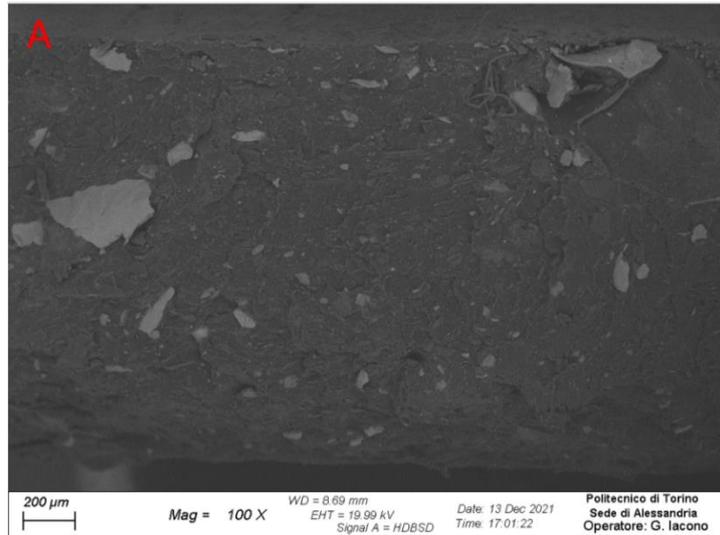


Figura 4.5: immagini al SEM dell'Lupolen 5021DX +20% BC-T a tre diversi ingrandimenti. Vengono evidenziati gli agglomerati e le cariche con forma diversa da quella lamellare

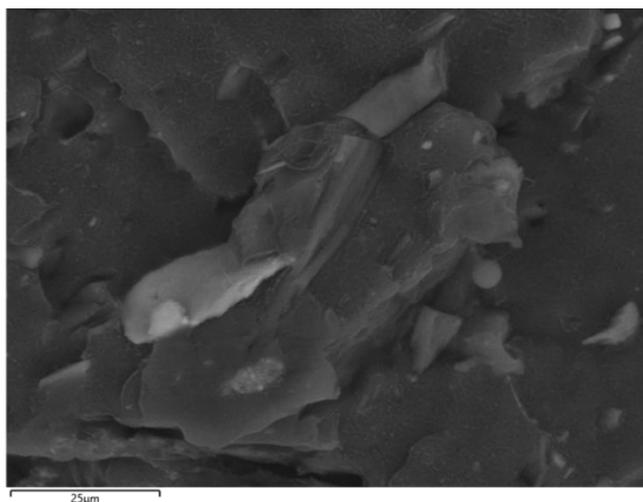


Figura 4.6 immagine SEM del Lupolen+20% BC-T su cui è stata svolta l'analisi EDS.

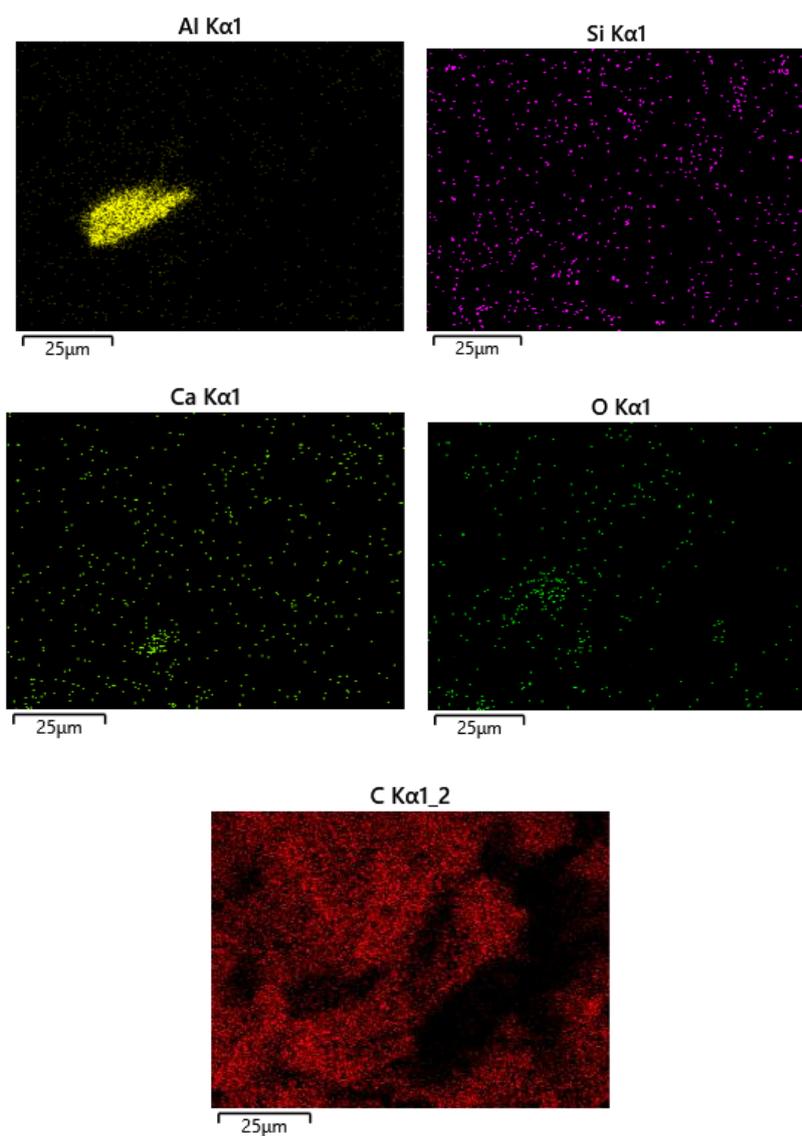


Figura 4.7 Mappatura composizionale della Figura 4.6 effettuata tramite EDS.

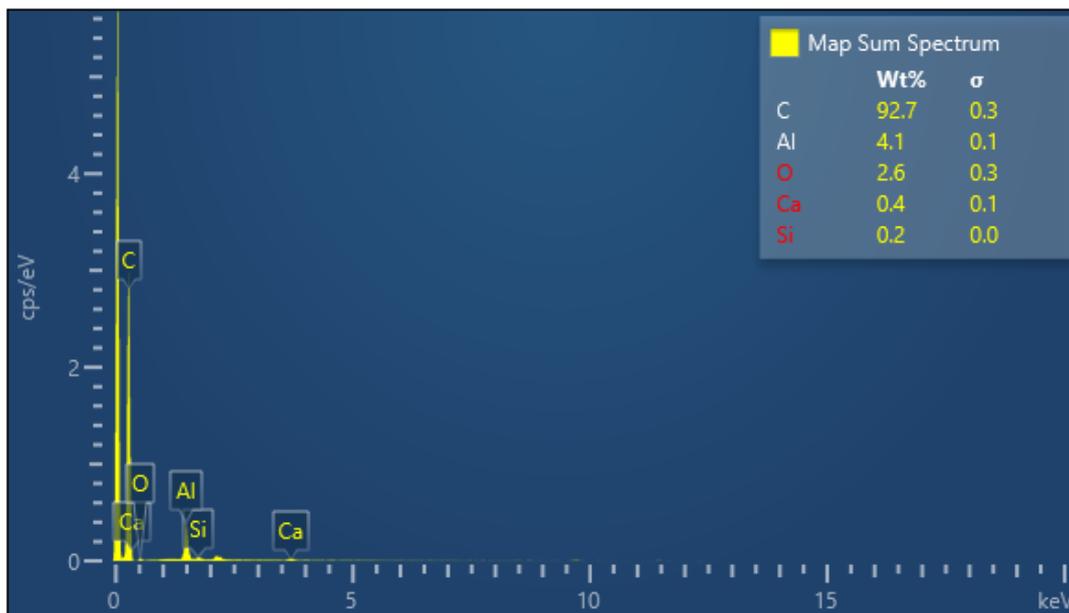


Figura 4.8 Spettro della composizione chimica della figura 4.6.

4.2 Risultati analisi differenziale a scansione (DSC)

L'analisi differenziale a scansione è stata eseguita sul Lupolen 5021DX e l'Eraclene MP90U tal quali e caricati per evidenziare le temperature intrinseche caratteristiche di questi materiali. Nella tabella 4.1 vengono mostrati i dati inerenti alla prova di DSC ricavati valutando le curve relative al secondo ciclo di riscaldamento e il primo ciclo di raffreddamento.

Tabella 4.1: Risultati DSC dei materiali analizzati

Provino	Materiale	T _c (°C)	ΔH_c (J/g)	T _m (°C)	ΔH_m (J/g)	X _c (%)
Eraclene MP90U	HDPE	116.0	214.5	135.2	223.3	76.2
Eraclene MP90U+ 20%w BC-T	HDPE	116.4	170.6	135.4	177.1	75.5
Lupolen 5021DX	HDPE	115.4	162.7	131.5	180.9	61.7
Lupolen 5021DX+ 20%w BC-T	HDPE	113.5	143.2	132.9	140.8	60.1

I risultati mostrano come la presenza di 20% di BC-T per entrambe le matrici non ha praticamente influenzato la temperatura di fusione (T_m) né la temperatura di cristallizzazione (T_c) rispetto ai due HDPE non caricati, con variazioni massime pari a 2°C. Inoltre, la percentuale di cristallinità (X_c) è diminuita solo dell'1% sia per il Lupolen caricato che per l'Eraclene caricato rispetto alle due matrici pure. Questo può essere un indicatore del fatto che il BC-T usato come carica a questa percentuale non rallenti i processi di cristallizzazione. Il vantaggio messo in luce da questi dati è che risulta possibile processare i materiali caricati con gli stessi parametri utilizzati per il polimero puro.

4.3 Risultati analisi termogravimetrica (TGA)

4.3.1. Risultati analisi in azoto

Questa tipologia di analisi ha permesso di investigare il comportamento dei materiali presi in esame riguardo la degradazione termica e termo-ossidativa. Le due tipologie di HDPE pure e caricate sono state analizzate in azoto per evidenziare la sola componente termica della degradazione. Nella tabella 4.2 sono riportati i risultati relativi ai test in azoto dei campioni di HDPE puri e dei corrispettivi caricati con il 20% in peso di BC-T.

Tabella 4.2: Risultati TGA in azoto dei materiali analizzati

Materiale	T_{onset} [°C]	T_{max1} [°C]	T_{max2} [°C]	$T_{10\%}$ [°C]	$T_{50\%}$ [°C]	Residuo a 800°C [%]
Eraclene MP90U	434	481	-	456	480	0
Eralene MP90U + 20%w BC-T	442	485	-	458	485	16.6
Lupolen 5021DX	438	484	-	457	481	0
Lupolen 5021DX + 20%w BC-T	445	484	-	458	484	15.4

Eseguendo la TGA in azoto i dati mostrano come non ci siano variazioni sostanziali tra la matrice non caricata e i compositi così come tra le due differenti tipologie di HDPE. L'unica variazione degna di nota è nella percentuale di residuo finale, come è possibile vedere nelle curve integrali e in derivata (Figura 4.9 e 4.10). Questi risultati suggeriscono che senza la presenza di ossigeno i polimeri non subiscono effetti chimici e si comportano allo stesso modo rispetto all'aumento di temperatura, poiché entrambe le matrici sono costituite da polietilene.

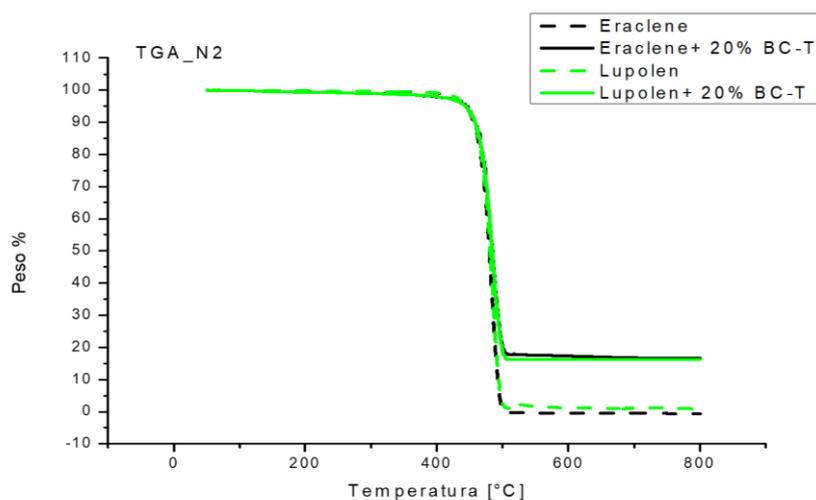


Figura 4.9 Andamento delle TGA in azoto per materiali con il 20% di BC-T

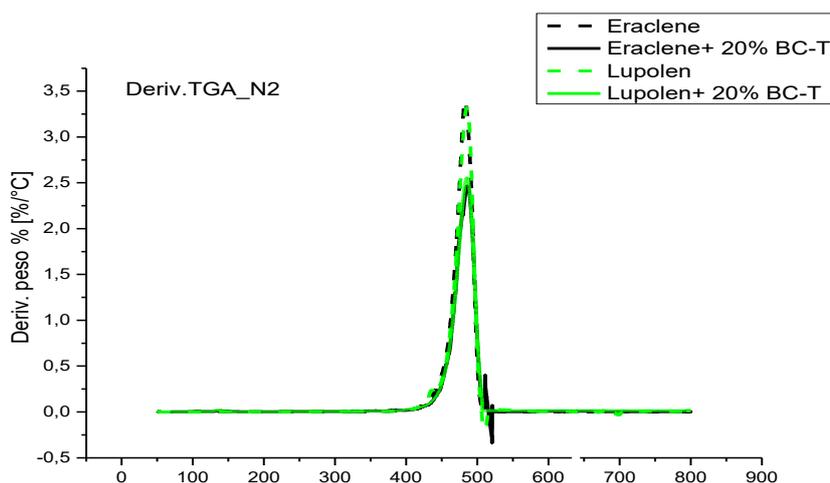


Figura 4.10: Curve derivate delle TGA in azoto

L'aumento del residuo finale dallo 0% al 15-16% è dovuto alla presenza di biochar nelle matrici caricate. Va sottolineato che l'HDPE è caricato con il 20% di BC-T e che un'analisi

TGA in azoto delle sole polveri ha evidenziato una perdita in peso di circa l'1,5-2% (come mostrato in figura 4.11), quindi ci aspetteremmo un residuo finale dei compositi intorno al 18-19%. Questa differenza si spiega perché l'HDPE degradando forma radicali che fanno perdere stabilità al BC-T.

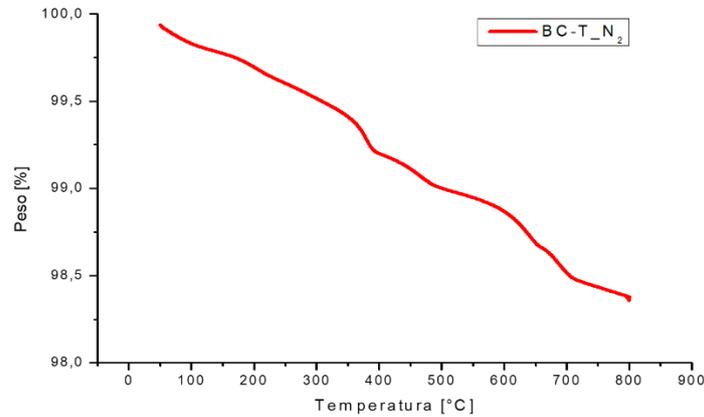


Figura 4.11: Analisi TGA in azoto del BC-T

4.3.2 Risultati analisi in aria

Nella tabella 4.3 sono riportati i risultati relativi ai test in aria dei campioni di HDPE puri e dei corrispettivi caricati con il 20% in peso di BC-T.

Tabella 4.3: Risultati TGA in aria dei materiali analizzati

Materiale	T _{onset} [°C]	T _{max1} [°C]	T _{max2} [°C]	T _{10%} [°C]	T _{50%} [°C]	Residuo a 800°C [%]
Eraclene MP90U	316	402	458	343	405	0
Eraclene MP90U + 20%w BC-T	315	481	-	368	465	7.4
Lupolen 5021DX	270	413	443	367	413	0
Lupolen 5021DX + 20%w BC-T	323	443	-	390	450	5.6

La tabella precedente mostra che in generale la stabilità termo-ossidativa viene migliorata con aggiunta di BC-T (aumento di T_{max}, T_{10%} e T_{50%}) comparata al rispettivo

polimero non caricato. In particolare, l'effetto di stabilizzazione più marcato si è riscontrato nell'Eraclene caricato, dove la temperatura di massima velocità di degradazione (T_{max}) è aumentata di 80°C rispetto al polimero tal quale, anche se la T_{onset} , ovvero quella temperatura in cui inizia la degradazione del materiale, non ha subito una variazione rilevante. Nel Lupolen l'aggiunta di BC-T ha portato, invece, ad un aumento di 53°C della T_{onset} e di 40°C della T_{max} . Per entrambe le tipologie di HDPE caricati si è riscontrato alla fine della prova una percentuale di residuo, stabile in temperatura, pari circa al 5-7% che invece risultava nullo per le matrici pure. Questo risultato risulta in accordo con l'analisi TGA in aria del solo BC-T (mostrata in figura 4.12), in cui si ha una perdita di peso pari a circa il 65%.

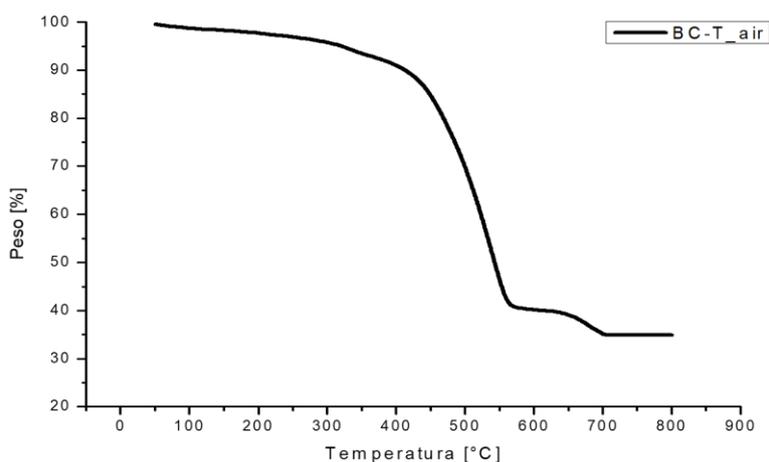


Figura 4.12: Analisi TGA in aria del BC-T

Osservando l'andamento delle curve dei due compositi (figura 4.13), il Lupolen caricato risulta più stabile fino a circa 450°C, andando però oltre questa temperatura si ha un'inversione di tendenza e l'Eraclene caricato mantiene una maggiore stabilità fino alla temperatura di fine prova, ovvero 800°C.

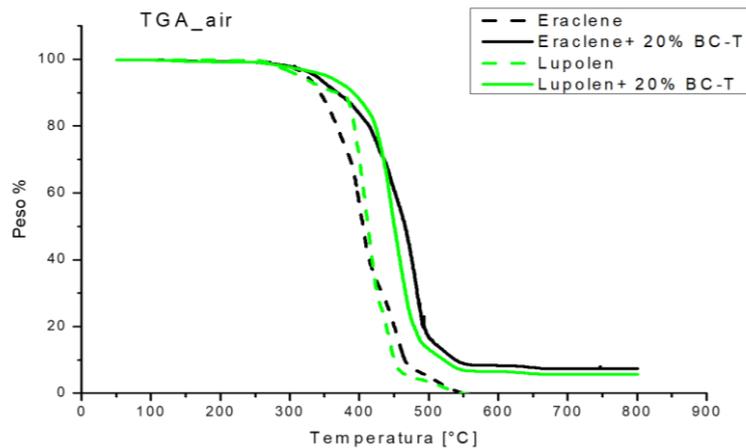


Figura 4.13: Andamento delle TGA in aria per materiali con il 20% di BC-T

Questo grafico mette in evidenza l'effetto dell'ossigeno durante la degradazione dei materiali analizzati. Le curve derivate, mostrate in Figura 4.14 consentono di evidenziare meglio le variazioni di peso dei campioni ed il punto di massimo, corrispondente al flesso della curva integrale, rappresenta la Tmax.

