



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

STUDIO DI BIOMODIFICATORI PER MEMBRANE SINTETICHE

Relatore: Prof. Edmondo Maria Benetti

Laureanda: Rachele Foladore
1217300

Anno Accademico 2021/2022

Indice

| | |
|--|----|
| 1. Introduzione | 1 |
| 1.1 Membrane sintetiche | 3 |
| 1.2 Definizione di bio e bio-based | 3 |
| 2. Polimeri di interesse per lo studio | 5 |
| 2.1 Resina epossidica | 5 |
| 2.2 Polipropilene | 6 |
| 3. Additivi | 8 |
| 4. Proposte di biomodificatori | 9 |
| 4.1 CaCO ₃ derivato da gusci d'uovo | 9 |
| 4.2 Lignina | 17 |
| 5. Conclusioni | 27 |
| 6. Bibliografia | 28 |

1. Introduzione

Con il recente incremento di interesse per la salvaguardia ambientale e una progressiva diminuzione della disponibilità delle risorse provenienti da fonti fossili, si guarda con sempre maggiore interesse alle risorse rinnovabili, di origine naturale, o da esse derivate, oppure ottenute dal riciclo di sostanze potenzialmente inquinanti. A tal proposito, l'industria chimica si sta adoperando per sostituire progressivamente almeno una parte delle sostanze utilizzate in ambito produttivo, con altre che consentano di mantenere simili proprietà dei prodotti e costi produttivi, ma che siano sostenibili per l'ambiente. La maggior parte delle soluzioni *green* sviluppate negli ultimi anni interessano il settore alimentare o quello medico/farmaceutico poiché riguardano in modo più diretto l'uomo e le sostanze che assume, mentre, in altri campi, le ricerche portate avanti fino a questo momento non sono spesso ancora mature per ottenere prodotti e materiali competitivi.

Cogliendo l'occasione di un progetto seguito durante l'anno accademico e svolto in collaborazione con la Polyglass S.p.A., la quale tratta membrane sintetiche e bituminose per applicazioni nel campo dell'edilizia, si è deciso di continuare le ricerche sul tema che l'industria in questione chiedeva di trattare: la ricerca di biomodificatori utilizzabili nella produzione dei manti sopra citati. Oltre a rendere appetibile il loro prodotto nel mercato attuale, la motivazione principale di tale richiesta risiede nel fatto che la produzione di petrolio, la materia prima da cui si producono questi materiali, ha raggiunto il suo massimo e le riserve disponibili inizieranno a scarseggiare. Secondo Worldometer¹, un sito web che propone statistiche globali in tempo reale, al momento restano risorse per soddisfare il fabbisogno di circa 40 anni, tabella 1.

| | | |
|----------------------------|-------------------|----------------|
| Riserve di petrolio | 1,650,585,140,000 | Barili |
| Consumi | 35,442,913,090 | Barili/anno |
| | 97,103,871 | Barili/giorno |
| Riserve/Consumi | 47 | (anni rimasti) |

Tabella 1 – I dati fanno riferimento all'anno 2016; al momento, le risorse sono inferiori e il loro dato in tempo attuale si può trovare sul sito citato. Per un calcolo aggiornato, bisogna stimare che non vengano scoperte nuove riserve e il consumo annuo sia costante. A tal proposito, si deve tenere presente che nel 2020, a causa della pandemia di COVID-19, c'è stato un brusco calo dei consumi; solo nel 2021 si è tornati a dei valori simili a quelli pre-pandemia, con consumi giornalieri comunque inferiori di 3.7 milioni di barili/giorno rispetto al 2019.²

Tenendo conto di quanto detto in precedenza, il prezzo inizierà a sua volta ad aumentare diventando insostenibile per le industrie che utilizzano il petrolio, o i suoi derivati, come materia prima – nel 2021 il prezzo medio di un barile di petrolio ha raggiunto i 70.91\$, il secondo livello più alto dal 2015 come si può vedere in figura 1.

Crude oil prices 1861-2021

US dollars per barrel
World events

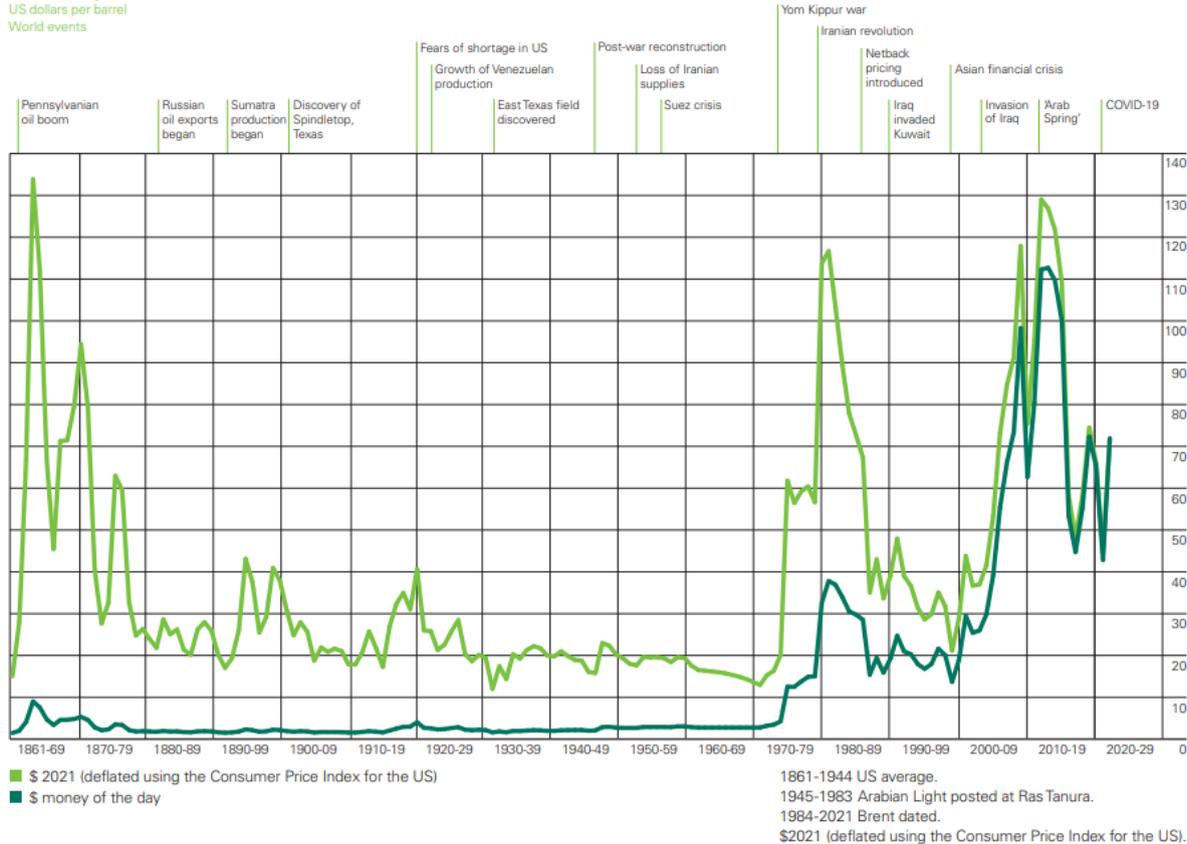


Figura 1 – L'immagine mostra l'andamento del prezzo del petrolio dal 1861 al 2021, con annessi gli eventi principali che hanno influito sul costo stesso.²

Le membrane bituminose, come dice il nome stesso, hanno al loro interno il bitume: si tratta di una miscela di idrocarburi che può variare per consistenza, durezza, colore e volatilità; può essere ottenuto come prodotto secondario della distillazione del petrolio greggio o trovato in depositi quali le sabbie bituminose e i laghi di "asfalto".^{3 4} È anche uno dei materiali più utilizzati nella costruzione delle strade dal momento che viene inserito negli asfalti; è proprio il bitume che dà a questi ultimi le loro caratteristiche.⁵ Detto ciò, si può quindi pensare di utilizzare gli stessi additivi per entrambi i tipi di miscele – le membrane bituminose e i manti stradali. Un esempio reale è il co-polimero stirene-butadiene-stirene (SBS): Zieliński⁶ lo utilizza per modificare i materiali edili impermeabilizzanti a base di bitume mentre Teltayev⁵ lo inserisce nell'asfalto.

