

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

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



**Politecnico
di Torino**

Relatore:

Prof. Federico Carosio

Correlatore:

Dott.ssa Lorenza Maddalena

Candidata:

Luana Caruso

Luglio 2023

INDICE

1	Introduzione	1
1.1	Materiali isolanti	2
1.1.1	Infiammabilità dei materiali polimerici	4
1.1.2	Ritardanti di fiamma	5
1.1.2.1	Sistemi intumescenti	6
1.1.2.2	Nanocompositi polimero-clay	7
1.2	Materiali isolanti da fonte rinnovabile	8
1.2.1	Cellulosa	8
1.2.2	Nanocellulosa	9
1.2.3	Nanofibre di cellulosa (CNF): proprietà e applicazioni	10
1.2.4	Nanofibre di cellulosa (CNF): aerogel	12
1.3	Complessi di polielettroliti	14
1.4	Obiettivo della tesi	17
2	Materiali e metodi	19
2.1	Materiali	19
2.2	Preparazione di aerogel a base di CNF e DNA	19
2.2.1	Preparazioni complessi di polielettroliti	19
2.2.1.1	Preparazione a freddo	20
2.2.1.2	Preparazione a caldo	20
2.2.2	Preparazione aerogel	20
2.3	Preparazione dei rivestimenti ritardanti alla fiamma per le schiume di poliuretano (PU)	21
2.3.1	Preparazione sospensione	21
2.3.2	Attivazione schiuma PU e deposizione sospensione	21

2.4	Tecniche di caratterizzazione	22
2.4.1	Analisi spettroscopica infrarossa (FT-IR in modalità ATR).....	22
2.4.2	Microscopia elettronica a scansione (SEM) spettroscopia a energia diffusa (EDS)23	
2.4.3	Analisi termogravimetrica (TGA)	23
2.4.4	Prove di infiammabilità (UL-94): configurazione orizzontale.....	24
2.4.5	Test di combustione mediante calorimetria al cono a consumo di ossigeno	25
2.4.6	Caratterizzazione meccanica mediante test a compressione	26
2.4.7	Caratterizzazione conducibilità termica mediante Hot Disk.....	27
3	Risultati e discussioni.....	28
3.1	Caratterizzazione aerogel a base di CNF e DNA	28
3.1.1	Analisi composizionale mediante spettroscopia FTIR-ATR	28
3.1.2	Analisi termogravimetrica.....	30
3.1.3	Analisi morfologica	33
3.1.4	Comportamento alla fiamma.....	36
3.1.5	Comportamento forzata	38
3.1.5.1	Analisi morfologica dei residui.....	41
3.2	Caratterizzazione del rivestimento su schiume di PU	43
3.2.1	Introduzione	43
3.2.2	Caratterizzazione rivestimento su schiume di PU: Analisi preliminari.....	44
3.2.2.1	Analisi composizionale mediante spettroscopia FTIR-ATR.....	44
3.2.2.2	Analisi morfologica.....	47
3.2.2.3	Comportamento alla fiamma	49
3.2.3	Caratterizzazione del rivestimento CNF/sepiolite/fitato sodico su schiume di PU.	50
3.2.4	Analisi termogravimetrica.....	50
3.2.5	Comportamento alla fiamma.....	52

3.2.6	Comportamento meccanico.....	54
3.2.7	Conducibilità termica.....	56
4	Conclusioni.....	59
	Bibliografia.....	61
	Ringraziamenti.....	68

1 Introduzione

La rapida crescita della popolazione e il miglioramento dello stile di vita in diverse parti del mondo hanno comportato una maggiore richiesta di energia che si è tradotta in uno sfruttamento massivo delle risorse di origine fossile: fonte limitata ed esauribile. Inoltre, l'impiego sfrenato di combustibili fossili sta comportando un incremento delle concentrazioni di gas serra (CO₂, CH₄, N₂O) in atmosfera, con conseguente aumento delle temperature, dell'alterazione del regime delle precipitazioni, della frequenza e intensità di eventi climatici [1].

Appare evidente la necessità di passare da un'economia lineare incentrata su quantità e profitto ad un'economia circolare, così da salvaguardare il sistema naturale. In particolare, l'economia circolare punta a migliorare l'uso delle materie prime attraverso l'incremento dell'efficienza passando da cicli aperti a cicli chiusi di materiali ed energia, ricorrendo a processi meno dispendiosi, evitando la perdita di ingenti scarti di produzione e, dunque, considerando i rifiuti come una potenziale risorsa. In sostanza l'economia circolare promuove il riciclo e il riuso delle materie, e mira alla transizione verso prodotti bio-based così da soppiantare quelli a base fossile [2]. Dunque, si sta cercando di mettere in atto strategie che possano avere evidenti effetti positivi sull'ambiente.

Negli ultimi anni è incrementato l'interesse verso i prodotti bio-based: *“prodotti che derivano da piante e da altri materiali agricoli, marini e forestali rinnovabili e forniscono un'alternativa ai prodotti convenzionali derivati dal petrolio”* [3].

I prodotti bio-based possono essere classificati in tre categorie: materiali a base biologica, bioenergia/biocarburanti e prodotti biochimici. Le materie di base per la produzione di questi prodotti sono biomassa (lignina, cellulosa), rifiuti biogeni o emissioni gassose (CO₂, CO, CH₄, ecc.).

Un aspetto rilevante da valutare è l'impatto che un prodotto bio-based ha sull'ambiente durante l'intero ciclo di vita (dalla produzione allo smaltimento), in modo da comprendere il loro potenziale di decarbonizzazione [3]. Questo tipo di analisi si chiama Life Cycle Analysis (LCA) e si basa sulla ricerca di alcuni fattori, ritenuti importanti nella valutazione dell'impatto che un determinato prodotto può avere sull'ambiente come: impoverimento abiotico, riscaldamento globale, potenziale di acidificazione dovuto al rilascio di ioni idrogeno nell'ambiente, assottigliamento dello strato di ozono, eutrofizzazione [4].

Gli ultimi dati relativi all' LCA rilevano che i polimeri a base biologica hanno un impatto minore nelle categorie di riscaldamento globale rispetto ai polimeri a base fossile; ciò è probabilmente dovuto al fatto che hanno un carico di emissioni di carbonio da materia prima inferiore rispetto ai polimeri a base fossile. Tuttavia, questi risultati sono relativi alle fasi di produzione e messa in commercio della materia prima e non tengono conto dell'impatto ambientale relativo alle fasi successive di lavorazione e processi a fine vita [5]. È chiaro che un prodotto per essere considerato sostenibile deve avere il minore impatto sulla salute pubblica e sull'ambiente lungo tutto il suo ciclo di vita.

I polimeri di origine fossile hanno assunto una notevole importanza per le loro peculiari proprietà che li rendono adatti a molte applicazioni, tra cui il confezionamento, edilizia, trasporti, microelettronica, sport. Sebbene i polimeri abbiano proprietà fisiche diverse a seconda della loro struttura molecolare e del processo produttivo, ci sono alcune proprietà fisiche che le accomunano come la leggerezza, resistenza all'usura e all'abrasione, flessibilità, resistenza chimica. Tuttavia, vanno evidenziate alcune problematiche dei polimeri sintetici a cui si è fatto cenno precedentemente e inerenti, in particolare, all'emissione di gas serra durante la fase di produzione e smaltimento, la difficoltà di degradazione ambientale, la suscettibilità alla propagazione della fiamma e l'elevata combustibilità [6].

Per queste ragioni nasce l'esigenza di ricercare materiali di origine naturale e impiegare processi di produzioni sostenibili, che abbiano come risultato un prodotto a basso impatto ambientale con elevate prestazioni dal punto di vista funzionale, come ad esempio la resistenza alla propagazione della fiamma.

1.1 Materiali isolanti

I problemi legati allo sviluppo sostenibile ruotano attorno ad un punto centrale: l'energia.

Grazie alla capacità di sfruttare diverse forme di energia, negli ultimi 150 abbiamo assistito a uno sviluppo senza precedenti a livello economico, sociale e culturale. Tuttavia, il crescente fabbisogno di energia ci costringe ad un utilizzo ancora massivo di fonti inquinanti, responsabili dell'innescò del cambiamento climatico. Per questo motivo, dobbiamo agire sull'energia non solo sul modo di produrla e consumarla ma anche sulla capacità di limitarne gli sprechi.

I principali responsabili del consumo cospicuo di energia sono i settori dell'industria, trasporti ed edilizia. È stato calcolato che circa il 40% del consumo mondiale di energia totale provenga dal settore dell'edilizia, ciò è dovuto essenzialmente alla scarsa efficienza degli impianti termici, ma soprattutto alla mancanza di un adeguato sistema di isolamento termico [7]. È importante sottolineare che un corretto isolamento degli edifici rappresenta la via più breve per ridurre drasticamente i consumi di energia e le emissioni legate alla climatizzazione degli edifici.

L'isolante termico è un materiale che limita il passaggio di calore per conduzione tra due ambienti a temperature differenti. Si caratterizza per la sua bassa conducibilità termica, ottenuta grazie alla presenza di cavità in grado di trattenere una notevole quantità d'aria.

Nello specifico la conducibilità termica è misurata in $W/(m \cdot K)$, è una caratteristica intrinseca e specifica per ogni materiale e rappresenta la capacità di trasmissione del calore. Per i materiali porosi la conducibilità termica totale è definita dalla somma di alcuni contributi: conducibilità termica allo stato solido, conducibilità termica del gas, conducibilità termica per radiazione, conducibilità termica che tiene conto degli effetti di secondo ordine tra le varie conducibilità termiche, conduttività termica di dispersione. Affinché si possa raggiungere la più bassa conducibilità termica ciascun contributo deve essere ridotto al minimo [8].

Inoltre, un isolante termico, ad esempio in ambito edilizio, deve garantire non solo una bassa conducibilità termica ma anche un'adeguata resistenza alla compressione, alla fiamma, all'assorbimento dell'umidità e un buon isolamento acustico [9].

I materiali isolanti possono essere distinti in base alla loro natura se organica/inorganica e, a loro volta, in base al processo di trasformazione e, per finire, in relazione alla loro struttura (fibrosa, porosa, cellulare) [10]. Una possibile classificazione riguardo i materiali isolanti viene riportata in *Figura 1.1*.

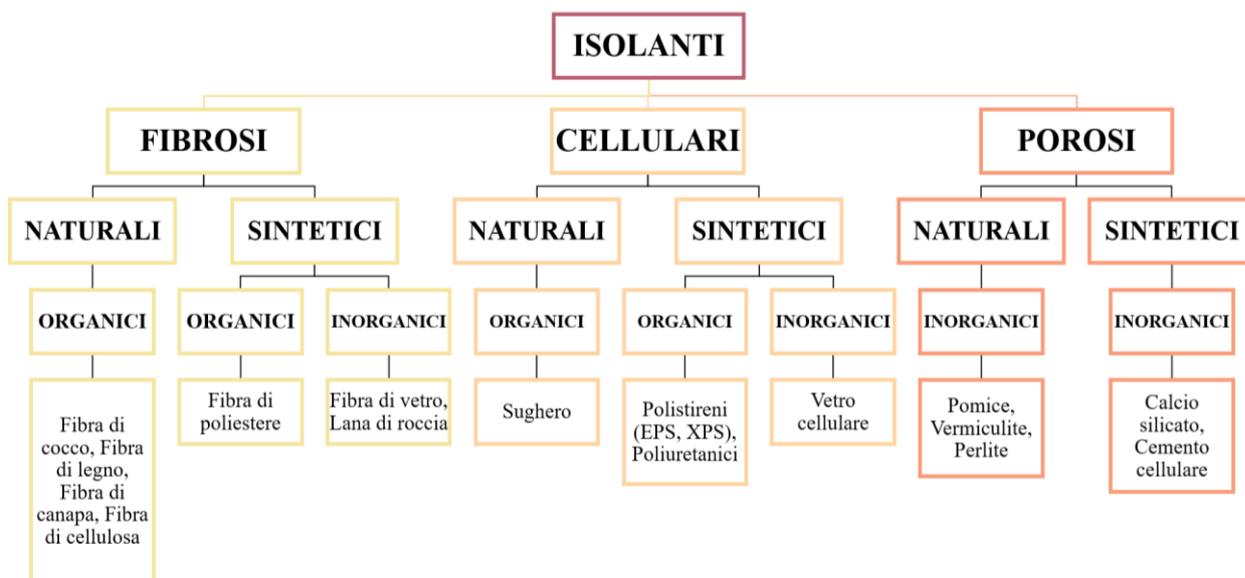


Figura 1.1 - Classificazione dei materiali isolanti

Il mercato europeo dei materiali isolanti è caratterizzato dal predominio di due gruppi di prodotti, vale a dire i materiali fibrosi inorganici, lana di vetro e lana di roccia, che rappresentano il 60% del mercato, e i prodotti schiumosi organici, poliestere espanso ed estruso e per misura minore il poliuretano, che rappresentano circa il 27% del mercato [11].

La lana di roccia e la lana di vetro appartengono alla classe della lana minerale e presentano una conducibilità termica estremamente bassa intorno ai 30 mW/(mK) - 40 mW/(mK) [8]. Per questo motivo vengono generalmente impiegate per la realizzazione di stuoie e pannelli, ed occasionalmente come materiali da riempimento.

Tuttavia, l'impiego della lana minerale può presentare alcuni svantaggi, tra cui emissione di polveri durante le fasi di produzione e installazioni, rilascio in aria di sostanze come la formaldeide [12], processo di produzione estremamente energivoro per le alte temperature di processo che possono superare i 1400°C, difficoltà nello smaltimento a fine vita.

Il processo di produzione delle schiume organiche prevede l'introduzione di un agente espandente, un gas o un liquido basso bollente, nel polimero allo stato fuso; le bolle di agente espandente vengono fatte crescere fino alla dimensione voluta ed infine il sistema viene

stabilizzato solidificando il polimero. Gli espandenti maggiormente utilizzati sono l'anidride carbonica, il butano, l'azotodicarbonammide. Tali materiali vengono impiegati nel settore delle costruzioni perché hanno conducibilità termica pari a quelle delle lane minerali ma anche altre caratteristiche quali la maneggevolezza, la leggerezza, la facilità di modellamento, la resistenza agli agenti atmosferici; di contro sono fragili alle alte temperature, hanno una scarsa resistenza al fuoco e rilasciano sostanze tossiche in caso di incendio. Ad esempio, il poliuretano, durante la combustione, rilascia acido cianidrico (HCN) e isocianati, che sono velenosi [8], [13], [14].

Sebbene questi materiali siano efficaci nel mantenere il comfort termico all'interno di un edificio, c'è il bisogno di investire sull'uso delle risorse rinnovabile in modo da far fronte ai pressanti problemi di carattere ambientale derivati dal loro utilizzo.

1.1.1 *Infiammabilità dei materiali polimerici*

L'infiammabilità è un argomento di grande importanza per molte industrie e settori tecnologici, dato che molte sostanze possono essere potenzialmente infiammabili o esplosive. In particolare, l'infiammabilità dei materiali polimerici richiede particolare attenzione, poiché questi materiali sono sempre più utilizzati in molte applicazioni industriali, dall'edilizia all'elettronica.

Tra i materiali polimerici, il poliuretano è ampiamente impiegato per l'isolamento termico e acustico nell'edilizia, per i sedili e i rivestimenti interni nel settore automobilistico e nella produzione di materassi, grazie alle sue proprietà come l'elevata flessibilità, leggerezza, resistenza all'abrasione, resistenza alla trazione e resistenza alle sostanze chimiche. Tuttavia, il poliuretano si decompone facilmente quando è esposto al calore, rilasciando composti volatili altamente infiammabili e tende a gocciolare durante la combustione [15].

Dunque, i materiali polimerici sintetici o naturali possono essere la causa di propagazione di un incendio dato che per effetto del calore si decompongono con formazione di composti volatili combustibili.

Se i prodotti volatili, mescolandosi con l'aria, raggiungono una concentrazione che si situa nell'intervallo dei limiti di infiammabilità e superano in temperatura il limite di accensione, allora prende avvio il processo di combustione che procede finché il calore trasmesso dalla fiamma al polimero mantiene la sua velocità di degradazione termica al di sopra del valore minimo richiesto per alimentare la fiamma. In caso contrario, la fiamma si spegne subito dopo l'accensione [16]. In *Figura 1.2 viene* mostrato il ciclo di combustione relativo ai materiali polimerici.

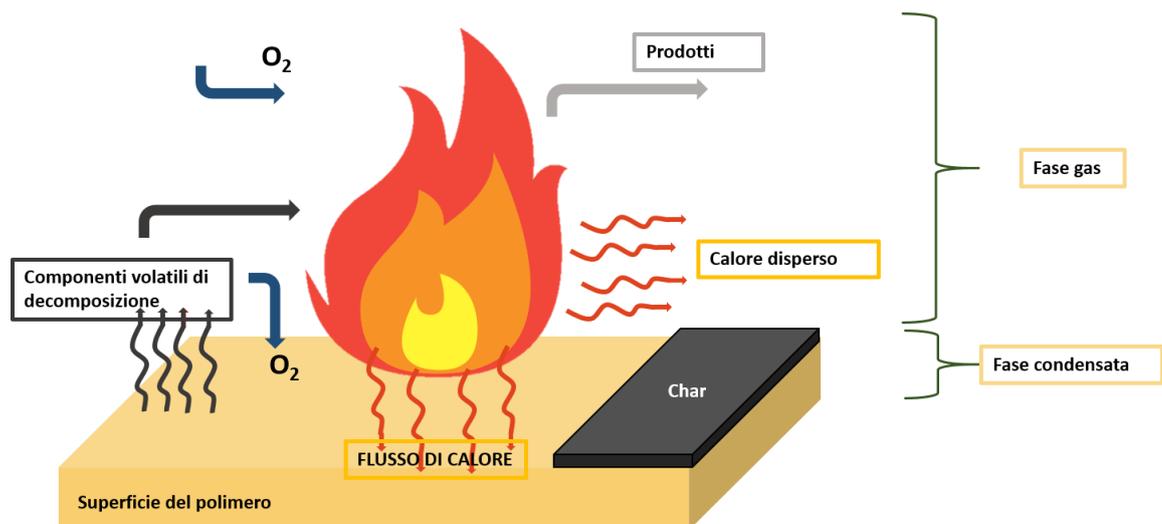


Figura 2.2 – Ciclo di combustione materiali polimerici

Va notato che il concetto di “infiammabilità” per i materiali polimerici non è facilmente quantificabile, a differenza di quanto accade per i gas dove si fa riferimento al limite di infiammabilità. Il comportamento dei polimeri alla combustione dipende da molteplici fattori, sia intrinseci come la composizione chimica, la struttura morfologica, sia esterni come forma e dimensioni del materiale, velocità del flusso d’aria a cui il materiale è esposto, ecc. In base a questo, risultano di immediata percezione le difficoltà che si riscontrano nel prevedere il comportamento di un materiale polimerico in un incendio, aggiunte all’imprevedibilità dell’evento stesso.

Questi fatti hanno portato a valutare i polimeri in relazione al pericolo di incendio e i parametri che vengono monitorati, in quanto ritenuti importanti, sono: facilità di accensione, velocità di propagazione della fiamma e rilascio del calore, formazione di fumi tossici e oscuranti.

Sebbene non sia possibile preparare un materiale organico completamente non combustibile, è possibile utilizzare dei ritardanti di fiamma per ridurre la facilità di innesco e la velocità di propagazione della combustione dei polimeri. Ciò consente di allungare il tempo per intervenire e spegnere l’incendio prima che si verifichi il cosiddetto flash over, ossia il momento in cui l’incendio una volta divampato non può più essere spento.

1.1.2 Ritardanti di fiamma

I ritardanti di fiamma sono stati sviluppati con l’obiettivo di rallentare la trasmissione di calore al polimero in modo tale da evitare che si raggiunga la condizione minima necessaria per mantenere l’autoalimentazione della combustione. In questo modo, la combustione viene interrotta e il fuoco si estingue.

Bisogna considerare che, i ritardanti di fiamma possono intervenire solo quando il calore totale coinvolto durante il ciclo di combustione è limitato come nelle fasi iniziali di un incendio.

Quando l'incendio ha raggiunto la *flash over*, la combustione non può essere interrotta, ma solo confinata.

Diversi composti e strutture chimiche sono stati identificati come possibili ritardanti di fiamma per i materiali polimerici. Questi possono essere introdotti permanentemente nel materiale attraverso la modifica chimica, o tramite l'aggiunta di additivi. Il primo metodo presenta alcuni vantaggi, come una distribuzione uniforme del ritardante e la persistenza delle proprietà di ritardo anche dopo il lavaggio. Tuttavia, questo metodo è limitato ai casi in cui la struttura molecolare del polimero è sintetizzata durante la fabbricazione. Gli additivi, invece, sono più flessibili e permettono di ottenere diversi livelli di ritardo senza modificare il processo di sintesi del polimero. Tuttavia, gli additivi possono presentare problemi di compatibilità e volatilità. In ogni caso, i ritardanti di fiamma devono essere termicamente stabili, non interferire con altri additivi, essere atossici e non devono sviluppare fumo corrosivo e oscurante [17].

I ritardanti di fiamma vengono classificati in base alla fase in cui agiscono e rispetto al loro meccanismo di azione. In particolare, i ritardanti di fiamma possono agire nella fase condensata in cui avviene la decomposizione termica del polimero o nella fase gas in cui si verifica la combustione dei prodotti volatili. Il meccanismo d'azione, per entrambe le fasi, può essere chimico o fisico.

I principali ritardanti di fiamma che vengono impiegati sono: gli idrossidi inorganici, sistemi contenenti alogeni, composti fosforati, sistemi sinergici alogeno-metallo, sistemi intumescenti [18]. Tuttavia, in molti casi, il bioaccumulo degli agenti ritardanti di fiamma a base di alogenuri in seguito a prolungate esposizioni (ad esempio il rilascio di questi agenti in seguito all'usura o invecchiamento dei manufatti che li contenevano) ha comportato lo sviluppo di alcune patologie quali ad esempio malformazioni a livello fetale o patologie legate alla fertilità. Sollevando di conseguenza l'opinione pubblica e l'attenzione verso la sostituzione di questi agenti con altri meno impattanti.

1.1.2.1 Sistemi intumescenti

Tra le varie categorie di agenti ritardanti di fiamma si annovera la classe degli agenti intumescenti [19]. I sistemi intumescenti si espandono per effetto del calore formando una fase carbonizzata espansa con struttura multicellulare termicamente stabile (char), che funge da barriera fisica al trasferimento del calore di combustione dalla fiamma al polimero, alla diffusione dell'ossigeno verso il materiale e ai prodotti volatili verso la fiamma. In questo modo vengono raggiunte le condizioni per interrompere il ciclo di autoalimentazione della combustione.

Questo meccanismo di ritardo alla fiamma agisce sulla fase condensata e limita la produzione di prodotti volatili, così da ridurre la formazione di fumi oscuranti, corrosivi e tossici. Inoltre, la fase carbonizzata che aderisce sulla superficie del polimero impedisce il gocciolamento di particelle di polimero incendiate che potrebbe contribuire alla fase di propagazione dell'incendio.

Affinché si abbia un comportamento intumescente, è necessaria la sinergia di tre componenti [16]:

- Agente espandente: necessario per la formazione di gas alla temperatura che prelude l'incendio, cosicché da causare il rigonfiamento del char. I composti principalmente impiegati sono: ammina, urea, melammina;
- Fonte di carbonio: necessario per la formazione di char. Vengono, generalmente, impiegati destrine, sorbitolo;
- Acido inorganico: si libera in situ per decomposizione termica di un opportuno precursore. Vengono impiegati acido fosforico, solforico, borico, fosfato, alogenuri di ammonio.

1.1.2.2 Nanocompositi polimero-clay

Negli ultimi anni, lo sviluppo di ritardanti di fiamma altamente efficaci e sostenibili dal punto di vista ambientale è stato un obiettivo prioritario che ha portato a un rapido progresso della ricerca, con l'individuazione di nuove tecnologie. Sebbene i sistemi intumescenti rappresentino una valida alternativa ai ritardanti di fiamma a base di alogeni, il loro impiego per la produzione su larga scala di materiali polimerici a basso costo può risultare altamente costoso. Recentemente, i nanocompositi polimerici sono emersi come valida alternativa ai più comuni ritardanti di fiamma. In particolare, le argille (clay) come montmorillonite, sepiolite, laponite hanno attirato grande attenzione per il loro potenziale nella produzione di materiali con ottime proprietà fisiche e una buona resistenza alla fiamma [20].