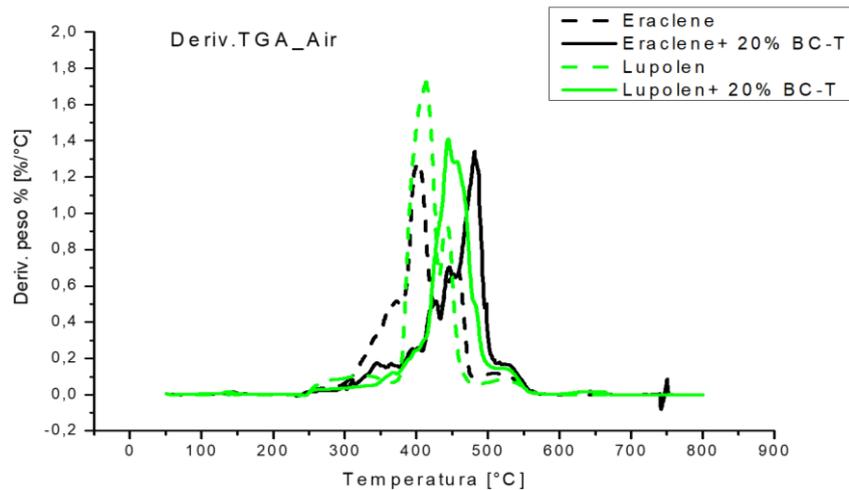


Figura 4.14: Curve derivate delle TGA in aria

4.3.3 Confronto risultati in aria e azoto

Per evidenziare il contributo positivo apportato ai compositi contenenti il BC-T rispetto alla degradazione termica e termo-ossidativa può essere utile confrontare le matrici pure e caricate, analizzate in aria, con la sola matrice tal quale analizzata in azoto. Come è possibile vedere dalla figura 4.15 e dalla figura 4.16 per entrambe le matrici di HDPE si ha, in azoto, un inizio degradazione intorno ai 500°C che termina con un residuo nullo a

fine prova. Se confrontato con il polimero caricato con BC-T sia per il Lupolen che per l'Eraclene, la TGA in aria mostra una T_{onset} minore di quasi 200°C. Il biochar, quindi, protegge la matrice polimerica creando una barriera all'ossigeno, che permette di rallentare la degradazione termo-ossidativa avvicinandosi al comportamento delle matrici in atmosfera inerte.

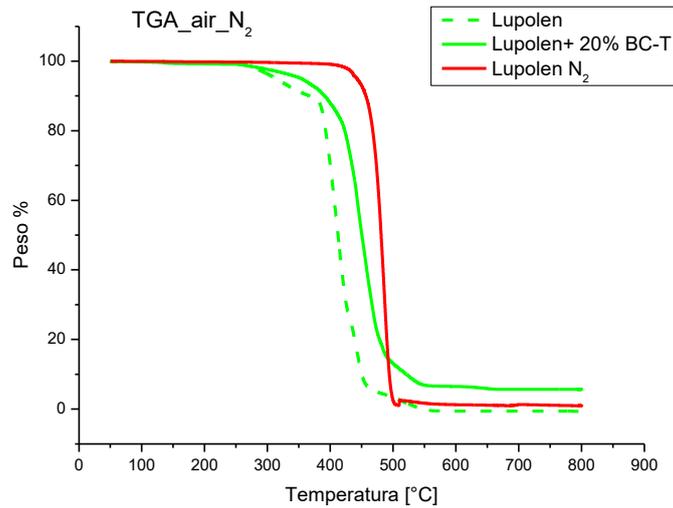


Figura 4.15: Confronto tra l'analisi TGA del Lupolen tal quale e caricato con BC-T in aria e TGA del Lupolen tal quale in azoto

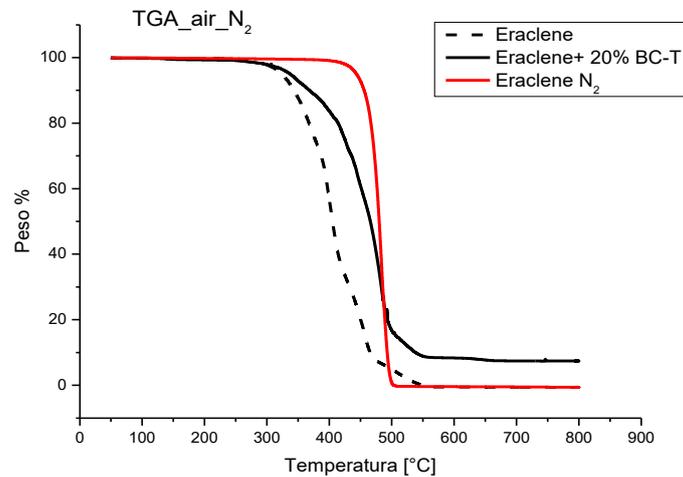


Figura 4.16: Confronto tra l'analisi TGA dell'Eraclene tal quale e caricato con BC-T in aria e TGA dell'Eraclene tal quale in azoto

4.4 Risultati test di infiammabilità

4.4.1 Risultati prova UL-94 VB

Le prove sono state svolte secondo la norma illustrata al paragrafo 3.3.2.1., a pagina 55.

Tutti i campioni, sia tal quali sia quelli contenenti il ritardante di fiamma, di entrambe le tipologie di HDPE, hanno dato gocciolamento incendiando il cotone con la fiamma che ha raggiunto le pinze dando una non classificazione (NC) come risultato. Questi dati suggeriscono come l'aggiunta del BC-T al 20% non permetta di modificare l'elevata tendenza all'infiammabilità e al gocciolamento del polietilene. In Figura 4.17 e 4.18 sono mostrati i provini dei materiali utilizzati prima e dopo la prova UL-94.



Figura 4.17: provini di Lupolen 5021DX e Lupolen 5021DX + 20%wt BC-T prima e dopo la prova.



Figura 4.18: provini di Eraclene MP90U e Eraclene MP90U + 20%wt BC-T prima e dopo la prova.

4.4.2 Risultati cono calorimetro

Nei paragrafi successivi verranno confrontati:

- le due diverse matrici in HDPE con i loro corrispettivi additivati con BC-T;
- i due HDPE e i loro compositi;
- la matrice in LDPE con la sua corrispettiva additivata con BC-T;
- la matrice in LDPE con e senza carica con l'Eraclene MP90U puro ed additivato;

4.4.2.1 Confronto risultati Lupolen vs Lupolen + 20%wt BC-T

4.4.2.1.1 Prove a flusso di 25 kW/m²

In tabella 4.4 e 4.5 vengono riportati i dati ottenuti dalle prove al cono calorimetro del Lupolen e del Lupolen + 20%wt BC-T. Tali valori derivano da una media dei test effettuati per i tre provini a cui segue la deviazione standard, stima della variabilità dei dati ottenuti. In figura 4.20 e 4.21 invece vengono mostrate le immagini dei campioni prima e dopo il test. Nel caso del Lupolen tal quale l'intero polimero partecipa alla combustione determinando un residuo finale pari a zero. Dalle tabelle si nota come con un Heat Flux pari a 25 kW/m² sono diminuiti principalmente i parametri relativi alla combustione grazie all'aggiunta del 20%wt di BC-T. In particolare, il valore del pkHRR del composito contenente il BC-T è significativamente più basso rispetto al polimero non caricato, con una riduzione pari al 30%. Come conseguenza di questa diminuzione si ottiene un miglioramento dell'FPI (TTI/pkHRR), che aumenta, e del FIGRA (pkHRR/time to peak) che diminuisce. Il THR ha subito variazioni trascurabili mentre il TTI dei campioni è diminuito. Bisogna sottolineare come il residuo a fine prova sia sostanzialmente aumentato, passando da 0% al 10%, dando prove evidenti che la formazione di un char stabile protegge la matrice polimerica dal flusso di calore. Va sottolineato come, nella matrice in Lupolen, il BC-T abbia ridotto appena del 9% il TSR, mentre il SEA è rimasto pressoché invariato, ovvero la carica non ha modificato in maniera apprezzabile i parametri relativi ai fumi.

Tabella 4.4: Media dei dati con deviazione standard, riferiti alla combustione, ottenuti al cono calorimetro dei provini in Lupolen e in Lupolen+20%BC-T testati a 25 kW/m².

Materiale	TTI [s]	pkHRR [kW m ⁻²]	Riduzione pkHRR [%]	ttpkHRR [s]	THR [MJ m ⁻²]	Massa residua [%]	FPI $\left[\frac{s}{(kW/m^2)}\right]$	FIGRA $\left[\frac{(kW/m^2)}{s}\right]$
Lupolen 5021DX	148 ± 8	1222.5 ± 14.2	-	265 ± 19	108.3 ± 1.5	0	0.12 ± 0.01	4.6 ± 0.4
Lupolen 5021DX + 20%wt BC-T	130 ± 42	853.2 ± 52.1	30	227 ± 18	105.5 ± 5.4	10 ± 1	0.15 ± 0.05	3.8 ± 0.5

Tabella 4.5: Media dei dati con deviazione standard, riferiti ai fumi, ottenuti al cono calorimetro dei provini in Lupolen e in Lupolen+20%BC-T testati a 25 kW/m².

Materiale	TSR [m ² m ⁻²]	SEA [m ² kg ⁻¹]	CO %	CO ₂ %
Lupolen 5021DX	1023.7 ± 503.1	384.1 ± 181.4	0.0030	0.15
Lupolen 5021DX + 20%w BC-T	933.2 ± 298.6	380.3 ± 164.2	0.0036	0.15

L'evoluzione della combustione del provino contenente il BC-T è illustrata in figura 4.19. Il provino viene inserito all'interno della camera del cono calorimetro e a t= 0 s si ha l'inizio dell'irraggiamento (figura 4.19A), successivamente la struttura, degradando, espande a causa del rilascio di sostanze volatili e inizia ad emettere fumi (figura 4.19B). Nel momento in cui la concentrazione di prodotti volatili raggiunge il limite di infiammabilità la scintilla causa l'innesco del campione (figura 4.19C). In seguito durante la combustione è possibile vedere una progressiva degradazione del composito, il cui consumo è rallentato dallo strato di char, che funge da barriera termica, con successivo collasso della struttura (figura 4.19D e 4.19E). Infine, si arriva al flame out, ovvero allo spegnimento della fiamma (figura 4.19F). Le fasi di combustione sono le medesime anche a flussi più alti (35 e 50 kW/m²) ma i tempi sono differenti.

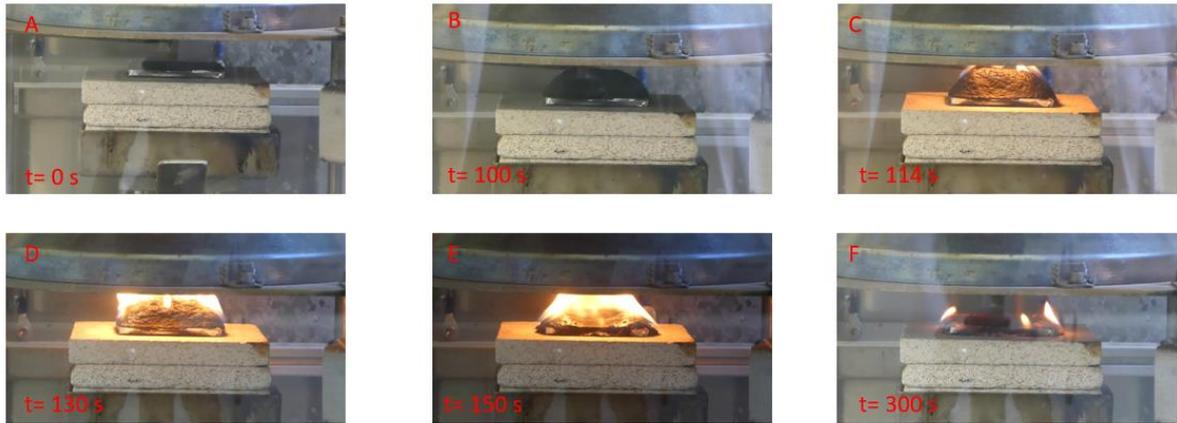


Figura 4.19: Evoluzione della combustione del Lupolen+20% BC-T durante la prova al cono calorimetro con $HF=25$ kW/m^2

Osservando la figura 4.21 in cui è mostrato il residuo del Lupolen contenente BC-T alla fine della prova, esso si presenta come uno strato di materiale incombusto esteso su l'intera superficie del campione. La formazione di questo strato è dovuta alla presenza del BC-T all'interno della matrice e il suo rigonfiamento deriva dalla produzione di sostanze volatili in seguito alla degradazione termica del polietilene.

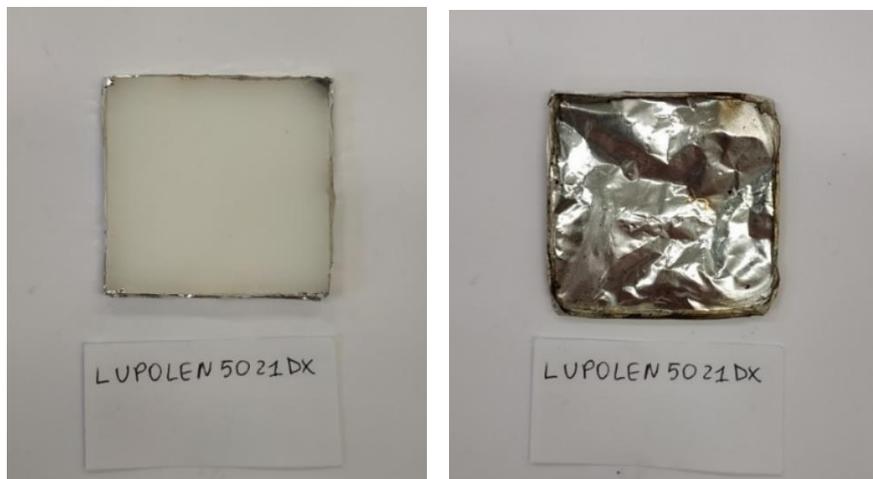


Figura 4.20: Campione prima della prova e residuo dopo la prova di Lupolen

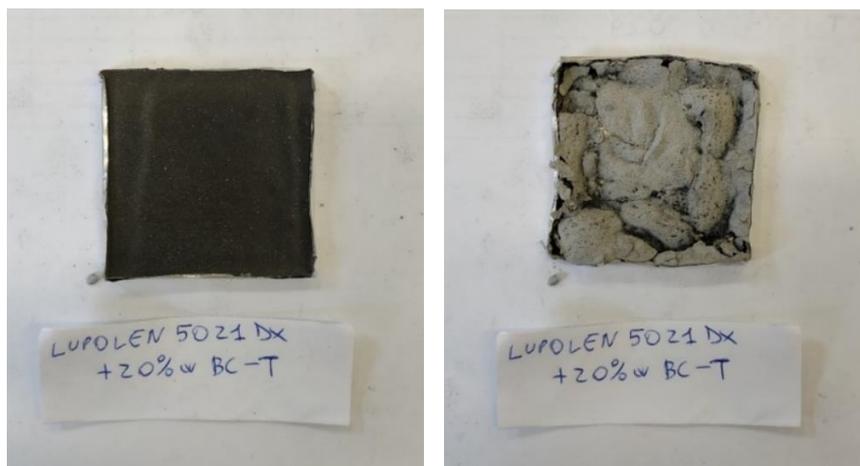


Figura 4.21: Campione prima della prova e residuo dopo la prova di Lupolen + 20%wt BC-T

In figura 4.22 è mostrata la tipica curva del cono calorimetro dove viene valutato l'HRR rispetto al tempo di svolgimento della prova. Come già anticipato è possibile vedere che il tempo di innesco del composito risulta minore rispetto al polimero tal quale dell'ordine di una decina di secondi. La presenza della carica aumenta la pendenza del primo tratto della curva, ovvero si ha un maggiore velocità di rilascio del calore all'inizio della combustione. In seguito, il biochar permette la riduzione del picco rispetto al Lupolen puro ritardando, però, il tempo di spegnimento della fiamma. Questo comportamento risulta in linea con la curva, mostrata in figura 4.23, riguardante il THR rispetto al tempo, dove è possibile vedere una pendenza minore del THR dal composito rispetto a quella mostrata dalla curva del polimero tal quale. Alla fine della prova entrambe le curve si approssimano al medesimo valore, pari circa a 105 MJ/m^2 .

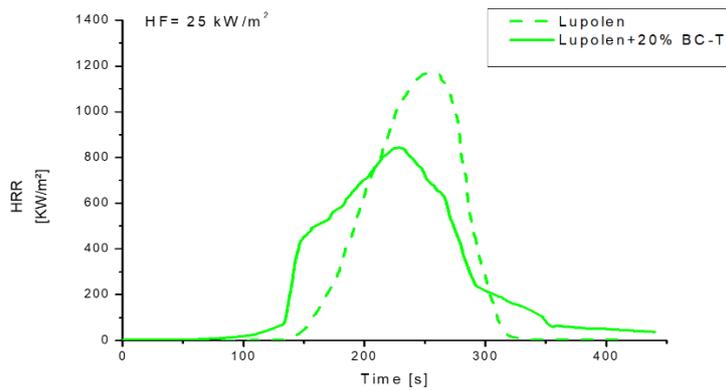


Figura 4.22: Confronto delle curve HRR in funzione del tempo per il Lupolen e il Lupolen+20%BC-T

Nella figura 4.24 invece, è rappresentata nel tempo la variazione del TSR, dove si può notare come l'aggiunta di biochar diminuisca di meno del 10% questo parametro, rispetto al polimero puro.

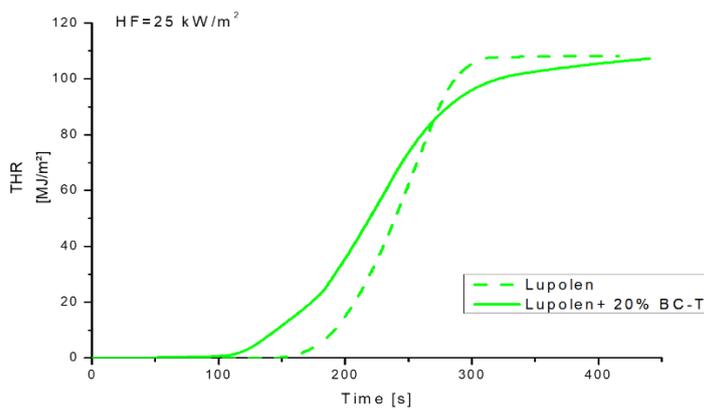


Figura 4.23: Confronto delle curve THR in funzione del tempo per il Lupolen e il Lupolen+20%BC-T

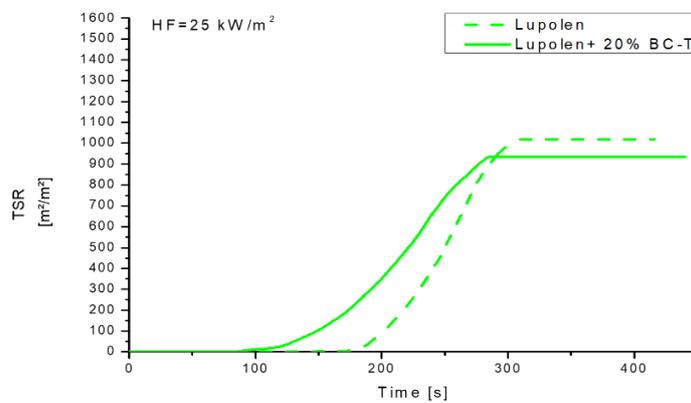


Figura 4.24: Confronto delle curve TSR in funzione del tempo per il Lupolen e il Lupolen+20%BC-T

4.4.2.1.2 Prove a flusso di 35 kW/m²

I materiali puro e caricato sono stati valutati successivamente con un flusso pari a 35 kW/m². I dati ottenuti sono riportati in tabella 4.6 e 4.7.

Tabella 4.6: Media dei dati con deviazione standard, riferiti alla combustione, ottenuti al cono calorimetro dei provini in Lupolen e in Lupolen+20%BC-T testati a 35 kW/m².

Materiale	TTI [s]	pkHRR [kW m ⁻²]	Riduzione pkHRR [%]	ttpkHRR [s]	THR [MJ m ⁻²]	Massa residua [%]	FPI $\left[\frac{s}{(kW/m^2)}\right]$	FIGRA $\left[\frac{(kW/m^2)}{s}\right]$
Lupolen 5021DX	87 ± 6	1515.2 ± 202.2	-	187 ± 3	105.2 ± 2.6	0	0.06 ± 0.01	8.1 ± 1
Lupolen 5021DX + 20%w BC-T	78 ± 4	1103.3 ± 38.4	27	179 ± 11	103.2 ± 3	9 ± 1	0.07 ± 0.01	6.2 ± 0.6

Tabella 4.7: Media dei dati con deviazione standard, riferiti ai fumi, ottenuti al cono calorimetro dei provini in Lupolen e in Lupolen+20%BC-T testati a 35 kW/m².

Materiale	TSR [m ² m ⁻²]	SEA [m ² kg ⁻¹]	CO %	CO ₂ %
Lupolen 5021DX	798.1 ± 106	304 ± 33	0.0037	0.17
Lupolen 5021DX + 20%w BC-T	537.2 ± 62.2	207.6 ± 25.4	0.0034	0.17

Confrontando il polimero puro con il composito si ha una riduzione del pkHRR del 27% ed il residuo passa da 0 al 9%.