Considerato quanto detto in precedenza, ci si focalizzerà quindi solo sulle membrane sintetiche. Gli additivi correntemente disponibili di origine naturale o derivati da fonti naturali sono ancora pochissimi sebbene questo campo di ricerca sia di grande interesse perché le materie plastiche vengono utilizzate in moltissimi ambiti industriali.

L'obiettivo che si propone questo studio è dunque quello di svolgere ricerche in merito a tutte le modifiche che possono essere apportate alle membrane sintetiche, attraverso i modificatori ad esse aggiunti, al fine di renderle più ecosostenibili.

1.1 Membrane sintetiche

Il termine “membrana sintetica” indica semplicemente una membrana che si forma tramite un processo che non avviene in natura⁷; in generale, presenta spessore, stratificazione e composizione differente, a seconda della funzione e dell’ambiente in cui dovrà essere posta. In questo studio, si vuole porre l’attenzione solamente sui materiali che sono classificabili come membrane polimeriche e non su tutta la generica categoria di membrana artificiale, tenendo conto che per l’azienda Polyglass, di cui si parlava in precedenza, le due categorie coincidono.

1.2 Definizione di bio e bio-based

Ai giorni nostri, la salvaguardia ambientale è un argomento che sta prendendo sempre più piede e ciò porta alla ricerca di soluzioni che causino un minore impatto sul pianeta; entra così in gioco il termine “bio”. Questa dicitura ha acquisito sempre più importanza negli ultimi anni: si è partiti dal settore primario, coinvolgendo allevamento e agricoltura, fino ad arrivare al settore industriale; è quindi opportuno dare una definizione visto che la scelta e la proposta degli additivi in questo studio si basano su questo criterio.

Secondo il dizionario Collins⁸, la parola “bio” è un prefisso utilizzato per indicare nomi o aggettivi che si riferiscono alla vita o allo studio di esseri viventi. Di conseguenza, dal punto di vista pratico ed applicativo, si vogliono rappresentare tutti quei composti che hanno un’origine biologica, ovvero che derivano da una fonte naturale o da processi che avvengono naturalmente. Sono risorse ottenibili direttamente o indirettamente dagli esseri viventi, senza l’ausilio di processi chimici.

Nel campo industriale, soprattutto per quanto riguarda i materiali plastici, si preferisce utilizzare il termine *bio-based*: sempre dal dizionario Collins⁹, parlando di un materiale, che è prodotto usando sostanze che derivano da esseri viventi. È molto difficile distinguere le due categorie e attribuire la giusta denominazione ai prodotti di cui si vuole parlare, tanto che, in moltissime occasioni, i due termini vengono confusi oppure uniti. Un esempio è la definizione di bio-prodotto presente sotto:

“Bioproducts or bio-based products are materials, chemicals and energy derived from renewable biological resources.” ~Wikipedia

Aubin¹⁰ ¹, nel suo articolo, sottolinea il fatto che spesso il prefisso bio- utilizzato in “bio-plastica” è interpretato come ‘biologico’ e quindi non pericoloso per l’ambiente quando, in realtà, si parla di un materiale solamente *bio-based* che ha lo stesso impatto

¹Nello studio, vengono esaminate, attraverso la consultazione di soggetti influenti nel campo in oggetto, le definizioni di quattro termini molto utilizzati nel parlare di sostenibilità delle plastiche: *bio-based plastics*, *bioplastics*, *biodegradable plastics* e *plastics recycling*. L’obiettivo è rendere la descrizione di questi vocaboli il meno ambigua possibile per diverse comunità scientifiche e settori di attività; prima, vengono proposte le spiegazioni date per queste voci su EUR-Lex – la fonte principale dei documenti legali europei – e poi vengono riproposte corrette secondo quanto osservato dalle persone intervistate.

a livello di dannosità delle plastiche derivate dal petrolio. Per questo motivo, propone di abolire l'uso del termine *bio* ('bioplastics') e di concentrarsi solo su 'bio-based plastics'. Scegliendo di seguire questa via e abolita l'espressione, è bene riportare la definizione corretta:

"Bio-based plastics are fully or partially made from biological resources, rather than fossil raw materials. They are not necessarily compostable or biodegradable"^{10 2}

Dal punto di vista applicativo e legislativo, invece, ci sono ancora delle difficoltà nell'individuare criteri e leggi comuni, quantomeno nell'Unione Europea, per identificare il quantitativo di materiale *bio-based* all'interno di un prodotto. Il Comitato Europeo per la Standardizzazione (CEN), così come i governi nazionali, si sta impegnando ad elaborare dei test che siano alla base della suddetta valutazione.¹²

In Italia, non esistono leggi che vanno a regolamentare in maniera precisa la dicitura *bio-based* nei prodotti finiti; si potrebbe infatti denominare così un qualsiasi bene che contenga anche solo una piccola porzione di componenti di derivazione naturale. Data questa lacuna, le aziende spesso utilizzano i criteri adottati da altre nazioni o da organi sovranazionali, come il CEN, l'ISO (International Organization for Standardisation) e l'ASTM (American Society for Testing and Materials). In figura 2, sono presenti alcune etichette che possono essere utilizzate per indicare i prodotti *bio-based*.

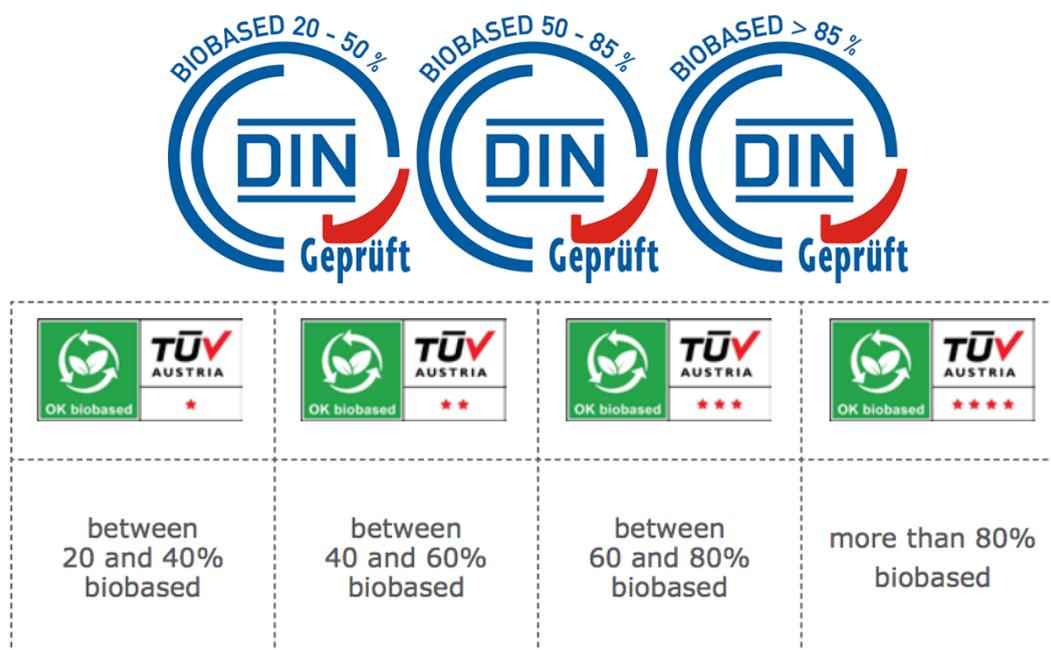


Figura 2 – Le immagini rappresentano le possibili etichettature disponibili per i prodotti *bio-based* secondo due enti nazionali: Din CERTCO, che riconosce i prodotti secondo la normativa CEN/TR 15822, e TÜV AUSTRIA Belgium.¹²

²Questa definizione è quella riportata nell'articolo di Aubin e presenta delle precisazioni rispetto all'asserzione iniziale che sono state apportate dopo aver consultato dei soggetti competenti in materia; questi hanno fatto notare cosa, secondo loro, non era corretto, realistico per il settore o mal interpretabile. È disponibile anche la spiegazione iniziale fornita dalla Commissione Europea – Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs.¹¹