I nanocompositi sono in grado di raggiungere ottime prestazioni nel ritardo alla fiamma, grazie a due effetti principali che si verificano durante il meccanismo di combustione: un effetto di schermatura contro il flusso di calore e un effetto chimico dovuto all'azione catalitica della carica verso la formazione di un residuo carbonioso (char). In generale, le cariche agiscono sulla fase condensata [16].

Nello specifico, durante il processo di combustione avviene una rapida asportazione della superficie del polimero che comporta l'accumulo delle nanoparticelle in superficie. Questo strato termicamente stabile funge da barriera al trasferimento del calore e dell'ossigeno dalla fiamma al materiale e dei prodotti di degradazione dal materiale alla fiamma. La velocità e la facilità con cui si può formare questo strato superficiale dipendono dalla distribuzione delle cariche all'interno del polimero. Naturalmente, una buona dispersione della carica in forma nanometrica (in tal caso si parla di nanocariche) porta alla possibilità di creare la barriera fisica in maniera più efficace, contrariamente a quanto accade se le particelle sono micro-aggregate. Pertanto, nel caso dei nanocompositi, l'effetto schermante rappresenta il principale meccanismo di protezione contro la fiamma. Ciò ha come effetto la riduzione sia della potenza termica rilasciata dal campione nell'unità di superficie irradiata (HRR) e che del tempo di combustione. Inoltre, è possibile che la presenza di nanocariche porti alla formazione di uno strato carbonizzato compatto, termicamente stabile e denso, che può raggiungere temperature significativamente superiori a quelle di un polimero privo di carica in decomposizione, aumentando così la temperatura superficiale, con conseguente aumento della radiazione termica [21].

Durante il processo di combustione, gli scambi di calore e massa avvengono in prossimità della superficie di un materiale. Pertanto, la modifica superficiale del polimero può influenzare

direttamente la sua reazione alla fiamma. Una valida tecnica per la preparazione di polimeri con proprietà ritardanti di fiamma, senza modificare la loro composizione in massa, è la tecnica layer by layer (LBL). In particolare, i fillosilicati sono ampiamente utilizzati per la preparazione di rivestimenti ritardanti di fiamma attraverso la tecnica LBL su materiali polimerici, in quanto hanno la capacità di formare sospensioni acquose stabili.

1.2 Materiali isolanti da fonte rinnovabile

Tra i materiali isolanti che possono offrire un valido contributo alla sostenibilità ambientale, vi sono i materiali a base biologica come trucioli di legno, carta riciclata e sughero [22]. La natura fibrosa di gran parte di tali materiali garantisce delle ottime proprietà di isolamento acustico e termico, che talvolta risultano migliori delle fibre sintetiche. Nonostante queste caratteristiche positive, il mercato delle costruzioni è ancora dominato da materiali isolanti sintetici. Ciò è dovuto ad alcune criticità, prima fra tutte l'elevata bagnabilità e assorbimento di umidità dovuta alla struttura a pori aperti delle fibre, la possibilità di attacchi biologici da parte di funghi e parassiti, l'elevata infiammabilità, dovuta alla natura organica dei materiali costituenti ed infine l'elevato costo, se comparato con i materiali di origine inorganica [23].

Il recente interesse per la nanocellulosa estratta dal legno e da altri fonti sta fornendo all'ingegneria su scala nanometrica delle nuove possibilità di progettazione che possano portare alla generazione di materiali per l'isolamento più efficienti rispetto a quelli impiegati fino ad oggi. Naturalmente le sfide da dover affrontare sono diverse, come migliorare la loro resistenza alla fiamma e all'umidità. Lavori recenti hanno dimostrato che nanomateriali come argille e materiali a base di grafene (graphene related materials) possano apportare dei miglioramenti, in termini di resistenza alla fiamma e proprietà meccaniche [24], [25]. Diverse strategie sono state utilizzate per migliorare la sensibilità all'umidità dei materiali a base di cellulosa, come ad esempio le reticolazioni, multistrati di polielettroliti e idrofobizzazione [26], [27], [28].

1.2.1 Cellulosa

La cellulosa è uno dei biopolimeri maggiormente disponibile in natura, ed è il principale componente strutturale delle piante verdi, varie forme di alghe e oomiceti. La cellulosa è un polisaccaride formato da catene lineari di D-glucosio, in cui le unità di glucosio sono legate mediante legami β -1,4-glicosidici (Figura 1.3)

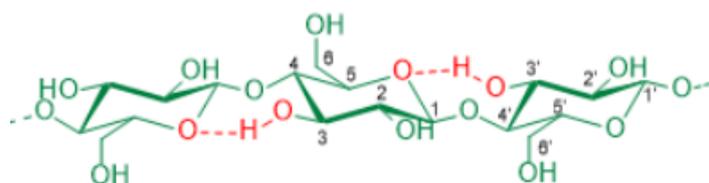


Figura 1.3 - Struttura della cellulosa che evidenzia la presenza di legame idrogeno tra anelli β -D-glucopiranosidici consecutivi.

Immagine riprodotta da “la chimica e l'industria” (DOI: <http://dx.medra.org/10.17374/CI.2017.99.3.16>)

Il grado di polimerizzazione (numero di unità fondamentali legate) della cellulosa è dell'ordine di 10^4 , cui può corrispondere un peso molecolare molto elevato (circa $1,62 \times 10^6$ Da). I legami β -glucosidici della cellulosa promuovono la formazione di legami idrogeno intramolecolari, che conferiscono alla cellulosa le caratteristiche note, come la fibrosità, la resistenza meccanica e l'insolubilità in acqua [29]. Le catene lineari di cellulosa si organizzano in microfibrille che, a loro volta si uniscono a formare sottili filamenti che si avvolgono gli uni agli altri, andando a costituire strutture che prendono il nome di macrofibrille. Inoltre, l'impalcatura cellulosica della parete è compenetrata da una matrice di molecole costituita principalmente di emicellulosa e lignina [30].

Trattandosi di un polimero biodegradabile, atossico, capace di mantenere uno stato semicristallino in ambiente acquoso e con elevata resistenza alla compressione e alla trazione, la cellulosa trova largo impiego in svariati campi quali nanotecnologia, industria farmaceutica, industria alimentare, cosmesi, industria tessile.

In particolare, la cellulosa microcristallina è frequentemente impiegata nell'industria alimentare, cosmetica, farmaceutica per le sue proprietà leganti e di compattazione [30].

La cellulosa, inoltre, è oggetto di interesse per la possibilità di essere impiegata come materia prima nell'industria chimica. Infatti, dalla cellulosa è possibile ottenere etanolo, a seguito dei processi di idrolisi e fermentazione [31].

Similmente alla cellulosa cristallina sintetizzata dalle piante, di grande interesse è anche quella prodotta da alcuni batteri, come il *Gluconacetobacter xylinus*, in quanto è ottenibile in forma molto pura per cui è idonea ad applicazioni in settore biomedicale [32]. La cellulosa batterica è organizzata allo stesso modo di quella vegetale, in quanto le catene di polisaccaridi formano microfibrille e fasci di microfibrille. A differenza della cellulosa vegetale, la cellulosa batterica può essere ottenuta in forma altamente pura grazie alla sua produzione in ambiente controllato. Inoltre, la cellulosa batterica ha una struttura molto regolare e uniforme, che conferisce una maggiore cristallinità rispetto alla cellulosa vegetale [30].

Dunque, l'analisi riguardo le caratteristiche strutturali e la comprensione della reattività della cellulosa stanno guidando passo dopo passo allo sviluppo di nuovi materiali. Attualmente la ricerca si sta focalizzando su materiali a base di cellulosa con dimensione dell'ordine dei nanometri, definiti genericamente come nanocellulosa.

1.2.2 *Nanocellulosa*

La nanocellulosa appartiene alla classe di materiali naturali, in cui le proprietà della cellulosa (bassa densità, idrofilia, ampia possibilità di modificare la chimica superficiale) sono combinate con le caratteristiche specifiche di materiali su scala nanometrica, come l'elevata area superficiale [33]. In generale, questo nanomateriale presenta caratteristiche come l'elevato rapporto superficie/volume, l'elevato modulo di Young e resistenza a trazione, il basso coefficiente di espansione termica, la biocompatibilità, l'ecocompatibilità, l'atossicità, che lo rendono

potenzialmente idoneo per differenti settori, che spaziano dai settori dei rivestimenti, biomedico, energetico, a quello delle costruzioni [34].

Sulla base della fonte cellulosica, dalle condizioni di isolamento e lavorazione, dai possibili pre- e post- trattamenti, la nanocellulosa può essere classificata in materiali nanostrutturati e nanofibre. La prima classe comprende la cellulosa microcristallina e le microfibrille di cellulosa, mentre nella seconda fanno parte i nanocristalli di cellulosa (CNC), le nanofibrille di cellulosa (CNF) e la cellulosa batterica (BNC) [35].

In *Tabella 1.1* vengono definite le proprietà riguardante i CNC, le CNF e la BNC.

Tabella 1.1 – Proprietà CNC, CNF, BNC

	Nanofibre di cellulosa	Nanocristalli di cellulosa	Nanocellulosa batterica
Dimensione	Diametro: 5- 60 nm Lunghezza dell'ordine dei micrometri	Diametro: 5 nm Lunghezza: 20-100nm	Diametro: 20-100nm Lunghezza dell'ordine dei micrometri
Cristallinità	59 – 64 %	54 – 88 %	84 – 89 %
Rapporto di forma	30 – 300	11	~50
Modulo di Young in direzione longitudinale	180 GPa	150 GPa	78 GPa
Fonte comuni	Legno, cotone	Legno, cotone	Rhizobium, Agrobacterium, Gluconacetobacter

1.2.3 Nanofibre di cellulosa (CNF): proprietà e applicazioni

Le nanofibre di cellulosa (CNF) sono nanostrutture flessibili e tubolari con diametri compresi tra i 5-50 nm e lunghezze superiori a 1 µm, caratterizzate da regioni sia cristalline che amorfe.

Le nanofibre vengono separate dal materiale cellulosico purificato attraverso la fibrillazione meccanica, che include i processi di omogeneizzazione, microfluidizzazione e macinazione ultrafine. Il processo di fibrillazione è spesso combinato con pretrattamenti come l'idrolisi enzimatica, la carbossilazione mediata da 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-ossido (TEMPO) o l'ossidazione del clorito periodato, ed ha come obiettivo, oltre al miglioramento delle proprietà finali delle nanofibra, la riduzione dell'apporto energetico durante il processo stesso [36].

Nei fatti, il pretrattamento chimico apporta cariche sulla superficie della cellulosa generando delle forze repulsive che indeboliscono la coesione tra le fibrille. Inoltre, la differente concentrazione ionica tra l'interno e l'esterno delle fibre di cellulosa crea una variazione della

pressione osmotica che comporta l'espansione delle fibre. Quindi, la pressione osmotica generata dalla differenza di concentrazione ionica, combinata con le forze repulsive tra le fibre, riduce la coesione interfibrillare, facilitando la separazione delle fibre [37].

È stato notato che, il trattamento di carbossimetilazione porta alla formazione di fibre con buone proprietà meccaniche, con eccellenti proprietà barriera all'ossigeno e un grado di fibrillazione più elevato rispetto a quelle della CNF ottenute mediante trattamento con enzimi. Tuttavia, il principale svantaggio della carbossimetilazione è l'impiego di sostanze chimiche tossiche come l'acido monocloracetico e l'impiego di procedure multisteps piuttosto complesse [37].

In generale, le nanofibre di cellulosa presentano una gamma di caratteristiche uniche, tra cui resistenza meccanica, porosità, elevata ritenzione idrica, elevata funzionalità superficiale, e una rete fibrosa aggrovigliata, ognuna delle quali può dettare un aspetto distintivo per le applicazioni finali. Ad esempio, l'elevato rapporto di forma e le eccezionali proprietà meccaniche rendono le nanofibre di cellulosa un substrato adatto per elettrodi autoportanti e flessibili, ed elettroliti polimerici da utilizzare in dispositivi di accumulo di energia [38]. La buona stabilità chimica ed elettrochimica garantisce la compatibilità nella maggior parte dei sistemi di batterie e superconduttori. Inoltre, gli abbondanti gruppi idrossilici sulla superficie della fibra possono regolare efficacemente la diffusione ionica sull'interfaccia dell'elettrodo, mentre la struttura porosa conferisce un'ampia superficie, che è una caratteristica desiderabile per elevate prestazioni elettrochimiche dei dispositivi di accumulo di energia [39]. Un altro settore in cui vengono impiegate le nanofibre di cellulosa è quello biomedico. In particolare, le nanofibre risultano utili nella formazione di superfici polimeriche antimicrobiche strutturate e applicazioni per la somministrazione dei farmaci, grazie alle proprietà di ritenzione idrica, biocompatibilità e presenza di gruppi idrossilici superficiali [40].

In definitiva, la CNF può essere ampiamente impiegata in varie applicazioni, tra cui il trattamento delle acque, accumulo di energia, isolamento termico, rilascio di farmaci. Inoltre, le proprietà chimiche di questo materiale hanno permesso negli ultimi anni di sviluppare una nuova linea di ricerca rivolta alla produzione di manufatti ultraleggeri come gli aerogel [41].

In *Figura 1.4* vengono riportate le principali applicazioni riguardante la nanocellulosa.

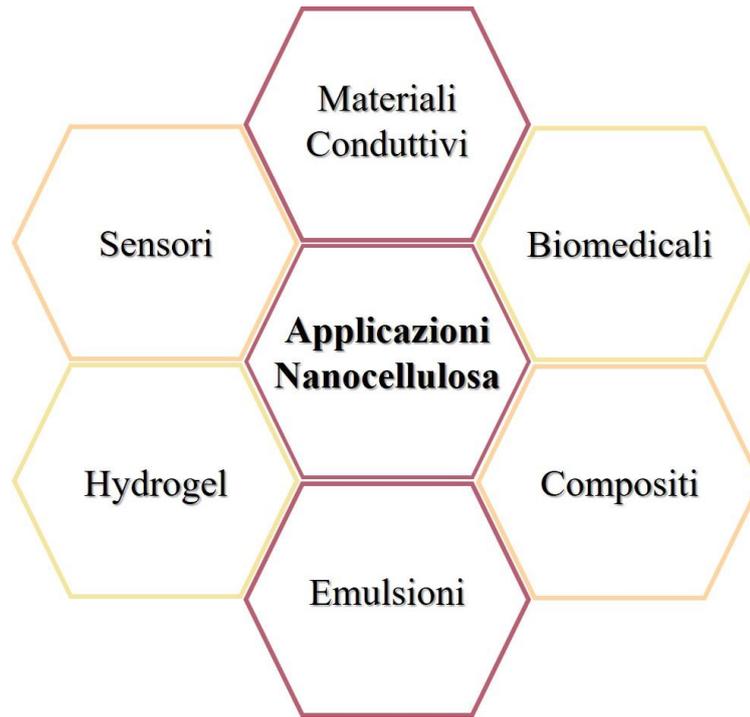


Figura 1.4 - Principali applicazioni della nanocellulosa

1.2.4 Nanofibre di cellulosa (CNF): aerogel

Nell'ultimo decennio gli aerogel sono stati oggetto di interesse industriale e scientifico per le loro proprietà uniche, come l'elevata porosità, l'elevata superficie specifica (500–1000 m²/g), la bassa densità (0,003–0,15 kg/m³), la bassa conduttività termica (0.015-0.021 W/mK), la resistenza alla fiamma e all'umidità, il basso indice ottico e la costante dielettrica [42].

Di conseguenza, gli aerogel possono essere utilizzati in varie applicazioni: da quelle industriali a quelle spaziali, come nella sonda Stardust della NASA per l'intrappolamento della polvere spaziale – o nell'industria farmaceutica o in ambito sportivo con la realizzazione di racchette da tennis.

Gli aerogel più comuni sono preparati con ossidi metallici inorganici, nanoparticelle di silice, composti organici e organici-inorganici. Tipici problemi degli aerogel inorganici sono l'elevata fragilità e la tendenza a collassare facilmente, se sottoposti a piccole sollecitazioni. Queste complicanze hanno limitato il loro utilizzo in diverse applicazioni. Perciò per produrre aerogel con alta flessibilità e bassa densità, la ricerca sta puntando sull'uso di polisaccaridi naturali, come le nanofibre di cellulosa [43], [44].

In particolare, gli aerogel di nanofibrille di cellulosa (CNF) sono flessibili e non possiedono solo le caratteristiche tipiche degli aerogel organici e inorganici, ma offrono proprietà interessanti, come notevole resistenza meccanica e modulo elastico, biocompatibilità, biodegradabilità e sostenibilità [45]. Tuttavia, gli aerogel di pura cellulosa tendono a collassare sotto la forza esterna o a disperdersi in acqua a causa della loro struttura instabile e degli abbondanti gruppi idrossilici esposti. Al fine di migliorare la forza degli aerogel di cellulosa si

cerca di sfruttare l'elevata reattività della cellulosa. Ogni unità della catena cellulosa contiene gruppi ossidrilici polari, che possono reagire con reticolanti in modo da ottenere delle strutture stabili. Ad esempio, l'acido citrico e la glutraldeide possono essere impiegati per rafforzare le proprietà meccaniche degli aerogel di cellulosa mediante esterificazione o altre reazioni. L'igroscopia dell'aerogel ha effetto negativo sulla conducibilità termica, per questo motivo è necessaria un'ulteriore modifica idrofobica [42]. L'inflammabilità è un altro inconveniente degli aerogel a base di CNF. Diversi studi hanno dimostrato che la resistenza alla fiamma degli aerogel a base di CNF può essere migliorata mediante l'incorporazione di diverse particelle come la montmorillonite [46], l'ossido di grafene [28], l'idrossiapatite e il bicarbonato di sodio [47].

Il processo di formatura dell'aerogel comporta comunemente due fasi principali, vale a dire: preparazione di sospensioni di nanocellulosa e la rimozione del fluido di sospensione. Quest'ultima fase può essere eseguita attraverso: essiccazione supercritica o processo di freeze-casting. A seconda del percorso di lavorazione scelto, è possibile ottenere diverse strutture porose: aerogel di porosità ultraelevata (>90%) e con pori di dimensioni nanometriche (dimensione dei pori $d \sim 2-50$ nm), materiali cellulari sotto forma di schiume di porosità medio alte (>50%) e con pori microdimensionati ($d \sim 10-5000$ nm) [48].

In dettaglio, la tecnica di freeze-casting ha attirato una notevole attenzione come metodo di modellazione grazie al fatto di essere una tecnica versatile, veloce ed ecologica per la produzione di materiali ultraleggeri e con porosità ben definita [49]. Tale tecnica prevede la preparazione di una sospensione, il versamento della sospensione in uno stampo, il congelamento della sospensione ed infine la fase di sublimazione del mezzo disperdente (*Figura 1.5*).

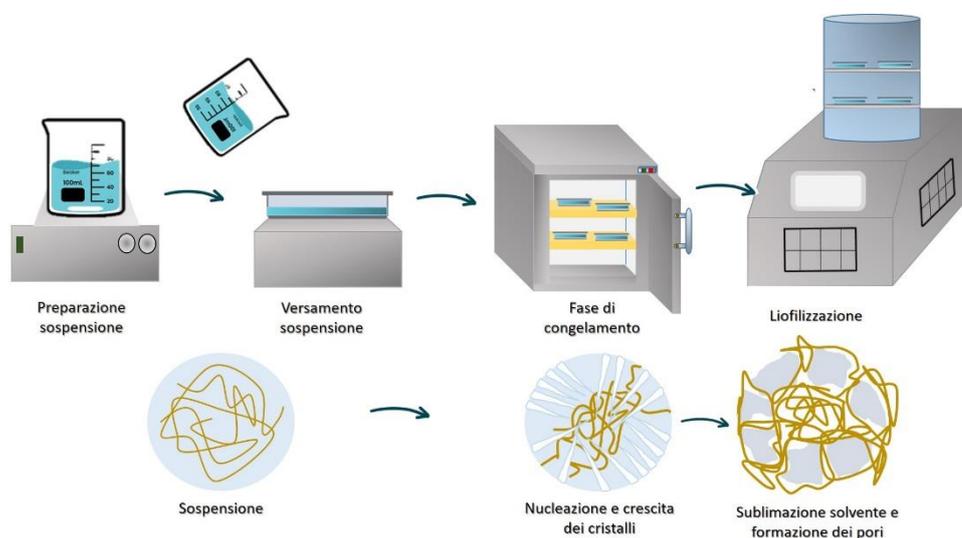


Figura 1.5 – Schematizzazione processo freeze-casting

La fase di congelamento determina le caratteristiche della struttura porosa (come forma e dimensione dei pori) nel materiale finale. Infatti, la morfologia della microstruttura porosa dipende dalla nucleazione e dalla crescita dei cristalli; parametri regolati dalla velocità di raffreddamento, dal gradiente di temperatura, dal tipo di solvente, dalle condizioni del pH [49], [50]. A seguito della completa solidificazione della sospensione, il campione viene mantenuto in

condizioni di bassa temperatura e pressione. In queste condizioni, il solvente solidificato viene rimosso per sublimazione, così da evitare la deformazione e il collasso della struttura [48], [51].

Sebbene il processo di liofilizzazione porti alla formazione di una struttura rigida, gli aerogel di pura CNF sono tipicamente instabili dopo l'immersione in acqua a causa della rottura dei legami idrogeno e quindi è richiesta una reticolazione chimica o fisica. Ad esempio, la reticolazione fisica è possibile garantirla attraverso complessazione elettrostatica, che può migliorare la resistenza all'acqua dei materiali interamente in cellulosa, ma anche incrementarne le proprietà meccaniche [52].

1.3 *Complessi di polielettroliti*

Negli ultimi anni nel campo della scienza e tecnologia dei polimeri si è riscontrato un grande interesse per i complessi di polielettroliti (PEC), in quanto offrono un'ampia gamma di proprietà uniche che possono essere sfruttate per modificare le proprietà finali di un polimero (ad esempio, la rigidità, tenacità, bagnabilità, conduttività, resistenza al fuoco) [53].

I polielettroliti (PE) sono polimeri di svariata composizione chimica e peso molecolare che presentano gruppi funzionali ionizzabili e si distinguono in policationi, se possiedono carica netta positiva o polianioni nel caso di carica netta negativa. Tra i PE positivi più interessanti dal punto di vista scientifico ed applicativo si annoverano il chitosano, il polidialildiammonio cloruro (PDAC) o la polilisina, mentre comuni polianioni sono gli acidi nucleici, l'alginato di sodio, l'acido ialuronico, il poliacrilato di ammonio[54]. Inoltre, i PE possono essere distinti in base alla loro origine: naturali o sintetici. In *Tabella 1.2* viene riportata la classificazione [54].

Tabella 1.2 - Classificazione dei più importanti

Nome	Categoria (basata sul tipo di carica)
Polielettroliti naturali	
Acidi nucleici	Polianione
Alginato	Polianione
Acido ialuronico	Polianione
Biopolimeri modificati chimicamente	
Pectina	Polianione
Chitosano	Policatione
Cellulosa	Polianione o policatione
Amido	Polianione o policatione
Polielettroliti sintetici	
Poli (acriloil-ossialchil-trialchil ammonio)	Policatione
Poli (acriammidoalchil-trialchil ammonio)	Policatione
Poli (acido stirensolfonico)	Polianione
Poli (acido acrilico o metacrilico)	Polianione

In aggiunta, i polielettroliti possono essere classificati in base alla loro densità di carica in polielettroliti forti e deboli. I primi tendono a dissociare completamente in soluzione acquosa; mentre i polielettroliti deboli a pH intermedi si dissociano in acqua solo parzialmente, per cui presentano una densità di carica sulla catena che viene influenzata da alcuni parametri come il pH della soluzione, la concentrazione di controioni in soluzione e la forza ionica della soluzione stessa [53].

La carica sulle unità ripetitive del PE è neutralizzata da controioni più piccoli di carica opposta, in questo modo viene preservata l'elettroneutralità. Quando due soluzioni di polielettroliti con carica opposta sono mescolate simultaneamente, tra le due specie si instaura un'interazione elettrostatica che porta alla separazione del solvente di una fase densa che è definita complesso polielettrolitico (polyelectrolyte complex, PEC) [55].

Il meccanismo alla base dei PEC prevede tre fasi principali [56]:

- Formazione del complesso primario. A seguito della miscelazione di soluzioni polielettrolitiche con carica opposta si instaurano le interazioni di Coulomb;
- Formazione di nuovi legami e/o correzione delle distorsioni delle catene polimeriche per definire una nuova conformazione delle catene polimeriche;
- Aggregazioni di complessi secondari, mediante interazioni idrofobiche.