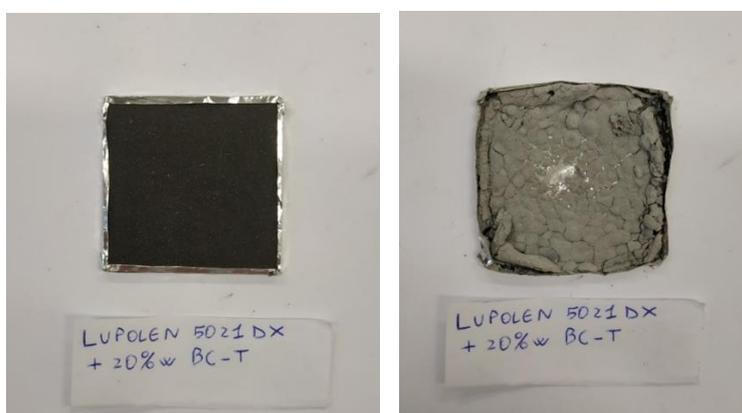


Figura 4.25: Campione prima della prova e residuo dopo la prova di Lupolen + 20%wt BC-T

Come nel caso precedente le curve relative all'HRR mostrano come la carica porti ad un aumento della pendenza nel tratto iniziale della curva e successivamente ne abbassi il picco, con uno spegnimento della fiamma quasi in contemporanea con il polimero puro.

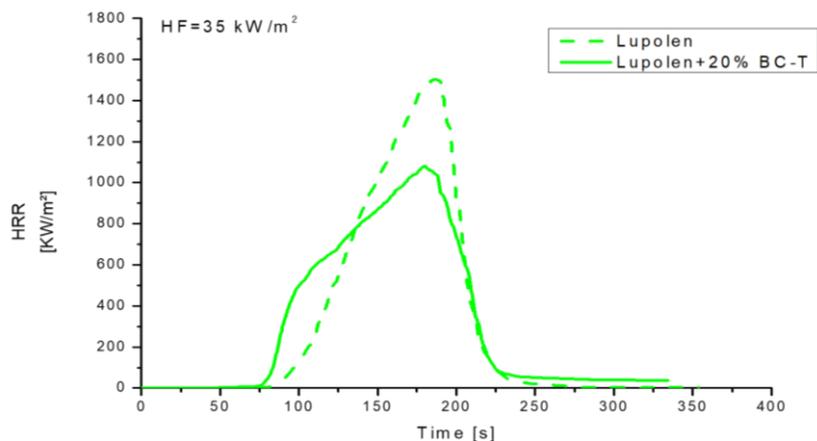


Figura 4.26: Confronto delle curve HRR in funzione del tempo per il Lupolen e il Lupolen+20%BC-T

Aumentando il flusso di calore la curva inerente al THR del composito tende ad assomigliare a quella della matrice tal quale, mentre il TSR vede una riduzione significativa pari a circa il 33%, come mostrato in figura 4.28.

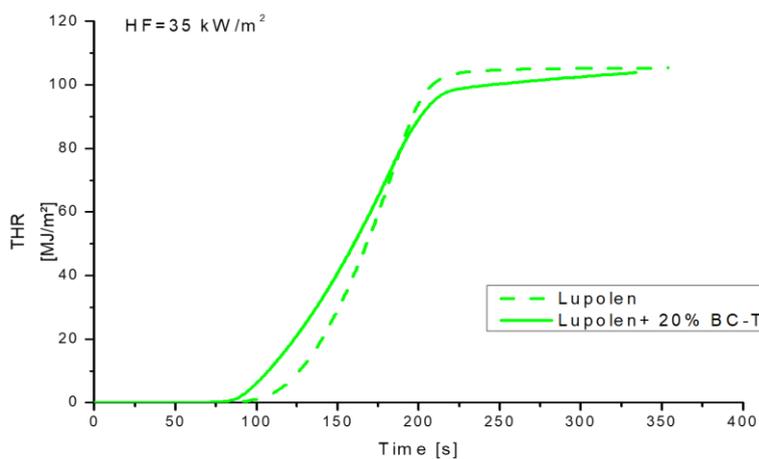


Figura 4.27: Confronto delle curve THR in funzione del tempo per il Lupolen e il Lupolen+20%BC-T

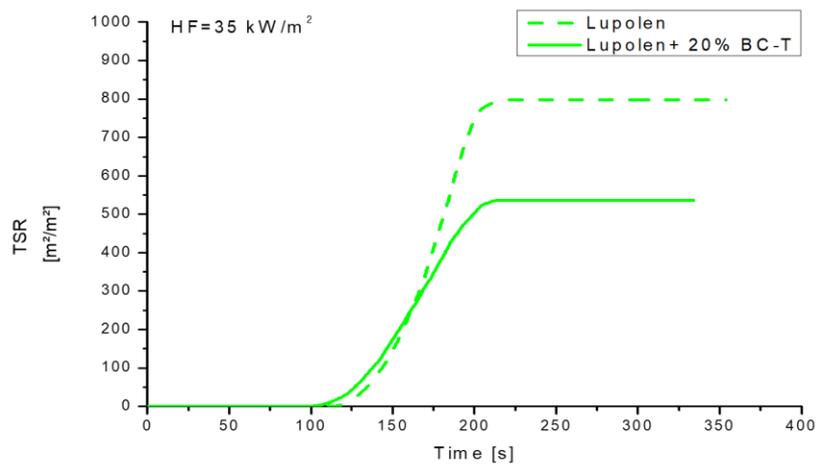


Figura 4.28: Confronto delle curve TSR in funzione del tempo per il Lupolen e il Lupolen+20%BC-T

4.4.2.1.3 Prove a flusso di 50 kW/m²

Infine, i materiali sono stati testati con un flusso di calore pari a 50 kW/m². I risultati ottenuti sono riportati nella tabella 4.8 e 4.9.

Tabella 4.8: Media dei dati con deviazione standard, riferiti alla combustione, ottenuti al cono calorimetro dei provini in Lupolen e in Lupolen+20%BC-T testati a 50 kW/m².

Materiale	TTI [s]	pkHRR [kW m ⁻²]	Riduzione pkHRR [%]	ttpkHRR [s]	THR [MJ m ⁻²]	Massa residua [%]	FPI $\left[\frac{s}{(kW/m^2)}\right]$	FIGRA $\left[\frac{(kW/m^2)}{s}\right]$
Lupolen 5021DX	51 ± 1	2038.9 ± 113.8	-	127 ± 11	99.5 ± 1.2	0	0.025 ± 0.001	16.1 ± 0.9
Lupolen 5021DX + 20%w BC-T	32 ± 4	1586.6 ± 88.4	22	116 ± 5	95.6 ± 3.2	8 ± 1	0.020 ± 0.002	13.7 ± 0.7

Tabella 4.9: Media dei dati con deviazione standard, riferiti ai fumi, ottenuti al cono calorimetro dei provini in Lupolen e in Lupolen+20%BC-T testati a 50 kW/m².

Materiale	TSR [m ² m ⁻²]	SEA [m ² kg ⁻¹]	CO %	CO ₂ %
Lupolen 5021DX	1062.6 ± 201.5	369.3 ± 39.9	0.0045	0.22
Lupolen 5021DX + 20%w BC-T	464.5 ± 43.7	187.1 ± 14.9	0.0047	0.25

In quest'ultimo caso il materiale composito ha un pkHRR con una riduzione pari al 22% e il residuo finale passa da 0 all'8%. Con questi parametri si può evidenziare come la carica riduca significativamente il TTI, che diminuisce del 37%.

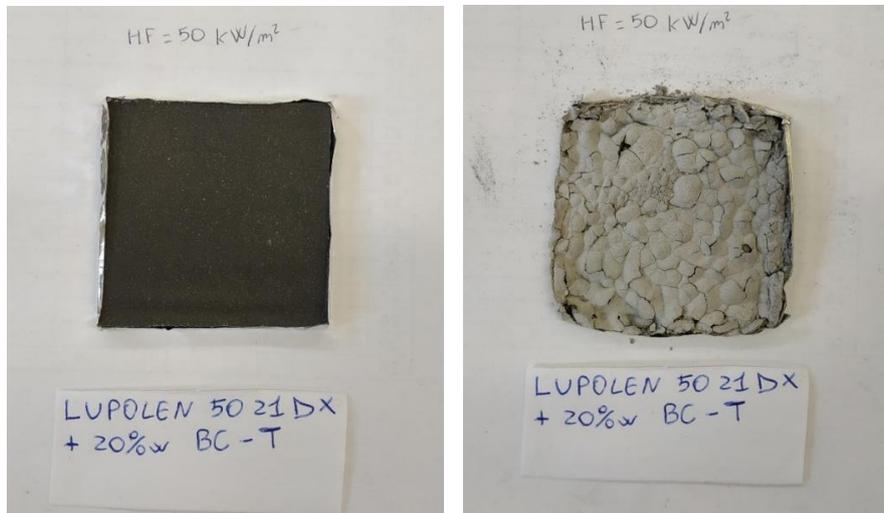


Figura 4.29: Campione prima della prova e residuo dopo la prova di Lupolen + 20%wt BC-T

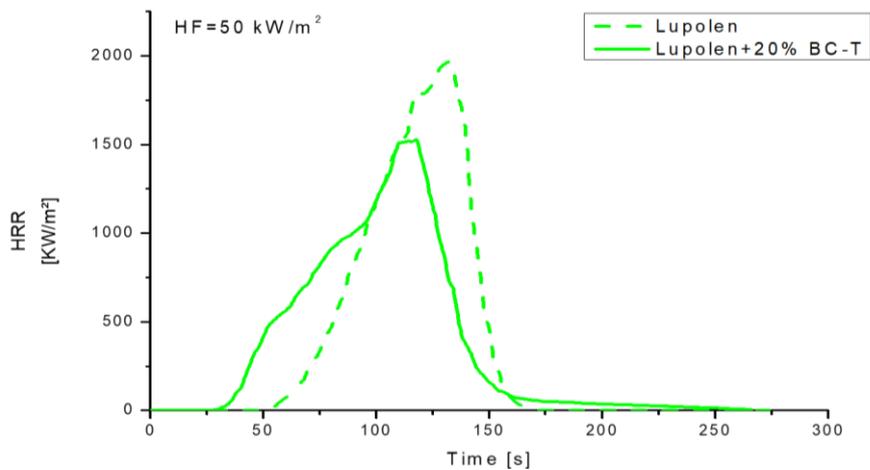


Figura 4.30: Confronto delle curve HRR in funzione del tempo per il Lupolen e il Lupolen+20%BC-T

La curva riguardante il THR risulta molto simile a quella ottenuta con un flusso di calore pari a 35 kW/m², tendendo nuovamente ad approssimarsi al comportamento riscontrato nel polimero puro.

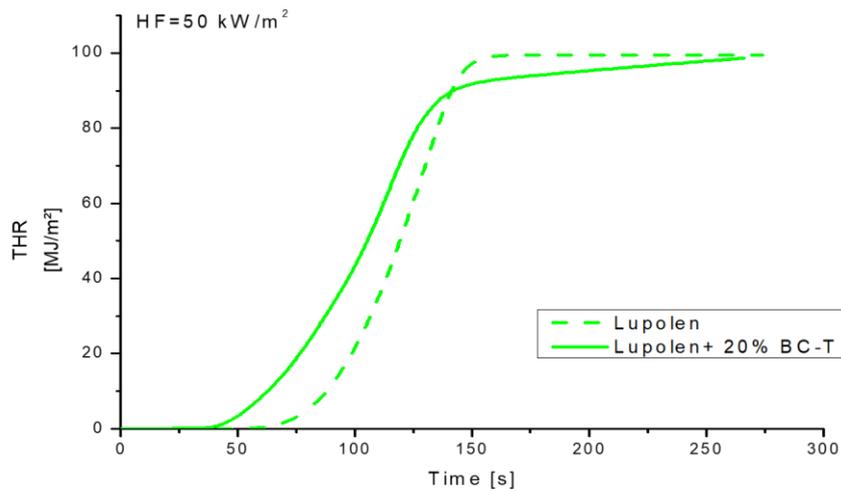


Figura 4.31: Confronto delle curve THR in funzione del tempo per il Lupolen e il Lupolen+20%BC-T

Infine, è da mettere in luce che aumentando l'HF c'è stato un miglioramento per il Lupolen caricato dei valori di TSR e SEA, che sono diminuiti rispettivamente del 56% e del 49%.

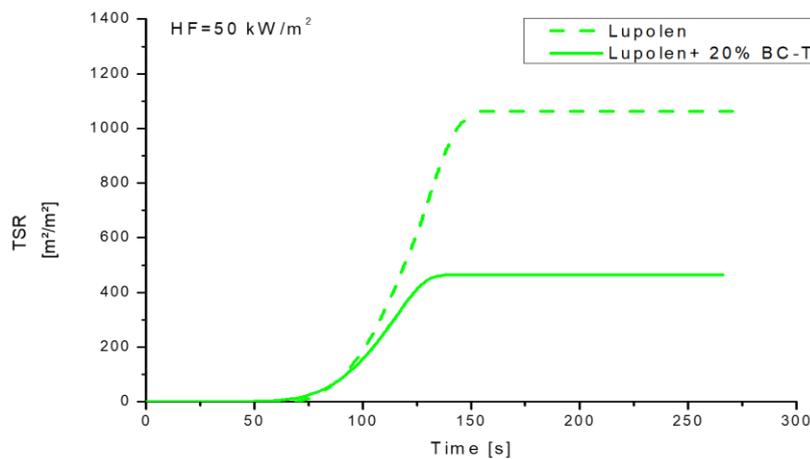


Figura 4.32: Confronto delle curve TSR in funzione del tempo per il Lupolen e il Lupolen+20%BC-T

4.4.2.1.4 Discussione risultati del Lupolen rispetto all'heat flux

I grafici mostrati in figura 4.33 permettono di valutare come variano il pkHRR, il THR e il TSR al crescere del flusso termico. Le tabelle 4.10, 4.11 e 4.12 mostrano le pendenze delle curve relative al composito ed al polimero tal quale. Come è possibile vedere dal

grafico relativo al pkHRR, il Lupolen additivato con BC-T ha permesso una diminuzione, per tutti e tre i flussi considerati, di questo parametro rispetto al polimero non caricato. La riduzione del pkHRR è passata dal 30% con un flusso di 25 kW/m² a 22% con il flusso a 50 kW/m², mettendo in luce come aumentando il flusso diminuisce progressivamente la differenza del valore del picco tra polimero tal quale e quello caricato. Valutando la variazione del THR con l'aumento del flusso termico si può notare come la pendenza delle rette inerenti al composito e al Lupolen puro sia pressoché la medesima. Questo risultato evidenzia come la diminuzione del THR, grazie all'aggiunta del biochar, sia stata costante passando da 25 a 50 kW/m². Infine, osservando le rette riguardanti il TSR del Lupolen additivato e non, risulta palese come la presenza del 20% di BC-T abbia portato ad una significativa riduzione dei fumi all'aumentare del flusso di calore. La riduzione del TSR è passata dal 9% con un flusso di 25 kW/m² al 56% con il flusso a 50 kW/m².

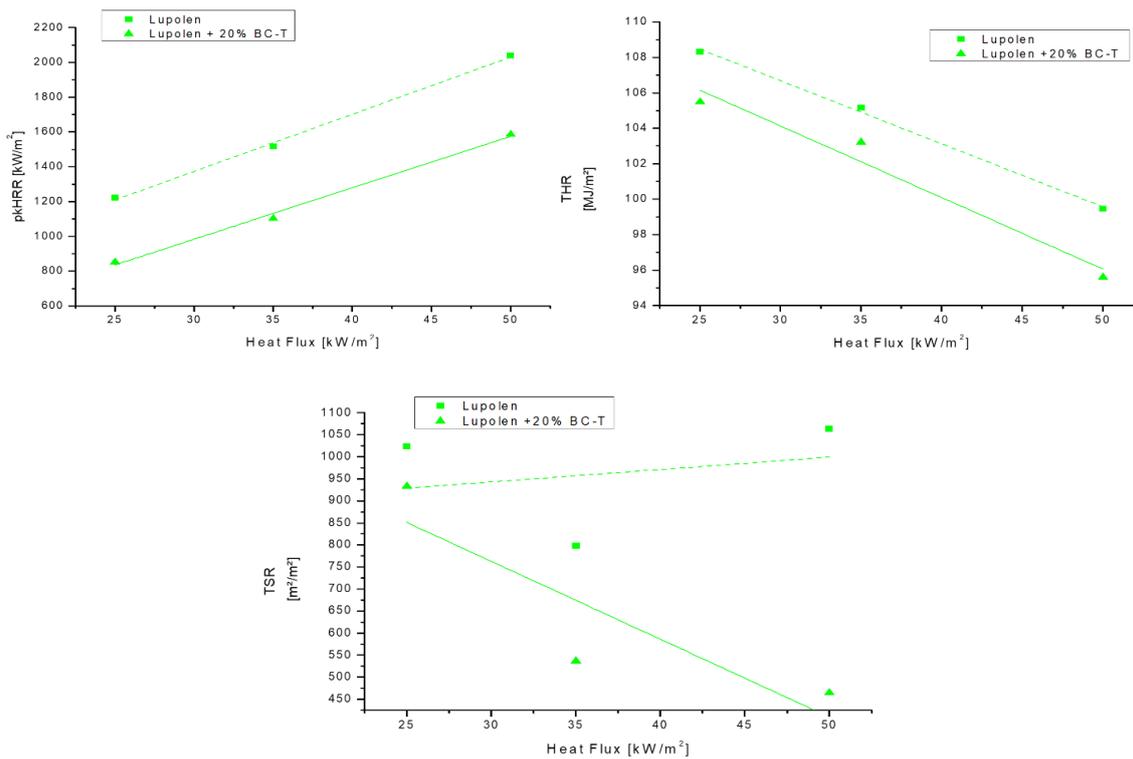


Figura 4.33: Grafici dell'pkHRR, del THR e del TSR rispetto all'heat flux

Tabella 4.10: pendenza rette pkHRR vs HF

Provino	Pendenza
Lupolen 5021DX	32,837
Lupolen 5021DX + 20%w BC-T	29,564

Tabella 4.11: pendenza rette THR vs HF

Provino	Pendenza
Lupolen 5021DX	-0,357
Lupolen 5021DX + 20%w BC-T	-0,404

Tabella 4.12: pendenza rette TSR vs HF

Provino	Pendenza
Lupolen 5021DX	2,824
Lupolen 5021DX + 20%w BC-T	-17,650

4.4.2.2 Confronto risultati Eraclene vs Eraclene + 20%wt BC-T

4.4.2.2.1 Prove a flusso di 25 kW/m²

In tabella 4.13 e 4.14 vengono riportati i dati ottenuti dalle prove al cono calorimetro dell’Eraclene e dell’Eraclene + 20%wt BC-T, mentre in figura 4.34 e 4.35 vengono mostrate le immagini dei campioni prima e dopo il test. Il residuo del provino in Eraclene vergine risulta nullo poiché l’intero provino partecipa alla combustione. I dati ricavati con un Heat flux pari a 25 kW/m² mostrano come l’aggiunta del BC-T abbia diminuito notevolmente sia i parametri riferiti ai fumi che quelli inerenti alla combustione. Il pkHRR del composito risulta minore di circa il 41% rispetto alla matrice tal quale, portando ad un aumento dell’FPI e ad una diminuzione del FIGRA. Il TTI si è ridotto del 38% mentre il THR ha subito variazioni minime. Per quanto riguarda la produzione e l’opacità dei fumi il BC-T ha permesso di diminuire il valore del TSR di quasi il 72% ed il SEA del 65%. Il residuo finale del composito è pari al 9%, questo aumento è dovuto alla formazione di char stabile in temperatura che protegge il polimero dal flusso di calore.

Tabella 4.13: Media dei dati con deviazione standard, riferiti alla combustione, ottenuti al cono calorimetro dei provini in Eraclene e in Eraclene+20%BC-T testati a 25 kW/m².

Materiale	TTI [s]	pkHRR [kW m ⁻²]	Riduzione pkHRR [%]	ttpkHRR [s]	THR [MJ m ⁻²]	Massa residua [%]	FPI $\left[\frac{s}{(kW/m^2)}\right]$	FIGRA $\left[\frac{(kW/m^2)}{s}\right]$
Eraclene MP90U	146 ± 2	1140.6 ± 91.1	-	267 ± 2	95.7 ± 1.9	0	0.128 ± 0.01	4.3 ± 0.4
Eraclene MP90U + 20%w BC-T	90 ± 5	682.3 ± 67.8	41	219 ± 6	85.1 ± 1.8	9 ± 1	0.132 ± 0.01	3.1 ± 0.2

Tabella 4.14: Media dei dati con deviazione standard, riferiti ai fumi, ottenuti al cono calorimetro dei provini in Eraclene e in Eraclene+20%BC-T testati a 25 kW/m².

Materiale	TSR [m ² m ⁻²]	SEA [m ² kg ⁻¹]	CO %	CO ₂ %
Eraclene MP90U	846.7 ± 157.5	309.2 ± 51.6	0.0030	0.15
Eraclene MP90U + 20%w BC-T	238.9 ± 26.8	108.3 ± 14.2	0.0032	0.14

Le fasi della combustione del provino di Eraclene +20%BC-T sono mostrate in figura 4.34.