2. Polimeri di interesse per lo studio

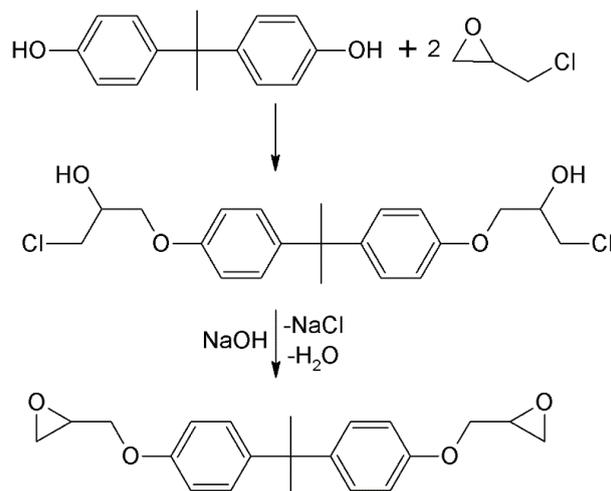
Un polimero è genericamente definito come una macromolecola organica ad alto peso molecolare, quindi costituita da un numero variabile, in genere piuttosto elevato, di monomeri. Questi possono essere tutti dello stesso tipo, nel qual caso si parla di omopolimero, oppure di tipo diverso, si ottiene un copolimero. In questo secondo caso, la struttura del copolimero può assumere forme diverse (a blocchi, con monomeri alternati, random) e influenza notevolmente le sue proprietà complessive.

Di seguito, verranno riportate delle brevi descrizioni dei polimeri di interesse per questo studio in modo da conoscere le loro caratteristiche principali. Tra i materiali utilizzati troviamo: resina epossidica, EP, e polipropilene, PP.

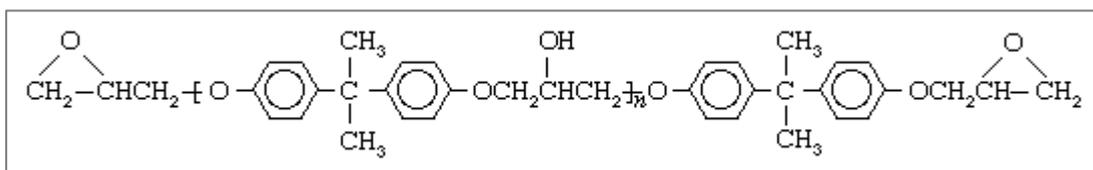
2.1 Resina epossidica

Per resina epossidica non si intende un singolo polimero, ma una serie di composti che hanno in comune l'essere ottenuti da monomeri in cui è presente un anello epossidico. Il formulato è normalmente composto da una resina base (componente A) e da un indurente (componente B).

La sintesi di questi composti avviene in due fasi: la formazione dei monomeri e la polimerizzazione. Le resine epossidiche più utilizzate sono a base di epicheloidrina e bisfenolo A³, da cui si formano gli oligomeri contenenti a loro volta degli anelli epossidici; successivamente, tramite l'uso di ammine, avviene la reticolazione che coinvolge anche i gruppi epossido. Il processo di sintesi è mostrato in figura 3.



Particolare del processo:



³Nonostante le resine epossidiche al bisfenolo A siano le più comuni, si deve tener conto che ne esistono altri tipi: in primo luogo, quelle basate sui bisfenoli F e bromurati.

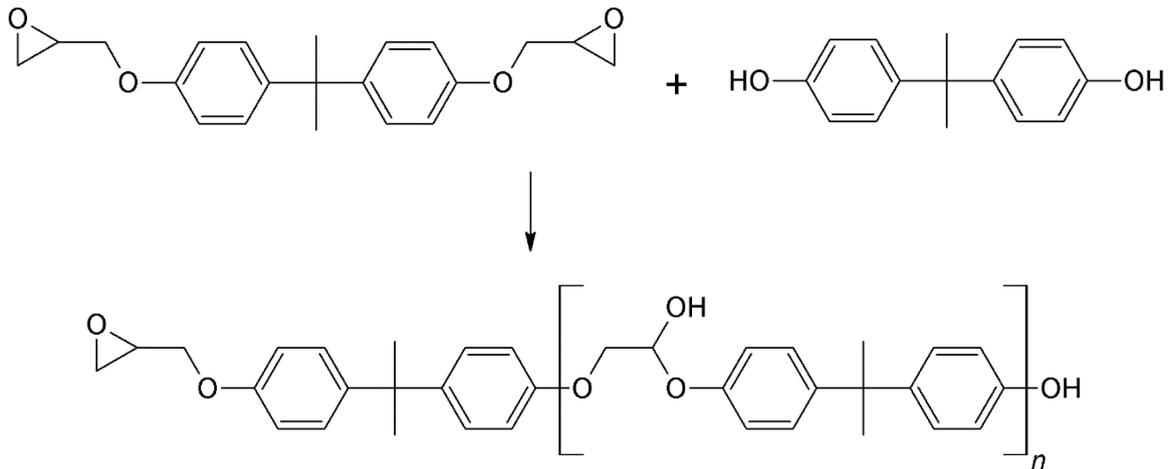


Figura 3 – Processo di formazione e polimerizzazione della resina epossidica; nel componente A, è presente il bisfenolo A mentre gli altri agenti sono nel componente B. Il primo reagisce subito con una molecola di epicheloidrina, poi, nella seconda reazione, si forma il monomero funzionale. Quest'ultimo, reagendo con un'altra molecola di bisfenolo A, porta alla polimerizzazione vera e propria.

Nonostante all'inizio di questo schema di reazioni il monomero funzionale venga rappresentato con un solo bisfenolo A, si tratta effettivamente di un oligomero – vedi “Particolare del processo” – dove n può variare da 2 a 25. A seconda del suo valore, si ottiene un monomero funzionale in forma liquida o solida.¹³

2.2 Polipropilene

Il polipropilene è un omopolimero che ha origine dal monomero propene.

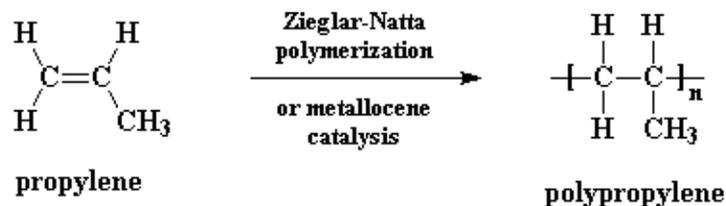
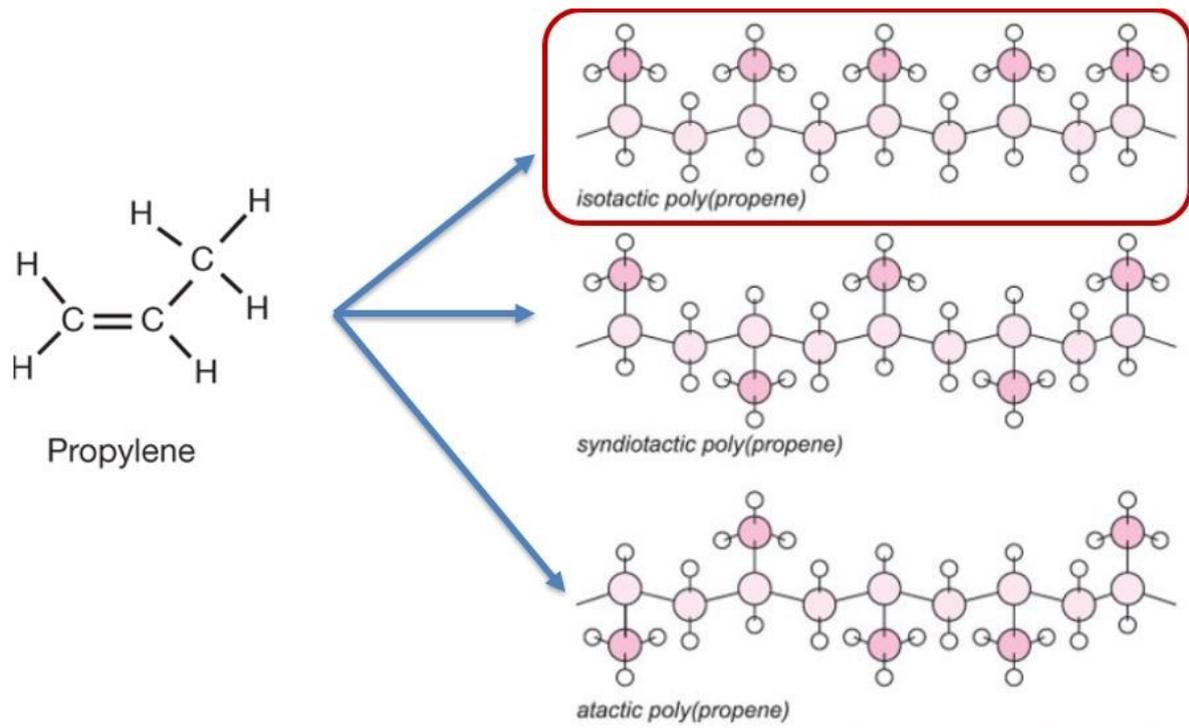