In *Figura 1.6* viene rappresentato schematicamente il processo di complessazione polielettrolitica.

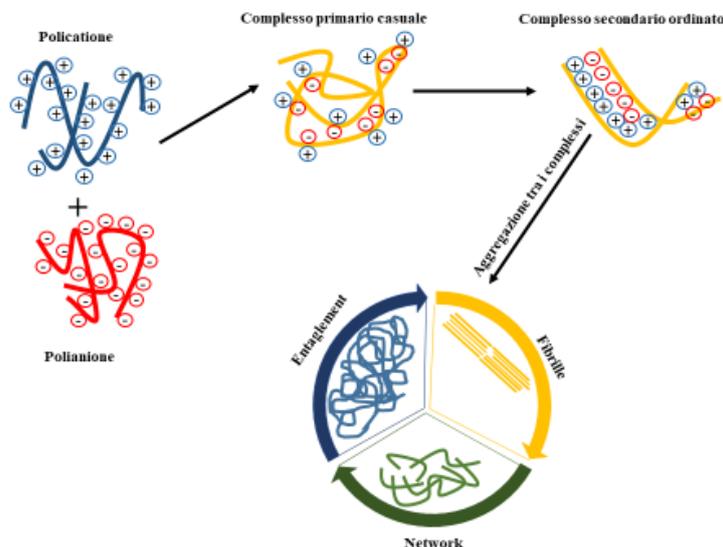


Figura 1.6 - Rappresentazione schematica del processo di complessazione polielettrolitica

Il processo di complessazione in acqua è guidato da due fattori: entalpico, attraverso la forte attrazione coulombiana tra cariche diverse e perturbazioni locali dell'acqua, ed un incremento entropico, dovuto al rilascio di controioni (precedentemente associati ai gruppi carichi sulle catene polimeriche). L'entropia guida la complessazione tra polielettroliti forti, cioè quelli che sono completamente ionizzati quando sono in soluzione; mentre l'entalpia domina nel caso di polielettroliti deboli [57], [58].

La struttura del complesso polielettrolitico è influenzata da alcuni fattori, come la distribuzione di carica sui polielettroliti, la forza ionica, il pH, il solvente e la temperatura. Ad esempio, la forza ionica della soluzione può influenzare la formazione del PEC, in quanto incide sull'interazione elettrostatica tra i polimeri [53]. In particolare, maggiore è la forza ionica minore sarà l'attrazione tra i polimeri carichi; la temperatura può influenzare la solubilità dei polimeri e la cinetica della reazione di formazione del complesso; mentre variando il pH dell'ambiente durante la formazione del PEC è possibile controllare il grado di ionizzazione dei polielettroliti deboli [54].

In generale, i complessi di polielettroliti sono sistemi stabili, e possono possedere un alto grado di biodegradabilità e biocompatibilità in funzione della natura dei PE che li compongono. Il processo di formazione è rispettoso dell'ambiente ed efficiente dal punto di vista energetico, in quanto vengono impiegati solo solventi acquosi, evitati l'utilizzo di agenti reticolanti chimici e la temperatura di processo è quella ambiente. Dunque, i PECs sono versatili e per questo offrono un ampio spettro di applicazioni in vari campi, come nell'industria farmaceutica, biomedica, cosmetica, alimentare e della carta ecc. Ad esempio, possono essere utilizzati come membrane, per il rivestimento di pellicole e fibre, per l'isolamento, frazionamento di proteine, isolamento dell'acido nucleico, per legare prodotti farmaceutici, come supporto per i catalizzatori e il drug delivery [56].

1.4 Obiettivo della tesi

Considerato lo stato dell'arte riguardante l'utilizzo di materiali biocompatibili ed atossici per la produzione di manufatti, la nanocellulosa (CNF) ha attirato grande attenzione per le sue eccellenti proprietà come l'ampia superficie specifica, l'elevato rapporto di forma, l'elevata resistenza meccanica, oltre ad essere biodegradabile ed atossica. Le suddette caratteristiche la rendono adatta alla realizzazione di materiali porosi a bassa densità, quali aerogel o come componente di complessi polielettrolitici applicati come coating su substrati polimerici.

Tuttavia, le principali problematiche riscontrate, che possono inficiare sulla sua applicabilità, sono la bassa resistenza alla fiamma e l'instabilità meccanica.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è quello di utilizzare la nanocellulosa carbossimetilata (di seguito chiamata semplicemente CNF) come principale materiale costituente di un aerogel con proprietà di ritardo alla fiamma e come parte integrante di un rivestimento ritardato alla fiamma per schiume di poliuretano sfruttando i principi che governano la formazione del PECs.

Nello specifico gli obiettivi di questo lavoro sono stati:

- Sviluppare formulazioni di complessi di polielettroliti a base nanocellulosa/DNA, in grado di conferire proprietà di ritardo alla fiamma;
- Studiare l'effetto delle condizioni di formazione del complesso sulle proprietà di infiammabilità e combustione forzata;
- Sviluppare formulazioni ibride da depositare sulle schiume di poliuretano attraverso la tecnica layer by layer in modo da conferire proprietà di ritardo alla fiamma.

-

2 Materiali e metodi

2.1 Materiali

Per la preparazione delle soluzioni di polielettroliti sono stati impiegati: nanofibre di cellulosa carbossimetilata (CNF) al 2%wt in acqua fornita da RISE (Stoccolma, Svezia) e acido deossiribonucleico (DNA), distribuito dalla Sigma Aldrich (Milwaukee, WI, USA) sotto forma di polvere, estratto dallo sperma di aringa e conservato in frigo alla temperatura di 4°C.

Per la deposizione della sospensione CNF/clay fitato sodico su schiume di poliuretano (PU) sono state impiegate: schiume poliuretaniche a celle aperte con densità di 20 kg/m³ acquistate da un magazzino locale, nanofibre di cellulosa carbossimetilata (CNF) al 2%wt in acqua fornita da RISE (Stoccolma, Svezia), laponite fornita da Sigma-Aldrich, montmorillonite fornita da Sourthen clays, sepiolite fornita da Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI, USA) e l'acido fitico sale sodico idrato fornito da Sigma-Aldrich (Japan).

L'attivazione delle schiume è stata effettuata impiegando l'acido poliacrilico (PAA) fornito da Aldrich (medio M_w 250,000; 35% wt in H₂O) e il polidialildimetil ammonio cloruro (PDAC) fornito da Aldrich (alto M_w 400,000 – 500,000; 20% in H₂O).

Tutte le soluzioni sono state preparate impiegando acqua deionizzata con conducibilità ionica di 18,2 MΩ fornita dal dispositivo Milli-Q di Millipore system.

2.2 Preparazione di aerogel a base di CNF e DNA

2.2.1 Preparazioni complessi di polielettroliti

Le soluzioni di complessi di polielettroliti a base di CNF/DNA alle diverse concentrazioni (*Tabella 2.1*), sono state ottenute a seguito di due processi di preparazione differenti: un primo metodo condotto mediante trattamento a freddo; un secondo metodo è stato eseguito a caldo, al fine di favorire la denaturazione del DNA [59],[60]. Di seguito sono riportate separatamente le tecniche di preparazione.

Tabella 2.1 - Abbreviazione utilizzate per identificare i campioni con le diverse concentrazioni

Nomenclatura campioni	Concentrazioni [%wt]
CNF	CNF = 100%wt
CNF/DNA = 95/5	CNF = 95 %wt DNA = 5 %wt
CNF/DNA = 90/10	CNF = 90 %wt DNA = 10 %wt
CNF/DNA = 80/20	CNF = 80 %wt DNA = 20 %wt

2.2.1.1 Preparazione a freddo

La sospensione di CNF al 2%wt è stata diluita in acqua deionizzata fino ad ottenere una concentrazione finale di 1%wt e sottoposta ad agitazione magnetica per 24h. In seguito, è stata aggiunta la quantità opportuna di DNA fino all'ottenimento di una sospensione CNF/DNA con rapporti noti, come riportato in *Tabella 2.1*. Il tutto è stato mantenuto in agitazione fino a completa omogeneizzazione.

2.2.1.2 Preparazione a caldo

La sospensione di CNF 1% wt è stata preparata diluendo la CNF in acqua deionizzata e, mantenuta in agitazione per 24 h. In seguito, è sottoposta ad un innalzamento graduale di temperatura fino agli 80°C. In questa condizione di temperatura viene aggiunta la quantità opportuna di DNA. Il sistema è mantenuto in agitazione fino alla completa dissoluzione del DNA.

2.2.2 Preparazione aerogel

Le sospensioni di CNF/DNA sono state versate in stampi siliconici, avente dimensione 60x60x10mm (lxhx), per essere congelate alla temperatura di -40°C per 24h. Dopo la fase di congelamento, che ha comportato la nucleazione dei cristalli di ghiaccio, è seguito il processo di liofilizzazione in cui il ghiaccio è sublimato a bassa pressione, promuovendo la formazione di una struttura altamente porosa.

In *Figura 2.1* viene schematizzato il processo di produzione delle schiume.

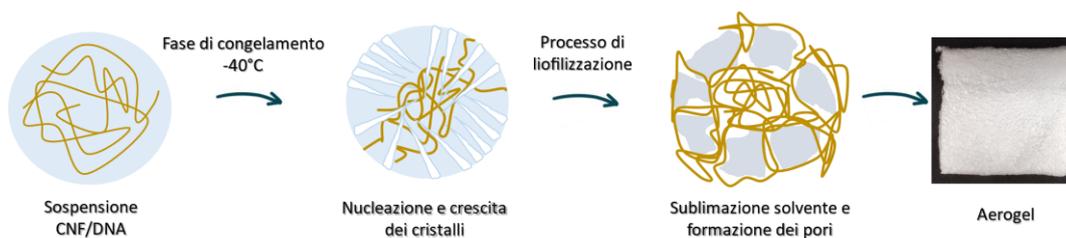


Figura 2.1 – Rappresentazione schematica del processo di congelamento e liofilizzazione

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

2.3.1 Preparazione sospensione

La sospensione CNF/clay/fitato sodico è stata preparata in due fasi distinte. Innanzitutto, sono state preparate separatamente la sospensione di CNF e quella della clay e fitato sodico, tenendo conto delle concentrazioni appropriate. Successivamente, le due sospensioni sono state unite e sottoposte ad agitazione magnetica fino alla completa omogeneizzazione.

Le concentrazioni delle sospensioni CNF/clay/fitato sodico sono riportate in *Tabella 2.2* e sono riferite alle concentrazioni dei componenti nelle sospensioni finali

Tabella 2.2 - Concentrazioni sospensioni CNF/clay/fitato sodico

Nomenclatura campioni	Concentrazioni [%wt]
CNF/laponite/fitato sodico	CNF = 0,25 %wt laponite = 1 %wt fitato sodico = 0,5 %wt
CNF/MMT/fitato sodico	CNF = 0,25 %wt MMT = 1 %wt fitato sodico = 0,5 %wt
CNF/sepiolite/fitato sodico	CNF = 0,25 %wt sepiolite = 1%wt fitato sodico = 0,5 %wt

2.3.2 Attivazione schiuma PU e deposizione sospensione

Precedentemente alla fase di attivazione, le schiume sono state sottoposte ad una serie di lavaggi in acqua ultrapura al fine di rimuovere residui di lavorazione e polvere. Successivamente, i campioni di PU sono stati essiccati in stufa a 70°C. Il peso della schiuma dopo l'asciugatura è stato considerato come peso iniziale per valutare l'incremento di peso dovuto alla deposizione.

La fase di attivazione è stata eseguita immergendo i campioni in una soluzione di PAA all'1%wt e poi in soluzione di PDAC all'1%wt. Ciascuna immersione ha avuto una durata di 10 minuti e i campioni sono stati lavati con acqua deionizzata dopo ogni fase di deposizione.

La fase di attivazione è essenziale per la deposizione di un rivestimento omogeneo della sospensione. Infatti, il primo adsorbimento di PAA carica negativamente la superficie del PU, favorendo la deposizione delle molecole del policatione PDAC. Il PDAC agisce come agente di ancoraggio per la sospensione CNF/clay/fitato sodico che sono cariche negativamente in acqua. Dopo la fase di attivazione, le schiume di PU vengono impregnate con la sospensione CNF/clay/fitato sodico per un periodo di 10 minuti (Figura 2.2). Successivamente, le schiume vengono strizzate fino a raggiungere una massa finale della schiuma bagnata dieci volte superiore alla massa iniziale da asciutta.

Infine, le schiume vengono sottoposte a due differenti processi di asciugatura. Alcune schiume vengono trattate termicamente in stufa alla temperatura di 70°C per 24h, mentre altre vengono dapprima congelate e successivamente sottoposte a liofilizzazione.

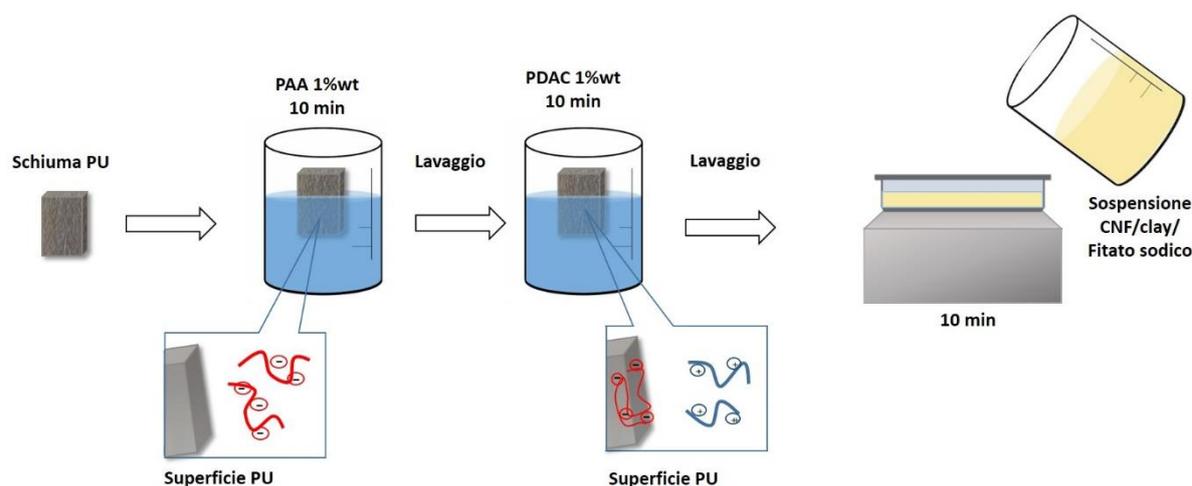


Figura 2.2 - Schematizzazione processo layer by layer

2.4 Tecniche di caratterizzazione

In questa sezione vengono descritte le principali tecniche di caratterizzazione utilizzate per lo studio dei materiali, sia dal punto di vista chimico/fisico (spettroscopia IR, termogravimetria), che morfologico (microscopia elettronica) che applicativo come la resistenza al fuoco (Cono calorimetro a consumo di Ossigeno e prove di infiammabilità). Tutte le tecniche verranno descritte nelle sezioni sottostanti.

2.4.1 Analisi spettroscopica infrarossa (FT-IR in modalità ATR)

La spettroscopia infrarossa (IR) è una tecnica spettroscopica di assorbimento, che fornisce informazioni sui legami chimici e, in particolare, sui modi vibrazionali dei gruppi funzionali delle molecole presenti nel materiale. In particolare, quando un fotone infrarosso viene assorbito da

una molecola si verifica la transizione di quest'ultima dal suo stato vibrazionale fondamentale ad uno stato vibrazionale eccitato.

Da tale analisi si ottiene uno spettro in cui in ordinata viene riportata la percentuale di trasmittanza o assorbanza, mentre in ascissa è riportata la frequenza espressa in numero d'onda.

In questo lavoro è stata impiegata la tecnica ATR (Attenuated Total Reflectance). Si evidenzia che l'analisi spettroscopica ATR è stata eseguita sugli aerogel di CNF/DNA, schiume di PU rivestite e sui residui di aerogel mediante lo spettrometro FTIR Frontier della Perkin Elmer (*Figura 2.3*) utilizzando un cristallo di diamante. Gli spettri sono stati acquisiti a temperatura ambiente nel range $(4000-700) \text{ cm}^{-1}$ con numero di scansioni pari a 16.



Figura 2.3 - Spettrofotometro FT-IT in configurazione ATR

2.4.2 *Microscopia elettronica a scansione (SEM) spettroscopia a energia diffusa (EDS)*

La caratterizzazione morfologica della schiuma a base di polielettroliti e dei residui, ottenuti a seguito del processo di combustione, è stata eseguita mediante microscopio elettronico a scansione EVO 15 prodotto dalla Zeiss con fascio elettronico a voltaggio pari a 20 kV. Tale analisi è stata accoppiata alla spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (EDS) che ha consentito di ricavare informazioni di tipo composizionale. Le immagini sono state acquisite attraverso il segnale degli elettroni secondari (SEI) e gli ingrandimenti adottati sono stati rispettivamente: 250x, 500x, 1.00kx, 2.50kx e 5.00kx.

2.4.3 *Analisi termogravimetrica (TGA)*

La TGA è una tecnica che consente di valutare la stabilità termica di un materiale. Tale analisi può essere condotta sia in atmosfera inerte che reattiva, consentendo di ottenere informazioni sulla stabilità termica in ambiente inerte e sulla reattività dei materiali. Il risultato dell'analisi è espresso attraverso un termogramma che riporta in ascissa la temperatura o il tempo e sulle

ordinate la variazione di massa in percentuale o valore assoluto. Nel presente lavoro, lo strumento termogravimetrico impiegato è la TGA Discovery (*Figura 2.4*) ed ha consentito di verificare sia come la preparazione per l'ottenimento della schiuma e/o la diversa concentrazione del DNA possano influenzare il processo di decomposizione del materiale. Inoltre, tale tecnica è stata eseguita sui campioni di PU con deposizione della sospensione CNF/clay/fitato sodico.

Nello specifico, i campioni (circa 10 ± 1 mg) sono stati sottoposti ad una rampa di riscaldamento di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino al raggiungimento di 700°C , in atmosfera inerte (azoto) e ossidativa (aria sintetica).



Figura 2.4 – Discovery TGA

2.4.4 Prove di infiammabilità (UL-94): configurazione orizzontale

Per valutare il comportamento di resistenza alla fiamma dei provini è stato effettuato il test UL-94 nella configurazione orizzontale (HB). In particolare, la prova UL-94 analizza la capacità del materiale di resistere alla propagazione della fiamma, simulando le condizioni di un incendio iniziale e consente di valutare il tempo di accensione, la velocità di propagazione della fiamma e la presenza di gocce incandescenti dopo l'estinzione della fiamma. Durante il test, i provini di aerogel avente dimensione $15 \times 50 \times 10$ (lxlxh) mm e di poliuretano rivestiti con dimensioni $50 \times 150 \times 20$ (lxlxh) mm sono stati disposti in direzione orizzontale rispetto al loro asse maggiore ed è stata applicata una fiamma di metano blu di 20 mm per un tempo di 6 secondi. Il test è stato eseguito su tre provini per ogni formulazione.

Prima di procedere con la prova i campioni sono stati condizionati in camera climatica a $23 \pm 1^{\circ}\text{C}$ e 50% di umidità relativa per 48h.

2.4.5 Test di combustione mediante calorimetria al cono a consumo di ossigeno

Il funzionamento del cono calorimetrico, secondo normativa ISO 5660-1, si basa sul principio che qualsiasi materiale soggetto a combustione generi una quantità di calore proporzionale all'ossigeno consumato durante la combustione stessa. Dunque, monitorando la riduzione di ossigeno è possibile rilevare la quantità di calore che viene sprigionata durante la combustione.

Durante tale lavoro di tesi è stato impiegato il cono calorimetrico a consumo di ossigeno prodotto da Noselab Ats (*Figura 2.5*). Prima di procedere con la prova tutti i provini sono stati condizionati in camera climatica a 23 +/- 1°C e 50% di umidità relativa per 48h.

Inoltre, per una maggiore accuratezza di analisi, durante la prova sono stati impostati i parametri ambientali di umidità e temperatura. Infine, per la riproducibilità dei risultati la prova è stata eseguita su tre campioni aventi la stessa composizione.

I parametri impiegati durante la prova sono riportati in *Tabella 2.3*.

Tabella 2.3 – Parametri operativi cono calorimetro a consumo di ossigeno

Parametro	Valore
Flusso di calore [KW/m ²]	6
Distanza resistenza del materiale [mm]	25
Dimensioni provini (aerogel CNF/DNA) lxlxh [mm]	50x50x10
Dimensioni provini PU rivestiti lxlxh [mm]	100x100x20

I principali parametri ricavabili dall'analisi sono:

- HRR (Heate Release Rate): velocità di rilascio del calore [kW/m²], ovvero la potenza termica rilasciata dal campione nell'unità di superficie irradiata;
- TTI (Time To Ignition): tempo al quale avviene l'innescio dopo l'esposizione al flusso di calore [s]
- pKHRR (Peak Heat Release Rate): punto di massimo relativo alla funzione HRR [kW/m²];
- THR (Total Heat Release): calore rilasciato per unità di superficie [MJ/ m²];
- TSR (Total Smoke Release): totale dei fumi rilasciati [m²/ m²];
- FPI (Fire performance index): indica la capacità di un materiale di limitare la propagazione delle fiamme [s/ kW/ m²]

- FIGRA (Fire growth rate): indica la velocità con cui un incendio si sviluppa o propaga nel tempo [$\text{kW/ m}^2/\text{s}$]



Figura 2.5 – Cono calorimetro a consumo di ossigeno

2.4.6 Caratterizzazione meccanica mediante test a compressione

Le proprietà meccaniche delle schiume di PU trattate e non trattate sono state valutate a seguito delle prove di compressioni, eseguite utilizzando il dinamometro 5966 Instron. Questa prova consente di valutare come i campioni rispondono all'applicazione di una forza di compressione, offrendo informazioni sul comportamento elastico, deformazione permanente e collasso.

Durante il test, i provini con dimensione $40 \times 40 \times 20$ [lxlxs] mm sono stati soggetti a cinque cicli di precarico di $0,15 \text{ N}$, con velocità di compressione pari a 10 mm/min fino a raggiungere una compressione del 60% dello spessore iniziale del provino stesso (Figura 2.6).

Durante la prova, sono state registrate le curve sforzo-deformazione per la fase di carico e la fase di scarico, le quali definiscono un'area di isteresi. Da queste curve è possibile estrapolare informazioni riguardanti la sollecitazione di compressione a una specifica deformazione e l'energia assorbita dalla schiuma durante la fase di compressione.



Figura 2.6 – Dinamometro 5966 Instron

2.4.7 Caratterizzazione conducibilità termica mediante Hot Disk

La prova “Hot disk”, nota anche come metodo transitorio a sorgente piana, è una tecnica di misura rapida e precisa utilizzata per lo studio della diffusività termica e della conducibilità termica nel range da $0,005 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ a $500 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, coprendo un ampio intervallo di temperatura. Durante l’analisi, un sensore a doppia spirale di nickel, sigillato tra due strati sottili di poliimmide, viene posizionato tra due campioni di spessore di 10 mm, e al sensore viene applicata una piccola corrente continua. Il sensore monitora l’incremento di temperatura nei campioni, fornendo informazioni precise sulle proprietà di trasporto dei campioni. Per misurare la conducibilità dei campioni è stato utilizzato un Hot Disk Thermal Constants Analyzer (Hot disk TPS 2500, condizionamento 30 min a 23°C in bagno termostato, impulso 50 mW per 5s, analisi effettuata 3 volte per ogni campione testato con un intervallo di 10 min).

3 Risultati e discussioni

3.1 Caratterizzazione aerogel a base di CNF e DNA

3.1.1 Analisi composizionale mediante spettroscopia FTIR-ATR

La spettroscopia FTIR in configurazione ATR è stata utilizzata per l'identificazione dei gruppi funzionali presenti negli aerogel a base di CNF e DNA grazie alla sua alta sensibilità verso i gruppi chimici organici e alla rapidità di esecuzione. In *Figura 3.1* vengono riportati gli spettri normalizzati della CNF e del DNA. La *Tabella 3.1* riporta l'attribuzione del segnale FTIR-ATR sia per la CNF che per il DNA.