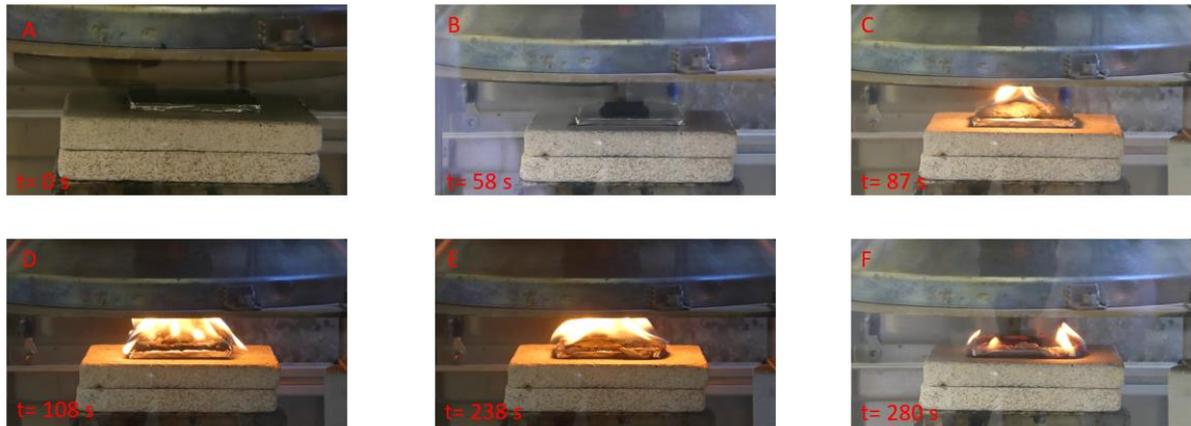


Figura 4.34: Evoluzione della combustione dell'Eraclene+20% BC-T durante la prova al cono calorimetro con $HF=25$ kW/m^2

Il provino viene inserito all'interno della camera del cono calorimetro e a $t=0$ s si ha l'inizio dell'irraggiamento (figura 4.34A). Appena la matrice degrada si ha rilascio di sostanze volatili che rigonfiano il campione (figura 4.34B), ma in misura visivamente minore rispetto a quanto accaduto per il Lupolen caricato. Questo denota come l'Eraclene durante la degradazione termica produca una quantità di prodotti volatili inferiore rispetto al Lupolen. Nel momento in cui la concentrazione di prodotti volatili raggiunge il limite di infiammabilità la scintilla causa l'innescò del campione (figura 4.34C). In seguito, la struttura espansa funge da scudo termico rallentando la degradazione della matrice, ma dopo diversi minuti di irraggiamento essa crolla (figura 4.34D e 4.34E). Infine, come mostrato in figura 4.34F si ha lo spegnimento della fiamma (flame out) e la fine della prova. Le fasi di combustione sono le medesime anche a flussi più alti (35 e 50 kW/m^2) ma i tempi sono differenti. Il residuo del materiale composito mostrato in figura 4.36 si presenta come uno strato di materiale incombusto esteso in maniera disomogenea sulla superficie e la sua formazione è dovuta alla presenza di BC-T all'interno del polimero.

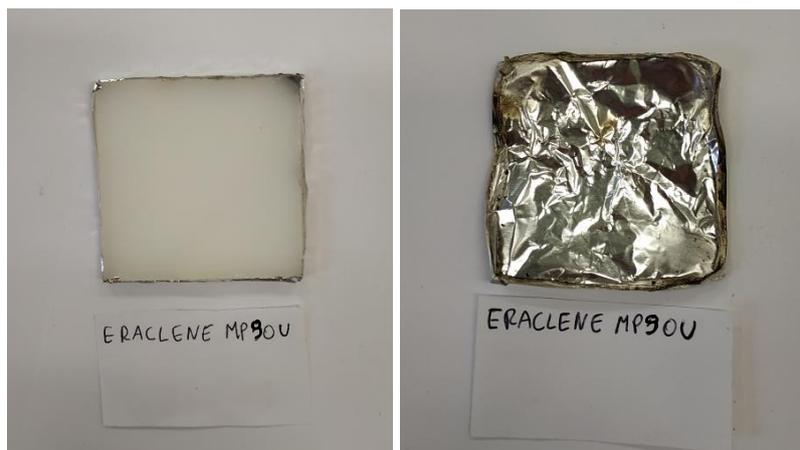


Figura 4.35: Campione prima della prova e residuo dopo la prova di Eraclene

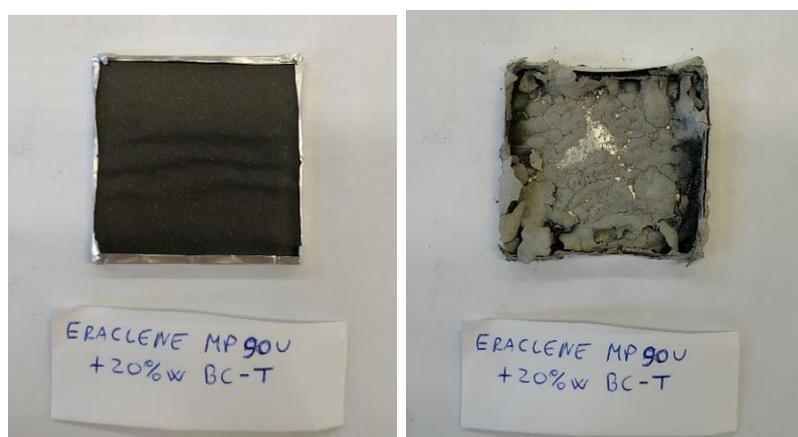


Figura 4.36: Campione prima della prova e residuo dopo la prova di Eraclene + 20%wt BC-T

In figura 4.37 è illustrata la curva relativa all'HRR rispetto al tempo di svolgimento della prova, dove vengono confrontati l'Eraclene puro e il suo corrispettivo caricato. Con l'aggiunta del BC-T il provino ha un tempo di innesco decisamente anticipato e nella prima fase del processo di combustione si ha un leggero aumento della velocità di rilascio del calore, come è possibile vedere dalla differenza di pendenza tra le due curve. Nella parte centrale della curva del composito, invece di arrivare ad un picco, è presente un plateau del valore di HRR prolungato nel tempo dovuto alla formazione di char stabile. Il valore di HRR a cui si instaura questo stato stazionario è nettamente minore rispetto al pkHRR del polimero tal quale.

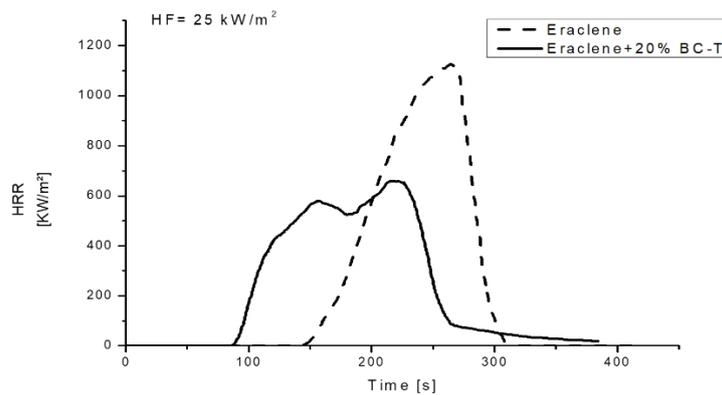


Figura 4.37: Confronto delle curve HRR in funzione del tempo per l'Eraclene e l'Eraclene+20%BC-T

In figura 4.38 viene mostrato il grafico inerente al THR della matrice tal quale e del polimero caricato. Entrambe le curve hanno una pendenza ed un andamento molto simile, ma la presenza di BC-T permette una riduzione del valore massimo di THR dell'11%.

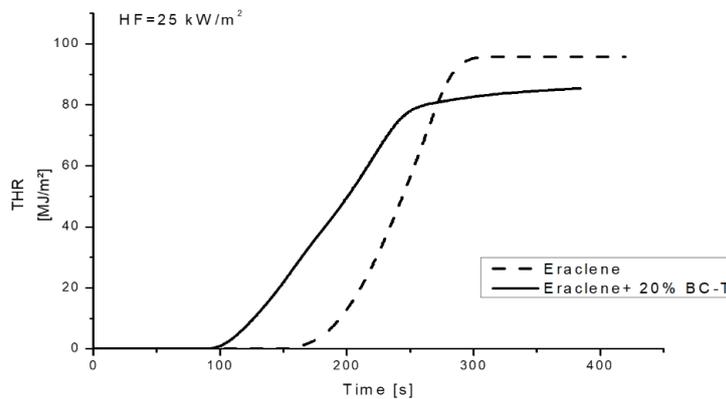


Figura 4.38: Confronto delle curve THR in funzione del tempo per l'Eraclene e l'Eraclene+20%BC-T

Nella figura 4.39, che mostra le curve riguardanti la variazione nel tempo del TSR, è evidente come il BC-T abbia drasticamente ridotto la quantità di fumi prodotti. Il motivo di questo comportamento è dato dal fatto che l'Eraclene caricato presenta elevate proprietà barriera dovute alla formazione di una grande quantità di char, diminuendo la produzione di sostanze volatili.

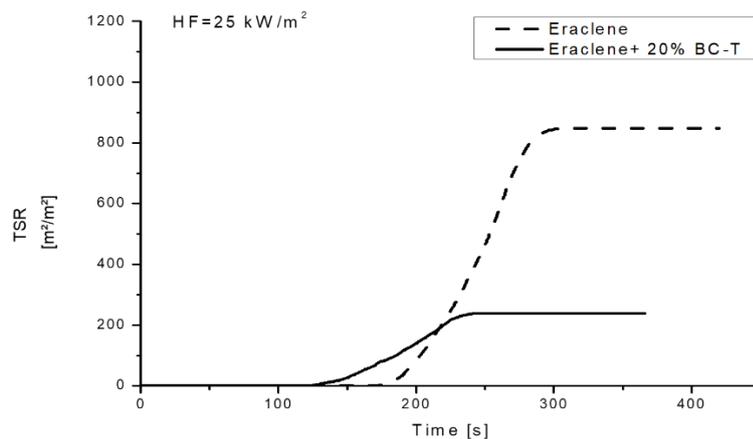


Figura 4.39: Confronto delle curve TSR in funzione del tempo per l'Eraclene e l'Eraclene+20%BC-T

4.4.2.2.2 Prove a flusso di 35 kW/m²

L'Eraclene con BC-T e la matrice pura sono stati valutati al cono calorimetro anche con un flusso pari a 35 kW/m². I risultati ottenuti sono mostrati nelle tabelle 4.15 e 4.16, mentre in figura 4.40 è mostrato il provino di Eraclene +20%wt BC-T prima e dopo la prova.

Tabella 4.15: Media dei dati con deviazione standard, riferiti alla combustione, ottenuti al cono calorimetro dei provini in Eraclene e in Eraclene+20%BC-T testati a 35 kW/m².

Materiale	TTI [s]	pkHRR [kW m ⁻²]	Riduzione pkHRR [%]	ttpkHRR [s]	THR [MJ m ⁻²]	Massa residua [%]	FPI $\left[\frac{s}{(kW/m^2)}\right]$	FIGRA $\left[\frac{(kW/m^2)}{s}\right]$
Eraclene MP90U	86 ± 2	1395.7 ± 166.9	-	183 ± 13	98.1 ± 3.8	0	0.062 ± 0.008	7.6 ± 0.6
Eraclene MP90U + 20%w BC-T	51 ± 2	923.5 ± 59.9	34	179 ± 4	96.2 ± 2	10 ± 1	0.055 ± 0.006	5.2 ± 0.5

Tabella 4.16: Media dei dati con deviazione standard, riferiti ai fumi, ottenuti al cono calorimetro dei provini in Eraclene e in Eraclene+20%BC-T testati a 35 kW/m².

Materiale	TSR [m ² m ⁻²]	SEA [m ² kg ⁻¹]	CO %	CO ₂ %
Eraclene MP90U	910.2 ± 54.7	320.6 ± 27.7	0.0038	0.16
Eraclene MP90U + 20%w BC-T	492.1 ± 63.3	197.5 ± 27.5	0.0028	0.16

In questo caso si ha una riduzione del pkHRR del 34 % ed un aumento del residuo da 0 a 10% confrontando il composito con il polimero puro.

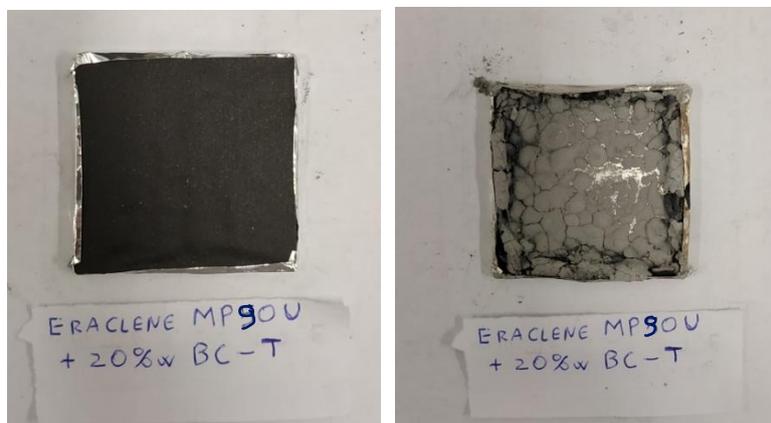


Figura 4.40: Campione prima della prova e residuo dopo la prova di Eraclene + 20%wt BC-T

Come già visto con il flusso minore, nelle curve inerenti all'HRR, grazie al BC-T si ha una diminuzione del tempo di innesco e del picco. In questo caso il plateau riscontrato con un Heat Flux pari a 25 kW/m^2 è ancora visibile ma presenta un leggero picco in corrispondenza di quello della matrice tal quale. Questo avviene poiché aumentando il flusso di calore il char, che funge da barriera al passaggio delle sostanze volatili dalla fase condensata a quella gassosa, si forma in quantità minore, arrivando quindi a rottura e portando alla risalita del picco.

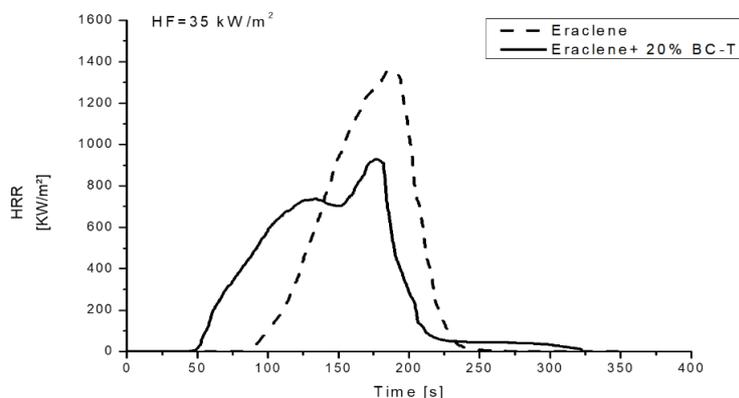


Figura 4.41: Confronto delle curve HRR in funzione del tempo per l'Eraclene e l'Eraclene+20%BC-T

In figura 4.42 le curve riferite al THR dei due provini hanno un andamento similare ed anche il valore massimo di questo parametro tende ad equipararsi con un flusso di calore maggiore.

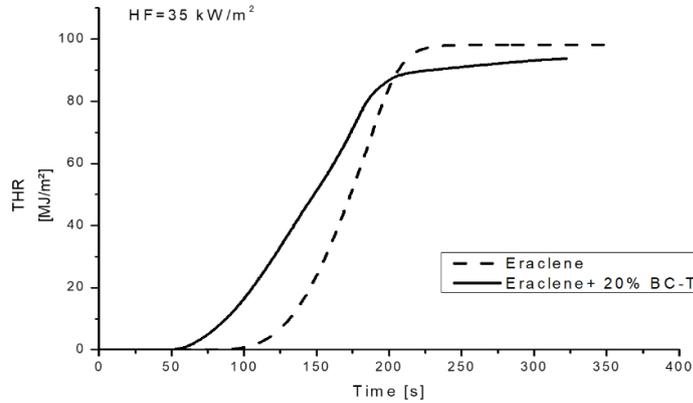


Figura 4.42: Confronto delle curve THR in funzione del tempo per l'Eraclene e l'Eraclene+20%BC-T

Il TSR, dei provini caricati, con questo Heat Flux è diminuito del 46% come mostrato in figura 4.43.

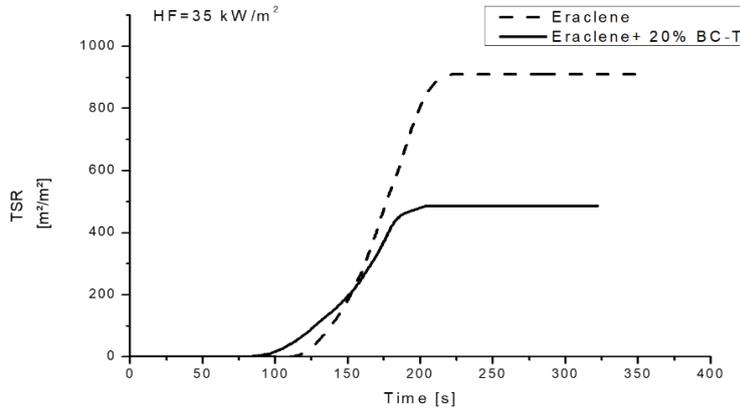


Figura 4.43: Confronto delle curve TSR in funzione del tempo per l'Eraclene e l'Eraclene+20%BC-T

4.4.2.2.3 Prove a flusso di 50 kW/m²

Infine, i materiali sono stati testati con un flusso di calore pari a 50 kW/m². I risultati ottenuti sono riportati nella tabella 4.17 e 4.18, mentre in figura 4.44 si ha un confronto tra il provino del composito prima e dopo la prova.

Tabella 4.17: Media dei dati con deviazione standard, riferiti alla combustione, ottenuti al cono calorimetro dei provini in Eraclene e in Eraclene+20%BC-T testati a 50 kW/m².

Materiale	TTI [s]	pkHRR [kW m ⁻²]	Riduzione pkHRR [%]	ttpkHRR [s]	THR [MJ m ⁻²]	Massa residua [%]	FPI $\left[\frac{s}{(kW/m^2)}\right]$	FIGRA $\left[\frac{(kW/m^2)}{s}\right]$
Eraclene MP90U	55 ± 1	2045.9 ± 137.8	-	134 ± 2	98 ± 3.7	0	0.027 ± 0.001	15.3 ± 1.2
Eraclene MP90U + 20%w BC-T	21 ± 2	1097.5 ± 78.1	46	121 ± 1	92.1 ± 3	9 ± 1	0.019 ± 0.002	9 ± 0.7

Tabella 4.18: Media dei dati con deviazione standard, riferiti ai fumi, ottenuti al cono calorimetro dei provini in Eraclene e in Eraclene+20%BC-T testati a 50 kW/m².

Materiale	TSR [m ² m ⁻²]	SEA [m ² kg ⁻¹]	CO %	CO ₂ %
Eraclene MP90U	1071.8 ± 23.7	433.8 ± 16	0.0044	0.22
Eraclene MP90U + 20%w BC-T	705.5 ± 31.5	301.1 ± 23.9	0.0045	0.20

Con un Heat Flux elevato il residuo finale è stato, come nei casi precedenti, di circa il 9% mentre il pkHRR è diminuito del 46% grazie alla presenza della carica.

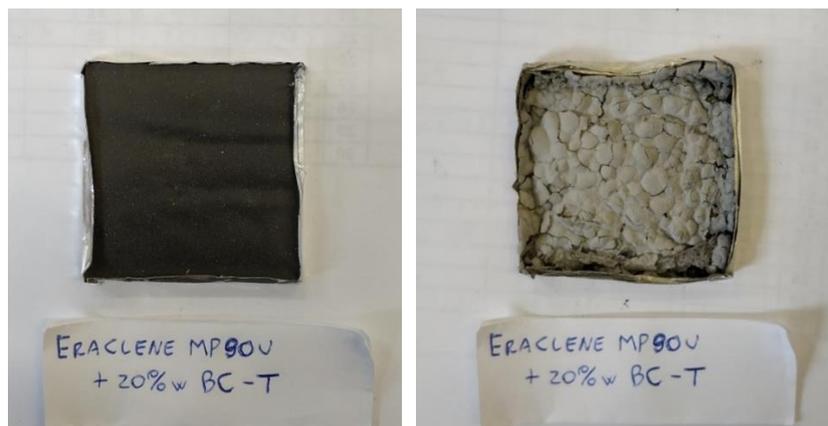


Figura 4.44: Campione prima della prova e residuo dopo la prova di Eraclene + 20%wt BC-T

La curva riguardante l'HRR mostra nuovamente una riduzione del TTI, mentre la forma della curva del composito tende a perdere lo stato stazionario visto con i due flussi

minori, anche se come già anticipato in precedenza, il picco risulta quasi dimezzato rispetto al valore raggiunto dall'Eraclene vergine.