Figura 4 – Polimerizzazione del polipropilene.

Può essere sintetizzato mediante polimerizzazione iniziata da processi di coordinazione, con tecnica Ziegler-Natta, se si desidera dargli una struttura più regolare, come nel caso del PP isotattico (iPP), il più diffuso, figura 4. Può essere anche prodotto mediante polimerizzazione radicalica libera (FRP), dalla quale risulta un polimero con struttura disordinata, solitamente polipropilene atattico.

In base alla struttura, più o meno ordinata, figura 5, che si conferisce al polimero cambiano le caratteristiche della membrana ottenuta. Tra le proprietà più interessanti del PP, si può annoverare una bassa densità (0.905 g/cm³), che consente di sfruttare questo materiale per la realizzazione di prodotti che pesino poco, una buona elasticità, una discreta resistenza al calore (PF 170°C) ed una certa inerzia chimica.



<http://www.essentialchemicalindustry.org>

Figura 5 – Nell'immagine, vengono mostrate le varie forme che il polipropilene può assumere.

3. Additivi

Gli additivi, usati in quasi tutti i settori della grande industria chimica, sono sostanze con lo scopo di migliorare o fornire particolari proprietà ai prodotti di sintesi industriale. Di norma, vengono classificati a seconda della funzione svolta; in particolare, per quanto riguarda il nostro ambito di interesse, le membrane sintetiche, si prendono in considerazione:

Coloranti: con funzione puramente estetica; possono essere suddivisi, a loro volta, in pigmenti e tinture (*dyes*) a seconda della loro dimensione e della solubilità che hanno nel mezzo in cui vengono inseriti.¹⁴

Antiossidanti: molecole o materiali con struttura tale da essere ossidati in modo prioritario, favorendo una durata maggiore del composto a cui vengono aggiunti;

Biocidi, battericidi o fungicidi: sono prodotti che inibiscono la crescita di alghe, funghi, muffe e altri microorganismi potenzialmente dannosi per il prodotto o per l'uomo. Andrebbero effettivamente distinti tra sostanze con azione biocida o con azione biostatica a seconda che il loro effetto finale sia la significativa distruzione dei microorganismi su cui agiscono oppure l'inibizione della loro crescita – quest'ultimo effetto è reversibile nel momento in cui si rimuove o si neutralizza l'agente biostatico (batteriostatico). Ad oggi, si tratta di sostanze sintetiche;¹⁵

Filler: classe di composti con svariate possibili applicazioni e proprietà, tra cui rientrano:

Riempitivi: hanno lo scopo di aggregare altro materiale e di diminuire le aree vuote in qualsiasi tipo di conglomerato artificiale, fondamentalmente rendono più densa e pesante la membrana. Allo stesso tempo, hanno anche un effetto positivo dal punto di vista economico dal momento che diminuiscono la percentuale di polimero presente e, con essa, il costo del prodotto. Le soluzioni principali per questo utilizzo sono il talco e il carbonato di calcio.

Plasticizzanti: sono sostanze che vengono aggiunte ad un materiale per renderlo più morbido e flessibile, aumentare la plasticità e diminuire la viscosità o l'attrito durante la lavorazione.¹⁶

Ritardanti di fiamma: si tratta per lo più di molecole che alzano il punto di infiammabilità della sostanza. Il meccanismo con cui funzionano i ritardanti di fiamma consiste nel produrre gas differenti in modo da diminuire la percentuale di ossigeno oppure nel diminuire la temperatura complessiva del sistema.¹⁷ Prima, vengono prodotti CO₂ e NH₃, che, essendo più pesanti di O₂, si depositano sulla specie da proteggere e limitano la quantità di ossigeno che supporta l'accensione. Poi, l'acqua prodotta dal raffreddamento rende il tetraedro del fuoco incompleto. Alcuni esempi sono i composti a base di fosforo, Al(OH)₃ e SnO₂.

4. Proposte di biomodificatori

4.1 CaCO₃ derivato da gusci d'uovo

Il carbonato di calcio CaCO₃ viene utilizzato all'interno delle membrane sintetiche come filler riempitivo, il suo ruolo è quello di diminuire gli spazi vuoti tra le varie particelle del materiale composito e, al contempo, permette di utilizzare meno polimero nella miscela abbassando i costi di produzione. Questo materiale viene ottenuto prevalentemente per estrazione da cava, ma si stanno cercando delle soluzioni alternative per il suo approvvigionamento in quanto il processo stesso con cui si ricava crea dei problemi piuttosto gravi all'ambiente. Innanzitutto, si ha un altissimo impatto paesaggistico con la modifica irreversibile dei picchi e dei crinali dove sono presenti le cave; come conseguenza, si distruggono interi ecosistemi e si sottopone il territorio ad un rischio maggiore di dissesto idrogeologico. Da ultimo, c'è un elevato inquinamento ambientale dovuto alla dispersione della marmettola, una miscela di polvere di marmo (composto principalmente da CaCO₃), oli e fanghi derivante dall'escavazione. Andrebbe trattata come un rifiuto speciale però spesso non è correttamente gestita e finisce nel suolo e nelle acque superficiali. Per tutte le ragioni elencate, si cerca un sostituto più ecosostenibile da utilizzare al posto del riempitivo estratto da cava.

Oggi giorno, a pari passo con lo sviluppo degli allevamenti intensivi di pollame e la crescente richiesta, da parte dei consumatori, di uova e derivati, si pone il problema dello smaltimento dei rifiuti ad essi associati. L'accumulo di gusci d'uovo sporchi è considerato un rischio ambientale in quanto provoca la proliferazione di batteri, la formazione di cattivi odori ed attira sciami di insetti, oltre al fatto che non sono biodegradabili.¹⁸ Stando al Dipartimento di Agricoltura degli Stati Uniti e al Servizio Nazionale di Statistiche sull'Agricoltura, solo nel 2011 sono state prodotte 465.000 tonnellate di gusci d'uovo di scarto.¹⁹ Di conseguenza, c'è un'ampia disponibilità di questo materiale ed è di interesse ambientale riutilizzarlo.

Il guscio d'uovo è uno strato calcareo che costituisce circa il 9-12% del peso totale dell'uovo.²⁰ Analizzandone la composizione, si scopre che è costituito per il 94% circa di CaCO₃, per il 2% da altri sali (MgCO₃ e CaPO₄) e per il resto da materiale organico.¹⁹ Le percentuali delle varie sostanze organiche possono variare leggermente ed aumentare qualora si valutino una volta eliminata completamente la parte organica.¹⁸ Data l'alta percentuale in cui è presente, è stato valutato il carbonato di calcio derivato dai gusci d'uovo come sostituto a quello attualmente utilizzato, estratto da cava, il quale viene impiegato nei manti sintetici con la funzione di filler riempitivo.

Innanzitutto, è necessario capire come trattare i gusci d'uovo di scarto (verranno denominati ES, come *eggshell*, per comodità) per poi poterli inserire all'interno della matrice polimerica.