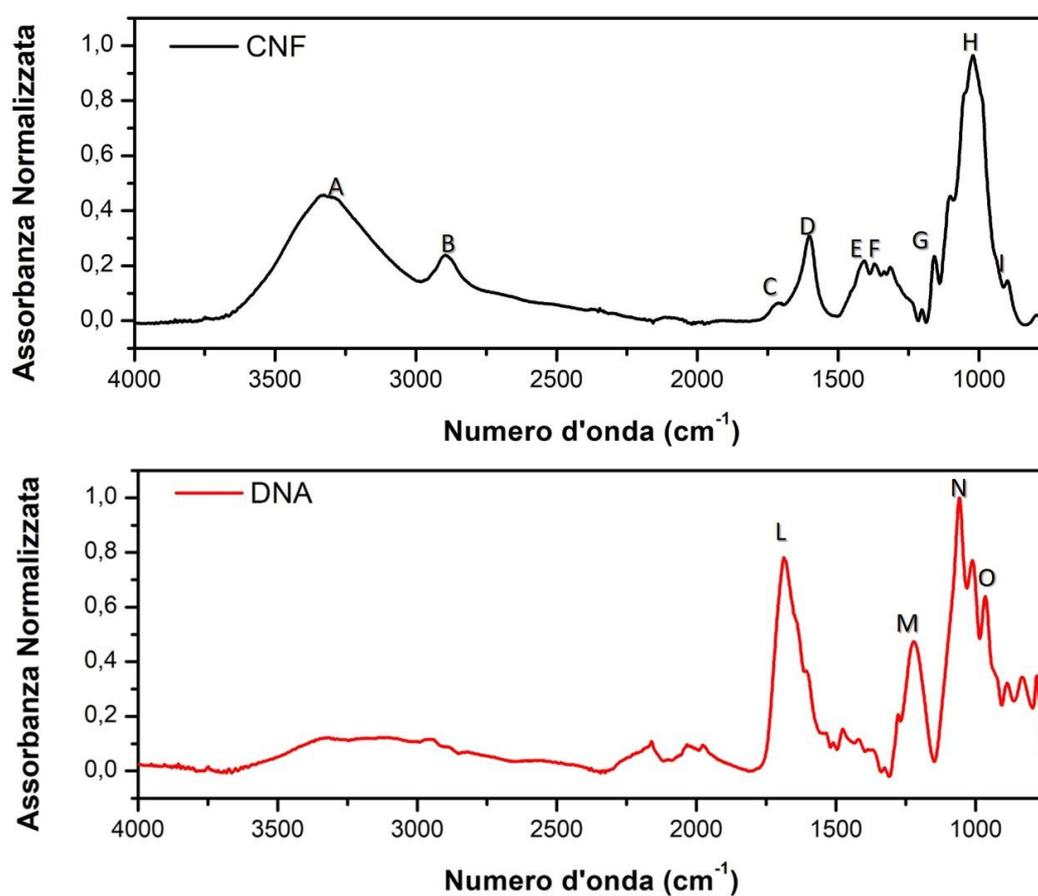


Figura 3.1 - Spettri FTIR-ATR della CNF e del DNA

Tabella 3.1 – Assegnazioni segnali CNF e DNA [64], [65]

	Segnale	Numero d'onda (cm⁻¹)	Attribuzione
CNF	A	3340	v (O-H)
	B	2915	v (C-H ₂)
	C	1641	v (H-O-H)
	D	1610	v (COO)
	E	1410-1420	v (CH ₂)
	F	1378-1373	δ (C-H)
	G	1160	v (C-C)
	H	1054	v (C-O-C)
	I	896	v legami β-glicosidici
DNA	L	1690	v (C=O)
	M	1228	v (P=O), v(PO ⁻²)
	N	1065	v (C-O-C)
	O	968	v (P-O-C)

Lo spettro inerente alla CNF mostra una banda a 3340 cm⁻¹ corrispondente alla vibrazione del legame O-H, a 294 cm⁻¹ viene evidenziato il picco di vibrazione del legame CH₂. Il picco a 1610 cm⁻¹ è attribuibile al gruppo estere COO della funzionalizzazione carbossi-metilata, mentre il picco osservato a 1641 cm⁻¹ è ricondotto al legame O-H dell'acqua adsorbita. Altri picchi osservati nell'intervallo 1410-1420 cm⁻¹ sono dovuti ai movimenti di scissoring del legame CH₂, mentre nell'intervallo 1378-1373 cm⁻¹ rappresentano la flessione del legame C-H. Il segnale a 1054 cm⁻¹ è riferito alla vibrazione del legame C-O, mentre i legami β-glicosidici della cellulosa corrispondono al segnale 896 cm⁻¹ [62].

Nello spettro ATR del DNA, sono osservabili tre picchi caratteristici situati a 1228, 1065, 968 cm⁻¹ e attribuibili rispettivamente alla vibrazione del doppio legame P=O e al PO⁻², C-O-C, P-O-C. La presenza delle basi pirimidiniche e puriniche è confermata dai segnali di stretching di C=C e C=N (ovvero a 1540, 1478, 1420 e 1376 cm⁻¹). Inoltre, il picco acuto a 1690 cm⁻¹ è attribuibile alla vibrazione del C=O delle basi guanina, citosina e timina [63].

In *Figura 3.2* vengono messi a confronto sia gli spettri relativi agli aerogel CNF/DNA a diverse concentrazioni, che gli spettri considerando i due differenti processi di trattamento, ovvero quello caldo (a) e quello a freddo (b).

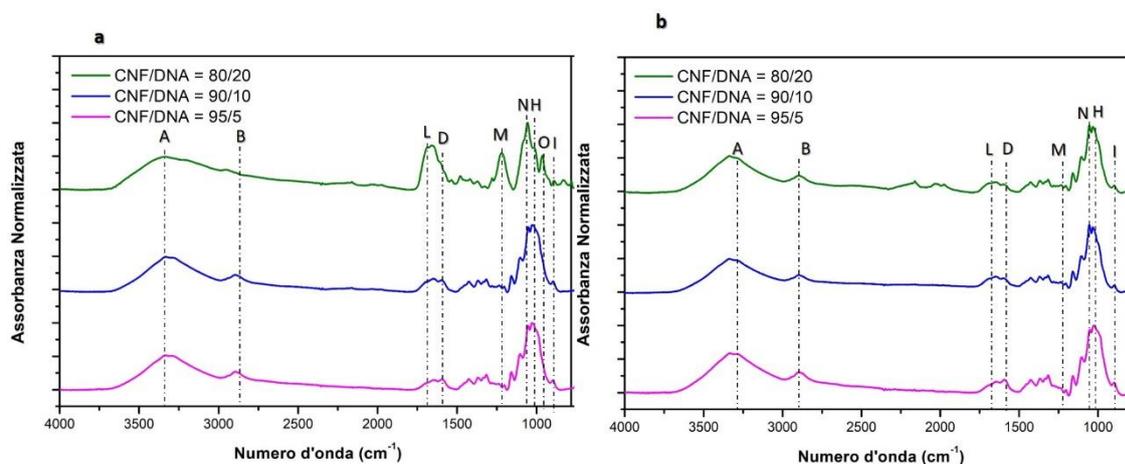


Figura 3.2 - Spettri FTIR-ATR a diverse concentrazioni CNF/DNA ottenute mediante processo a caldo (a) e processo a freddo (b)

La presenza dei picchi a 1690 cm^{-1} (L) e a 1065 cm^{-1} (N) evidenzia chiaramente l'interazione tra le nanofibrille di cellulosa e il DNA. Si nota, anche, che i picchi caratteristici della DNA a 1128 cm^{-1} (M), 1065 cm^{-1} (N) e 968 cm^{-1} (O) sono maggiormente evidenti nell'aerogel CNF/DNA con una concentrazione del 80% wt di CNF e 20% wt di DNA ottenuto attraverso il processo a caldo. Questo può essere spiegato considerando l'effetto che la temperatura ha sulla struttura a doppia elica del DNA: infatti, a temperature elevate, le catene di DNA tendono a denaturarsi, esponendo le basi azotate. Inoltre, la presenza del DNA riduce l'intensità dell'intensità del segnale a 1610 cm^{-1} (D), attribuibile al gruppo estere COO della funzionalizzazione carbossi-metilata. In aggiunta, si osserva che un aumento delle concentrazioni di DNA comporta un incremento dell'intensità di segnale 1065 cm^{-1} (N), sia per le formulazioni prodotte a caldo che per quelle prodotte a freddo.

3.1.2 *Analisi termogravimetrica*

Il comportamento termico degli aerogel CNF/DNA prodotti mediante trattamento caldo e freddo è stato testato sia in atmosfera di azoto che in aria.

In *Figura 3.3* vengono riportate le curve relative alla CNF (a) e il DNA (b) in aria e azoto.

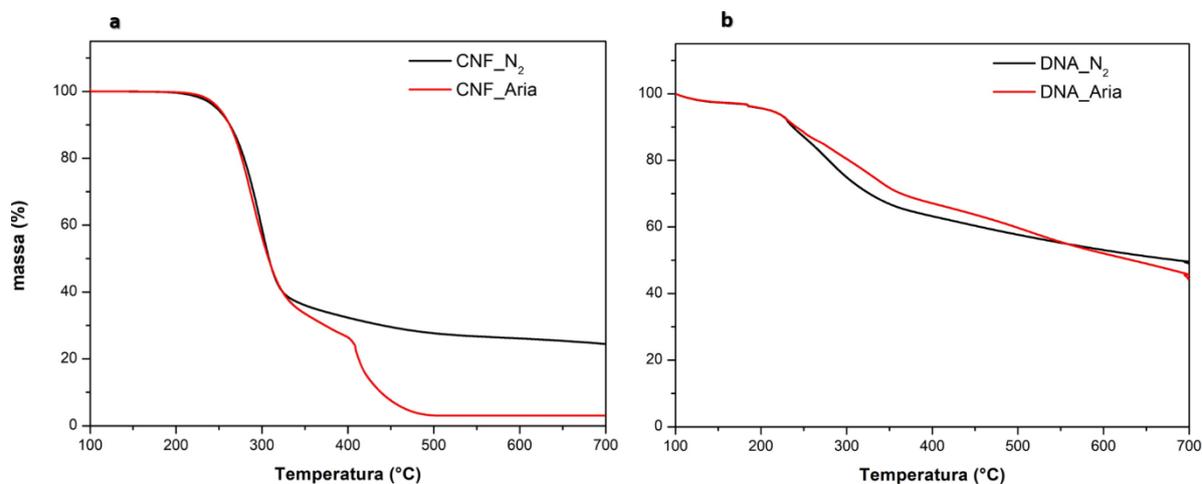


Figura 3.3 - Curve termogravimetriche relative ai riferimenti CNF (a) e DNA (b)

In atmosfera inerte, è stato osservato come il processo di decomposizione per l'aerogel CNF si verifica tra i 234 °C e i 339 °C, con una velocità massima di decomposizione a circa 300 °C, che comporta una perdita di peso intorno il 60%. Questa fase di decomposizione è stata attribuita a due processi competitivi e contrapposti: la depolimerizzazione e la decomposizione delle unità glicosidiche. La depolimerizzazione avviene per scissione dei legami acetalici tra le unità glicosidiche, causando la formazione del levoglucosano volatile, mentre la decomposizione avviene tramite l'eliminazione intramolecolare e intermolecolare dell'acqua, con la conseguente formazione di una struttura alifatica termicamente stabile, che viene ulteriormente convertita in carbone, rilasciando CO₂, CO, acqua e CH₄ oltre i 350 °C [61]. L'aerogel di sola CNF produce un residuo carbonioso del 24,4 % alla temperatura di 700 °C.

Durante il riscaldamento, il DNA subisce una transizione di fase da uno stato solido a uno stato liquido viscoso, accompagnato dalla decomposizione termica delle strutture chimiche che producono gas espandenti. In particolare, i gruppi fosfato del DNA tendono a decomporsi intorno ai 225°C, causando la deidratazione della cellulosa e favorendo la formazione di char termicamente stabile. Di conseguenza, la produzione di specie volatili è limitata [62], [63].

In azoto tutti i campioni subiscono un processo di decomposizione ad unico step (*Figura 3.4*). È stato inoltre osservato che all'aumentare della concentrazione di DNA si registra un incremento sia della temperatura di decomposizione che del residuo carbonioso. Questo comportamento è attribuito alla presenza del DNA, che esplica il suo carattere intumescente a temperature relativamente basse (tra i 170 °C e 200 °C) (*Figura 3.3 b*), rispetto a un composto intumescente di riferimento come il difosfato di pentaeritolo (300°C -350°C).

In *Tabella 3.2* vengono riportati i residui carboniosi in azoto.

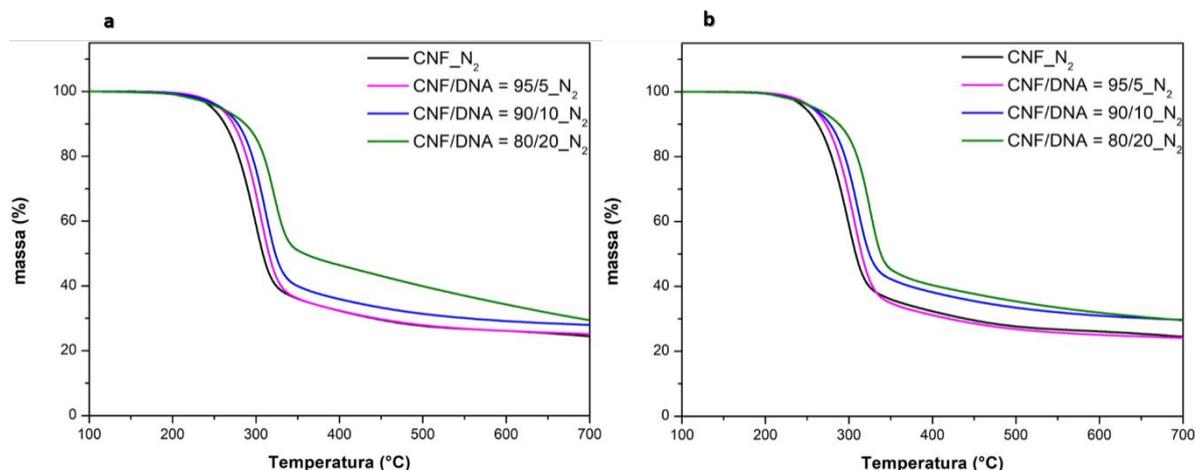


Figura 3.4 - Curve termogravimetriche relative agli aerogel CNF/DNA prodotte a caldo (a) e a freddo (b)

Tabella 3.2 - Percentuali residui carboniosi in aria

Campione riferimento		Residuo azoto [%wt]	
CNF		24,4	
DNA		49,0	
Campioni processo a caldo	Residuo azoto [%wt]	Campioni processo a freddo	Residuo azoto [%wt]
CNF/DNA 95/5	25,1	CNF/DNA 95/5	24,1
CNF/DNA 90/10	28,0	CNF/DNA 90/10	29,7
CNF/DNA 80/20	29,4	CNF/DNA 80/20	29,5

In aria, il processo di decomposizione dell'aerogel di sola CNF si sviluppa in due step (*Figura 3.5*). La prima fase di decomposizione si verifica intorno ai 300°C e comporta una perdita di peso del 55%. Questo fenomeno è attribuito alla decomposizione dei composti glicosidici. La seconda fase, causata dalla decomposizione delle strutture piraniche, inizia intorno ai 425°C e comporta una perdita di peso complessiva del 90%. Tenendo conto delle curve termogravimetriche relative dei diversi campioni, è immediatamente evidente come l'incremento delle concentrazioni di DNA comporti un aumento delle temperature di decomposizione durante il primo step, determinando una perdita di massa inferiore rispetto all'aerogel di sola CNF. Questo comportamento è attribuibile al processo di decomposizione ossidativa del DNA. Tenendo conto del processo di decomposizione del DNA (*Figura 3.2 b*), si nota una perdita di peso leggermente maggiore tra i 250 e i 350°C in azoto rispetto che in aria. Ciò indica, in generale, una bassa sensibilità del DNA all'ossigeno in condizioni di decomposizione termica. Inoltre, si osserva come la presenza del 20% di DNA nell'aerogel porti al rallentamento del secondo step di decomposizione, caratteristico del processo di decomposizione ossidativa della sola CNF, e

favorisca una perdita di peso costante tra i 400 °C – 700 °C con conseguente formazione del 6,2 % di char. È interessante notare che la formazione di char nell'aerogel 80%wt di CNF e 20%wt di DNA è quasi il doppio rispetto alle altre concentrazioni. Questo indica una maggiore resistenza termo-ossidativa del residuo prodotto durante il riscaldamento.

In *Figura 3.5* e in *Tabella 3.3* vengono riportati rispettivamente le curve termogravimetriche relative agli aerogel CNF/ DNA prodotte a caldo (a) e a freddo (b) e le percentuali dei residui carboniosi eseguite in aria.

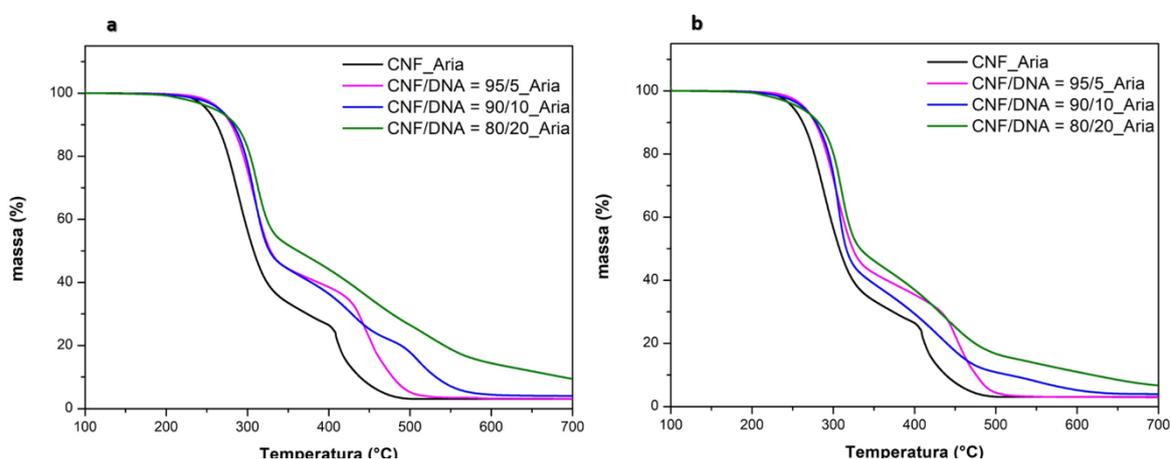


Figura 3.5 - Curve termogravimetriche relative agli aerogel CNF/DNA prodotte a caldo (a) e a freddo (b)

Tabella 3.3 – Percentuali residui carboniosi in aria

Campione riferimento		Residuo aria [%wt]	
CNF		3,0	
DNA		44,4	
Campioni processo a caldo	Residuo aria [%wt]	Campioni processo a freddo	Residuo aria [%wt]
CNF/DNA 95/5	3,1	CNF/DNA 95/5	2,8
CNF/DNA 90/10	3,9	CNF/DNA 95/5	3,9
CNF/DNA 80/20	9,4	CNF/DNA 80/20	6,7

3.1.3 Analisi morfologica

L'analisi morfologica eseguita al SEM consente di ottenere una visione completa riguardo la struttura degli aerogel CNF/DNA, fornendo dettagli sulla dimensione delle nanofibre, sull'interazione tra i costituenti principali, sulla distribuzione della porosità.

La *Figura 3.6* fornisce l'immagine SEM dell'aerogel CNF liofilizzato a diversi ingrandimenti.

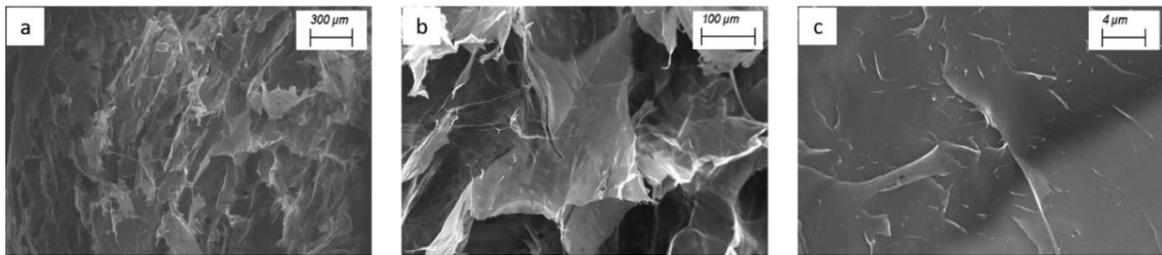


Figura 3.6 – Immagine a diversi ingrandimenti dell'aerogel di CNF: a) 65X, b) 250X, c) 500KX

La micrografia a 250X mette in evidenza la caratteristica porosità dell'aerogel di nanocellulosa prodotto mediante processo di liofilizzazione. Questo processo conferisce una struttura isotropa con disposizione casuale dei pori, in quanto la direzione di crescita dei cristalli del solvente non viene controllata dal gradiente di temperatura. Durante la liofilizzazione, la fase di sublimazione dei cristalli del solvente porta alla formazione della struttura porosa. È evidente come i macropori in diverse parti degli aerogel variano di dimensione. Nello specifico, la dimensione dei pori è dell'ordine dei 100 μm , che corrisponde alla dimensione tipica dei cristalli di ghiaccio formati durante la fase di congelamento. Inoltre, a causa della crescita dei cristalli di ghiaccio e dall'interazione tra le fibrille di nanocellulosa, si formano strutture simili a dei fogli [64].

In *Figura 3.7* sono riportate le micrografie a basso ingrandimento ed alto ingrandimento degli aerogel CNF/DNA a diverse concentrazioni, ottenuti mediante i processi a caldo e a freddo.

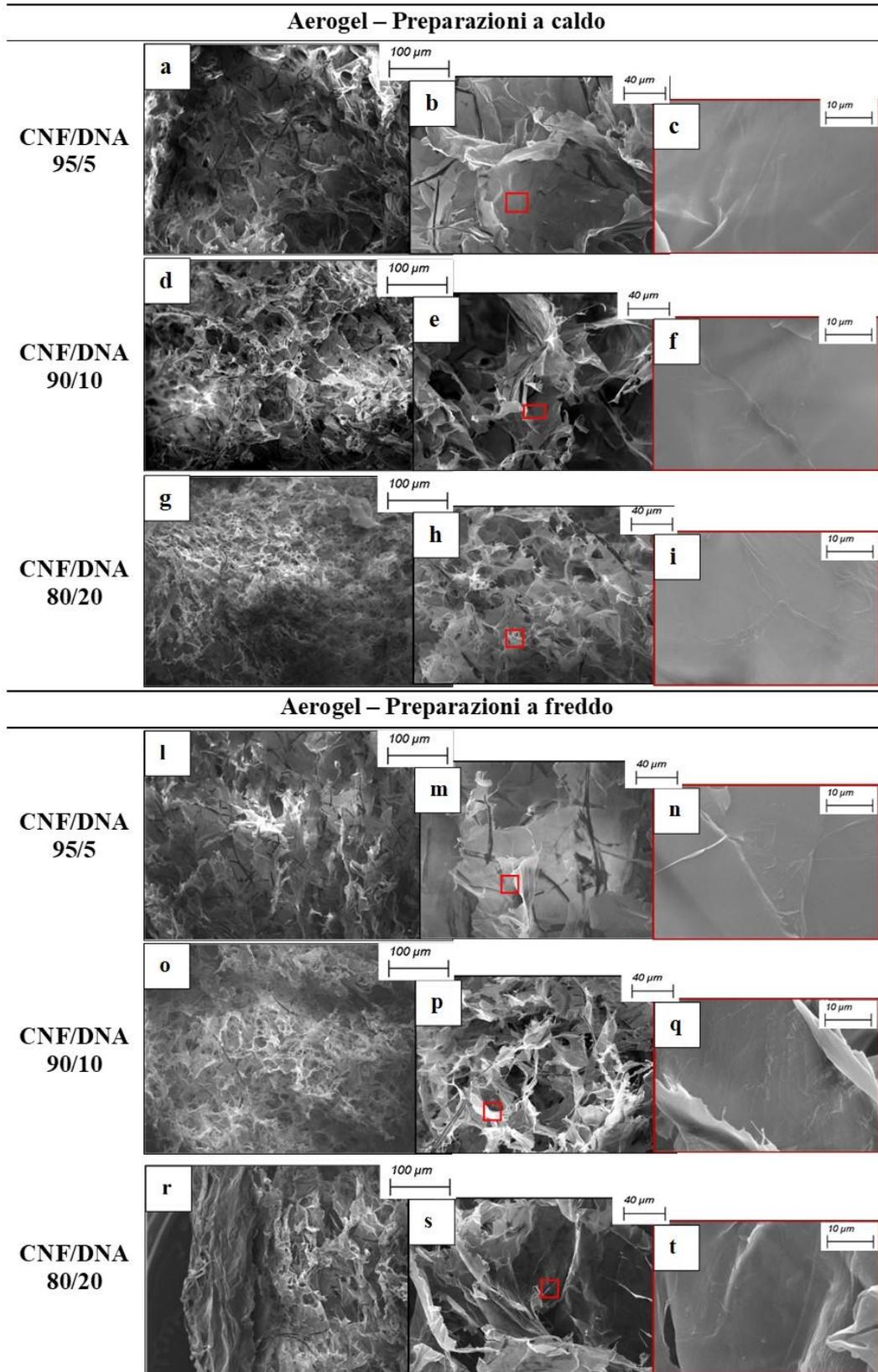


Figura 3.7 - Micrografie SEM a 65X (a,d,g,l,o,r), a 250X (b,e,h,m,p,s) ed a 500KX (c,f,i,n,q,t) degli aerogel CNF/DNA alle diverse concentrazioni prodotte a caldo e a freddo

Possiamo notare come l'inclusione del DNA negli aerogel di CNF abbia effetto sulla loro struttura morfologica. Il DNA, attraverso la formazione di legami intermolecolari con le nanofibre di cellulosa, svolge un ruolo fondamentale nella stabilizzazione dell'aerogel e nella modulazione della dimensione dei pori. È interessante notare che un aumento della concentrazione del DNA comporta una riduzione delle dimensioni dei pori, come dimostrato dall'osservazione delle micrografie a 65X. Inoltre, il processo di produzione della sospensione CNF/DNA ha un impatto sulla struttura finale dell'aerogel. Ciò risulta evidente nelle micrografie ad alti ingrandimenti (250X-500KX), dove si osserva una maggiore rugosità della superficie negli aerogel prodotti mediante il metodo di preparazione a freddo rispetto a quelli prodotti con il metodo a caldo. Questo aspetto può essere spiegato considerando che il DNA subisce un fenomeno di denaturazione quando viene sottoposto a riscaldamento, il che porta all'apertura del doppio filamento e all'esposizione delle basi azotate, aumentando così l'interazione con le fibrille di cellulosa. Pertanto, la riduzione delle asperità superficiali può essere attribuita a una migliore interazione tra la CNF e il DNA.