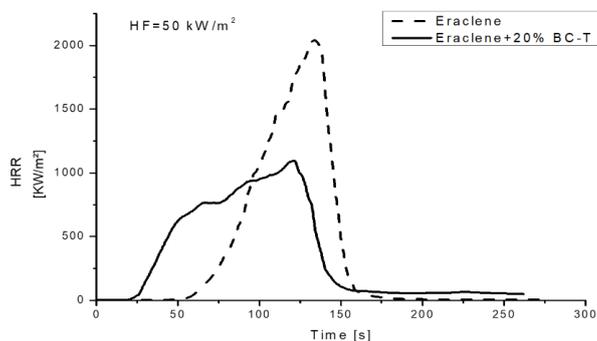


Figura 4.45: Confronto delle curve HRR in funzione del tempo per l'Eraclene e l'Eraclene+20%BC-T

La curva riguardante il THR (figura 4.46) risulta molto simile a quella ottenuta con un flusso di calore pari a 35 kW/m², tendendo nuovamente ad approssimarsi al comportamento riscontrato nel polimero puro.

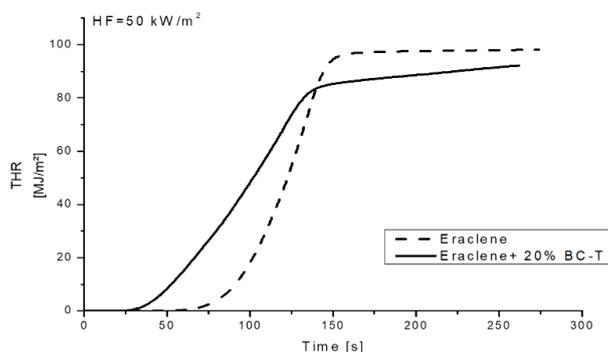


Figura 4.46: Confronto delle curve THR in funzione del tempo per l'Eraclene e l'Eraclene+20%BC-T

In figura 4.47 è possibile notare come rispetto ai flussi precedenti ci sia stata una riduzione del TSR minore, pari solo al 34%.

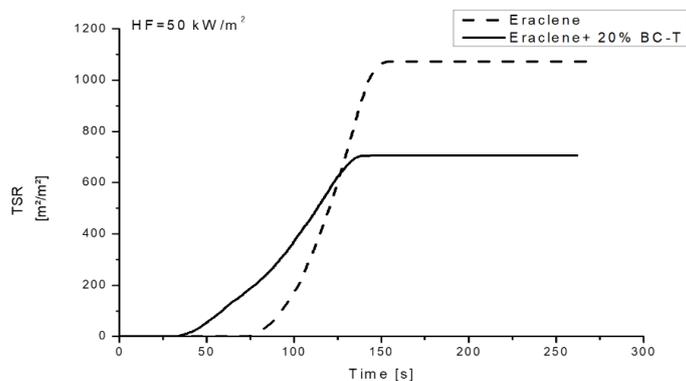


Figura 4.47: Confronto delle curve TSR in funzione del tempo per l'Eraclene e l'Eraclene+20%BC-T

4.4.2.2.4 Discussione risultati dell'Eraclene rispetto all'heat flux

I grafici mostrati in figura 4.48 permettono di valutare come variano il pkHRR, il THR e il TSR al crescere del flusso termico. Le tabelle 4.19, 4.20 e 4.21 mostrano le pendenze delle curve relative al polimero caricato ed alla matrice tal quale. Il grafico inerente al pkHRR mostra come l'aggiunta di BC-T abbia diminuito in maniera significativa questo parametro rispetto alla matrice non caricata per tutti e tre i flussi considerati. Le due rette risultano divergenti tra di loro, evidenziando come, andando da un flusso basso ad uno elevato, la riduzione del pkHRR rispetto al polimero puro sia aumentata, passando dal 41% al 46%. Valutando invece le rette riguardanti il THR e il TSR dei polimeri caricati e non, rispetto alla variazione del flusso termico, esse presentano un andamento simile. Per entrambi i parametri, infatti, le due rette tendono a convergere; quindi, diminuiscono la distanza reciproca passando da 25 a 50 kW/m² come valore di flusso termico. La riduzione del TSR, ad esempio, è passata dal 72% con un flusso di 25 kW/m² al 34% con il flusso a 50 kW/m².

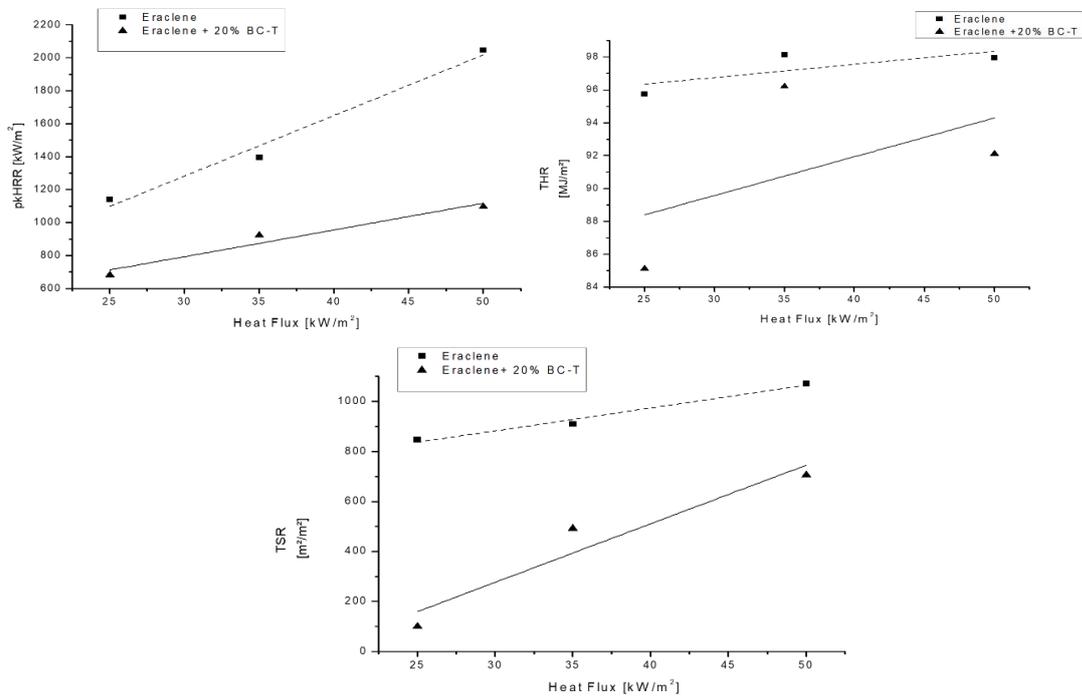


Figura 4.48: Grafici dell'pkHRR, del THR e del TSR rispetto all'heat flux

Tabella 4.19: pendenza rette pkHRR vs HF

Provino	Pendenza
Eraclene MP90U	36,776
Eraclene MP90U + 20%w BC-T	16,212

Tabella 4.20: pendenza rette THR vs HF

Provino	Pendenza
Eraclene MP90U	0,080
Eraclene MP90U + 20%w BC-T	0,236

Tabella 4.21: pendenza rette TSR vs HF

Provino	Pendenza
Eraclene MP90U	9,143
Eraclene MP90U + 20%w BC-T	23,445

4.4.2.3 Confronto risultati Lupolen vs Eraclene caricati e puri

Dopo aver analizzato i dati inerenti alle prove al cono calorimetro delle due tipologie di HDPE caricate e non, risulta possibile confrontare i due compositi ottenuti, per valutare il miglioramento nel comportamento alla combustione derivante dall'aggiunta del BC-T. Le differenze principali riscontrate nei due compositi, per tutti e tre i flussi considerati, possono essere spiegate dalle due possibili vie di degradazione termica, mostrate in figura 4.49, seguite maggiormente dal Lupolen e dall'Eraclene caricati.

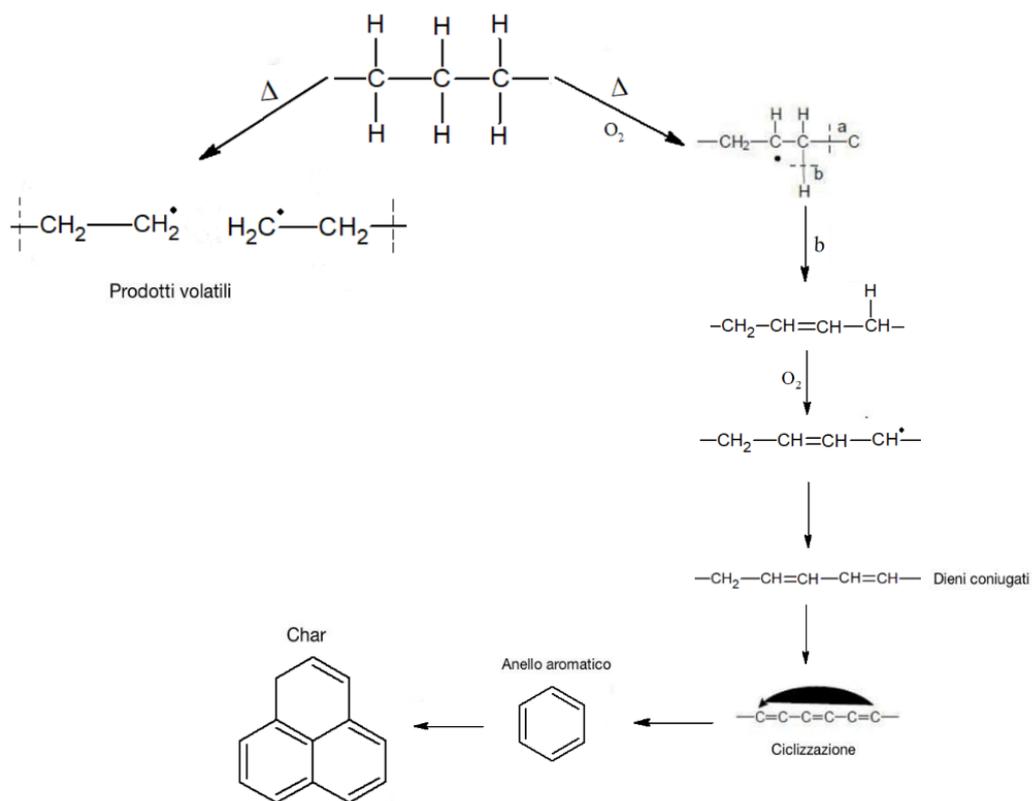


Figura 4.49: illustrazione delle vie di degradazione termica

La via degradativa seguita principalmente dal composito a matrice Lupolen (mostrata a sinistra nell'immagine) vede per effetto della temperatura la rottura del legame carbonio-carbonio della catena principale, con formazione di prodotti volatili. Il composito a matrice Eraclene segue maggiormente invece la via mostrata a destra, dove per effetto dell'ossigeno e della temperatura, viene catalizzata la reazione di

deidrogenazione ossidativa (ovvero la rottura del legame carbonio-idrogeno) con formazione prima di radicali interni alla catena e successivamente di dieni coniugati. Essi in seguito ciclizzano portando ad anelli aromatici isolati che condensando formano una struttura carboniosa stabile ad alte temperature, ovvero il char.

4.4.2.3.1 Confronto curve HRR vs tempo

In figura 4.50 è possibile vedere il confronto tra le curve inerenti all'HRR delle matrici tal quali ai tre differenti valori di flusso termico. Lo scopo di queste immagini è mostrare come, senza la presenza del BC-T, le due tipologie di HDPE abbiano un rilascio di calore pressoché identico e le loro curve risultino quasi sovrapponibili.

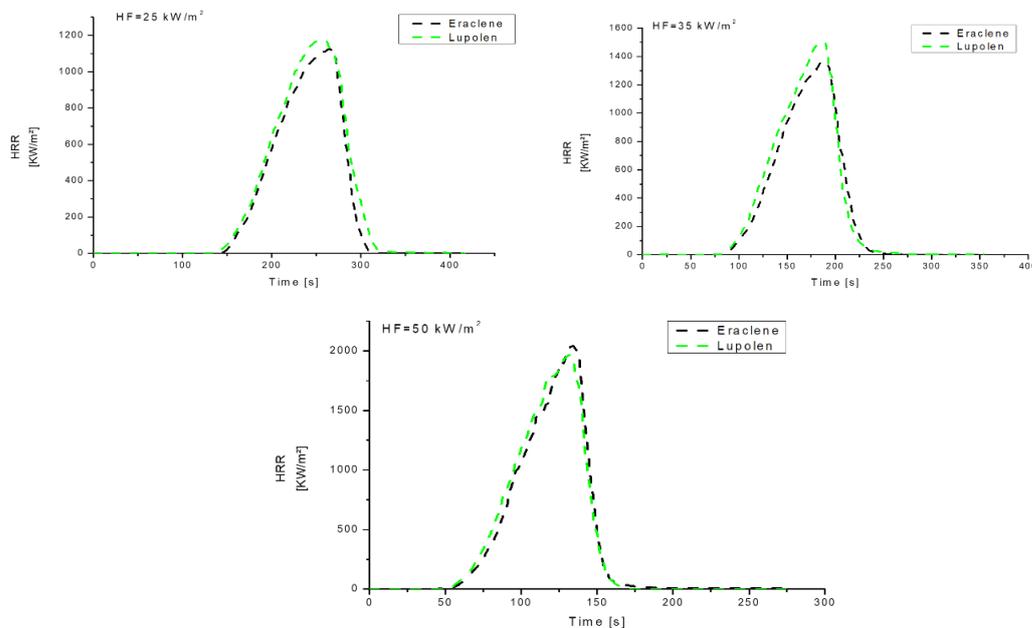


Figura 4.50: Curve HRR vs tempo del Lupolen e dell'Eraclene ai tre differenti flussi

In figura 4.51 è invece mostrato il confronto tra le curve HRR delle due matrici caricate ai tre flussi termici. Come spiegato precedentemente, l'aggiunta del 20% di BC-T crea delle differenze nel meccanismo di degradazione che coinvolge le due matrici e ciò influisce su come e quanto il calore viene rilasciato durante la combustione. Osservando le curve dei due compositi con un flusso di 25 kW/m² è possibile osservare come il Lupolen abbia un picco più elevato rispetto all'Eraclene, poiché predilige la via di formazione dei prodotti volatili. Invece, come già anticipato nel paragrafo precedente,

l'Eraclene presenta, al posto del picco, uno stato stazionario al centro del grafico dovuto ad una maggiore produzione di char che permette di proteggere la fase condensata dal calore e diminuisce la produzione di sostanze volatili. Aumentando il flusso a $HF=35 \text{ kW/m}^2$ l'Eraclene tende a cambiare meccanismo di degradazione promuovendo maggiormente la via di produzione di sostanze volatili a discapito della formazione di char, come è possibile vedere dal grafico. Il plateau visto in precedenza a 25 kW/m^2 , dura meno nel tempo e si ha un picco, poiché la minor quantità di char formata perde parte delle sue proprietà barriera, non riuscendo a resistere all'aumento del flusso. Il Lupolen, d'altra parte, mantiene lo stesso andamento visto rispetto al flusso minore. Arrivando ad un $HF=50 \text{ kW/m}^2$, la curva dell'Eraclene caricato tende ad assumere una forma simile a quella inerente al Lupolen testato ai flussi minori, perdendo del tutto lo stato stazionario e degradando principalmente tramite formazione di prodotti volatili.

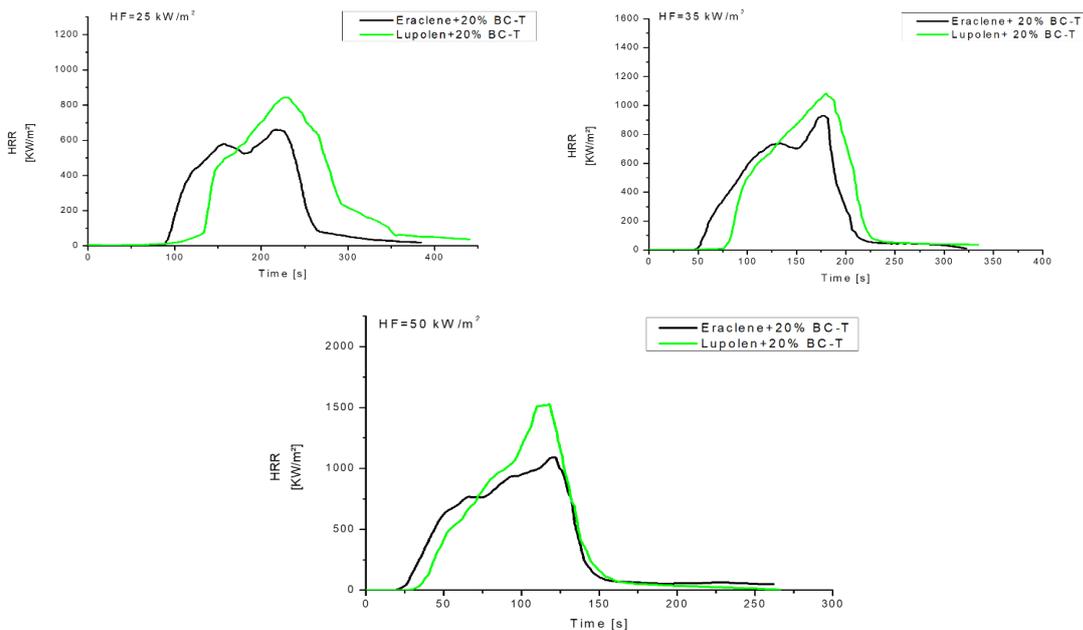


Figura 4.51: Curve HRR vs tempo del Lupolen + 20%wt BC-T e dell'Eraclene + 20%wt BC-T ai tre differenti flussi

4.4.2.3.2 Confronto curve THR vs tempo

In figura 4.52 e 4.53 è possibile vedere il confronto tra le curve inerenti all'THR delle matrici tal quali e dei compositi ai tre differenti valori di flusso termico. Come è possibile vedere i polimeri vergini hanno un andamento molto simile ma un valore di THR finale differente. Questa differenza deriva dal fatto che l'Eraclene porta maggiormente alla

formazione di char ed esso non contribuisce al THR invece, il Lupolen, ha un THR intrinsecamente maggiore perché durante la degradazione segue principalmente la via che porta alla formazione di prodotti volatili. Il divario tra le due matrici si va colmando all'aumentare del flusso termico, arrivando ad una completa sovrapposizione delle curve per un $HF=50 \text{ kW/m}^2$, poiché l'Eraclene tende a degradare seguendo lo stesso meccanismo del Lupolen.

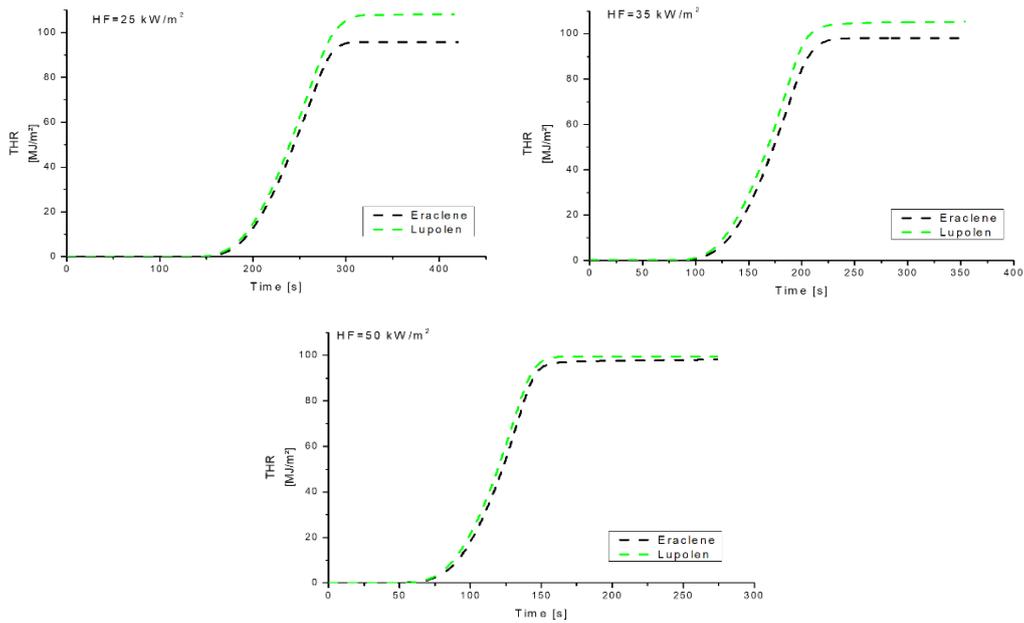


Figura 4.52: Curve THR vs tempo del Lupolen e dell'Eraclene ai tre differenti flussi

Osservando il confronto tra le curve dei materiali compositi è possibile fare considerazioni analoghe a quelle viste in precedenza per le matrici tal quali. Il Lupolen mantiene quasi invariato il suo andamento all'aumentare del valore di Heat Flux, mentre l'Eraclene diminuisce la formazione di char in favore della produzione di sostanze volatili. La conseguenza di questo comportamento è la riduzione delle proprietà barriera e l'aumento del valore di THR, che va ad equiparare quello del composito a matrice Lupolen.