Si trovano varie informazioni a seconda della fonte che si consulta, ma, in sostanza, concordano tutte nell'eliminare la componente organica. In un primo caso, questi vengono lavati con acqua calda ed asciugati al sole; successivamente vengono rilavati ed essiccati in forno a 50°C per due giorni.¹⁸ Un secondo articolo²⁰, invece, propone di lavare i gusci d'uovo con acqua distillata, poi centrifugare con etanolo e infine passarli in forno a 80°C per 50 minuti. Successivamente vengono tritati, setacciati e messi a calcinare a 800°C per 2 ore. Altre due opzioni molto più semplici^{17 21}, prevedono di lavare gli ES e farli seccare in forno, rispettivamente, a 105 °C per 24 ore e a 90°C per 8 ore. Ci sono molti altri trattamenti possibili, ma prevedono un utilizzo eccessivo di sostanze chimiche, il che va contro lo scopo di questo studio. In qualunque modo si decida di eliminare la membrana organica, i gusci d'uovo vanno infine macinati⁴ fino alla granulometria desiderata, su cui i vari autori non concordano.

Per capire l'effetto che il carbonato di calcio così ottenuto esercita sul polimero, si valutano e si confrontano le principali proprietà del materiale composito, formato con uno o l'altro CaCO₃, e della matrice pura.⁵ Nello studio²², Toro usa anche del talco (TA) come filler per il polipropilene in quanto è un altro comune riempitivo inorganico.⁶ Quest'ultimo valuta l'effetto di diversi filler principalmente attraverso la rigidità espressa come modulo elastico, o di Young, E, dato che è una delle proprietà più rappresentative e appropriate per caratterizzare i materiali, e poi con la resistenza a trazione, σ , e l'elongazione fino alla rottura, ϵ .

Nella tabella 2, vengono riportate le varie caratteristiche e le diciture delle particelle inserite nella matrice polimerica come riempitivi. Come visto in precedenza, il guscio d'uovo è indicato come ES e TA sta per talco mentre CC è il carbonato di calcio commerciale estratto da cava. L'alta area superficiale di ES₄₀₀ può essere spiegata se si compara la morfologia di questo filler con quella di TA₂; come mostra la figura 6, hanno entrambi una forma laminare. In aggiunta, la presenza della membrana organica porosa può aver influito su questo valore così elevato.⁷

⁴Nel caso si attui il secondo trattamento, i gusci sono ovviamente già tritati nel momento in cui si completa il processo di eliminazione della componente organica. Questo anzi potrebbe essere un modo per essere maggiormente sicuri della buona riuscita del procedimento.

⁵Nel confrontare i dati e le conclusioni tratte da questi articoli, si deve tenere conto sia del fatto che i trattamenti iniziali dei gusci d'uovo sono differenti sia che le matrici polimeriche stesse sono varie: in due casi si parla di polipropilene PP e nell'altro di un generico poliestere.

⁶Lo stesso gruppo di ricerca ha scritto sia l'articolo "Eggshell, a new bio-filler for polypropylene composites" che "Mechanical and morphological studies of poly(propylene)-filled eggshell composites". Il primo sembra essere una versione più breve e concisa del secondo per cui, ai fini del confronto delle proprietà in esame, si è deciso di esaminare quello più articolato.

⁷Considerato quanto detto, il trattamento preliminare dei gusci d'uovo proposto in questo articolo non permette di eliminare completamente la parte organica; il fatto che, grazie a questa componente, l'area superficiale aumenti potrebbe essere un fattore positivo per un maggior contatto all'interfaccia tra la matrice e il filler.

| Filler | Nomenclature | Particle size | | | BET area $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ |
|--------|--------------|---------------|----------|----------|--|
| | | μm | | | |
| | | X_{10} | X_{50} | X_{90} | |
| CC | CC 1 | 2.7 | 17.1 | 42.6 | 2.2 |
| | CC 2 | 0.4 | 2.0 | 10.2 | 3.2 |
| | CC 3 | 0.3 | 0.7 | 1.7 | 9.1 |
| TA | TA 1 | 3.0 | 10.7 | 29.5 | 4.6 |
| | TA 2 | 0.7 | 2.4 | 6.5 | 6.3 |
| | TA3 | 0.4 | 0.5 | 2.8 | 11.9 |
| ES | ES125 | 63.0 | 90.0 | 125.0 | 2.9 |
| | ES250 | 45.0 | 50.0 | 63.0 | 2.7 |
| | ES400 | 1.7 | 8.4 | 27.5 | 18.0 |

Tabella 2 – Vengono riportati i dati delle proprietà fisiche delle particelle utilizzate per produrre i composti con il PP. X_{10} , X_{50} e X_{90} sono valori che indicano la percentuale del volume che è più piccola della grandezza indicata mentre il numero a seguito della dicitura ES indica la misura in mesh del setaccio con cui sono state divise le particelle.

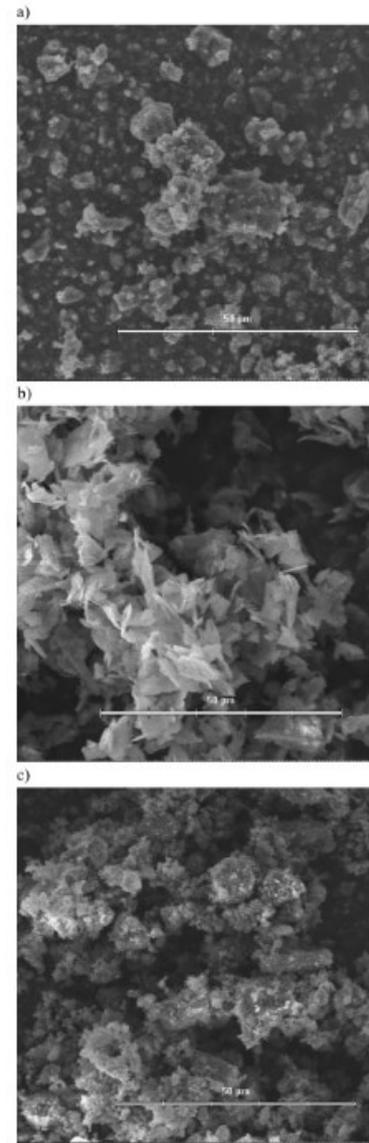


Figura 6 – Schemi sulla morfologia dei campioni di: (a) CC₂, (b) TA₂ e (c) ES₄₀₀. (barra – 50 μm ; 1700x)

L'effetto della dimensione delle particelle di filler sulle proprietà del composito è stato studiato per determinare quale sia la grandezza migliore per ES.

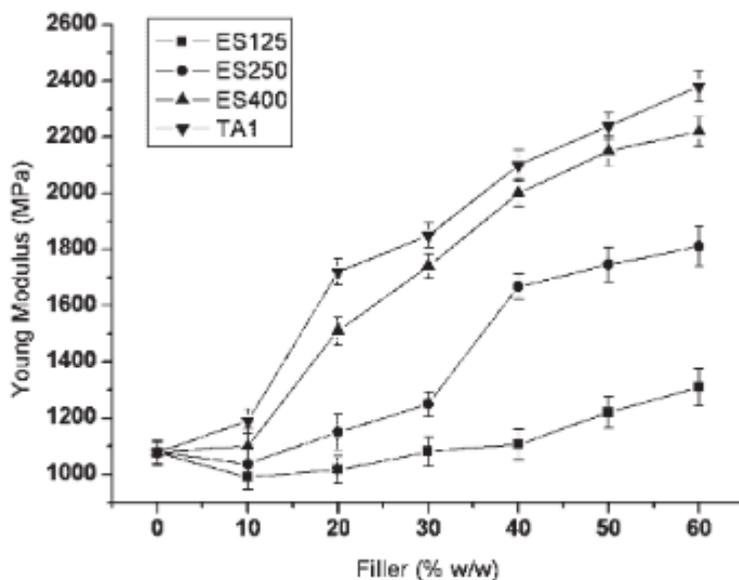


Figura 7 – è rappresentato il modulo di Young dei composti PP-filler al variare del carico dello stesso e della dimensione delle particelle. I risultati per ES vengono confrontati con TA₁.