3.1.4 Comportamento alla fiamma

Il test di infiammabilità ha lo scopo di valutare la reazione degli aerogel all'esposizione a una piccola fiamma, al fine di determinare la tendenza all'innesco. A tale scopo, sono state condotte prove di infiammabilità in configurazione orizzontale. Durante il test, si è osservato che l'aerogel di CNF si infiamma immediatamente al contatto con la fiamma e, una volta estinta la fiamma visibile, si verifica il fenomeno dell'afterglow, ossia una combustione con emissione di luce ma in assenza di fiamma (*Figura 3.8 c*) che si protrae per circa 31 ± 7 s. Questo fenomeno può avere implicazioni nella sicurezza antincendio, poiché l'afterglow indica la persistenza di calore residuo e può rappresentare una potenziale fonte di innesco.



Figura 3.8 – Immagini della prova di infiammabilità UL-94 in configurazione orizzontale dell'aerogel di CNF

Gli aerogel CNF/DNA hanno mostrato complessivamente un buon comportamento al test di infiammabilità. Dopo l'innesco, la fiamma si autoestingue immediatamente e la struttura dell'aerogel rimane intatta. Il fenomeno di afterglow è stato calcolato per il campione al 95% wt di CNF e 5%wt di DNA, a caldo ed a freddo, risultando di circa $13 \pm 2,3$ s. Per i campioni con percentuale in peso di DNA più alta non è stato possibile valutare la durata di tale fenomeno in quanto si riducono i tempi.

In *Figura 3.9* sono riportati residui ottenuti a seguito dell'esecuzione del test, mentre in *Tabella 3.4* vengono riportati i valori percentuali dei residui.

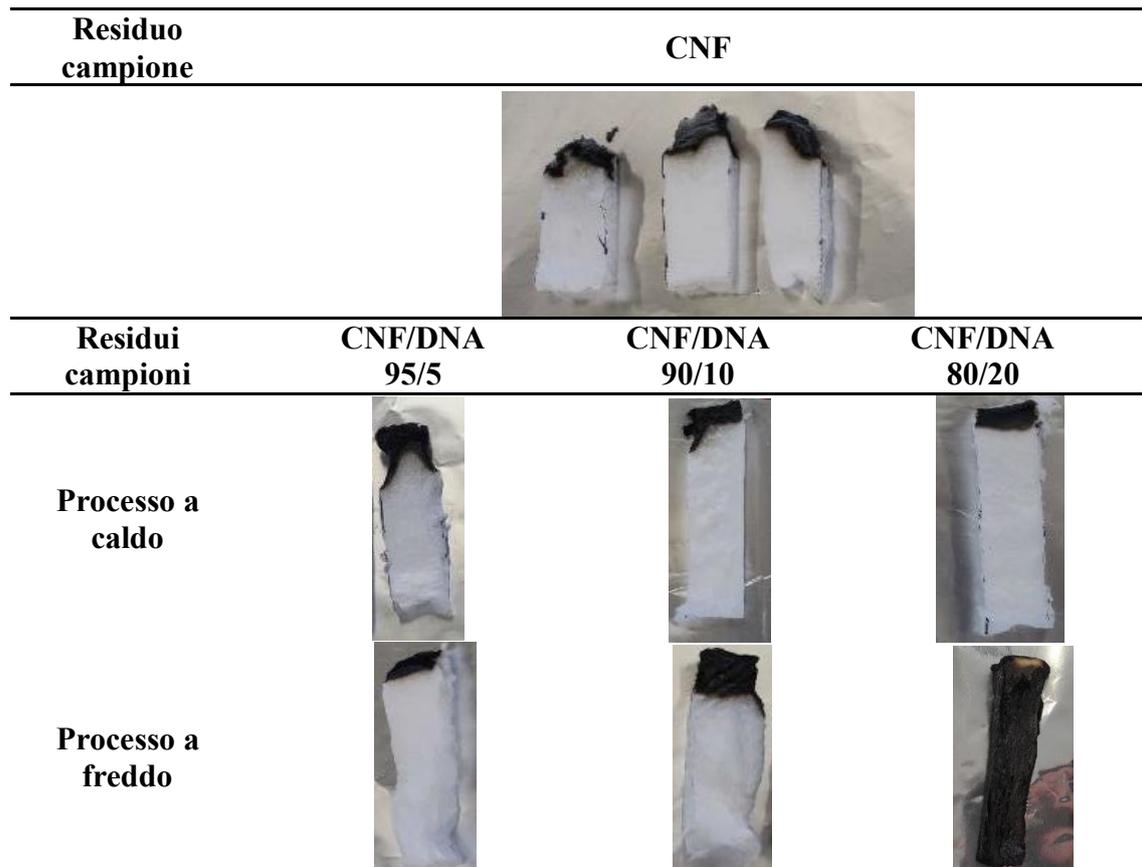


Figura 3.9 - Residui degli aerogel CNF/DNA in seguito al test di infiammabilità in configurazione orizzontale

Tabella 3.4- Valore percentuale dei residui

Campioni	Residuo $\pm \sigma$ [%]
CNF-riferimento	63,3 \pm 5,7
CNF/DNA 95/5 caldo	65 \pm 18
CNF/DNA 90/10 caldo	93,3 \pm 11,5
CNF/DNA 80/20 caldo	95,2 \pm 2,8,2
CNF/DNA 95/5 freddo	92,9 \pm 6,1
CNF/DNA 90/10 freddo	92,6 \pm 6,4
CNF/DNA 80/20 freddo	39,4 \pm 8,3

Dalle immagini dei residui è possibile notare come il test di infiammabilità in configurazione orizzontale venga superato da tutti i campioni ad eccezione dell'aerogel di sola CNF e dell'aerogel all'80%wt di CNF e all'20%wt di DNA prodotto a freddo, in quanto la prova può essere considerata valida solo se la fiamma si estingue entro 1/5 della distanza del campione. Inoltre, appare evidente come l'aerogel di sola CNF si riduca di lunghezza e il comportamento del campione 80%wt di CNF e all'20%wt di DNA prodotto a freddo è ben diverso rispetto al campione prodotto a caldo.

3.1.5 Comportamento forzata

Le proprietà di ritardo alla fiamma degli aerogel sono state testate mediante il test calorimetrico a consumo di ossigeno. Questo test fornisce informazioni sul comportamento del materiale quando è esposto a un flusso di calore di 35 KW/m², tipico delle fasi iniziali di un incendio. Durante il test, il flusso di calore applicato al campione provoca la decomposizione del materiale, con conseguente rilascio di sostanze volatili infiammabili. In queste condizioni, i campioni tendono ad innescare e bruciare.

In *Figura 3.10* è riportato l'andamento riguardo la velocità di rilascio di calore (HRR) in funzione del tempo per i campioni di aerogel CNF/DNA alle diverse concentrazioni, tenendo conto delle due modalità di processo. Inoltre, è stato incluso il comportamento dell'aerogel di sola CNF come riferimento. I risultati del test sono riportati come media aritmetica delle tre misurazioni. In *Tabella 3.5* sono riportati i risultati della prova considerando l'errore calcolato come deviazione standard. Si osserva come i valori relativi al totale dei fumi rilasciati (TSR) per gli aerogel prodotti a caldo sia inferiore rispetto all'aerogel costituito solo da CNF. Tuttavia, tali valori aumentano con l'incremento della concentrazione di DNA. Quest'ultimo dato è significativo perché un'elevata quantità di fumi rilasciati durante la combustione può compromettere la sicurezza delle persone che cercano di evacuare. Infatti, i fumi possono ridurre la capacità di reazione e contribuire alla perdita di conoscenza.

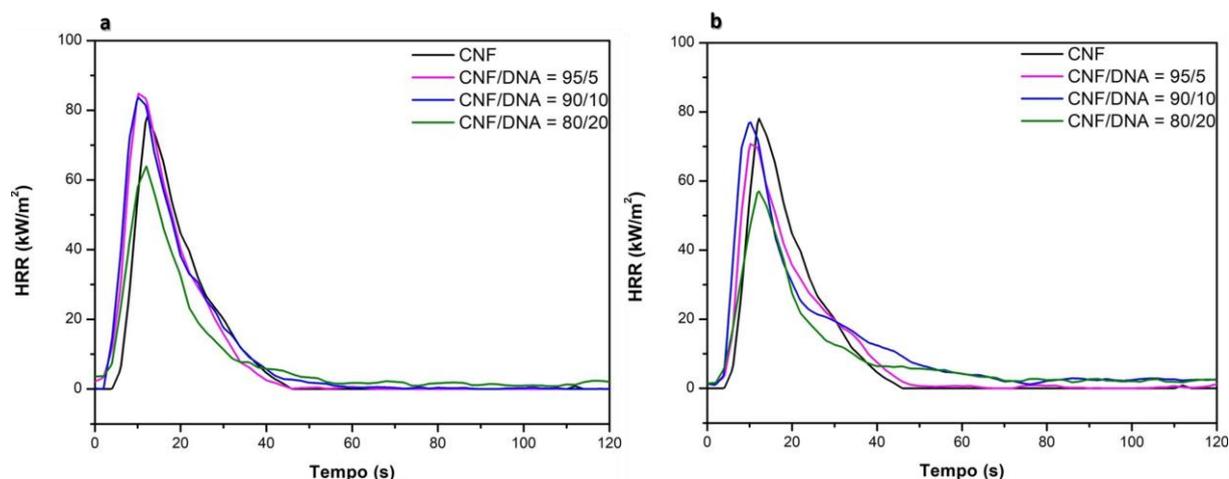


Figura 3.10 - Curve HRR-Tempo relative agli aerogel CNF/DNA alle diverse concentrazioni prodotte a caldo (a) e a freddo (b)

Tabella 3.5 – Valori medi dei parametri ottenuti dalle prove al cono calorimetrico

Campioni	TTI±σ [s]	pKHRR±σ [kW/m ²]	THR±σ [MJ/m ²]	TSR±σ [m ² /m ²]	Residuo±σ [%]	FIGRA±σ [$\frac{\text{kW/m}^2}{\text{s}}$]	FPI±σ [$\frac{\text{s}}{\text{kW/m}^2}$]
CNF-riferimento	7±1	79 ±13,6	1,1±0,1	4,2±2,1	60,1±1,1	6,5±1,1	0,07±0,02
CNF/DNA 95/5 caldo	5±1	88,2±11,2	1,2±0,1	1,1±1,7	59,4±0,9	8,2±0,8	0,06±0,01
CNF/DNA 90/10 caldo	5±1	89,4±4,3	1,3±0,1	2,5±0,5	60,1±0,7	9,2±1,5	0,05±0,01
CNF/DNA 80/20 caldo	5±1	64,9±14,4	1,1±0,4	3,2±5,5	64,7±2,6	5,6±2,0	0,07±0,04
CNF/DNA 95/5 freddo	6±1	77,8±10,0	1,2±0,1	4,0±0,2	71,6±11,2	5,9±0,8	0,08±0,01
CNF/DNA 90/10 freddo	5±1	77,8±11,9	1,5±0,3	4,1±5,3	59,9±2,8	7,4±1,8	0,06±0,02
CNF/DNA 80/20 freddo	6 ± 1	59,3 ± 7,8	1,1 ± 1,1	5,7±4,7	64,2±2,3	5,0±0,9	0,11±0,02

I dati relativi alla velocità di rilascio del calore (HRR) in funzione del tempo rilevano come l'aerogel di sola CNF inneschi facilmente, in quanto presenta un TTI di appena di 7 ± 1 s, e raggiunge un picco di HRR di $79 \pm 13,6$ kW/m² in soli 12 s. Inoltre, è possibile constatare come il carattere intumescente del DNA abbia un impatto significativo sugli aerogel con una concentrazione all'80%wt di CNF e 20%wt di DNA, sia prodotti a caldo che a freddo, rispetto agli aerogel con le altre concentrazioni in cui non si osservano miglioramenti. Infatti, si osserva una riduzione del pKHRR nell'aerogel con l'80%wt di CNF e 20%wt di DNA prodotto a caldo e a freddo, rispettivamente del 17,37% e del 24,57% rispetto all'aerogel di sola CNF. In particolare, lo strato di carbone rigonfiato che si crea sulla superficie dell'aerogel, grazie alla presenza del DNA, agisce come barriera fisica al trasferimento del calore e di massa. Questo rallenta il trasferimento del calore di combustione dalla fiamma all'aerogel e la diffusione dell'ossigeno verso il materiale e dei prodotti volatili verso la fiamma, interrompendo il ciclo di autoalimentazione della combustione. Ciò si traduce in una riduzione della velocità di rilascio del calore. Per comprendere il grado di pericolosità e rischio di incendio dei materiali testati, sono stati riportati i valori di FIGRA (fire growth rate) e FPI (fire performance index). In generale, le performance di un materiale migliorano con la riduzione di FIGRA e l'aumento di FPI. Nel caso specifico, la migliore performance si evidenzia nell'aerogel con l'80%wt di CNF e 20%wt di DNA prodotto a freddo, in cui si registra una riduzione di FIGRA e un aumento di FPI rispetto all'aerogel di sola CNF (Tabella 3.5).

In *Figura 3.11* sono riportate le immagini riguardanti i residui dei campioni dopo aver eseguito la prova al cono calorimetrico. Risulta di immediata percezione la differenza tra i residui, attribuibile al carattere intumescente del DNA che favorisce la formazione di carbone (char). In particolare, un incremento nella concentrazione di DNA promuove una maggiore formazione di char e si osserva una struttura più compatta. Dall'altra parte, l'aerogel di sola CNF subisce una completa ossidazione, risultando in una colorazione biancastra e una consistenza impalpabile.

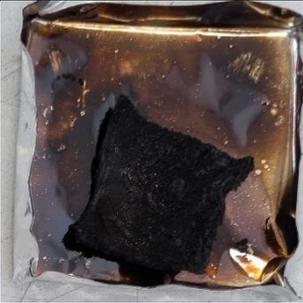
Residuo	CNF-riferimento		
			
Residui	CNF/DNA 95/5	CNF/DNA 90/10	CNF/DNA 80/20
Processo a caldo			
Processo a freddo			

Figura 3.11 – Immagini residui della prova al cono calorimetrico

3.1.5.1 Analisi morfologica dei residui

I residui delle prove di combustione forzata sono stati analizzati mediante microscopia elettronica al fine di valutare le variazioni morfologiche causate dal processo di combustione.

La *Figura 3.12* fornisce la micrografia SEM del residuo dell'aerogel di sola CNF a diversi ingrandimenti.

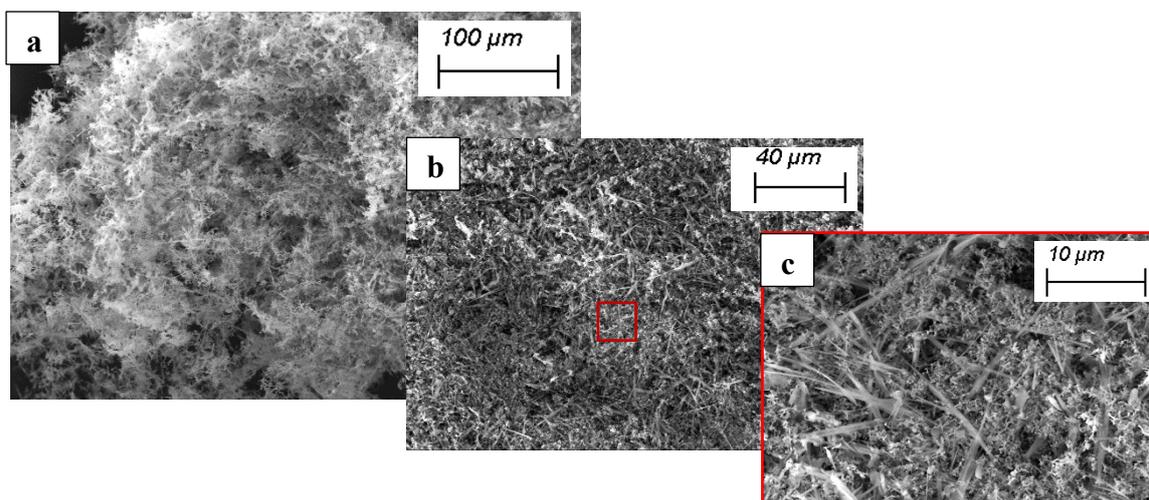


Figura 3.12 – Micrografia SEM dei residui di aerogel di CNF a diversi ingrandimenti: a) 250X, b) 500X, c) 250KX

La micrografia a 250X evidenzia come la struttura porosa tipica dell'aerogel liofilizzato di sola CNF non sia preservata a seguito del processo di combustione. Inoltre, la combustione ha comportato, altresì, la perdita della struttura a fogli dell'aerogel a causa della diminuzione dell'interazione tra le fibrille di nanocellulosa. Ad ingrandimenti più elevati, è chiaramente visibile la distribuzione delle fibrille, interconnesse in modo casuale. La *Figura 3.13* evidenzia come la presenza del DNA migliori la stabilità della CNF, mantenendo in una certa misura la struttura porosa dell'aerogel, nonostante la rottura delle interazioni tra le microfibrille causata dalla combustione. Inoltre, la struttura a fogli, tipica del processo di liofilizzazione, si preserva con l'incremento della concentrazione di DNA e sulla superficie si osservano delle bolle, indice del carattere intumescente del DNA. Infatti, come evidenziato dall'analisi termogravimetrica, il DNA si decompone per riscaldamento e subisce una trasformazione in un materiale multicellulare schiumato termicamente isolante a una temperatura relativamente bassa (160-200°C). In particolare, la formazione delle bolle è dovuta alla formazione di NH_3 e CO_2 .

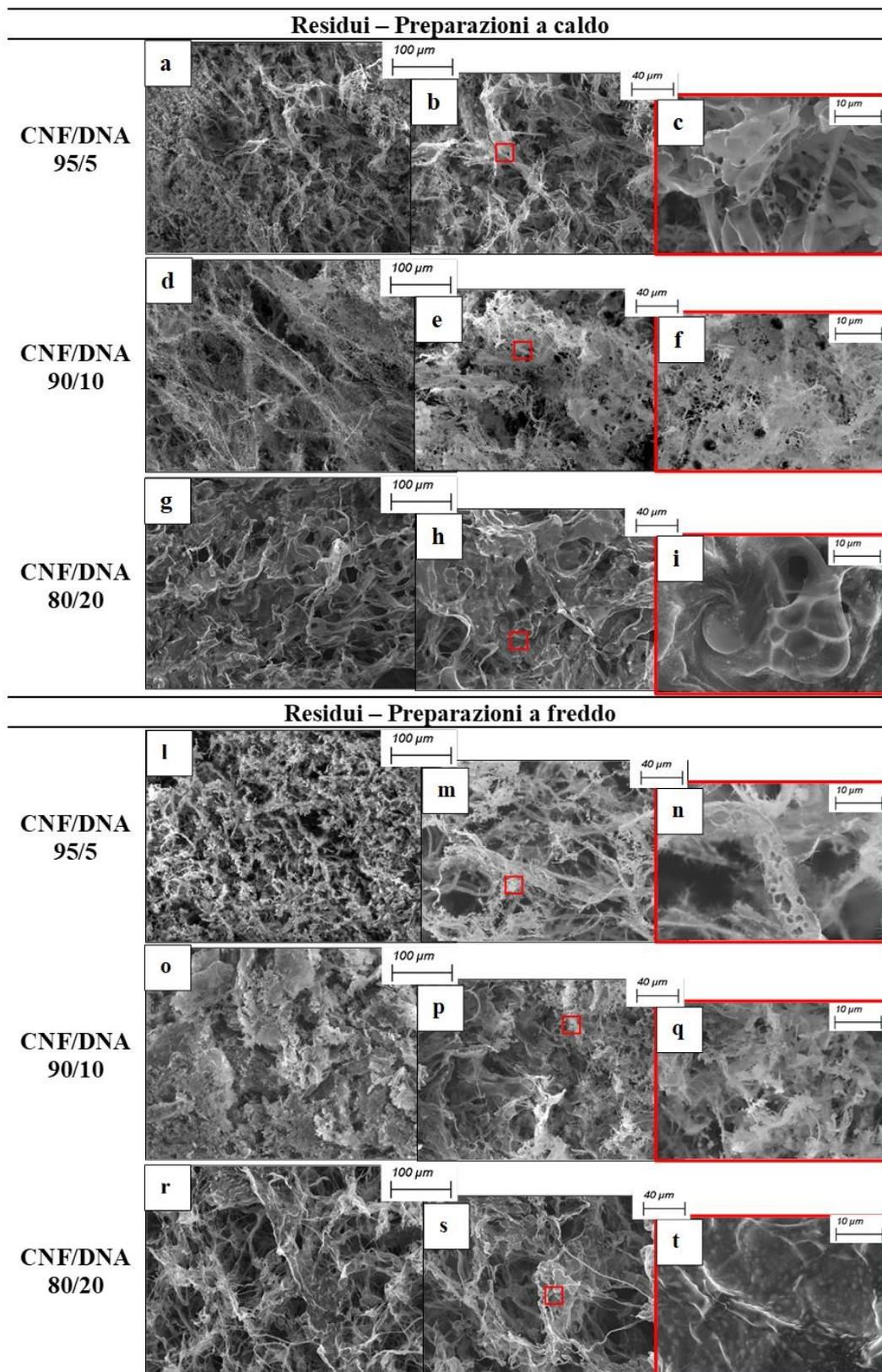


Figura 3.13 – Micrografia SEM dei residui di aerogel CNF/DNA a diversi ingrandimenti: 250X (a, d, g l, o, r), 500X (b, e, h, m, p, s), 250KX (c, f, i, n, q, t)

3.2 Caratterizzazione del rivestimento su schiume di PU

3.2.1 Introduzione

Nella seconda parte del presente lavoro di tesi è stato proposto un metodo pratico per migliorare le prestazioni antincendio della schiuma di poliuretano (PU), evitando l'uso dei tradizionali ritardanti di fiamma.

La scelta del poliuretano come materiale da trattare è stata motivata da diversi fattori. Innanzitutto, il poliuretano è ampiamente utilizzato in vari settori industriali per la sua leggerezza e facilità di lavorazione. Tuttavia, la sua natura infiammabile ha sollevato preoccupazioni sulla sua sicurezza d'uso in applicazioni ad alto rischio di incendio. Pertanto, l'obiettivo è stato quello di modificare le sue caratteristiche superficiali così da migliorarne le proprietà alla fiamma.