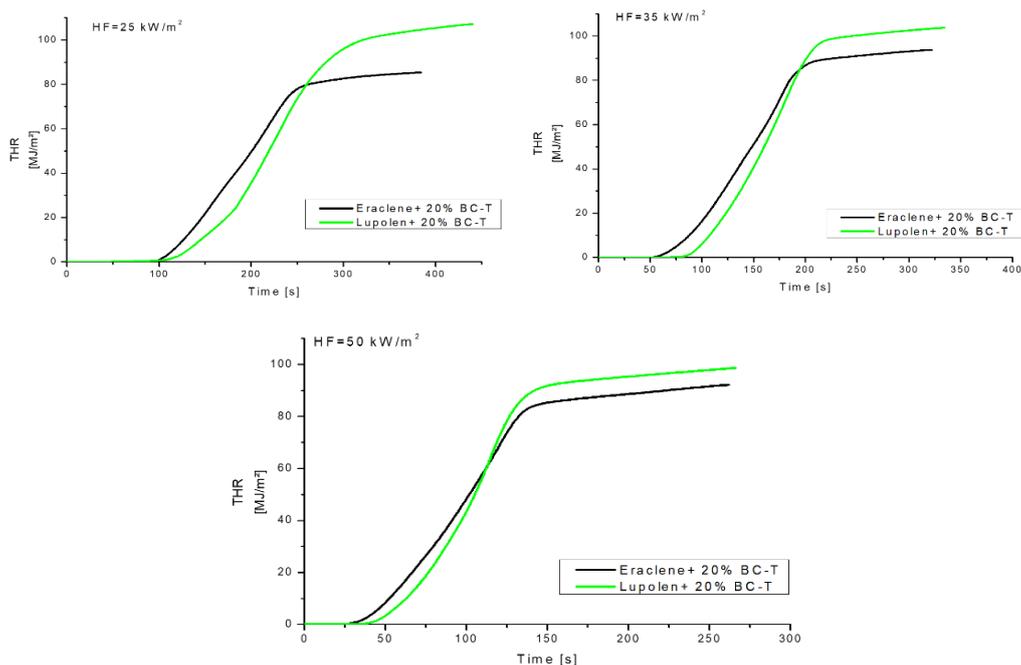


Figura 4.53: Curve THR vs tempo del Lupolen + 20%wt BC-T e dell'Eraclene + 20%wt BC-T ai tre differenti flussi

4.4.2.4 Confronto risultati Alcudia vs Alcudia + 20%wt BC-T

4.4.2.4.1 Prove a flusso di 25 kW/m²

In tabella 4.22 e 4.23 vengono riportati i dati ottenuti dalle prove al cono calorimetro dell'Alcudia e dell'Alcudia + 20%wt BC-T. In figura 4.54 vengono mostrate le immagini dei campioni del composito prima e dopo il test. Nel caso dell'Alcudia tal quale l'intero polimero partecipa alla combustione determinando un residuo finale pari a zero. Dalle tabelle è possibile notare come con un Heat Flux pari a 25 kW/m² sono diminuiti sia i parametri relativi alla combustione che quelli inerenti ai fumi, grazie all'aggiunta della carica. Il composito rispetto alla matrice tal quale ha ottenuto una sostanziale riduzione del pkHRR e del TTI, con valori rispettivamente del 41% e del 50%. Queste variazioni hanno portato a un miglioramento del FIGRA, che diminuisce e ad un peggioramento dell'FPI, che diminuisce. Il THR ha subito variazioni molto ridotte mentre il residuo a fine prova è passato da 0 al 9%. Per quanto riguarda i parametri relativi ai fumi è importante sottolineare come il BC-T abbia permesso di ridurre il TSR del 50% e il SEA del 44%.

Tabella 4.22: Media dei dati con deviazione standard, riferiti alla combustione, ottenuti al cono calorimetro dei provini in Alcludia e in Alcludia+20%BC-T testati a 25 kW/m².

Materiale	TTI [s]	pkHRR [kW m ⁻²]	Riduzione pkHRR [%]	ttpkHRR [s]	THR [MJ m ⁻²]	Massa residua [%]	FPI $\left[\frac{s}{(kW/m^2)}\right]$	FIGRA $\left[\frac{(kW/m^2)}{s}\right]$
Alcludia PE022	127 ± 1	1108.1 ± 70.8	-	238 ± 3	91.1 ± 2.5	0	0.115 ± 0.009	4.7 ± 0.2
Alcludia PE022 + 20%w BC-T	64 ± 11	653.3 ± 80.2	41	186 ± 6	82.7 ± 2.6	9 ± 1	0.100 ± 0.005	3.4 ± 0.3

Tabella 4.23: Media dei dati con deviazione standard, riferiti ai fumi, ottenuti al cono calorimetro dei provini in Alcludia e in Alcludia+20%BC-T testati a 25 kW/m².

Materiale	TSR [m ² m ⁻²]	SEA [m ² kg ⁻¹]	CO %	CO ₂ %
Alcludia PE022	1255.9 ± 23.8	504.2 ± 10.4	0.0026	0.25
Alcludia PE022 + 20%w BC-T	631.5 ± 83.4	283.8 ± 35.1	0.0020	0.24

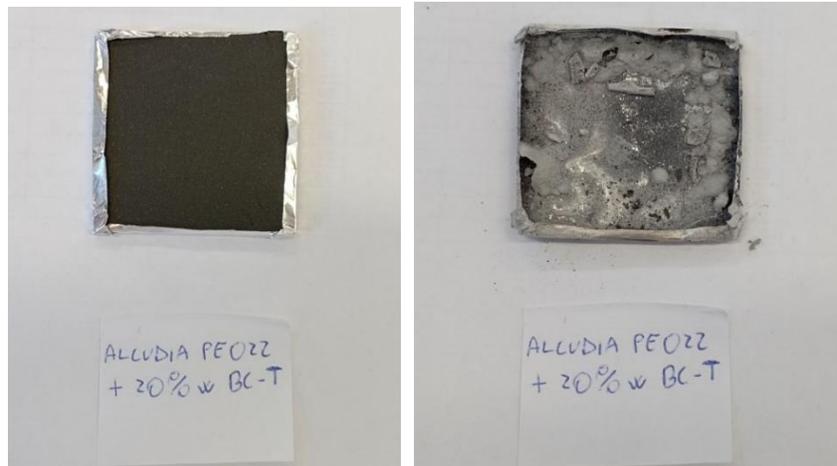


Figura 4.54: Campione prima della prova e residuo dopo la prova di Alcludia + 20%wt BC-T

Le curve relative all'HRR (figura 4.55) mostrano, come già anticipato, un tempo di innesco marcatamente anticipato per il composito ed una riduzione del valore del pkHRR.

È possibile notare come il BC-T, tramite formazione di char, abbia permesso di proteggere la matrice sottostante, creando, al posto di un vero e proprio picco, uno stato stazionario che si protrae nel tempo.

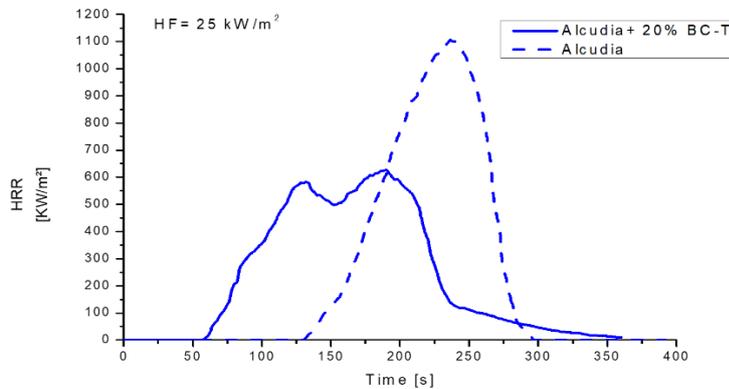


Figura 4.55: Confronto delle curve HRR in funzione del tempo per l'Alcudia e l'Alcudia+20%BC-T

Riferendosi alla figura 4.56 dove vengono mostrate le curve inerenti al THR, si può evidenziare come rispetto alla curva della matrice tal quale quella del composito presenti una pendenza leggermente inferiore ma che al termine della prova le due curve tendono allo stesso valore finale.

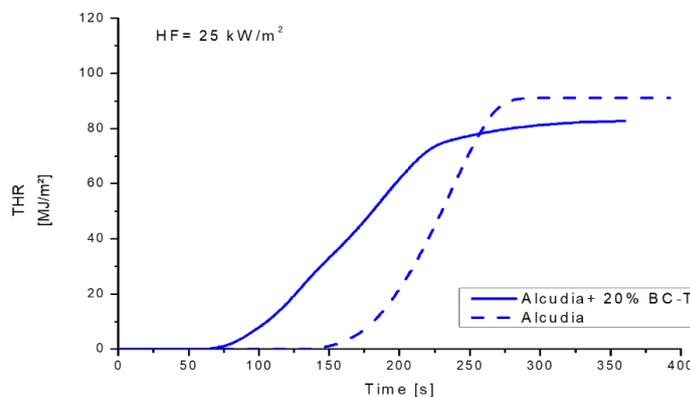


Figura 4.56: Confronto delle curve THR in funzione del tempo per l'Alcudia e l'Alcudia+20%BC-T

Nella figura 4.57 invece, è rappresentata nel tempo la variazione del TSR, dove si può notare come l'aggiunta di biochar diminuisca di circa la metà il valore di questo parametro, rispetto al polimero puro.

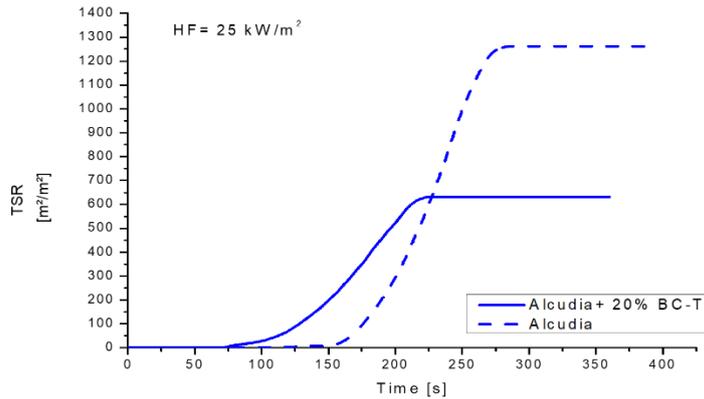


Figura 4.57: Confronto delle curve TSR in funzione del tempo per l'Alcudia e l'Alcudia+20%BC-T

4.4.2.4.2 Prove a flusso di 35 kW/m²

I materiali puro e caricato sono stati valutati successivamente con un flusso pari a 35 kW/m². I dati ottenuti sono riportati in tabella 4.24 e 4.25.

Tabella 4.24: Media dei dati con deviazione standard, riferiti alla combustione, ottenuti al cono calorimetro dei provini in Alcudia e in Alcudia+20%BC-T testati a 35 kW/m².

Materiale	TTI [s]	pkHRR [kW m ⁻²]	Riduzione pkHRR [%]	ttpkHRR [s]	THR [MJ m ⁻²]	Massa residua [%]	FPI $\left[\frac{s}{(kW/m^2)}\right]$	FIGRA $\left[\frac{(kW/m^2)}{s}\right]$
Alcudia PE022	75 ± 4	1597.1 ± 141.8	-	168 ± 1	89.4 ± 5.1	0	0.047 ± 0.002	9.5 ± 0.8
Alcudia PE022 + 20%w BC-T	29 ± 1	885.6 ± 153.2	45	133 ± 7	86.8 ± 2.8	9 ± 1	0.033 ± 0.007	6.7 ± 1.5

Tabella 4.25: Media dei dati con deviazione standard, riferiti ai fumi, ottenuti al cono calorimetro dei provini in Alcudia e in Alcudia+20%BC-T testati a 35 kW/m².

Materiale	TSR [m ² m ⁻²]	SEA [m ² kg ⁻¹]	CO %	CO ₂ %
Alcudia PE022	896.4 ± 133	385.1 ± 42.7	0.0035	0.27
Alcudia PE022 + 20%w BC-T	228.9 ± 119.1	105.1 ± 50.9	0.0020	0.26



Figura 4.58: Campione prima della prova e residuo dopo la prova di Alcudia + 20%wt BC-T

Confrontando il polimero puro con il composito si ha una riduzione del pkHRR del 45% ed il residuo passa da 0 al 9%. Osservando la figura 4.59 riferita all'HRR dei due materiali, come nel caso del flusso minore, si nota una riduzione sostanziale sia del TTI che del valore di picco, anche se in questo caso non viene mantenuto il plateau al centro della curva del composito.

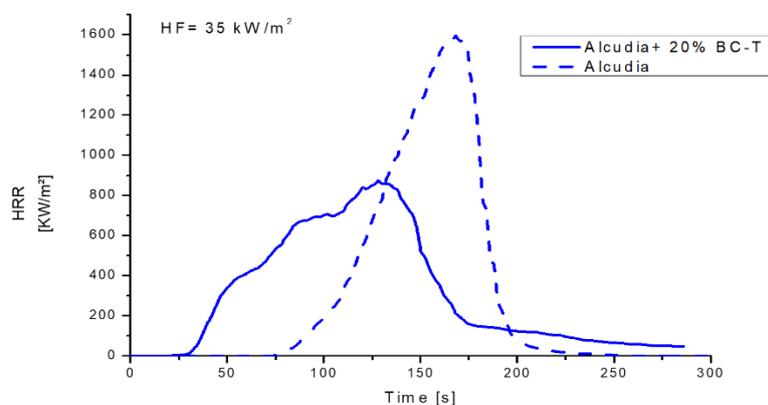


Figura 4.59: Confronto delle curve HRR in funzione del tempo per l'Alcudia e l'Alcudia+20%BC-T

Nel caso del THR valgono le stesse considerazioni viste precedentemente e le due curve tendono al medesimo valore finale.

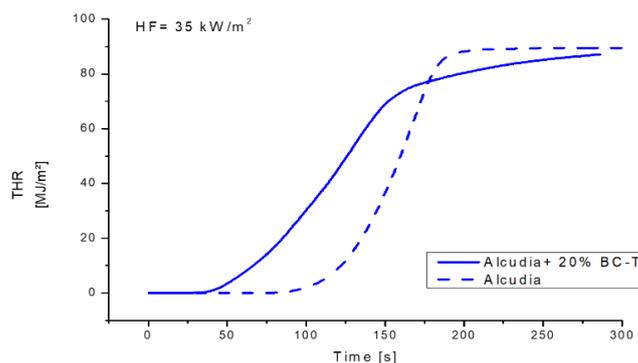


Figura 4.60: Confronto delle curve THR in funzione del tempo per l'Alcudia e l'Alcudia+20%BC-T

In figura 4.61 il grafico inerente al TSR mostra una marcata riduzione di questo valore rispetto alla matrice tal quale pari al 75%.

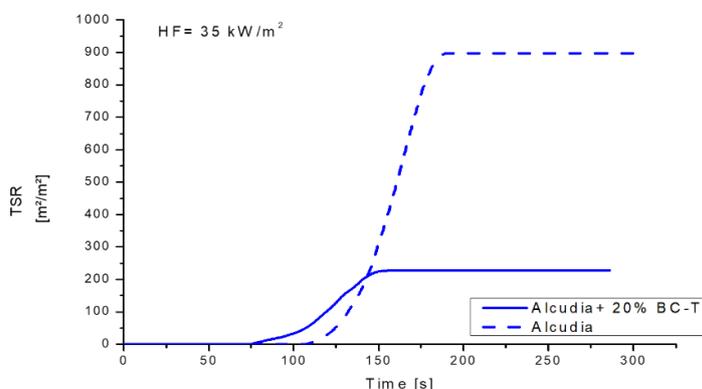


Figura 4.61: Confronto delle curve TSR in funzione del tempo per l'Alcudia e l'Alcudia+20%BC-T

4.4.2.4.3 Prove a flusso di 50 kW/m²

Infine, i materiali sono stati testati con un flusso di calore pari a 50 kW/m². I risultati ottenuti sono riportati nella tabella 4.26 e 4.27.

Tabella 4.26: Media dei dati con deviazione standard, riferiti alla combustione, ottenuti al cono calorimetro dei provini in Alcudia e in Alcudia+20%BC-T testati a 50 kW/m².

Materiale	TTI [s]	pkHRR [kW m ⁻²]	Riduzione pkHRR [%]	ttpkHRR [s]	THR [MJ m ⁻²]	Massa residua [%]	FPI $\left[\frac{s}{(kW/m^2)}\right]$	FIGRA $\left[\frac{(kW/m^2)}{s}\right]$
Alcudia PE022	50 ± 6	2165.1 ± 102.4	-	128 ± 6	96.2 ± 2	0	0.023 ± 0.004	16.9 ± 1.5
Alcudia PE022 + 20%w BC-T	16 ± 3	1440.8 ± 11.8	33	97 ± 1	87.1 ± 3.0	8 ± 1	0.011 ± 0.002	14.9 ± 0.1

Tabella 4.27: Media dei dati con deviazione standard, riferiti ai fumi, ottenuti al cono calorimetro dei provini in Alcludia e in Alcludia+20%BC-T testati a 50 kW/m².

Materiale	TSR [m ² m ⁻²]	SEA [m ² kg ⁻¹]	CO %	CO ₂ %
Alcludia PE022	827.5 ± 20.4	356 ± 4.8	0.0039	0.32
Alcludia PE022 + 20%w BC-T	400.1 ± 25.2	185.1 ± 5.7	0.0028	0.32

In quest'ultimo caso il materiale composito ha un pkHRR con una riduzione pari al 33% e il residuo finale passa da 0 all'8%.



Figura 4.62: Campione prima della prova e residuo dopo la prova di Alcludia+ 20%wt BC-T

La curva riguardante l'HRR del composito tende, con questi parametri, ad un andamento in cui è presente un picco ben evidente anche se il suo valore continua ad essere decisamente minore rispetto alla matrice pura.

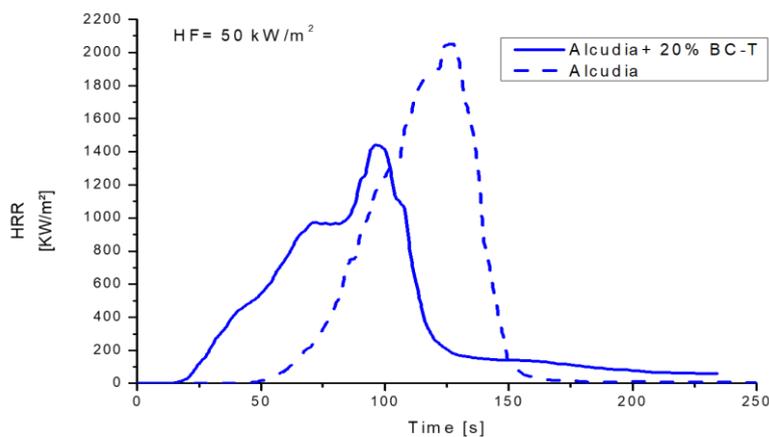


Figura 4.63: Confronto delle curve HRR in funzione del tempo per l'Alcludia e l'Alcludia+20%BC-T

La curva riguardante il THR risulta molto simile a quella ottenuta con un flusso di calore pari a 25 kW/m^2 mentre quella riferita al TSR vede grazie al biochar ancora una volta una riduzione sostanziale di questo parametro pari a 52%.

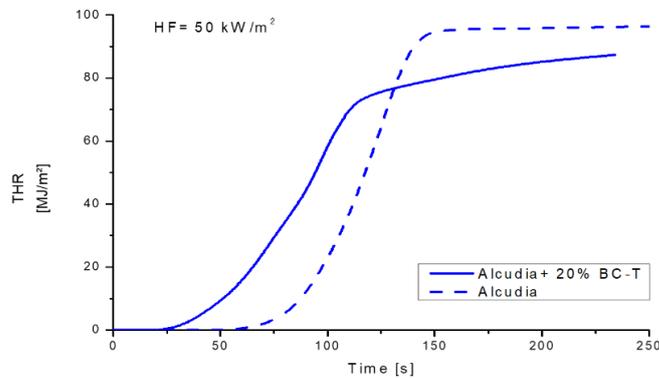


Figura 4.64: Confronto delle curve THR in funzione del tempo per l'Alcudia e l'Alcudia+20%BC-T

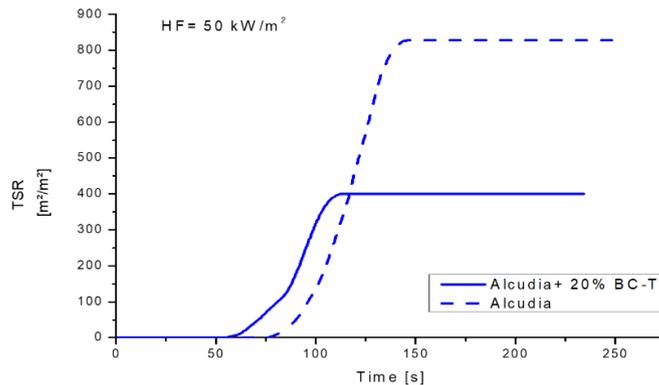


Figura 4.65: Confronto delle curve TSR in funzione del tempo per l'Alcudia e l'Alcudia+20%BC-T

4.4.2.4.4 Discussione risultati dell'Alcudia rispetto all'heat flux

In figura 4.66 vengono mostrati i grafici che permettono di valutare come variano il pkHRR, il THR e il TSR al crescere del flusso termico. Le tabelle 4.28, 4.29 e 4.30 mostrano le pendenze delle curve relative ai compositi ed alla matrice tal quale. Il grafico riguardante il pkHRR mette in luce come la carica abbia permesso di ridurre in maniera sostanziale questo parametro per tutti e tre i flussi considerati, rispetto al polimero puro. La riduzione del pkHRR è passata dal 41% con un flusso di 25 kW/m^2 a 33% con il flusso a 50 kW/m^2 , mostrando come diminuisca la differenza di questo parametro all'aumentare del flusso tra polimero tal quale e quello caricato. Le rette inerenti al THR

presentano un valore della pendenza molto simile, indice del fatto che, andando da un flusso basso ad uno elevato, la diminuzione di questo parametro sia rimasta costante. Valutando invece le rette riguardanti il TSR dei polimeri caricati e puri esse tendono a convergere, come evidenziato dalle loro pendenze, diminuendo la distanza reciproca passando da 25 a 50 kW/m². La riduzione del TSR è stata per i tre flussi termici rispettivamente del 50%, del 75% e del 52%.