Dalla figura 7, è evidente che una dimensione minore delle particelle restituisce un valore più elevato del modulo elastico. Ciò potrebbe essere dovuto al fatto che queste producono un contatto massimo all'interfaccia grazie all'area superficiale più ampia. Inoltre, una distribuzione omogenea delle stesse nella matrice polimerica forma un materiale più rigido.

| % Filler | <i>E</i> | | | | <i>σ</i> | | | | <i>ε</i> | | | |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|--------|--------|--------|----------|----------|----------|----------|
| | MPa | | | | MPa | | | | % | | | |
| | ES125 | ES250 | ES400 | TA1 | ES125 | ES250 | ES400 | TA1 | ES125 | ES250 | ES400 | TA1 |
| 0 | 1077 ± 40 | 1077 ± 45 | 1077 ± 39 | 1077 ± 45 | 31 ± 2 | 31 ± 2 | 31 ± 2 | 31 ± 2 | 260 ± 15 | 260 ± 15 | 260 ± 15 | 260 ± 15 |
| 10 | 990 ± 45 | 1037 ± 56 | 1100 ± 63 | 1190 ± 44 | 32 ± 3 | 29 ± 5 | 31 ± 5 | 30 ± 3 | 39 ± 14 | 40 ± 13 | 37 ± 9 | 10 ± 3 |
| 20 | 1016 ± 49 | 1150 ± 65 | 1510 ± 50 | 1720 ± 47 | 31 ± 2 | 26 ± 1 | 31 ± 2 | 29 ± 2 | 38 ± 2 | 37 ± 11 | 35 ± 7 | 6 ± 2 |
| 30 | 1080 ± 52 | 1250 ± 45 | 1740 ± 45 | 1850 ± 45 | 31 ± 3 | 23 ± 3 | 31 ± 3 | 28 ± 3 | 12 ± 2 | 11 ± 3 | 10 ± 3 | 3 ± 1 |
| 40 | 1106 ± 55 | 1667 ± 45 | 2000 ± 49 | 2100 ± 56 | 32 ± 3 | 29 ± 4 | 27 ± 3 | 25 ± 2 | 7 ± 2 | 5 ± 2 | 6 ± 2 | 2 ± 1 |
| 50 | 1220 ± 56 | 1745 ± 62 | 2150 ± 54 | 2240 ± 45 | 31 ± 2 | 27 ± 3 | 15 ± 5 | 20 ± 3 | 4 ± 2 | 3 ± 2 | 3 ± 1 | 2 ± 1 |
| 60 | 1310 ± 66 | 1810 ± 72 | 2220 ± 53 | 2810 ± 57 | 30 ± 2 | 28 ± 2 | 13 ± 3 | 22 ± 1 | 3 ± 2 | 2 ± 1 | 3 ± 1 | 2 ± 1 |

Tabella 3 – Proprietà meccaniche dei composti PP-filler.

Anche le altre proprietà sono in linea con questa osservazione: i valori di ϵ e σ sono, infatti, più bassi di quelli del polimero puro, come si può osservare nella tabella 3. Successivamente, sono state valutate sia la tipologia di filler che la possibilità di farne delle miscele; per farlo, sono stati creati dei materiali PP-filler in cui questo è presente al 40% in peso.

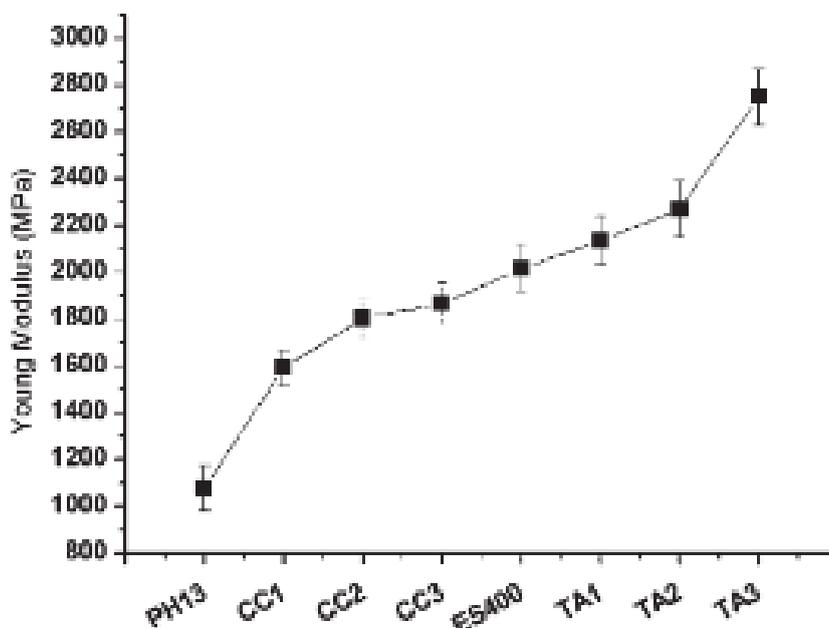


Figura 8 – Modulo di Young dei composti PP-filler (40%) con diverse granulometrie.

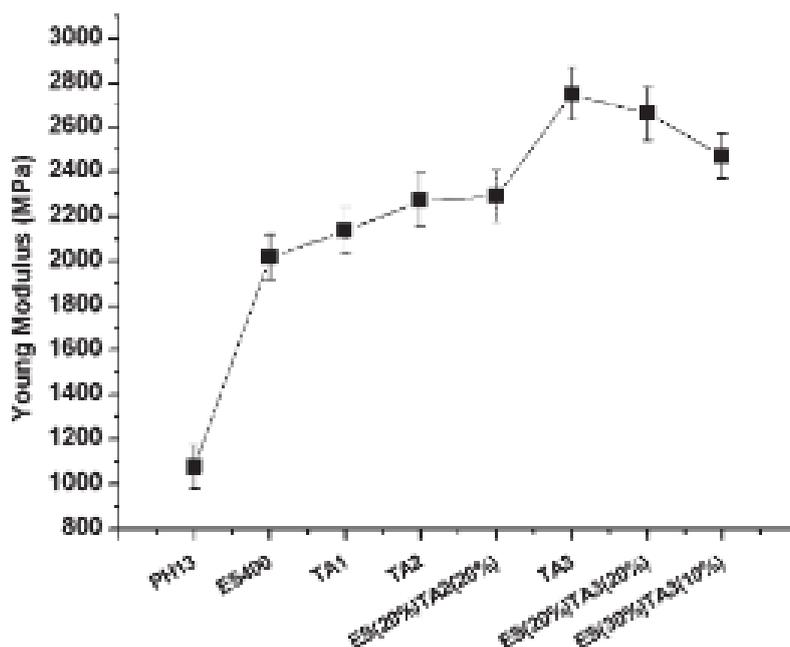


Figura 9 – Modulo di Young di alcuni composti già visti con il filler al 40% in peso confrontati con degli ibridi in cui sono presenti più tipologie di riempitivi.

L'effetto di rinforzo del filler minerale dipende dalla quantità inserita e dalla dimensione delle particelle in quanto si cerca di raggiungere una microstruttura con un alto grado di dispersione e la presenza di vuoti tra le fasi. In generale, come mostra la figura 8, tutti i composti PP-filler presentano un modulo di Young più alto rispetto alla sola matrice, PH13, e un ulteriore incremento dei valori è dovuto all'abbassamento della dimensione delle particelle nelle varie serie.

Inoltre, le particelle di ES danno dei risultati migliori rispetto a quelle di CC anche avendo grandezza maggiore. Il talco, con qualsiasi granulometria, è il miglior riempitivo tra quelli esaminati.

Il fatto che le particelle di talco e di guscio d'uovo abbiano una morfologia simile è un vantaggio nel momento in cui si creano dei filler ibridi: sostituendo fino al 75% di ES (ES₄₀₀) con TA₂ o TA₃ si ottengono possono ottenere dei valori di modulo elastico simili ai composti con il solo talco. È ciò che si osserva nella figura 9.