Per raggiungere questo obiettivo sono state condotte delle prove preliminari per selezionare delle formulazioni idonee da utilizzare. Nello specifico, è stato analizzato il sistema CNF/clay/fitato sodico. Le motivazioni che hanno condotto alla scelta di questi materiali sono dovute al fatto che:

- La presenza della CNF può contribuire alla formazione di uno strato carbonioso intorno al materiale quando esposto al calore, per cui può agire come una barriera protettiva contro la combustione;
- Le clay possono fornire vantaggi nel miglioramento delle proprietà al ritardo della fiamma, in quanto svolgono un'azione di schermatura contro il flusso di calore. Le clay selezionate sono state: laponite, montmorillonite, sepiolite.
- Il fitato sodico è un composto biocompatibile, non tossico derivante dai fagioli, cereali e semi oleosi. Può contribuire all'effetto di ritardo alla fiamma grazie alla sua intrinseca intumescenza. In seguito all'esposizione alla fiamma o al calore, produce sostanze gassose che possono diluire la concentrazione di volatili e ossigeno intorno al materiale, ritardando/evitando così la combustione.

A seguito di queste considerazioni e della preparazione dei diversi sistemi, così come definito nel *Paragrafo 2.3*, si è proceduto con uno studio preliminare dei diversi sistemi CNF/clay/fitato sodico condotto mediante test di infiammabilità. Una volta selezionato il sistema più performante si è proceduto con uno studio più dettagliato comprendente anche la caratterizzazione chimico-fisica del coating e dei suoi componenti. Inoltre, è stato riportato lo studio delle proprietà meccaniche e di conducibilità termica del sistema più performante.

3.2.2 Caratterizzazione rivestimento su schiume di PU: Analisi preliminari

3.2.2.1 Analisi composizionale mediante spettroscopia FTIR-ATR

La spettroscopia FTIR in modalità ATR è stata impiegata per valutare i cambiamenti chimici superficiali a seguito della deposizione del rivestimento CNF/clay/fitato sodico sulle schiume di PU. In *Figura 3.14* viene riportato lo spettro normalizzato della schiuma di PU non trattata.

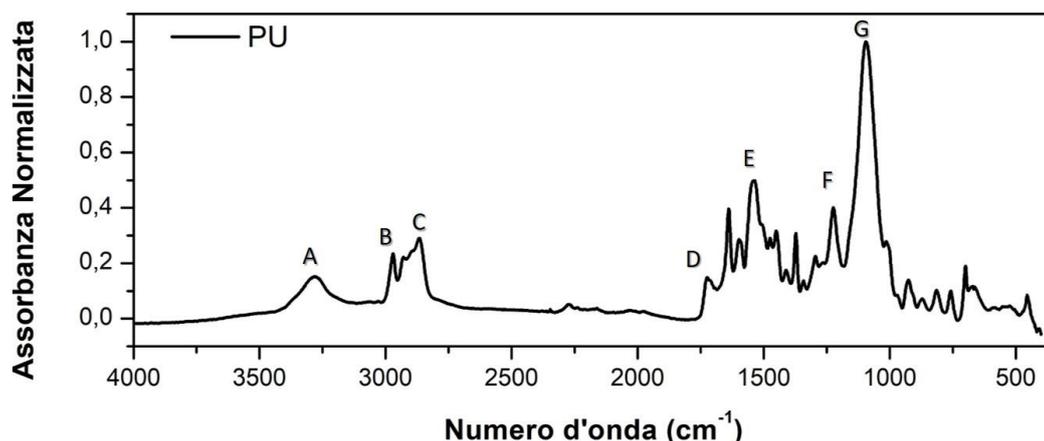


Figura 3.14 - Spettro FTIR – ATR della schiuma di poliuretano non trattata

Dallo spettro ATR della schiuma di PU non trattato è possibile identificare: il picco a 3290 cm⁻¹ (A) corrispondente allo stretching N-H, i picchi a circa 2968 cm⁻¹ (B) e 2900 cm⁻¹ (C) dovuti alle vibrazioni di stretching simmetrico e asimmetrico dei gruppi alifatici –CH₂ risultanti dal segmento di poliolo presente nella struttura del PU testato, il picco a 1730 cm⁻¹ (D) attribuibile allo stretching C=O, a 1534 cm⁻¹ (E) relativo al bending N-H e stretching C-N, a 1223 cm⁻¹ (F) attribuibile allo stretching C-N e C-O ed infine a 1097 cm⁻¹ (G) relativo allo stretching C-O-C [65].

Prima di definire gli spettri relativi ai sistemi in esame, è necessario investigare la natura chimica delle nanoargille impiegate e del fitato sodico, al fine di comprendere come varia la struttura finale (*Figura 3.15*). Per quanto riguarda il fitato sodico, si evidenzia una banda di assorbimento debole intorno a 1645 cm⁻¹ (B) e un'ampia banda di assorbimento a 3400 cm⁻¹ (A), che sono state attribuite ai legami O-H dovuti all'assorbimento delle molecole d'acqua. La banda di assorbimento intorno a 1398 cm⁻¹ (C) è stata assegnata alla vibrazione del legame C-O. Le due bande intorno a 1186 cm⁻¹ (D) e 496 cm⁻¹ (I) sono attribuite al gruppo PO₄³⁻. Le bande intorno a 1038 cm⁻¹ (E), 986 cm⁻¹ (F), 909 cm⁻¹ (G), 850 cm⁻¹ (H) sono state attribuite a vibrazioni C-O-P da vari tipi di fitati [66]. La laponite mostra un picco caratteristico a 966 cm⁻¹ (J) corrispondente alla vibrazione di stretching delle bande Si-O e Si-O-Si, ed un picco a 655 cm⁻¹ (K) corrispondente alla vibrazione di stretching Mg-O [67]. Lo spettro FTIR-ATR relativo alla montmorillonite mostra la banda di assorbimento relativo alle vibrazioni di stretching dei gruppi OH intorno a 3626 cm⁻¹ (L). Le bande corrispondenti al bending dei gruppi AlAlOH e AlMgOH sono state osservate rispettivamente a 916 cm⁻¹ (O) e 840 cm⁻¹ (P). La banda correlata alle vibrazioni di stretching dei gruppi Si-O è

identificata a 1040 cm^{-1} (*N*), mentre le bande a 523 cm^{-1} (*Q*) e 470 cm^{-1} (*R*) corrispondono al bending dei gruppi Al-O-Si e Si-O-Si [68]. Lo spettro relativo alla sepiolite mostra la banda intorno a 3564 cm^{-1} (*S*) che può essere attribuita allo stretching dell'OH. Inoltre, si evidenzia lo scissoring dell'acqua a circa 1640 cm^{-1} (*T*). Le bande correlate alle vibrazioni di stretching relative ai gruppi Si-O, Si-O-Si e Si-O-Mg sono rispettivamente a 1211 cm^{-1} (*U*), 1007 cm^{-1} (*V*), 974 cm^{-1} (*W*) cm^{-1} [69].

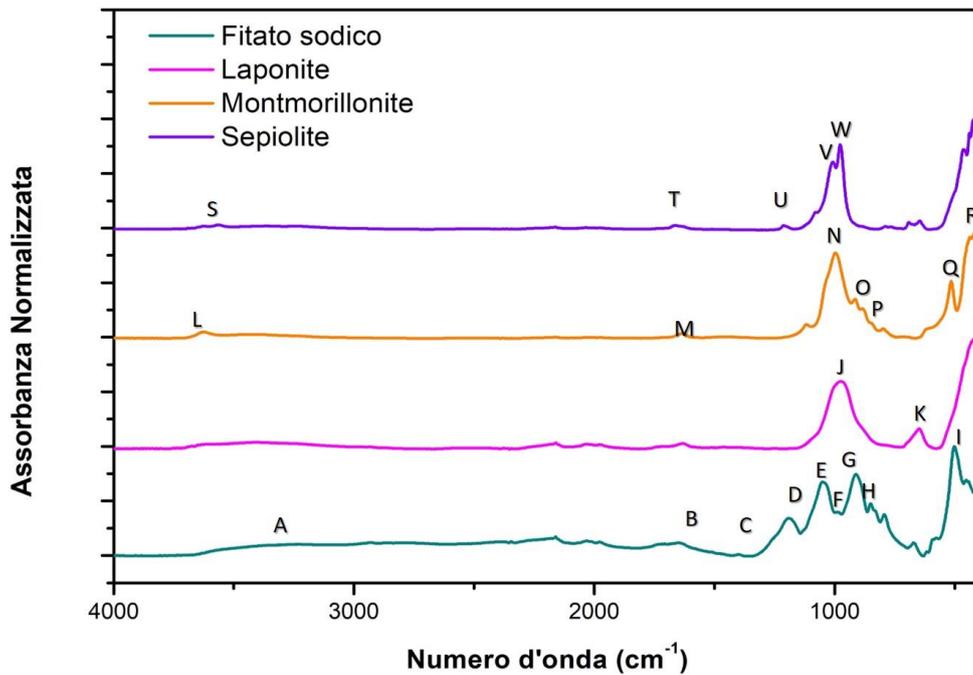


Figura 3.15 - Spettro FTIR – ATR del fitato sodico e delle clay

In *Figura 3.16* vengono messi a confronto gli spettri relativi alle schiume con rivestimento CNF/laponite/fitato sodico (a), CNF/MMT/fitato sodico (b), CNF/sepiolite/fitato sodico (c).

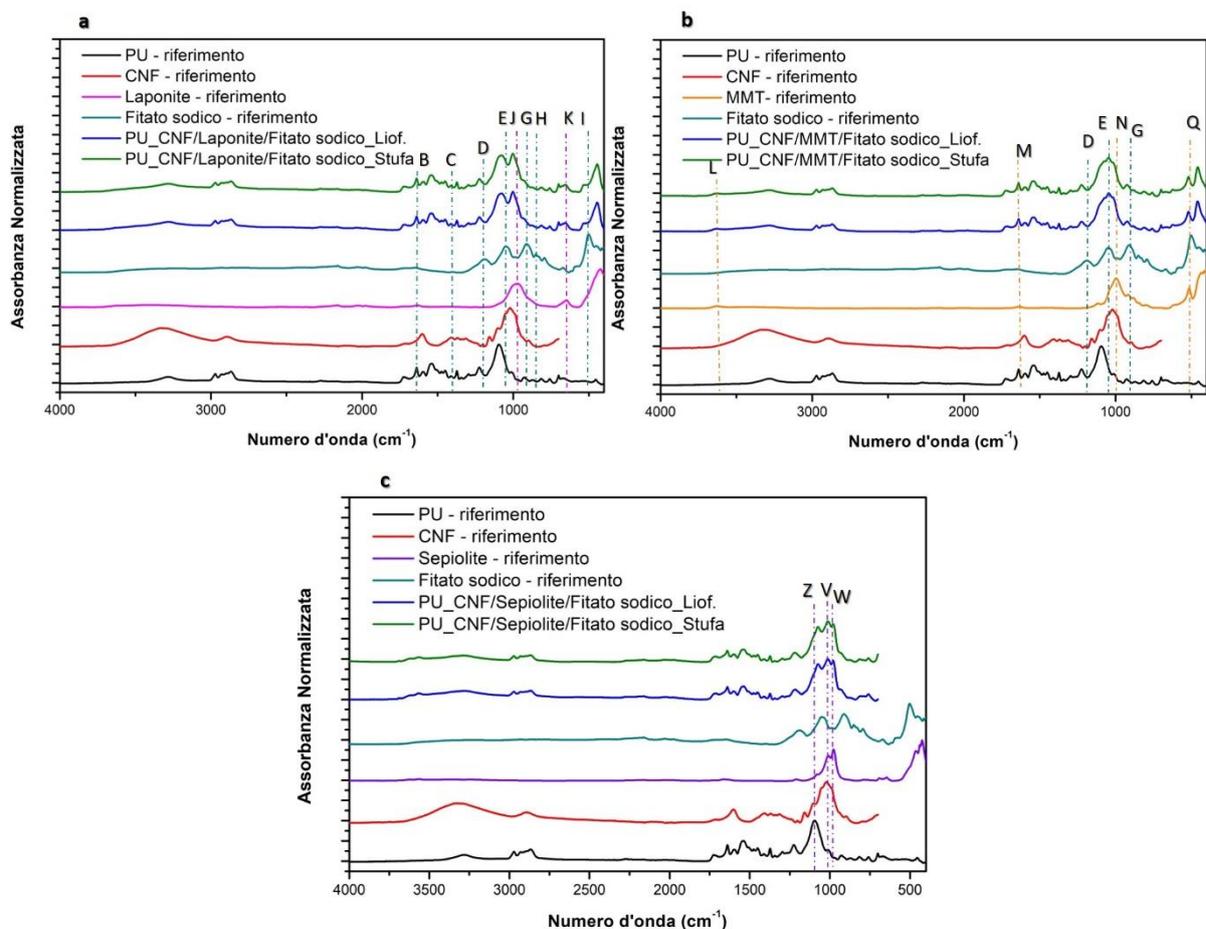


Figura 3.16 - Spettro FTIR – ATR delle schiume di PU con rivestimento CNF/laponite/fitato sodico (a), CNF/montmorillonite/fitato sodico (b), CNF/sepiolite/fitato sodico (c)

Lo spettro FTIR-ATR di tali sistemi non subisce modifiche con il processo di asciugatura, ma rimane invariato. Inoltre, si può constatare come l'interazione tra la CNF, fitato sodico e la nanocarica porta alla comparsa di nuovi picchi. Ad esempio, nel sistema CNF/laponite/fitato sodico (*Figura 3.16 a*) si nota lo spostamento del picco caratteristico della laponite a 966 cm^{-1} , verso numeri d'onda maggiori. Lo spettro relativo alla schiuma poliuretanicca con rivestimento CNF/MMT/fitato sodico (*Figura 3.16 b*) mostra picchi ben definiti. In particolare, si osserva l'allargamento del picco caratteristico della montmorillonite a 1040 cm^{-1} , che diventa una banda in cui rientrano i segnali dell'interazione tra CNF, fitato sodico e la nanocarica. Per quanto riguarda lo spettro del sistema CNF/sepiolite/fitato sodico (*Figura 3.16 c*), si osserva come i picchi della sepiolite siano visibili e si verifica un incremento del segnale rispetto al segnale della sepiolite di riferimento. Inoltre, insorge un nuovo segnale a 1080 cm^{-1} (Z) che probabilmente è dovuto all'interazione tra CNF, sepiolite e fitato sodico.

3.2.2.2 Analisi morfologica

Attraverso l'utilizzo del microscopio elettronico a scansione, è possibile studiare la morfologia della schiuma di PU con e senza rivestimento superficiale. Si osserva come la schiuma di PU presenta una tipica struttura a celle aperte interconnesse (*Figura 3.17*), caratterizzata da una superficie cellulare liscia ed omogenea. Inoltre, ad alti ingrandimenti (*Figura 3.17 (b), (c)*) è possibile notare la presenza di sottili pellicole che chiudono alcune celle. Tale fenomeno è una conseguenza del processo di schiumatura, che non sempre porta alla formazione di celle aperte.

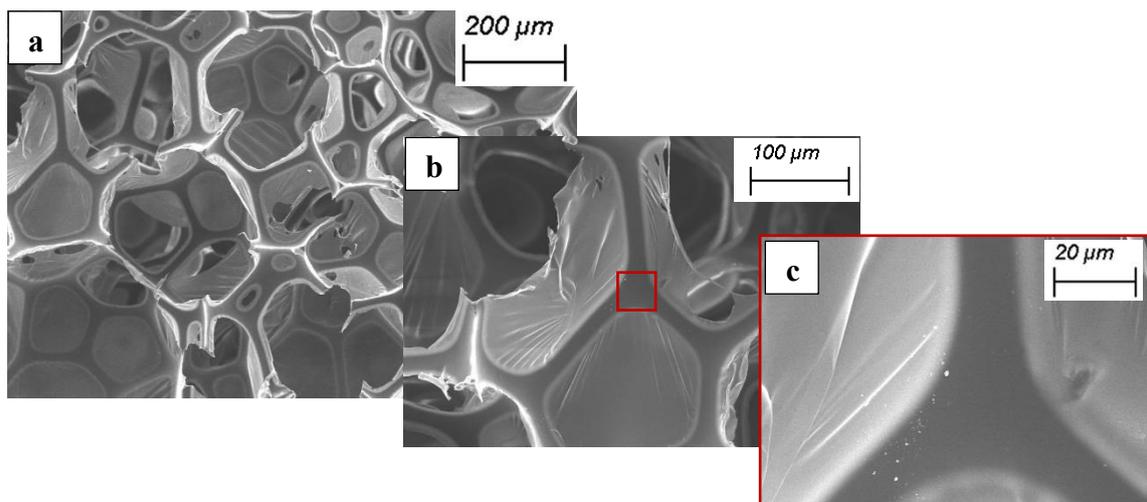


Figura 3.17 – Micrografia SEM del PU non trattato a diversi ingrandimenti: a) 100X, b) 250X, c) 100KX

La microscopia elettronica a scansione è stata impiegata per caratterizzare la superficie delle schiume poliuretaniche dopo la deposizione della sospensione CNF/clay/fitato sodico mediante tecnica layer by layer. La *Figura 3.18* mostra le micrografie a ingrandimenti 100X dei diversi sistemi in esame, e sono riportati i dettagli del rivestimento grazie ad un ingrandimento 100KX.

Si può osservare come la struttura cellulare originale del poliuretano non subisca modifiche impiegando la tecnica layer by layer per la deposizione della sospensione. Infatti, è ben visibile la struttura a celle aperte del PU, sebbene alcune celle si chiudano a causa del rivestimento. È interessante notare come il trattamento in stufa favorisce un'adesione maggiore del rivestimento sulla superficie della parete cellulare della schiuma, mentre il processo di liofilizzazione porta alla formazione della tipica struttura a fogli. Dovuta probabilmente alla presenza di acqua che durante la liofilizzazione è stata dapprima congelata e poi liofilizzata. La presenza dei cristalli potrebbe aver favorito l'interazione tra le particelle che compongono il coating, determinando la formazione della struttura a foglietto. Di contro, i cristalli di acqua una volta sublimati hanno permesso di ottenere una struttura porosa. Inoltre, la sospensione CNF/clay/fitato sodico non garantisce un rivestimento omogeneo delle pareti cellulari della schiuma, a causa della formazione di aggregati tra le particelle.

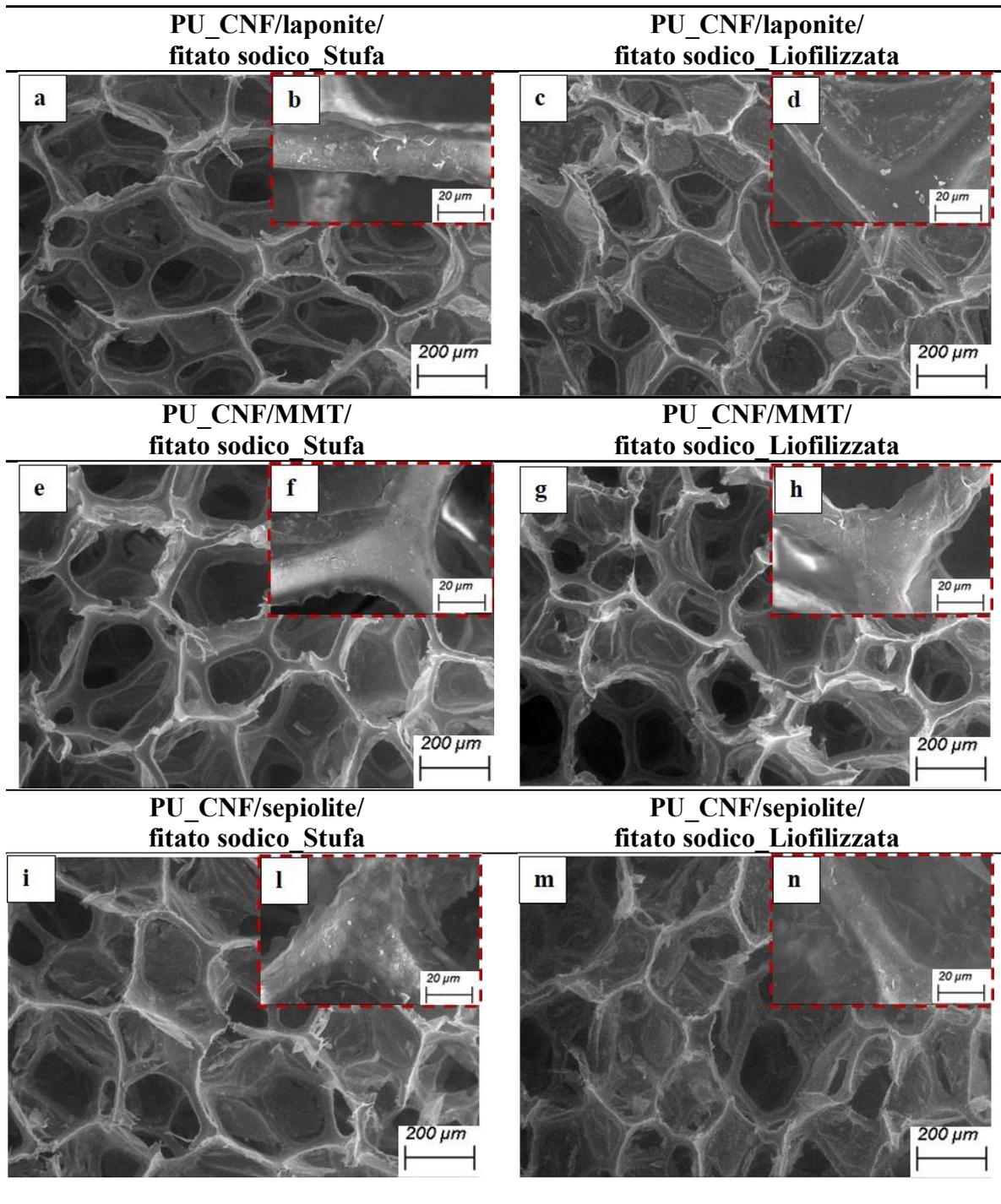


Figura 3.18 - Micrografia SEM a diversi ingrandimenti delle schiume di PU rivestite dalle sospensioni CNF/laponite/fitato sodico (*a, b, c, d*), CNF/MMT/fitato sodico (*e, f, g, h*), CNF/sepiolite/fitato sodico (*i, l, m, n*)

3.2.2.3 Comportamento alla fiamma

Il PU a celle aperte è altamente infiammabile, a causa dell'ampia superficie esposta e dell'elevata permeabilità all'ossigeno. Dunque, al fine di valutare la propensione della schiuma ad innescare un incendio, è importante testare la reazione all'esposizione di una fiamma. A tale scopo, sono state eseguite prove di infiammabilità in configurazione orizzontale sulle schiume di PU non tratte e trattate. Questo test è stato condotto al fine di determinare quale sistema fosse il più performante tra quelli studiati. È importante sottolineare che le dimensioni dei campioni utilizzati sono inferiori rispetto a quelle definite dalla normativa per l'esecuzione del test.

È stato osservato che il PU non trattato, quando esposto alla fiamma di metano, innesca immediatamente senza lasciare residui alla fine del test. Durante la combustione, si verifica un fenomeno chiamato melt dripping, in cui piccole goccioline incandescenti di PU gocciolano dal campione e incendiano il cotone sottostante. Questo comportamento rappresenta un grave pericolo in quanto può causare l'innescò di altri materiali infiammabili. Tuttavia, il rivestimento modifica il comportamento di combustione delle schiume di PU in modo significativo. Nello specifico, tutti i rivestimenti analizzati eliminano il fenomeno di gocciolamento del PU. Sebbene, l'unico sistema capace di promuovere l'autoestinzione della fiamma prima che si propaghi lungo l'intero campione è il rivestimento CNF/sepiolite/fitato sodico. Di quest'ultimo sistema è stata effettuata un'analisi più dettagliata nel successivo paragrafo.

In *Figura 3.19* vengono mostrati i provini dopo il test di infiammabilità.



Figura 3.19 – Residui campioni dopo il test di infiammabilità

3.2.3 Caratterizzazione del rivestimento CNF/sepiolite/fitato sodico su schiume di PU

3.2.4 Analisi termogravimetrica

L'analisi termogravimetrica è stata condotta su schiume di PU trattate e non trattate, sia in atmosfera inerte (azoto) per valutare la decomposizione termica dei materiali, che in presenza di ossigeno per analizzare la decomposizione termo-ossidativa. La *Figura 3.20* mostra le curve termogravimetriche del poliuretano sia in azoto che in aria.