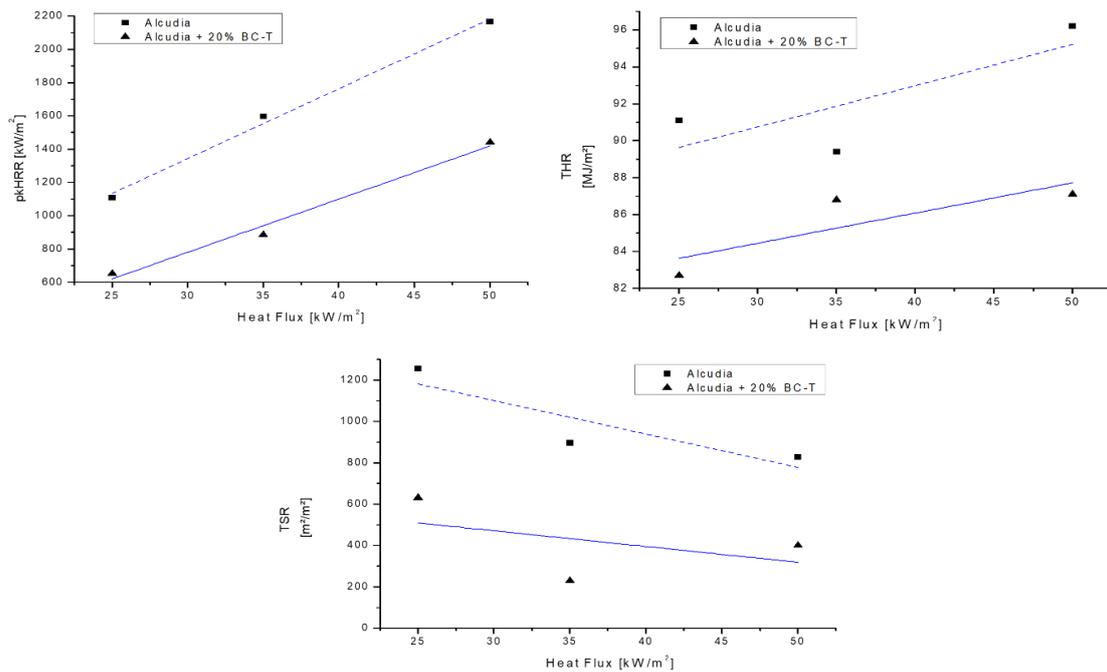


Figura 4.66: Grafici dell'pkHRR, del THR e del TSR rispetto all'heat flux

Tabella 4.28: pendenza rette pkHRR vs HF

Provino	Pendenza
Alcudia PE022	41,901
Alcudia PE022 + 20%w BC-T	31,935

Tabella 4.29: pendenza rette THR vs HF

Provino	Pendenza
Alcudia PE022	0,223
Alcudia PE022 + 20%w BC-T	0,164

Tabella 4.30: pendenza rette TSR vs HF

Provino	Pendenza
Alcudia PE022	-16,146
Alcudia PE022 + 20%w BC-T	-7,624

4.4.2.5 Confronto risultati Alcudia vs Eraclene caricati e puri

In questo paragrafo verranno confrontati i risultati ottenuti al cono calorimetro tra l'LDPE e l'HDPE (Eraclene) per mettere in luce possibili considerazioni inerenti alle proprietà di ritardo alla fiamma tra due matrici con differente densità.

4.4.2.5.1 Confronto curve HRR vs tempo

In figura 4.67 è possibile vedere il confronto tra le curve dei polimeri puri ai tre differenti flussi termici inerenti all'HRR in funzione del tempo. I grafici mostrano come non ci siano sostanziali differenze tra l'HDPE e LDPE senza la presenza del biochar in risposta al flusso di calore, infatti le curve tendono a sovrapporsi.

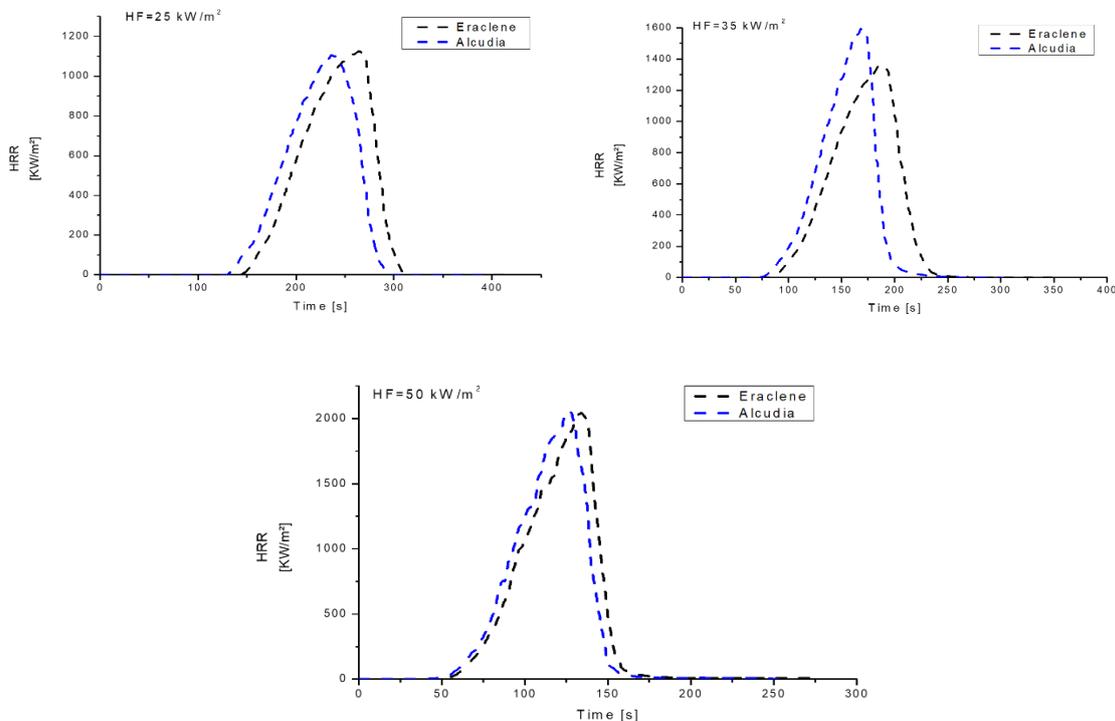


Figura 4.67: Curve HRR vs tempo dell'Alcudia e dell'Eraclene ai tre differenti flussi

Osservando la figura 4.68 è possibile invece osservare il confronto tra le curve nel caso dei rispettivi compositi. I grafici mostrano come l'aggiunta del BC-T porti nell'Alcudia ad un meccanismo degradativo simile a quello seguito dall'Eraclene, ovvero una maggiore formazione di char rispetto ai prodotti volatili. Una prova di quanto appena detto si può vedere nel grafico a 25 kW/m², dove LDPE caricato presenta lo stesso stato stazionario già evidenziato nell'Eraclene della durata di circa 100 s. La differenza principale tra i due

polimeri caricati è che l'HDPE ha un tempo di innesco maggiore sia nel caso di flusso basso che in quello intermedio, indice del fatto che una maggiore densità permette di creare uno strato di biochar maggiormente stabile in superficie che ritarda l'inizio della combustione del provino. A 50 kW/m^2 il divario tra le due curve nel primo tratto scompare, infatti si ha lo stesso tempo di innesco e la stessa pendenza, però risulta ancora evidente come l'HDPE sia maggiormente resistente al flusso di calore; infatti, il suo picco presenta un valore inferiore rispetto a quello dell'Alcudia e traslato nel tempo di 25 s.

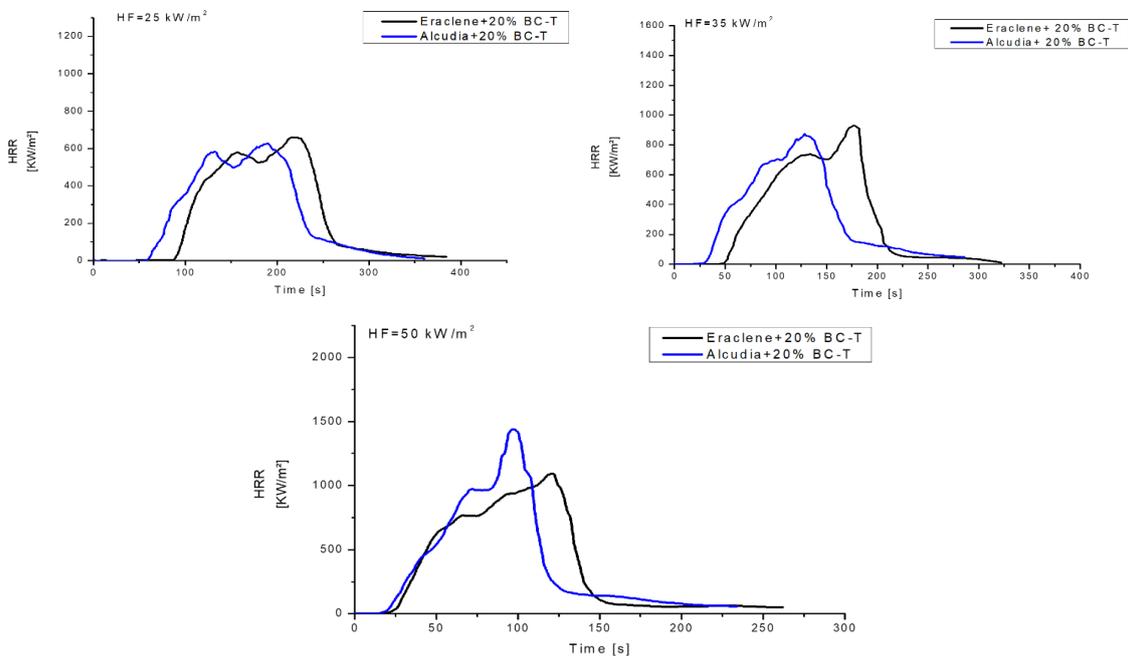


Figura 4.68: Curve HRR vs tempo dell'Alcudia + 20%wt BC-T e dell'Eraclene + 20%wt BC-T ai tre differenti flussi

4.4.2.3.2 Confronto curve THR vs tempo

In figura 4.69 vengono mostrati i grafici inerenti al THR per i due polimeri non caricati. Il confronto mostra un comportamento molto simile tra le due tipologie di polietilene, e con un flusso elevato si ha perfino la completa sovrapposizione delle curve.

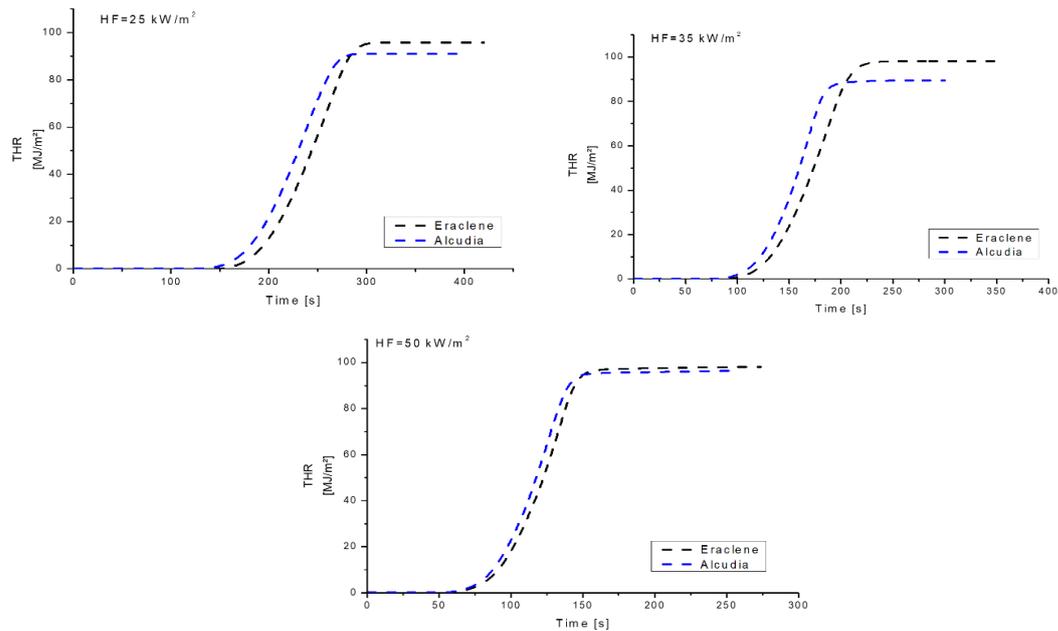


Figura 4.69: Curve THR vs tempo dell'Alcudia e dell'Eraclene ai tre differenti flussi

Osservando le curve in figura 4.70 riferite ai materiali caricati dimostrano come valgano ancora le stesse considerazioni fatte su l'HRR nel paragrafo precedente. L'Eraclene per il flusso basso ed intermedio presenta un ritardo nell'innescò ma alla fine della prova viene raggiunto pressoché lo stesso valore di THR dell'Alcudia. Infine, osservando la curva a 50 kW/m² si nota come le curve dei due compositi risultino praticamente sovrapponibili.

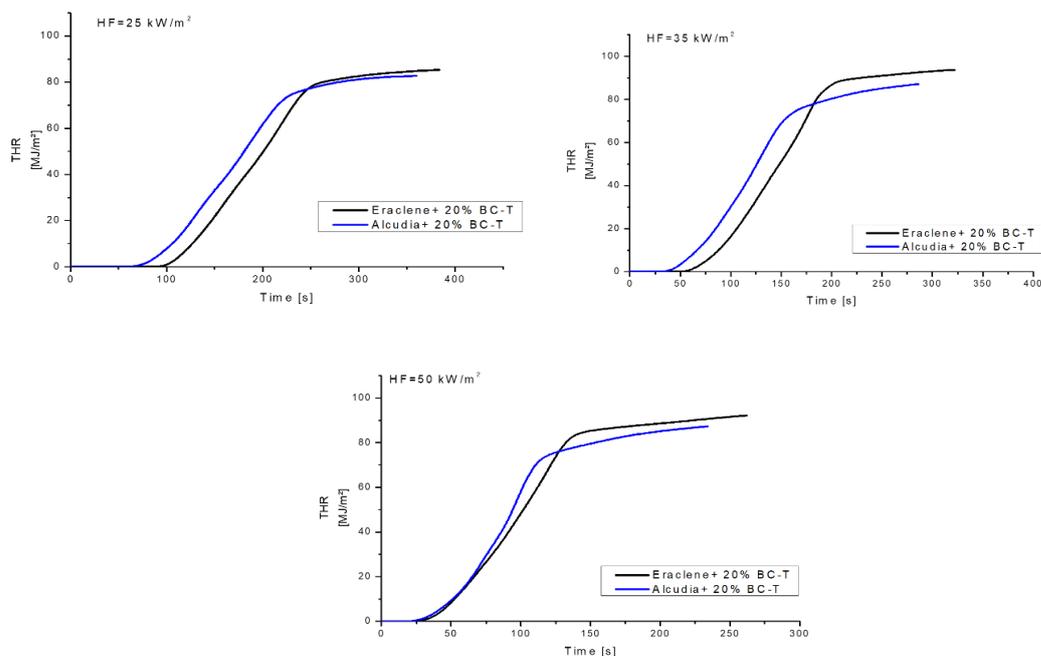


Figura 4.70: Curve THR vs tempo dell'Alcudia + 20%wt BC-T e dell'Eraclene + 20%wt BC-T ai tre differenti flussi

4.5 Risultati prove meccaniche

4.5.1 Confronto risultati Lupolen vs Lupolen+ 20%wt BC-T

In figura 4.71 è possibile osservare le tipiche curve sforzo-deformazione ottenute in seguito alle prove a trazione effettuate sul Lupolen puro e caricato con BC-T.

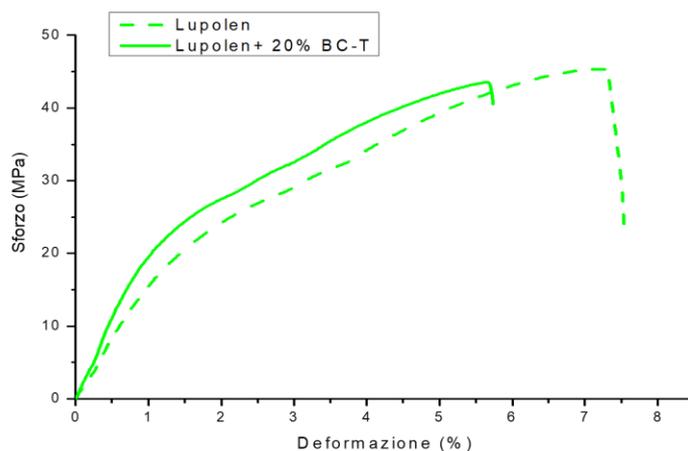


Figura 4.71: Curve sforzo-deformazione del Lupolen e del Lupolen+ 20%BC-T

Mentre in tabella 4.31, sono mostrati i valori relativi al modulo elastico, la deformazione a rottura e lo sforzo di snervamento ottenuti.

Tabella 4.31: Media dei dati con deviazione standard, riferiti alle proprietà meccaniche, ottenute al dinamometro dei provini in Lupolen e in Lupolen+20%BC-T

Materiale	Modulo elastico (E) [MPa]	Deformazione a rottura (ϵ) [%]	Sforzo di snervamento (σ_y) [MPa]
Lupolen 5021DX	1442.4 \pm 39.5	7.6 \pm 0.3	45.5 \pm 1.0
Lupolen 5021DX + 20%w BC-T	1985.5 \pm 52.8	5.9 \pm 0.2	43.7 \pm 1.5

I dati mostrano come l'aggiunta di BC-T abbia portato ad un incremento del modulo elastico del 38% e ad una riduzione della duttilità rispetto alla matrice tal quale.

L'aumento della rigidità è dovuto al fatto che il biochar ostacola il rilassamento degli sforzi della matrice bloccando il movimento degli entanglements delle catene polimeriche. In figura 4.72 è mostrato un confronto tra i provini prima e dopo le prove di trazione.



Figura 4.72: provini prima e dopo la prova a trazione: a sx in Lupolen e a dx in Lupolen+ 20%BC-T

4.5.2 Confronto risultati Eraclene vs Eraclene+ 20%wt BC-T

In figura 4.73 è mostrata il confronto tra le curve sforzo-deformazione ottenute per l'Eraclene puro e caricato.

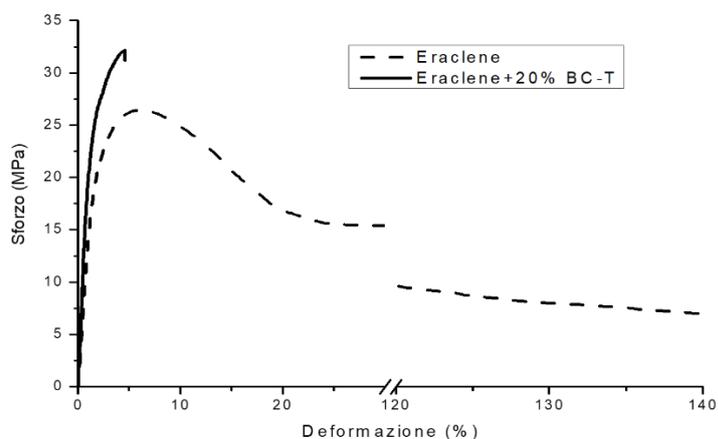


Figura 4.73: Curve sforzo-deformazione dell'Eraclene e dell'Eraclene + 20%BC-T

In tabella 4.32 vengono riportati i dati relativi alle proprietà meccaniche misurate.