Così come è stato fatto in precedenza per la sola polvere di ES, anche in figura 10, si fa un confronto dei risultati per la resistenza all'impatto dei vari filler. Con un incremento della quantità di riempitivo incluso nel polimero, questa proprietà diminuisce sempre di più; inoltre, si ha un peggioramento rispetto al polimero puro.

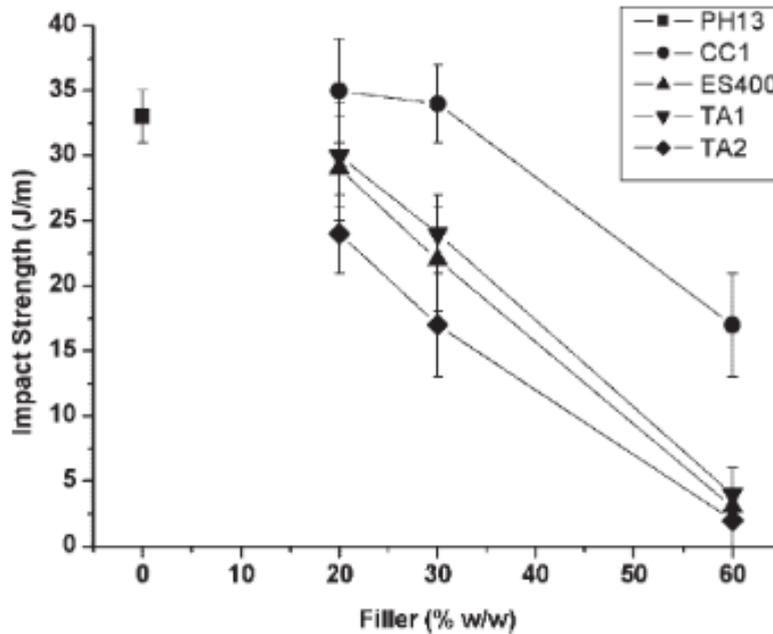


Figura 10 - Resistenza all'impatto dei composti PP-filler all'aumentare della percentuale in peso di quest'ultimo.

Quanto riscontrato finora viene quasi totalmente confermato da Shafiur Rahman¹⁸ nel suo articolo.⁸ Come mostrato dalla figura 11, il modulo elastico, in questo caso, è l'unica proprietà che non rispecchia quanto visto dal momento che presenta il valore massimo al 10% in peso, di riempitivo, per CCC-PF e al 15% per ESCC-PF⁹; successivamente, si registra un calo delle prestazioni del materiale composito con l'aumento della quantità di filler. Viene però verificato il miglioramento conferito dal carbonato di calcio rispetto al polimero puro.

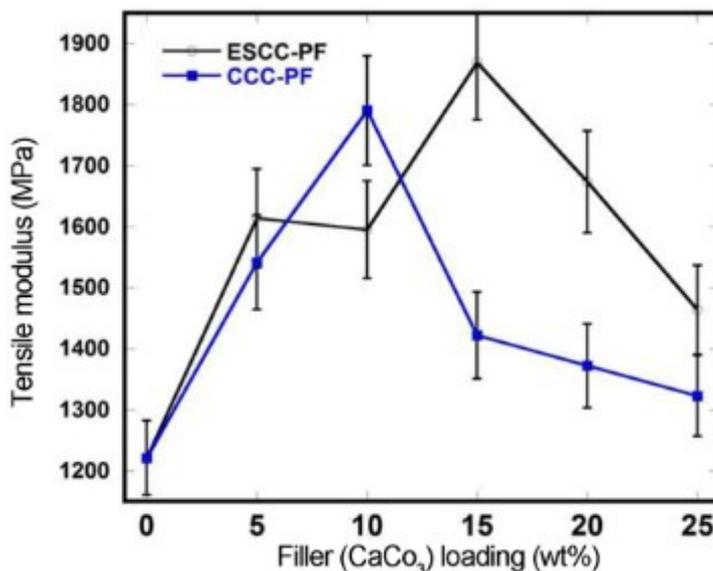


Figura 11 - Modulo elastico di materiali composti formati da un film di poliestere e carbonato di calcio, proveniente da varie fonti.

⁸Oltre alla differenza tra i polimeri considerati, come evidenziato nella nota 5, i due articoli differiscono per la quantità di filler inserito nella matrice polimerica. Per quanto nell'introduzione¹⁸ si dica che il riempitivo può sostituire fino al 50% del polimero, qui viene testata una percentuale massima del 25%.

⁹Le diciture CCC-PF e ESCC-PF indicano il polimero con all'interno, rispettivamente, il CaCO₃ commerciale e quello derivato da guscio d'uovo.

Per quanto riguarda l'elongazione fino alla rottura, la resistenza all'impatto e la resistenza a trazione, si osservano degli andamenti simili a quelli visti in precedenza. Per fare un paragone, bisogna tenere conto che, nel primo caso²², non sono mostrati i carichi di filler più bassi mentre, nel secondo¹⁸, non ci sono quelli più alti. Si può comunque dedurre che, sopra al 25% di CaCO₃, l'andamento decrescente continui e confermi quanto osservato per i composti PP-filler. Nelle figure 12-14, si possono osservare i vari andamenti.

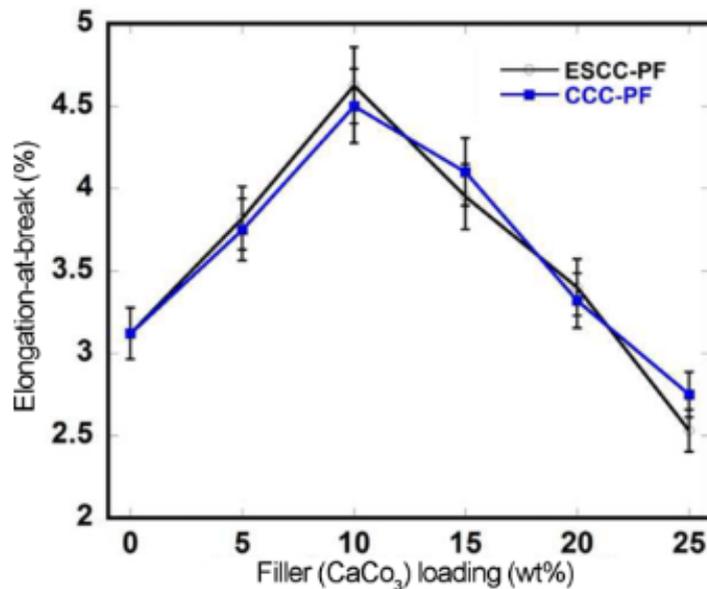


Figura 12 – Allungamento fino alla rottura delle membrane di CCC-PF e ESCC-PF.

L'aggiunta della polvere di CaCO₃ porta ad un miglioramento dell'elasticità poiché è capace di supportare il trasferimento dello stress dal filler stesso alla matrice.

Di contro, un'ulteriore aggiunta causa la decrescita della proprietà a causa della maggiore rigidità dei film compositi.

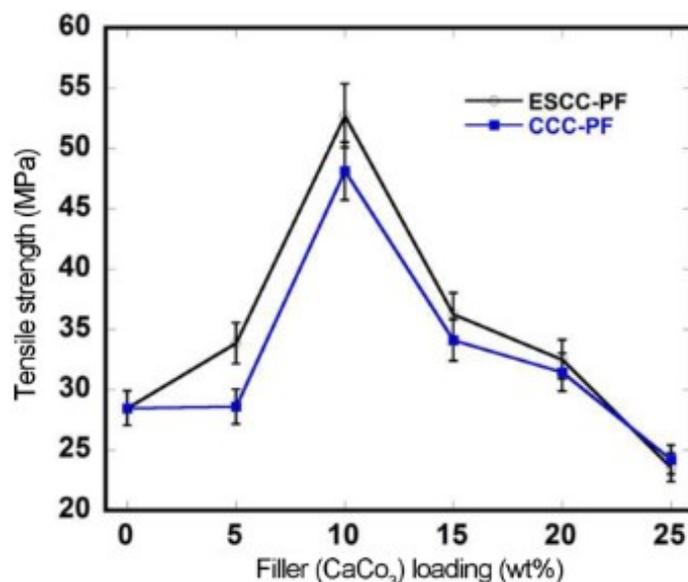


Figura 13 – Resistenza alla trazione dei composti formati da poliestere e carbonato di calcio.