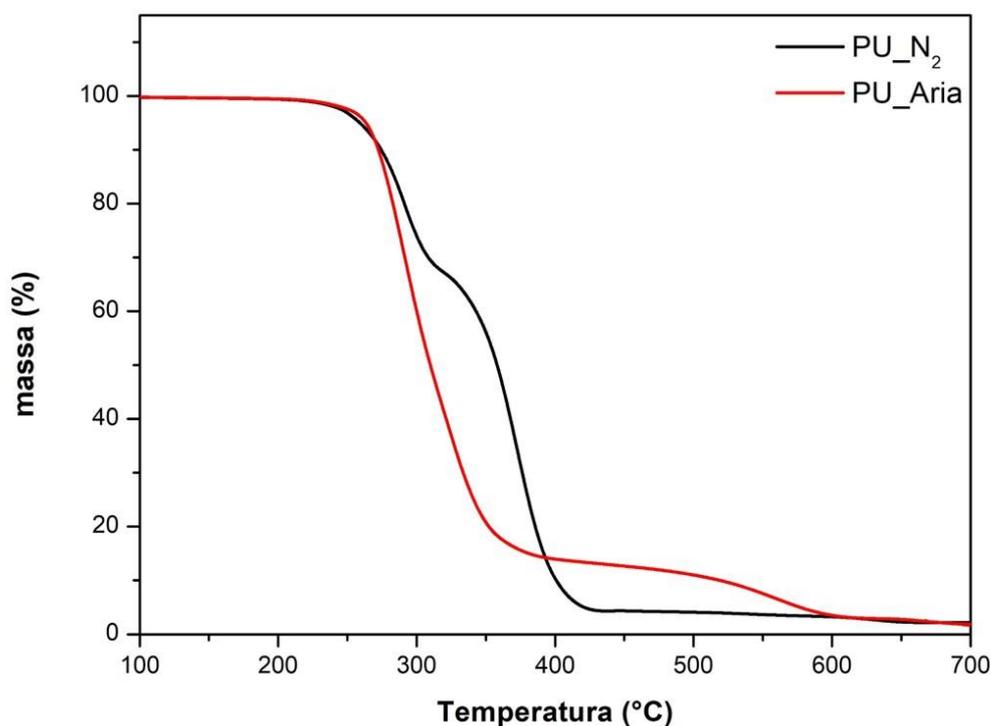


Figura 3.20 – Curve termogravimetriche in azoto e aria del poliuretano

Innanzitutto, il processo di decomposizione termica del PU avviene in due step. Il primo step è causato dalla decomposizione dei gruppi uretanici, che porta alla formazione del disocianato, del diolo e successivo rilascio di CO₂. Il secondo stadio di decomposizione comporta la decomposizione degli oligomeri del polietere. Alla fine del processo rimane una quantità stabile di residuo [70]. La decomposizione termo-ossidativa della schiuma di PU avviene in unico step, in cui si fondono i due meccanismi caratteristici per la decomposizione termica. Inoltre, si osserva un terzo step di decomposizione, dovuto alla formazione di residui carboniosi che rimangono stabili oltre i 400°C [70].

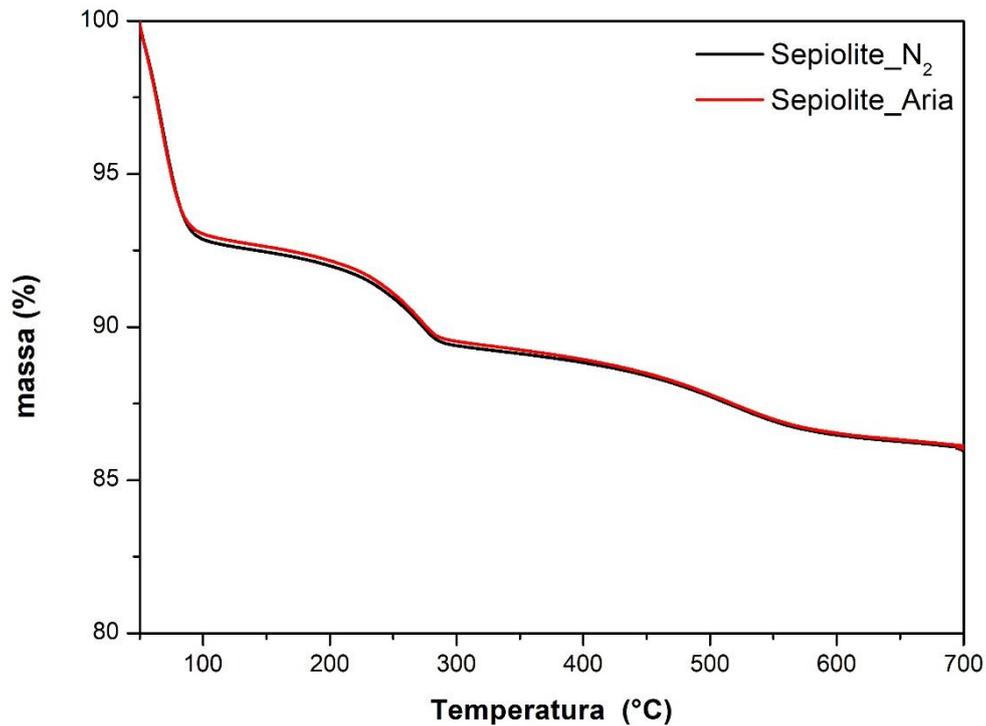


Figura 3.21 – Curve termogravimetriche in azoto e aria della sepiolite

Il processo di decomposizione in ambiente inerte e ossidativo della sepiolite si sviluppa in quattro fasi (*Figura 3.21*). Nella prima fase, la sepiolite subisce una perdita di peso del 7,8 %wt nel range di temperatura tra 50-110°C, a causa della rimozione di acqua debolmente legata alla struttura. Successivamente, si verificano altre due fasi di disidratazione in cui la sepiolite tende a perdere acqua coordinata. In queste due fasi si ha una perdita di peso rispettivamente del 3,1 %wt nel range di temperatura 110-336 °C e del 2,5%wt nel range di temperatura di 336–550°C.

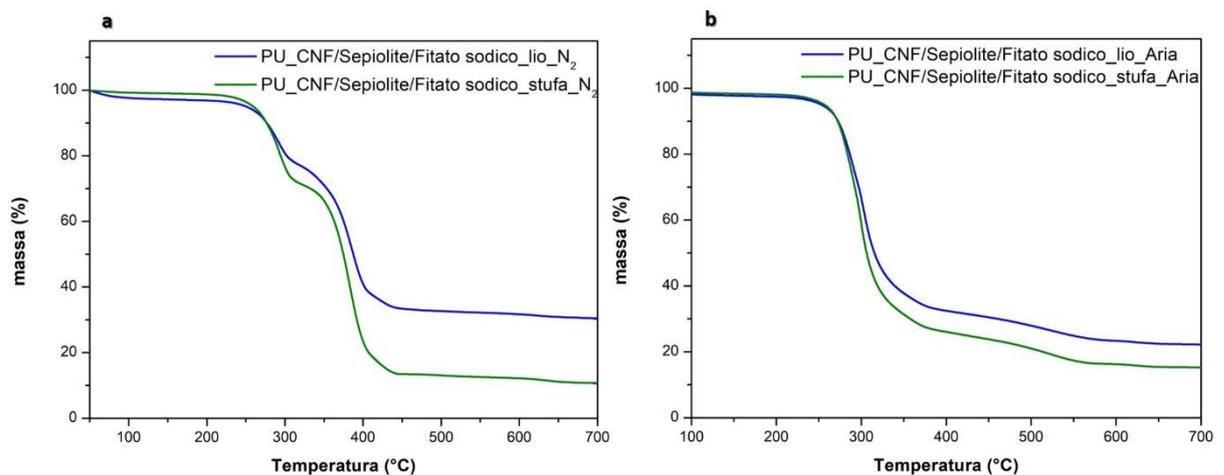


Figura 3.22 – Curve termogravimetriche relative alle schiume trattate in azoto (a) e in aria (b)

Le curve TGA dei campioni trattati riproducono l'andamento di decomposizione termica e termo-ossidazione relativa alla schiuma non trattata, indicando come la presenza del rivestimento non incida sul processo di decomposizione del poliuretano. È interessante evidenziare in *Figura 3.22* lo spostamento verso destra delle curve relative alle schiume trattate rispetto al riferimento, ciò comporta un ritardo del secondo step di decomposizione. Nello specifico, per le schiume trattate in liofilizzatore e in stufa si verifica rispettivamente a circa 385 °C e 383 °C, diversamente alla schiuma non trattata in cui si verifica a circa 370 °C. Inoltre, non si nota solo un ritardo di decomposizione ma anche la formazione di un residuo carbonioso più stabile rispetto al poliuretano tal quale. In ambiente ossidativo si evidenzia come il trattamento applicato alle schiume non determini un miglioramento in termini di temperatura di degradazione, ma il residuo carbonioso che si forma a fine processo è più stabile rispetto a quello del poliuretano non trattato. In *Tabella 3.6* vengono riportate le percentuali dei residui delle analisi termogravimetriche.

Tabella 3.6 – Percentuali residui TGA eseguite in aria e in azoto

Campione	Residuo azoto [%]	Residuo aria [%]
PU – riferimento	2,2	1,7
PU_CNF/Sepiolite/Fitato sodico _stufa	10,5	15,2
PU_CNF/Sepiolite/Fitato sodico liofilizzazione	30,2	22,2

3.2.5 *Comportamento alla fiamma*

La reazione alla fiamma della schiuma rivestita è stata valutata mediante il test di infiammabilità. L'obiettivo è stato quello di valutare se il sistema CNF/sepiolite/fitato sodico potesse avere influenza sul comportamento alla fiamma della schiuma. I risultati raccolti durante la prova sono riassunti in *Tabella 3.7*, mentre la *Figura 3.23* riporta le immagini della schiuma durante il test.

Tabella 3.7 - Risultati test di infiammabilità in modalità orizzontale della schiuma di PU trattata e non trattata

Campioni	Gocciolamento e accensione cotone	Tempo di combustione $\pm \sigma$ [s]	Residuo $\pm \sigma$ [%]
PU	Si	74,3 \pm 0,5	0
PU_ CNF/Sep./Fit.sodico_ stufa	No	42,2 \pm 7,6	91,4 \pm 2
PU_ CNF/Sep./Fit.sodico_ liofilizzatore	No	34,3 \pm 18	91,2 \pm 3

Si evidenzia che il tempo di “tempo di combustione” è stato calcolato come il tempo che la fiamma impiega per autoestingersi dopo che aver rimosso la fiamma di metano.

È stato calcolato che il PU non trattato, quando è esposto alla fiamma di metano, brucia completamente in circa 74 sec, senza lasciare residui alla fine del test. La deposizione di CNF/sepiolite/fitato modifica significativamente il comportamento di combustione della schiuma poliuretanic. Innanzitutto, non si verifica il fenomeno del melt dripping, nonostante la fiamma si propaghi per il primo quinto della lunghezza del provino. Inoltre, si osserva il fenomeno di autoestinguenza. In particolare, la fiamma si spegne dopo circa 42 secondi per i provini trattati in stufa e 34 secondi per quelli sottoposti a liofilizzazione.

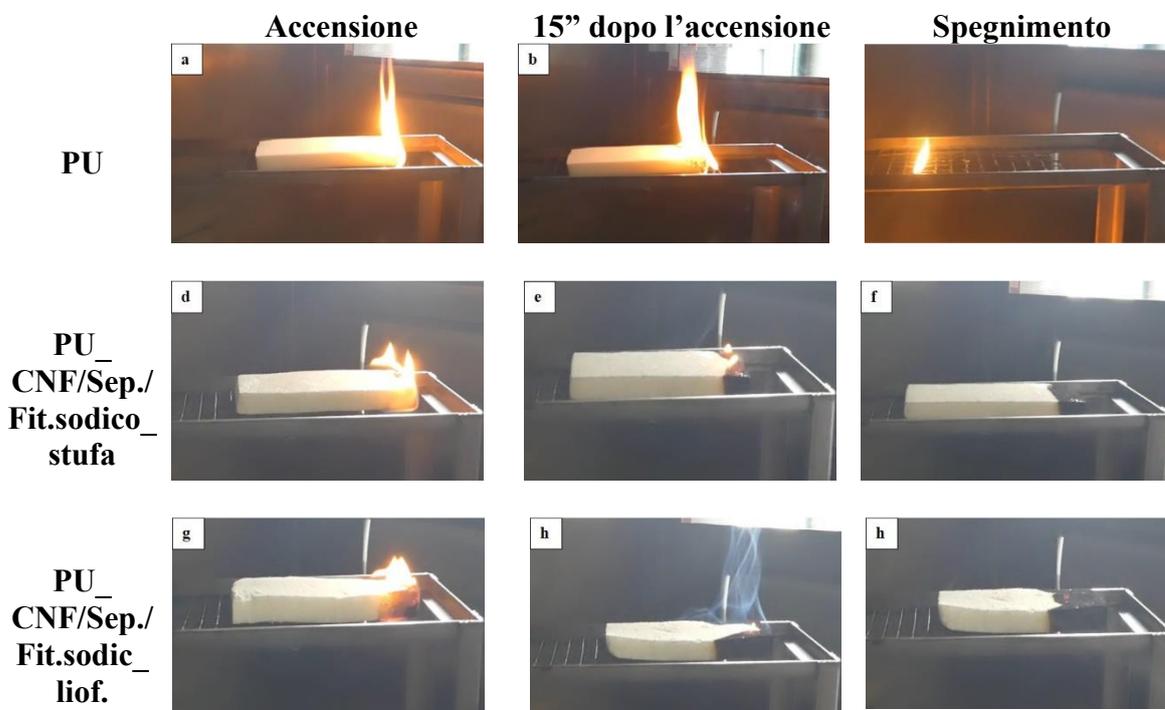


Tabella 3.23 – Immagini dei residui a seguito della prova di infiammabilità in configurazione orizzontale

In generale, le schiume di PU trattate mediante la tecnica layer by layer mostrano un miglioramento del comportamento grazie alla formazione di un rivestimento protettivo che sopprime il fenomeno di melt dripping e consente l'autoestinzione della fiamma prima che si propaghi all'interno della struttura. Inoltre, è interessante notare come la propagazione della fiamma sia circoscritta solo sulla superficie, come dimostrato dalle immagini dei residui tagliati in cross-section e riportati in *Figura 3.24*.

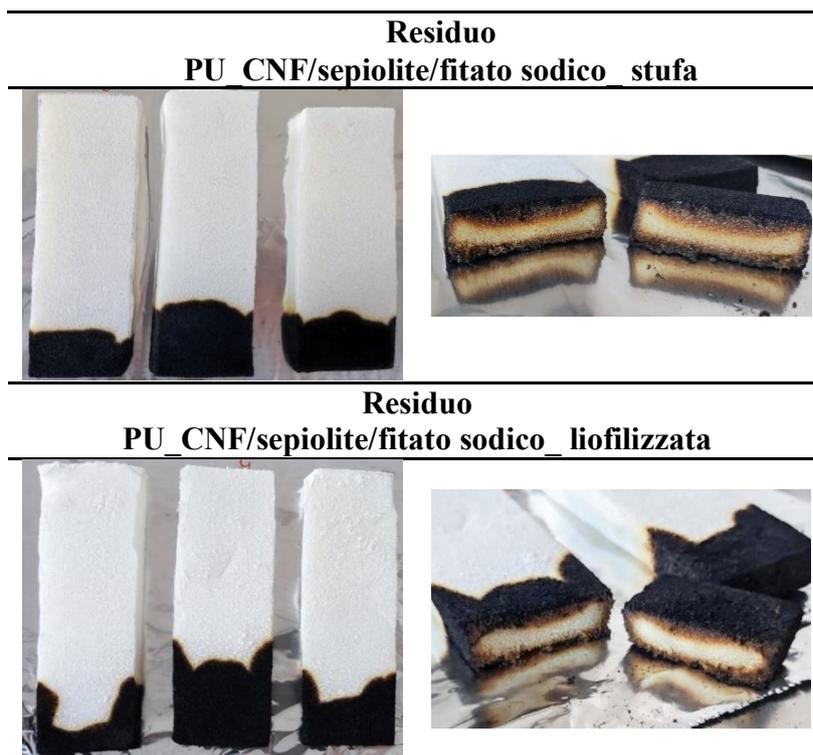


Figura 3.24 – Immagini dei residui a seguito della prova di infiammabilità in configurazione orizzontale

3.2.6 Comportamento meccanico

Le proprietà meccaniche delle schiume poliuretaniche non rivestite e rivestite sono state valutate mediante il test di compressione ciclico. La *Figura 3.25* mostra il quarto ciclo di compressione per le schiume di PU trattate e non trattate, mentre in *Tabella 3.8* vengono riportati i valori di portanza con la rispettiva deviazione standard. La portanza calcolata come lo stress subito dalle schiume PU in seguito al 40% di compressione. Quest'ultimo parametro è correlato alla rigidità della schiuma ed è utile a definire la possibile applicazione finale della schiuma.

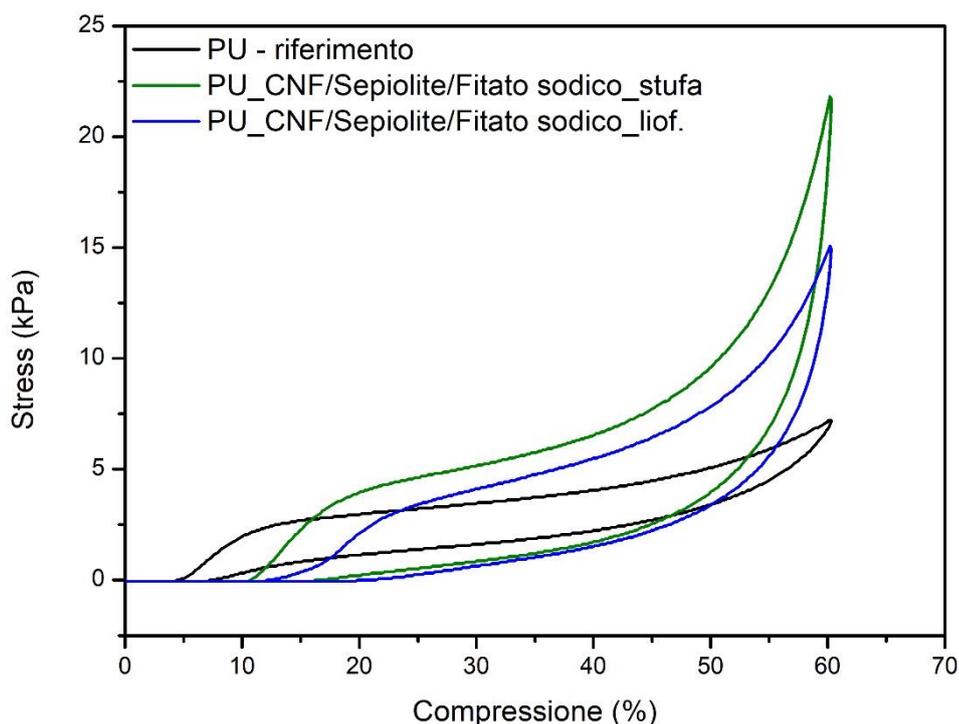


Figura 3.25 – Comportamento meccanico di compressione ciclica

Tabella 3.8 – Valori di conducibilità termica dei campioni esaminati

	Portanza $\pm \sigma$ [kPa]
PU – riferimento	$4,25 \pm 0,16$
PU_CNF/sepiolite/fitato sodico _stufa	$6,31 \pm 0,31$
PU_CNF/sepiolite/fitato sodico liof.	$5,5 \pm 0,1$

La schiuma poliuretanic a celle aperte non trattata mostra la tipica curva stress/deformazione a tre fasi: regione elastica (sotto il 10% di compressione), regione di plateau dovuta alla graduale instabilità della schiuma causata del collasso cellulare e uno stadio finale di densificazione caratterizzato da un aumento del valore di sollecitazione dopo una compressione del 50%.

Le schiume trattate mostrano ancora la tipica curva di isteresi di carico/scarico del PU flessibile, suggerendo che la presenza del rivestimento non ha influenzato la capacità di recuperare la forma iniziale dopo essere stata deformata ciclicamente. Questo comportamento può essere attribuito sia alla natura rigida di un rivestimento contenente un materiale argilloso, che alle interazioni che si sviluppano tra le pareti cellulari della schiuma attivata e il rivestimento CNF/sepiolite/fitato sodico. È interessante notare come il processo di asciugatura influenzi il comportamento a compressione. Infatti, sono stati rilevati valori di portanza maggiori per le schiume trattate rispetto a quelle trattate. Nello specifico, la schiuma sottoposta a liofilizzazione mostra valori di stress minori, dopo una compressione del 40%, rispetto a quelli rilevati per la schiuma trattata in stufa. Questo comportamento potrebbe essere attribuito al fatto che il rivestimento in stufa aderisce maggiormente alle pareti cellulari della schiuma di PU, come

evidenziato dalle micrografie SEM (*Figura 3.17*). Inoltre, i valori calcolati indicano che le schiume trattate si comportano in modo simile alle schiume di PU ad alta densità ($40\text{--}50 \text{ kg m}^{-3}$), per cui potrebbero sostituire queste ultime in campi di applicazione dove le proprietà ignifughe e la riduzione del peso sono richieste.

3.2.7 Conducibilità termica

Le schiume poliuretaniche oggetto di studio, allo scopo di valutare il contributo del rivestimento alla conducibilità termica, sono state sottoposte alla prova “hot disk”, una tecnica ampiamente impiegata per la sua rapidità di misura. Il test è stato condotto sui seguenti materiali:

- PU
- PU_CNF/sepiolite/fitato sodico_stufa
- PU_CNF/sepiolite/fitato sodico_liofilizzata

Il test è stato eseguito su 3 provini per ciascun materiale precedentemente elencato. In *Figura 3.26* e in *Tabella 3.9* sono riportati rispettivamente i valori medi di conducibilità termica e le rispettive deviazioni standard.

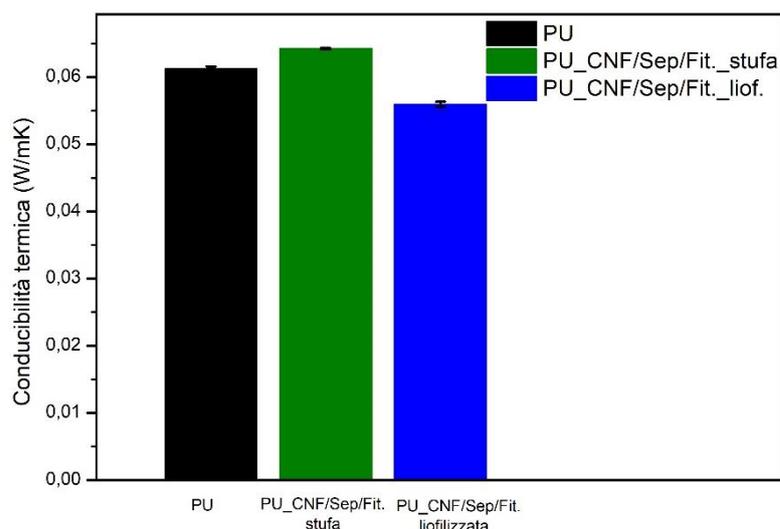


Figura 3.26 – Diagramma a barre relativa alla conducibilità termica dei campioni esaminati

Tabella 3.9 – Valori di conducibilità termica dei campioni esaminati

	Conducibilità termica $\pm \sigma$ [W/ m·K]
PU – riferimento	$0,0612 \pm 0,0003$
PU_CNF/sepiolite/fitato sodico _stufa	$0,0642 \pm 0,0001$
PU_CNF/sepiolite/fitato sodico liof.	$0,0559 \pm 0,0003$

Il valore della conducibilità termica della schiuma trattata in stufa si mantiene pressoché invariata rispetto alla schiuma non trattata. Questo comportamento potrebbe essere dovuto al fatto che il rivestimento in stufa aderisce saldamente alle pareti cellulari della schiuma di PU, senza apportare modifiche alla sua struttura cellulare. Dall’altra parte, la riduzione di circa l’8% di

conducibilità termica della schiuma liofilizzata rispetto al PU non trattato potrebbe essere il risultato di un aumento della porosità all'interno della struttura cellulare, conferito dal processo di liofilizzazione.

4 Conclusioni

In questo lavoro di tesi, si è dimostrato il possibile utilizzo della nanocellulosa carbossimetilata come principale costituente di un aerogel con proprietà di ritardo alla fiamma e come parte integrante di un rivestimento ritardato alla fiamma per schiume di poliuretano, sfruttando i meccanismi che governano la formazione dei complessi di polielettroliti.