Tabella 4.32: Media dei dati con deviazione standard, riferiti alle proprietà meccaniche, ottenute al dinamometro dei provini in Eraclene e in Eraclene+20%BC-T

Materiale	Modulo elastico (E) [MPa]	Deformazione a rottura (ϵ) [%]	Sforzo di snervamento (σ_v) [MPa]
Eraclene MP90U	1468.1 \pm 103.7	163.8 \pm 39.9	26.4 \pm 2.1
Eraclene MP90U + 20%w BC-T	2161.7 \pm 125.8	5.6 \pm 0.9	32.5 \pm 3.2

Le curve ottenute mettono in luce come la presenza del BC-T abbia modificato in maniera sostanziale la risposta del materiale ad uno sforzo di trazione, passando da un comportamento duttile ad uno totalmente fragile. Il composito rispetto alla matrice tale quale presenta una diminuzione della deformazione a rottura del 97% ed un aumento del modulo elastico del 47%. L'Eraclene puro rispetto al Lupolen possiede una viscosità decisamente inferiore che spiega la differenza tra le due matrici nel comportamento a trazione. Anche nel caso dell'Eraclene il meccanismo che porta ad una marcata riduzione della duttilità e ad un aumento della rigidità è dato dal biochar che non permette il movimento degli entanglements e quindi il rilassamento degli sforzi nella matrice polimerica. In figura 4.74 è mostrato un confronto tra i provini prima e dopo le prove di trazione.

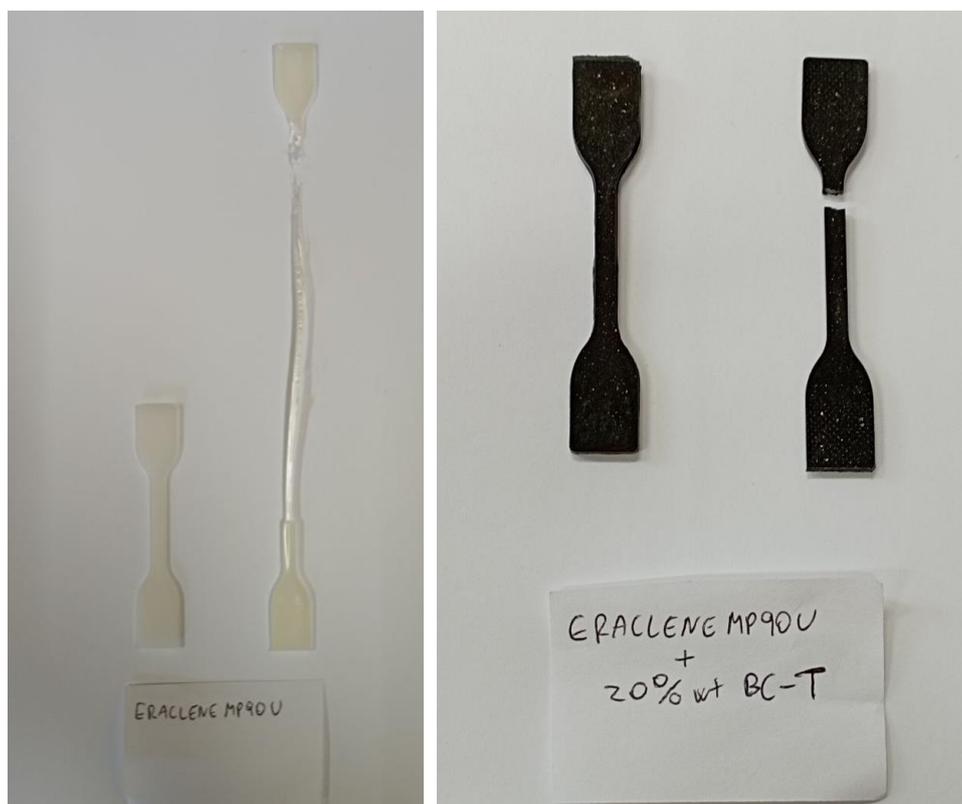


Figura 4.74: provini prima e dopo la prova a trazione: a sx in Eraclene e a dx in Eraclene+ 20%BC-T

Capitolo 5 - Conclusioni

In questo lavoro si è voluto indagare sulle proprietà termiche, meccaniche e di ritardo alla fiamma di compositi a matrice polimerica caricate con biochar. Per la composizione di questi materiali sono state utilizzate matrici di HDPE (Eraclene MP90U e Lupolen 5021DX) e LDPE (Alcudia PE022) contenenti biochar (BC-T) proveniente da pirolisi del Tetra Pak®. Questa carica è stata utilizzata al 20% in peso in tutti i compositi realizzati.

Si è indagato sulla struttura dei compositi ottenuti, sulla morfologia e sulla composizione chimica delle cariche utilizzate tramite analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) accoppiata con analisi EDS. In seguito, sui provini realizzati sono state effettuate analisi a scansione differenziale e termogravimetriche, per studiarne le proprietà termiche, prove di trazione per le proprietà meccaniche, ed il test di infiammabilità verticale e il cono calorimetro per valutare il comportamento alla combustione e le proprietà di infiammabilità.

Per quanto riguarda i materiali a matrice HDPE le analisi TGA in aria hanno mostrato un aumento rilevante della stabilità termica. L'effetto della carica è stato significativo, infatti, nell'Eraclene la temperatura di massima velocità di degradazione è passata da 402°C nel polimero puro a 481°C in quello caricato, mentre il Lupolen ha visto un aumento di 53°C della temperatura di onset. Le analisi DSC non hanno evidenziato variazioni apprezzabili delle temperature intrinseche e della percentuale di cristallinità nei due compositi. Tutti i materiali testati all'UL-94 VB hanno dato una non classificazione (NC) come risultato e hanno gocciolato materiale incandescente durante la prova. Le prove al dinamometro hanno accertato che l'incorporazione del biochar è responsabile dell'aumento della rigidità e della diminuzione della duttilità rispetto alla matrice pura. L'Eraclene caricato ha mostrato nuovamente i risultati più significativi con un aumento del modulo elastico del 47% ed una diminuzione della deformazione a rottura del 97% rispetto alla matrice tal quale. Le analisi al SEM hanno evidenziato in entrambi i compositi un'ottima distribuzione della carica e per quanto riguarda la dispersione si è osservata la presenza di agglomerati con dimensioni pari circa a 200 µm,

con forma lamellare o maggiormente porosa ed irregolare. L'EDS ha messo in luce che la prima tipologia è costituita da Alluminio e la seconda da Calcio, Silicio ed Ossigeno.

I risultati al cono calorimetro hanno mostrato che il BC-T permette la riduzione sia dei parametri relativi alla combustione che quelli inerenti ai fumi. In tutte le prove si è registrato un anticipo nel tempo di innesco ed un aumento del residuo a fine prova per i compositi rispetto alla matrice vergine. Le migliori prestazioni antifiamma sono state riscontrate nei provini di Eraclene +20%BC-T. Nelle prove eseguite a 25, 35 e 50 kW/m² è stato osservato un abbassamento del pkHRR rispettivamente dell'41%, 34% e 46% rispetto al polimero puro, ed un residuo finale passato da 0 al 9%, dimostrando l'effetto di schermatura termica ottenuta grazie alla presenza della carica.

Il composito a matrice LDPE nelle prove al cono calorimetro ha mostrato miglioramenti effettivi nei parametri inerenti a fumi e combustione, se confrontato con il polimero puro. Nello specifico grazie alla presenza della carica il pkHRR si è ridotto, con i tre flussi considerati, rispettivamente del 41%, 45% e 33%, il residuo a fine prova è stato pari al 9% ma il tempo di innesco è diminuito. Il confronto tra Eraclene e Alcudia caricati ha permesso di osservare una prestazione leggermente migliore nel ritardo alla fiamma dell'HDPE, con un TTI maggiore ed un pkHRR minore, anche se l'andamento delle curve risulta accostabile.

I dati ottenuti permettono di concludere che nel caso di combustione del polietilene risulta che la differenza di viscosità ha un peso maggiore nell'efficacia del BC-T rispetto alla differenza di densità; infatti, confrontando il comportamento alla combustione tra LDPE e l'HDPE con una discrepanza di MFI (Melt Flow Index) di 10 volte esso è risultato simile, mentre nel caso delle due matrici in HDPE con una differenza di MFI di 28 volte si è riscontrata una sostanziale disuguaglianza.

Bibliografia

- [1] A. Frache, G. Camino, *Degradazione, stabilizzazione e ritardo alla fiamma di polimeri*, Roma, Edizioni Nuova Cultura 2012.
- [2] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.-M. Lopez-Cuesta, Ph. Dubois, New prospect in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites, *Materials Science and Engineering R*, 63, 2009, 100-125.
- [3] Flame retardants – online, <https://www.flameretardants-online.com> [online]
- [4] Camino, B., & Camino, G. (2019). The chemical kinetics of the polymer combustion allows for inherent fire-retardant synergism. *Polymer Degradation and Stability*, 160, 142-147.
- [5] <http://andrearattacaso.blogspot.com/2015/06/sicurezza-in-casa-cosa-devi-sapere-sul.html> [online]
- [6] Matta, S. (2016). *Nanocompositi polimerici contenenti nanoplatelets di grafene: valutazione della stabilità termica e del ritardo alla fiamma* [Tesi di laurea]. Politecnico di Torino.
- [7] Weber, K., & Quicker, P. (2018). Properties of biochar. *Fuel (Guildford)*, 217, 240-261.
- [8] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.-M. Lopez-Cuesta, Ph. Dubois, New prospect in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites, *Materials Science and Engineering R*, 63, 2009, 100-125.
- [9] Morgan, A., & Gilman, J. (2013). An overview of flame retardancy of polymeric materials: Application, technology, and future directions. *Fire and Materials*, 37(4), 259-279.
- [10] Bourbigot, S., Le Bras, M., Duquesne, S., & Rochery, M. (2004). Recent Advances for Intumescent Polymers. *Macromolecular Materials and Engineering*, 273(1), 499-511.
- [11] Sito web, <https://www.flameretardants-online.com/flame-retardants/intumescence>, [online], Settembre 2019.
- [12] Wang, X., Kalali, E., Wan, J., & Wang, D. (2017). Carbon-family materials for flame retardant polymeric materials. *Progress in Polymer Science*, 69, 22-46.
- [13] Petruzzelli, D. A. (2019). *Sviluppo di sistemi Flame Retardant a base di EPDM* [Tesi di laurea]. Politecnico di Torino.
- [14] Borsella, E. (2008). *Nanoscienze e Nanotecnologie dalla ricerca alle applicazioni*. ENEA.

- [15] Salasinska, K., Mizera, K., Celiński, M., Kozikowski, P., Borucka, M., & Gajek, A. (2020). Thermal properties and fire behavior of polyethylene with a mixture of copper phosphate and melamine phosphate as a novel flame retardant. *Fire Safety Journal*, 115, 103137.
- [16] Khanal, S., Zhang, W., Ahmed, S., Ali, M., & Xu, S. (2018). Effects of intumescent flame retardant system consisting of tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate and ammonium polyphosphate on the flame retardant properties of high-density polyethylene composites. *Composites. Part A, Applied Science and Manufacturing*, 112, 444-451.
- [17] Pan, Y., Han, L., Guo, Z., & Fang, Z. (2017). Improving the flame-retardant efficiency of aluminum hydroxide with fullerene for high-density polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(9), N/a.
- [18] <https://www.europarl.europa.eu/news/it/headlines/economy/20151201STO05603/economia-circolare-definizione-importanza-e-vantaggi> [online]
- [19] Hiloidhari M, Das D, Baruah DC (2014) Bioenergy potential from crop residue biomass in India. *Renew Sustain Energy Rev* 32:504–512
- [20] Panwar, N., Pawar, A., & Salvi, B. (2019). Comprehensive review on production and utilization of biochar. *SN Applied Sciences*, 1(2), 1-19.
- [21] Cha, J., Park, S., Jung, S., Ryu, C., Jeon, J., Shin, M., & Park, Y. (2016). Production and utilization of biochar: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry (Seoul, Korea)*, 40, 1-15.
- [22] Tagliaferro, A., Rosso, C., & Giorcelli, M. (2020). Biochar Emerging applications. *IOP*.
- [23] Sakhiya, A. K., Anand, A., & Kaushal, P. (2020). Production, activation, and applications of biochar in recent times. *Biochar*, 2, 253-285.
- [24] Domingues R R, Sánchez-Monedero M A, Spokas K A, Melo L C A, Trugilho P F, Valenciano M N and Silva C A 2020 Enhancing cation exchange capacity of weathered soils using biochar: feedstock, pyrolysis conditions and addition rate *Agronomy* 10 824
- [25] Chacon F J et al 2020 Enhancing biochar redox properties through feedstock selection, metal preloading and post-pyrolysis treatments *Chem. Eng. J.* 395 125100
- [26] Gustafson M 2019 Stockholm biochar project *Biochar and Bioenergy 2019 (Fort Collins, CO)*

- [27] Panahi, H. K. S., Dehhaghi, M., Ok, Y. S., Nizami, A. S., Khoshnevisan, B., Mussatto, S. I., ... & Lam, S. S. (2020). A comprehensive review of engineered biochar: production, characteristics, and environmental applications. *Journal of Cleaner Production*, 270, 122462.
- [28] Tam, N., Liu, Y., Bashir, H., Zhang, P., Liu, S., Tan, X., . . . Li, M. (2020). Synthesis of Porous Biochar Containing Graphitic Carbon Derived From Lignin Content of Forestry Biomass and Its Application for the Removal of Diclofenac Sodium From Aqueous Solution. *Frontiers in Chemistry*, 8, 274.
- [29] Weber, Kathrin, and Peter Quicker. "Properties of Biochar." *Fuel (Guildford)* 217 (2018): 240-61. Web.
- [30] Das, O., Sarmah, A. K., & Bhattacharyya, D. (2015). Structure–mechanics property relationship of waste derived biochars. *Science of the Total Environment*, 538, 611-620.
- [31] Das C, Tamrakar S, Kiziltas A, Xie X. Incorporation of Biochar to Improve Mechanical, Thermal and Electrical Properties of Polymer Composites. *Polymers*. 2021; 13(16):2663. <https://doi.org/10.3390/polym13162663>
- [32] Minugu, O., Gujjala, R., Shakuntala, O., Manoj, P., & Chowdary, M. (2021). Effect of biomass derived biochar materials on mechanical properties of biochar epoxy composites. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part C, Journal of Mechanical Engineering Science*, 235(21), 5626-5638.
- [33] Zhang, Q., Zhang, D., Xu, H., Lu, W., Ren, X., Cai, H., . . . Mateo, W. (2020). Biochar filled high-density polyethylene composites with excellent properties: Towards maximizing the utilization of agricultural wastes. *Industrial Crops and Products*, 146, 112185.
- [34] Gabhi, R.; Basile, L.; Kirk, D.W.; Giorcelli, M.; Tagliaferro, A.; Jia, C.Q. Electrical conductivity of wood biochar monoliths and its dependence on pyrolysis temperature. *Biochar* 2020, 2, 369–378
- [35] Ahmed K, Hasan M, Haider J. Electrical and Mechanical Properties of Sugarcane Bagasse Pyrolyzed Biochar Reinforced Polyvinyl Alcohol Biocomposite Films. *Journal of Composites Science*. 2021; 5(9):249. <https://doi.org/10.3390/jcs5090249>
- [36] Giorcelli M, Bartoli M. Development of Coffee Biochar Filler for the Production of Electrical Conductive Reinforced Plastic. *Polymers*. 2019; 11(12):1916. <https://doi.org/10.3390/polym11121916>

- [37] Li, S.; Huang, A.; Chen, Y.J.; Li, D.; Turng, L.S. Highly filled biochar/ultra-high molecular weight polyethylene/linear low density polyethylene composites for high-performance electromagnetic interference shielding. *Compos. Part B Eng.* **2018**, *153*, 277–284.
- [38] Poulouse, A., Elnour, A., Anis, A., Shaikh, H., Al-Zahrani, S., George, J., . . . Sarmah, A. (2018). Date palm biochar-polymer composites: An investigation of electrical, mechanical, thermal and rheological characteristics. *The Science of the Total Environment*, 619-620, 311-318.
- [39] Alghyamah, A., Yagoub Elnour, A., Shaikh, H., Haider, S., Manjaly Poulouse, A., Al-Zahrani, S., . . . Young Park, S. (2021). Biochar/polypropylene composites: A study on the effect of pyrolysis temperature on crystallization kinetics, crystalline structure, and thermal stability. *Journal of King Saud University. Science*, 33(4), 101409.
- [40] Das, O., Bhattacharyya, D., Hui, D., & Lau, K. (2016). Mechanical and flammability characterisations of biochar/polypropylene biocomposites. *Composites. Part B, Engineering*, 106, 120-128.
- [41] Zhang, Q., Cai, H., Yang, K., & Yi, W. (2017). Effect of biochar on mechanical and flame retardant properties of wood – Plastic composites. *Results in Physics*, 7, 2391-2395.
- [42] Matta S, Bartoli M, Frache A, Malucelli G. Investigation of Different Types of Biochar on the Thermal Stability and Fire Retardance of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers. *Polymers*. 2021; 13(8):1256. <https://doi.org/10.3390/polym13081256>
- [43] Ikram, S., Das, O., & Bhattacharyya, D. (2016). A parametric study of mechanical and flammability properties of biochar reinforced polypropylene composites. *Composites. Part A, Applied Science and Manufacturing*, 91, 177-188.
- [44] Das, O., Kim, N., Sarmah, A., & Bhattacharyya, D. (2017). Development of waste based biochar/wool hybrid biocomposites: Flammability characteristics and mechanical properties. *Journal of Cleaner Production*, 144, 79-89.
- [45] Das, O., Kim, N., Kalamkarov, A., Sarmah, A., & Bhattacharyya, D. (2017). Biochar to the rescue: Balancing the fire performance and mechanical properties of polypropylene composites. *Polymer Degradation and Stability*, 144, 485-496.
- [46] <https://www.materieplastiche.eu/pe-pp-pvc/polietilene.html>
- [47] <https://www.plasticfinder.it/hdpe/hdpe-polietilene-ad-alta-densita>

- [48] Hussin, Nuriziani. (2011). The effects of crosslinking byproducts on the electrical properties of low density polyethylene.
- [49] <https://www.lyondellbasell.com/en/products-technology/polymers/resin-type/hdpe/>
- [50] https://www.cleverchem.it/wp-content/uploads/2017/02/Eraclene_MP-90_it.pdf
- [51] <https://www.lyondellbasell.com/en/polymers/p/Lupolen-5021DX/1c20b97c-aab2-4773-ba48-1a8ef86d6921>
- [52] <https://www.lyondellbasell.com/en/products-technology/polymers/resin-type/ldpe/>
- [53] <https://www.cleverchem.it/wp-content/uploads/2017/03/ALCUDIA-PE022.pdf>
- [54] Bernagozzi, G. (2021). *Sviluppo di formulazioni a base polipropilene contenenti cariche inorganiche per stampa 3D: studio del comportamento reologico e delle proprietà meccaniche* [Tesi di laurea]. Politecnico di Torino.
- [55] www.impact-solutions.co.uk/plastic-testing/testing-capabilities-list/astm-fire-testing/astm-d-3801/
- [56] ASTM International Standard. (2020). Test Method for Measuring the Comparative Burning Characteristics of Solid Plastics in a Vertical Position (ASTM D3801-20a).
- [57] <https://www.noselab-ats.com/media/editor/10097101-it-ga01-cone-calorimetrico-rev-2-2019.pdf>
- [58] <https://www.labx.com/item/ta-instruments-q-500-tga-ready-for-use-excellent-condition/4282007>
- [59] http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/DSC_AQ20.pdf
- [60] <https://www.c2mi.ca/en/equipement/ta-instruments-q2000/attachment/ta-instruments-q2000-2/>
- [61] Ahmed, T.; Mamat, O. The Development and Characterization of HDPE-silica Sand Nanoparticles Composites. In Proceedings of the 2011 IEEE Colloquium on Humanities, Science and Engineering, Penang, Malaysia, 5–6 December 2011; pp. 6–11.
- [62] <https://blogs.zeiss.com/microscopy/en/new-generation-zeiss-evo/>
- [63] C.J. Biermann, Handbook of pulping and papermaking, Academic Press, San Diego, U.S., 1996.

Ringraziamenti

Ringrazio il professore Alberto Frache e Samuele Matta per avermi aiutato e guidato nella stesura di questo elaborato.

Un grazie speciale alla mia famiglia, a cui voglio un mondo di bene, che ha sempre creduto in me durante i miei anni di studio, senza mai farmi mancare nulla, dandomi la forza di tirare avanti fino alla fine.

Grazie ai miei amici che hanno saputo rendere magico questo periodo universitario ricco di gioie, follie e momenti da ricordare. Grazie di avermi reso ciò che sono.

Grazie alla mia ragazza che nell'ultimo anno e mezzo mi ha supportato, fatto crescere, facendomi scoprire parti di me che ancora non conoscevo e la cui presenza mi ha permesso di concludere felicemente questo meraviglioso viaggio.