Nella prima parte di questo lavoro sperimentale sono stati preparati aerogel CNF/DNA alle diverse concentrazioni impiegando il processo di liofilizzazione. A questo scopo, sono stati impiegati e comparati due metodi di preparazione per le soluzioni polielettrolitiche: un primo metodo condotto mediante trattamento a freddo; un secondo metodo è stato condotto a caldo, al fine di favorire la denaturazione reversibile del DNA. A seguito della caratterizzazione chimico-fisica dei campioni, ciò che si evidenzia è come la complessazione tra la CNF e il DNA ha consentito di ottenere aerogel in grado di estinguere la fiamma nei test di infiammabilità orizzontale e ridurre il calore rilasciato durante la combustione.

Nello specifico, l'analisi FTIR in modalità ATR ha fornito evidenze sull'interazione tra le nanofibrille di cellulosa e il DNA. Si è notato come lo spettro relativo all'aerogel CNF/DNA con una concentrazione del 80% wt di CNF e 20% wt di DNA ci siano più picchi relativi alla presenza del DNA. Questo può essere ricondotto al fatto che la temperatura ha effetto sulla struttura a doppia elica. Infatti, le alte temperature determinano l'apertura del doppio filamento, comportando l'esposizione delle basi azotate. L'analisi termogravimetrica, in azoto ed in aria, ha permesso di confermare il carattere di ritardante alla fiamma del DNA, data dalla sua propensione alla formazione di char. Infatti, è stato mostrato come l'incremento della concentrazione di DNA determini un aumento del residuo a fine prova. Ciò è attribuibile al fatto che i gruppi fosfato del DNA sono in grado di generare acido fosforico che catalizza la disidratazione della cellulosa, favorendo l'autoreticolazione a char e l'inibizione della produzione di volatili. Questo meccanismo può coinvolgere anche le unità di desossiribosio del DNA, portando alla formazione di ulteriore char. Allo stesso tempo, la decomposizione delle basi puriniche e pirimidiche danno luogo allo sviluppo di char e produzione di gas, come N_2 , CO_2 e CO . I risultati derivanti dall'analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) hanno evidenziato la struttura porosa dell'aerogel conferita dal processo di liofilizzazione e l'interazione tra la CNF e il DNA. Inoltre, l'analisi SEM eseguita sui residui mostra delle superfici con la presenza di bolle, indice del carattere intumescente del DNA. È stato osservato come tutti i campioni mostrano un buon comportamento all'infiammabilità. Infatti, a seguito dell'applicazione della fiamma i campioni formano uno strato carbonioso superficiale e la fiamma si autoestingue dopo pochi secondi. Per quanto riguarda le prove al cono calorimetrico, gli aerogel che hanno ottenuto le proprietà di resistenza al calore più interessanti sono stati quelli con la soluzione contenente CNF al 80 %wt e DNA al 20% wt prodotto sia a caldo che a freddo. Infatti, mostrano un picco del rilascio del calore durante la combustione (pkHRR) rispettivamente di $64,9 \pm 14,4$ kW/m² e $59,3 \pm 7,8$ kW/m², corrispondendo ad una riduzione del 17,3 e 24,5 % rispetto al pkHRR della cellulosa di riferimento.

Nella seconda parte di questo lavoro di tesi, è stato impiegato il metodo di deposizione layer by layer (LBL) in modo da modificare la superficie delle schiume di poliuretano, al fine di migliorarne le prestazioni alla fiamma.

Innanzitutto, il metodo LBL si è dimostrato versatile per la deposizione del sistema CNF/clay/fitato sodico. A seguito della caratterizzazione chimico-fisica è stato dimostrato come il sistema CNF/Sepiolite/fitato sodico migliori il comportamento alla fiamma della schiuma di PU, sopprimendo completamente il gocciolamento (melt dripping) e promuovendo l'autoestinguenza delle schiume PU in seguito all'applicazione della fiamma. Questo effetto è stato verificato sia per la schiuma tratta in stufa, che per quella sottoposta a liofilizzazione. Inoltre, è stato rilevato come il metodo di asciugatura influisca sulle performance meccaniche e sulla conducibilità termica. Infatti, i test di compressione mostrano come la schiuma trattata in stufa presenti valori di portanza superiori rispetto a quelli registrati per la schiuma trattata in liofilizzatore. Questo comportamento potrebbe essere attribuito al fatto che il rivestimento in stufa aderisce maggiormente alle pareti cellulari della schiuma di PU. Per quanto riguarda la conducibilità termica, si rileva un abbassamento per i sistemi trattati al liofilizzatore. Ciò è probabilmente il risultato di un aumento della porosità all'interno della struttura cellulare conferito dal processo di liofilizzazione.

In conclusione, i risultati ottenuti in questo lavoro possono rappresentare un punto di partenza per la ricerca di materiali di origine naturale da impiegare non solo per la produzione di prodotti ad elevate prestazioni funzionali, ma anche per migliorare alcune problematiche dei polimeri a base fossile, come l'elevata infiammabilità.

Bibliografia

- [1] D. Pettenella, G. Zanchi, and L. Ciccarese, “Il settore primario e la riduzione delle emissioni di gas ad effetto serra,” pp. 27–48, Mar. 2006.
- [2] L. Gavinelli, F. Ceruti, A. Di, and G. M. Frey, “Adottare i principi dell’economia circolare nella strategia d’impresa. Un’indagine sul livello di recepimento delle imprese italiane.”
- [3] S. Dahiya, R. Katakajwala, S. Ramakrishna, and S. V. Mohan, “Biobased Products and Life Cycle Assessment in the Context of Circular Economy and Sustainability,” *Materials Circular Economy*, vol. 2, no. 1, Dec. 2020, doi: 10.1007/s42824-020-00007-x.
- [4] F. Gironi and V. Piemonte, “Bioplastics and petroleum-based plastics: Strengths and weaknesses,” *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, vol. 33, no. 21, pp. 1949–1959, 2011, doi: 10.1080/15567030903436830.
- [5] S. Walker and R. Rothman, “Life cycle assessment of bio-based and fossil-based plastic: A review,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 261. Elsevier Ltd, Jul. 10, 2020. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121158.
- [6] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Scienza e Ingegneria dei Materiali*, Terza. 2017.
- [7] S. Semple and D. Jenkins, “Variation of energy performance certificate assessments in the European Union,” *Energy Policy*, vol. 137, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.enpol.2019.111127.
- [8] B. P. Jelle, “Traditional, state-of-the-art and future thermal building insulation materials and solutions - Properties, requirements and possibilities,” *Energy and Buildings*, vol. 43, no. 10. Elsevier Ltd, pp. 2549–2563, 2011. doi: 10.1016/j.enbuild.2011.05.015.
- [9] L. Aditya *et al.*, “A review on insulation materials for energy conservation in buildings,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 73. Elsevier Ltd, pp. 1352–1365, 2017. doi: 10.1016/j.rser.2017.02.034.
- [10] P. R. Rao, M. Momayez, K. A. Runge, and & K. Muralidharan, “Recent Developments in Thermally Insulating Materials Based on Geopolymers-a Review Article”, doi: 10.1007/s42461-020-00201-0/Published.
- [11] A. M. Papadopoulos, “State of the art in thermal insulation materials and aims for future developments,” *Energy Build*, vol. 37, no. 1, pp. 77–86, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.enbuild.2004.05.006.
- [12] T. M. Bennett, J. F. Allan, J. A. Garden, and M. P. Shaver, “Low Formaldehyde Binders for Mineral Wool Insulation: A Review,” *Global Challenges*. John Wiley and Sons Inc, 2022. doi: 10.1002/gch2.202100110.

- [13] S. Iannace, L. Verdolotti, and S. Colini, “La storia dei materiali cellulari nell’ingegneria,” 2000.
- [14] S. T. Lee and N. S. Ramesh, *Polymeric Foams: Mechanisms and Materials*. London: CRC Press, 2004.
- [15] M. Caggiati, A. Fangareggi, and S. Solmi, “Flame Retardancy in Flexible Molded Foams for the Furniture Industry.”
- [16] A. Frache and G. Camino, *Degradazione, stabilizzazione e ritardo alla fiamma di polimeri*. 2012.
- [17] S. Bourbigot and S. Duquesne, “Fire retardant polymers: Recent developments and opportunities,” *J Mater Chem*, vol. 17, no. 22, pp. 2283–2300, 2007, doi: 10.1039/b702511d.
- [18] A. B. Morgan and J. W. Gilman, “An overview of flame retardancy of polymeric materials: Application, technology, and future directions,” *Fire and Materials*, vol. 37, no. 4. pp. 259–279, Jun. 2013. doi: 10.1002/fam.2128.
- [19] F. Xie, Y. Z. Wang, B. Yang, and Y. Liu, “A novel intumescent flame-retardant polyethylene system,” *Macromol Mater Eng*, vol. 291, no. 3, pp. 247–253, 2006, doi: 10.1002/mame.200500356.
- [20] B. B. Marosfoi, S. Garas, B. Bodzay, F. Zubonyai, and G. Marosi, “Flame retardancy study on magnesium hydroxide associated with clays of different morphology in polypropylene matrix,” *Polym Adv Technol*, vol. 19, no. 6, pp. 693–700, Jun. 2008, doi: 10.1002/pat.1153.
- [21] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. M. Lopez-Cuesta, and P. Dubois, “New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites,” *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 63, no. 3. pp. 100–125, Jan. 29, 2009. doi: 10.1016/j.mser.2008.09.002.
- [22] M. La Gennusa, C. Marino, A. Nucara, M. F. Panzera, and M. Pietrafesa, “Insulating building components made from a mixture of waste and vegetal materials: Thermal characterization of nine new products,” *Sustainability (Switzerland)*, vol. 13, no. 24, Dec. 2021, doi: 10.3390/su132413820.
- [23] J. Zach, J. Hroudová, J. Brožovský, Z. Krejza, and A. Gailius, “Development of thermal insulating materials on natural base for thermal insulation systems,” in *Procedia Engineering*, Elsevier Ltd, 2013, pp. 1288–1294. doi: 10.1016/j.proeng.2013.04.162.
- [24] H. D. Wagner, “Nanocomposites: paving the way to stronger materials,” *Nature Nanotech*, vol. 2, pp. 742–744, 2007.

- [25] T. Kashiwagi, F. Du, J. F. Douglas, K. I. Winey, R. H. Harris, and J. R. Shields, “Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites.,” *Nat Mater*, vol. 4, no. 12, pp. 928–933, 2005, doi: 10.1038/nmat1502.
- [26] M. Hamed, E. Karabulut, A. Marais, A. Herland, and G. Nyström, “Nanocellulose aerogels functionalized by rapid layer-by-layer assembly for high charge storage and beyond,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 52, no. 46, pp. 12038–12042, Nov. 2013, doi: 10.1002/anie.201305137.
- [27] R. Lingström, S. M. Notley, and L. Wågberg, “Wettability changes in the formation of polymeric multilayers on cellulose fibres and their influence on wet adhesion,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 314, no. 1, pp. 1–9, Oct. 2007, doi: 10.1016/j.jcis.2007.04.046.
- [28] B. Wicklein *et al.*, “Thermally insulating and fire-retardant lightweight anisotropic foams based on nanocellulose and graphene oxide,” *Nat Nanotechnol*, vol. 10, no. 3, pp. 277–283, Mar. 2015, doi: 10.1038/nnano.2014.248.
- [29] P. Y. Bruice, *Elementi di Chimica Organica*, 2nd ed. 2017.
- [30] P. Kumar Gupta *et al.*, “An Update on Overview of Cellulose, Its Structure and Applications,” in *Cellulose*, IntechOpen, 2019. doi: 10.5772/intechopen.84727.
- [31] E. Ricci, E. Viola, F. Zimardi, and G. Braccio, “Etanolo da biomasse lignocellulosiche,” Milano, 2021.
- [32] A. Operamolla, “Nanocarta di cellulosa: proprietà e prospettive,” Bari, 2017.
- [33] D. Klemm *et al.*, “Nanocelluloses: A new family of nature-based materials,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 50, no. 24. pp. 5438–5466, Jun. 06, 2011. doi: 10.1002/anie.201001273.
- [34] K. J. De France, T. Hoare, and E. D. Cranston, “Review of Hydrogels and Aerogels Containing Nanocellulose,” *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 11, pp. 4609–4631, Jun. 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b00531.
- [35] D. Trache *et al.*, “Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications,” *Frontiers in Chemistry*, vol. 8. Frontiers Media S.A., May 06, 2020. doi: 10.3389/fchem.2020.00392.
- [36] J. Pennells, I. D. Godwin, N. Amiralian, and D. J. Martin, “Trends in the production of cellulose nanofibers from non-wood sources,” *Cellulose*, vol. 27, no. 2. Springer, pp. 575–593, Jan. 01, 2020. doi: 10.1007/s10570-019-02828-9.
- [37] F. Rol, M. N. Belgacem, A. Gandini, and J. Bras, “Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils,” *Progress in Polymer Science*, vol. 88. Elsevier Ltd, pp. 241–264, Jan. 01, 2019. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2018.09.002.

- [38] C. Chen and L. Hu, “Nanocellulose toward Advanced Energy Storage Devices: Structure and Electrochemistry,” *Acc Chem Res*, vol. 51, no. 12, pp. 3154–3165, Dec. 2018, doi: 10.1021/acs.accounts.8b00391.
- [39] M. E. Lamm *et al.*, “Recent Advances in Functional Materials through Cellulose Nanofiber Templating,” *Advanced Materials*, vol. 33, no. 12. John Wiley and Sons Inc, Mar. 01, 2021. doi: 10.1002/adma.202005538.
- [40] N. S. Sharip *et al.*, “A Review on Nanocellulose Composites in Biomedical Application,” in *Composites in Biomedical Applications*, CRC Press, 2020, pp. 161–190. doi: 10.1201/9780429327766-8.
- [41] A. Dufresne, “Preparation and Applications of Cellulose Nanomaterials,” *Chemistry Africa*. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2022. doi: 10.1007/s42250-022-00542-x.
- [42] S. Jiang, M. Zhang, M. Li, L. Liu, L. Liu, and J. Yu, “Cellulose nanofibril (CNF) based aerogels prepared by a facile process and the investigation of thermal insulation performance,” *Cellulose*, vol. 27, no. 11, pp. 6217–6233, Jul. 2020, doi: 10.1007/s10570-020-03224-4.
- [43] O. Köklükaya, F. Carosio, and L. Wågberg, “Superior Flame-Resistant Cellulose Nanofibril Aerogels Modified with Hybrid Layer-by-Layer Coatings,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 9, no. 34, pp. 29082–29092, Aug. 2017, doi: 10.1021/acsami.7b08018.
- [44] W. Chen, H. Yu, Q. Li, Y. Liu, and J. Li, “Ultralight and highly flexible aerogels with long cellulose i nanofibers,” *Soft Matter*, vol. 7, no. 21, pp. 10360–10368, Nov. 2011, doi: 10.1039/c1sm06179h.
- [45] L. Guo, Z. Chen, S. Lyu, F. Fu, and S. Wang, “Highly flexible cross-linked cellulose nanofibril sponge-like aerogels with improved mechanical property and enhanced flame retardancy,” *Carbohydr Polym*, vol. 179, pp. 333–340, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.carbpol.2017.09.084.
- [46] A. E. Donius, A. Liu, L. A. Berglund, and U. G. K. Wegst, “Superior mechanical performance of highly porous, anisotropic nanocellulose-montmorillonite aerogels prepared by freeze casting,” *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 37, pp. 88–99, 2014, doi: 10.1016/j.jmbbm.2014.05.012.
- [47] Y. Sun, Y. Chu, W. Wu, and H. Xiao, “Nanocellulose-based lightweight porous materials: A review,” *Carbohydr Polym*, vol. 255, pp. 117–489, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.117489.
- [48] S. Gupta, F. Martoia, L. Orgéas, and P. J. J. Dumont, “Ice-templated porous nanocellulose-based materials: Current progress and opportunities for materials engineering,” *Applied*

Sciences (Switzerland), vol. 8, no. 12. MDPI AG, Dec. 02, 2018. doi: 10.3390/app8122463.

- [49] M. A. Shahbazi, M. Ghalkhani, and H. Maleki, “Directional Freeze-Casting: A Bioinspired Method to Assemble Multifunctional Aligned Porous Structures for Advanced Applications,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 22, no. 7. Wiley-VCH Verlag, Jul. 01, 2020. doi: 10.1002/adem.202000033.
- [50] W. L. Li, K. Lu, and J. Y. Walz, “Freeze casting of porous materials: Review of critical factors in microstructure evolution,” *International Materials Reviews*, vol. 57, no. 1. pp. 37–60, Jan. 2012. doi: 10.1179/1743280411Y.0000000011.
- [51] G. Shao, D. A. H. Hanaor, X. Shen, and A. Gurlo, “Freeze Casting: From Low-Dimensional Building Blocks to Aligned Porous Structures—A Review of Novel Materials, Methods, and Applications,” *Advanced Materials*, vol. 32, no. 17. Wiley-VCH Verlag, Apr. 01, 2020. doi: 10.1002/adma.201907176.
- [52] M. Mariano, S. F. Souza, A. C. Borges, D. M. do Nascimento, and J. S. Bernardes, “Tailoring strength of nanocellulose foams by electrostatic complexation,” *Carbohydr Polym*, vol. 256, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.117547.
- [53] V. S. Meka, M. K. G. Sing, M. R. Pichika, S. R. Nali, V. R. M. Kolapalli, and P. Kesharwani, “A comprehensive review on polyelectrolyte complexes,” *Drug Discovery Today*, vol. 22, no. 11. Elsevier Ltd, pp. 1697–1706, Nov. 01, 2017. doi: 10.1016/j.drudis.2017.06.008.
- [54] S. Lankalapalli and V. R. M. Kolapalli, “Polyelectrolyte complexes: A review of their applicability in drug delivery technology,” *Indian J Pharm Sci*, vol. 71, no. 5, pp. 481–487, 2009, doi: 10.4103/0250-474X.58165.
- [55] B. C. Mohanta, M. N. Javed, M. S. Hasnain, and A. K. Nayak, “Polyelectrolyte complexes of alginate for controlling drug release,” in *Alginates in Drug Delivery*, Elsevier, 2020, pp. 297–321. doi: 10.1016/B978-0-12-817640-5.00012-1.
- [56] A. D. Kulkarni *et al.*, “Polyelectrolyte complexes: mechanisms, critical experimental aspects, and applications,” *Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology*, vol. 44, no. 7. Taylor and Francis Ltd., pp. 1615–1625, Oct. 02, 2016. doi: 10.3109/21691401.2015.1129624.
- [57] C. G. Otoni, M. V. A. Queirós, J. B. Sabadini, O. J. Rojas, and W. Loh, “Charge Matters: Electrostatic Complexation As a Green Approach to Assemble Advanced Functional Materials,” *ACS Omega*, vol. 5, no. 3, pp. 1296–1304, Jan. 2020, doi: 10.1021/acsomega.9b03690.

- [58] J. van der Gucht, E. Spruijt, M. Lemmers, and M. A. Cohen Stuart, "Polyelectrolyte complexes: Bulk phases and colloidal systems," *J Colloid Interface Sci*, vol. 361, no. 2, pp. 407–422, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2011.05.080.
- [59] C. H. Nakatsu, "MICROBIAL PROCESSES | Community Analysis," in *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, Elsevier, 2013. doi: 10.1016/B978-0-12-409548-9.05218-0.
- [60] M. Farooq, M. H. Sipponen, A. Seppälä, and M. Österberg, "Eco-friendly Flame-Retardant Cellulose Nanofibril Aerogels by Incorporating Sodium Bicarbonate," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 10, no. 32, pp. 27407–27415, Aug. 2018, doi: 10.1021/acsami.8b04376.
- [61] J. Alongi, R. A. Carletto, A. Di Blasio, F. Carosio, F. Bosco, and G. Malucelli, "DNA: A novel, green, natural flame retardant and suppressant for cotton," *J Mater Chem A Mater*, vol. 1, no. 15, pp. 4779–4785, Apr. 2013, doi: 10.1039/c3ta00107e.
- [62] L. Medina, F. Carosio, and L. A. Berglund, "Recyclable nanocomposite foams of Poly(vinyl alcohol), clay and cellulose nanofibrils – Mechanical properties and flame retardancy," *Compos Sci Technol*, vol. 182, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.compscitech.2019.107762.
- [63] J. Alongi *et al.*, "Thermal degradation of DNA, an all-in-one natural intumescent flame retardant," *Polym Degrad Stab*, vol. 113, pp. 110–118, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.11.001.
- [64] W. Guo, Y. Hu, X. Wang, P. Zhang, L. Song, and W. Xing, "Exceptional flame-retardant cellulosic foams modified with phosphorus-hybridized graphene nanosheets," *Cellulose*, vol. 26, no. 2, pp. 1247–1260, Jan. 2019, doi: 10.1007/s10570-018-2127-2.
- [65] J. A. De Haseth, J. E. Andrews, J. V McClusky, R. D. Priester, M. A. Harthcock, and B. L. Davis, "Characterization of Polyurethane Foams by Mid-Infrared Fiber/FT-IR Spectrometry*," 1993.
- [66] Q. He, C. E. Rodrigues Reis, F. Wang, and B. Hu, "Phytate extraction from coproducts of the dry-grind corn ethanol process," *RSC Adv*, vol. 7, no. 9, pp. 5466–5472, 2017, doi: 10.1039/c6ra27409a.
- [67] M. Ghadiri, W. Chrzanowski, W. H. Lee, and R. Rohanizadeh, "Layered silicate clay functionalized with amino acids: Wound healing application," *RSC Adv*, vol. 4, no. 67, pp. 35332–35343, 2014, doi: 10.1039/c4ra05216a.
- [68] Z. Danková, A. Mockovčiaková, and S. Dolinská, "Influence of ultrasound irradiation on cadmium cations adsorption by montmorillonite," *Desalination Water Treat*, vol. 52, no. 28–30, pp. 5462–5469, 2014, doi: 10.1080/19443994.2013.814006.

- [69] A. Kumar, “Physical, Mechanical, Surface, Thermal and Morphological studies of PLA-Sepiolite bionanocomposites Phosphorous containing Polymers, Nanocomposites and Lactic acid derivatives View project synthesis of Lactic Acid derivatives and copolymers View project,” 2018. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/324080310>
- [70] R. H. Krämer, M. Zammarano, G. T. Linteris, U. W. Gedde, and J. W. Gilman, “Heat release and structural collapse of flexible polyurethane foam,” *Polym Degrad Stab*, vol. 95, no. 6, pp. 1115–1122, Jun. 2010, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.019.

Ringraziamenti

Vorrei ringraziare il mio relatore, il professore Federico Carosio, per il lavoro di ricerca che mi ha assegnato e per i consigli che mi ha fornito durante il periodo di stesura della tesi. Un ringraziamento speciale va alla Dottoressa Lorenza Maddalena, che in modo premuroso mi ha guidata durante tutto il mio percorso. Mi ha fatto apprezzare maggiormente il mondo meraviglioso della ricerca, contraddistinto da risultati positivi e sbagli, che non devono essere visti come errori, ma come opportunità per cogliere dettagli. Desidero ringraziare tutti i ragazzi del laboratorio di Alessandria, in particolar modo Chiara Paravidino e Lorenza Abbà, che si sono sempre mostrate disponibili e pronte ad aiutarmi.

Un grazie immenso lo dedico ai miei genitori perché con le loro parole mi donano felicità, con i loro gesti mi aiutano a crescere e con il loro sguardo mi danno coraggio.

Ringrazio la mia sorellona, Roberta, e la mia sorellina, Elisa, perché mi capiscono, mi rimproverano, mi consigliano, mi aiutano, mi insegnano a credere sempre in ciò che faccio...mi vogliono semplicemente bene.

Grazie a mia zia Franca, che con le sue dolci parole mi ha sempre incoraggiato durante questo percorso.

Ringrazio i miei zii, Pino ed Angela, e i miei cugini per ogni domenica trascorsa insieme.

Ringrazio a Serena, che in questi tre anni non abbiamo solo condiviso le bollette della stessa casa, ma abbiamo condiviso momenti di risate, confidenze. Ti ringrazio per ogni suggerimento che mi hai dato e per non avermi fatto sentire sola in questa città forse un po' troppo grande per me.

Ringrazio ad Adriana, ad Alvaro, a Gianmarco, a Jessica ed a Martina per le risate, per le feste di compleanno, per i bei momenti trascorsi insieme.

Infine, desidero ringraziare Alessandro con cui ho condiviso ogni singolo momento di questo viaggio: dall'ansia durante la preparazione dell'esame, alla gioia di averlo finito. Ti ringrazio per essere un buon amico.