Questi valori si possono spiegare con l'ottima interfaccia e il forte legame tra le particelle di filler e la matrice. Inoltre, se si prosegue ad aggiungere riempitivo, si nota una diminuzione della resistenza alla trazione a causa dello sbilanciamento tra la percentuale in peso di filler e di matrice.

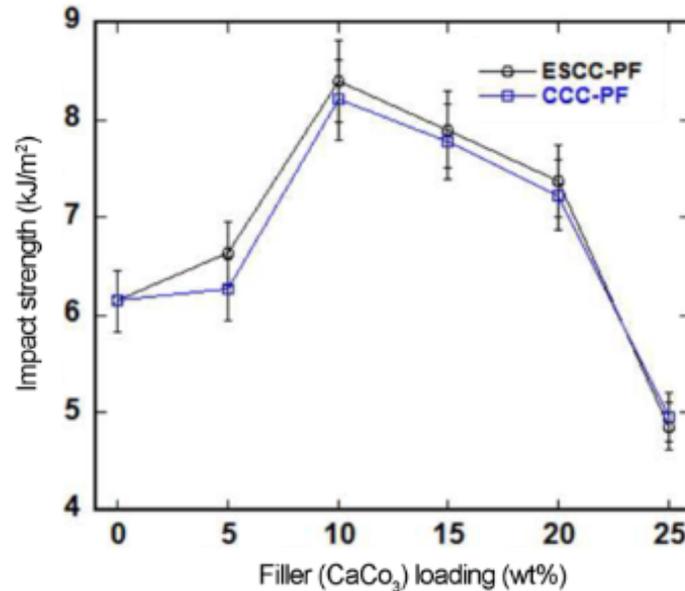


Figura 14 – Resistenza all’impatto di CCC-PF e ESCC-PF.

Al 10% in peso di filler, si ha il miglior risultato per quanto riguarda la resistenza all’impatto. Ciò che si osserva può essere ricondotto ad un’azione “plasticizzante” dell’additivo che comporta un aumento della flessibilità del film e della sua capacità di assorbire e dissipare energia; di conseguenza, il composto necessita di un’elevata energia per subire fratture.

I gusci d’uovo, considerato quanto visto sopra, sono un ottimo sostituto *bio-based* del CaCO₃ minerale; permettono di eliminare un potenziale residuo dannoso, gli ES, e diminuire le attività estrattive che portano al deturpamento del paesaggio e a problemi ambientali. Inoltre, dal punto di vista industriale, si ottengono risultati simili o migliori per le proprietà delle membrane prodotte.

Solo il talco risulta avere qualità migliori, ma è molto più costoso rispetto al CaCO₃ per cui lo si prende poco in considerazione dall’inizio.

4.2 Lignina

Le biomasse lignocellulosiche, che sono tra i materiali rinnovabili emergenti, sono dei composti conglomerati, solidi, altamente ossigenati ed eterogenei. Sono composte principalmente da tre polimeri naturali: la cellulosa, l'emicellulosa e la lignina. A causa del suo alto potere calorifico, quest'ultima è la componente più sottovalutata delle lignocellulose ed è usata principalmente come combustibile nell'industria della carta. Oggigiorno, però, la ricerca e la scoperta di composti chimici di alto valore e nuovi combustibili derivati dalla lignina le stanno facendo acquisire maggiore importanza; si è visto che può essere inserita, dopo opportune modifiche, anche all'interno di polimeri di vario genere e additivi²³; in figura 15, vengono descritti alcuni di questi utilizzi.

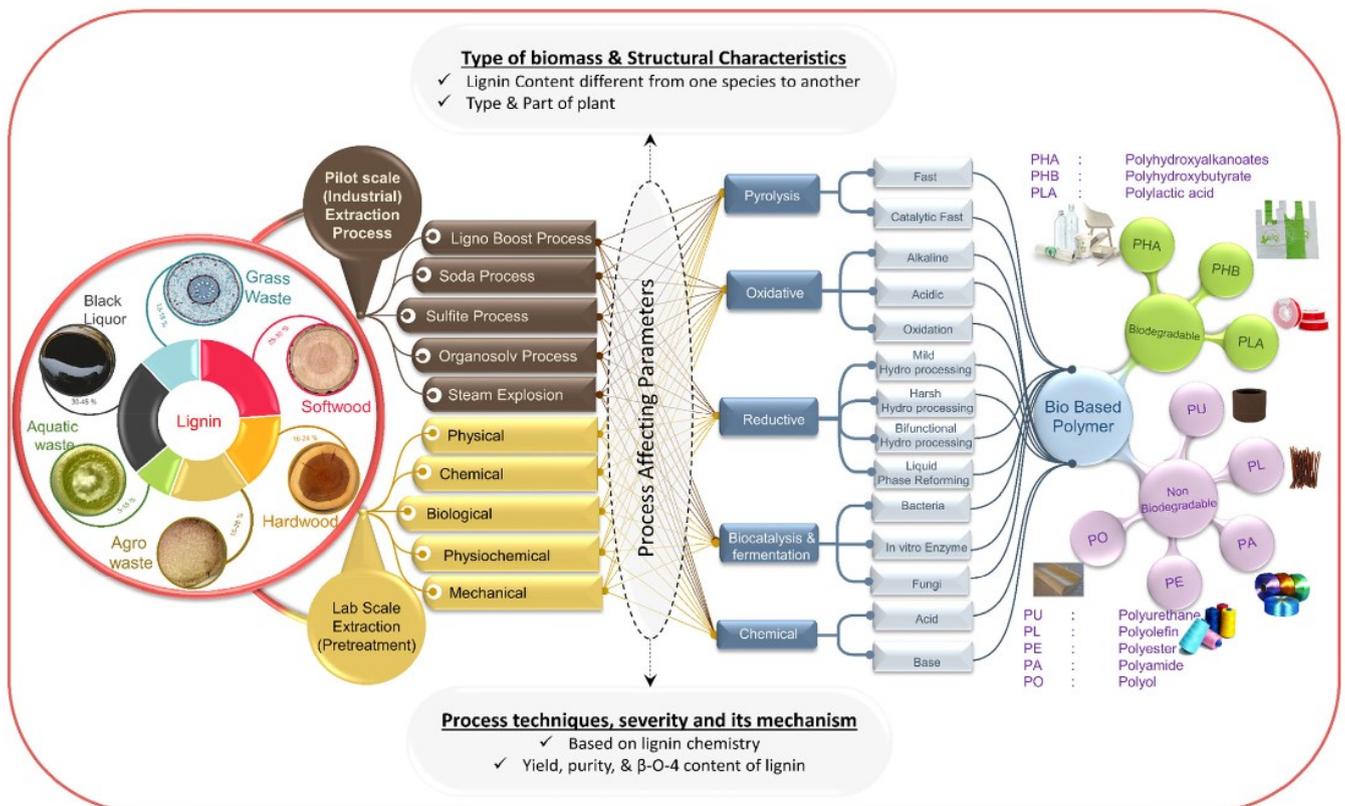


Figura 15 – L'immagine mostra uno schema complessivo del processo di valorizzazione della lignina, dall'estrazione fino all'applicazione nel campo dei polimeri.

Ai fini dello studio che si sta eseguendo sui modificatori *bio-based* per membrane sintetiche, si è deciso di prenderla in considerazione per la produzione di materiali ritardanti di fiamma (FRM) poiché i classici composti alogenati, solitamente usati per questo scopo, sono dannosi per la salute e anche per l'ambiente.²⁴ Inoltre, si è scelto di analizzarne le proprietà e l'effetto una volta applicata alle resine epossidiche¹⁰ in quanto sono materiali intrinsecamente incombustibili²⁴ – come dimostrato dal *limiting oxygen index*, LOI, pari circa al 26%.²⁵

¹⁰Un altro interessante articolo²⁶, utilizza la lignina, in varie forme, come ritardante di fiamma all'interno di una matrice di polipropilene.

La fonte primaria da cui è stata presa la lignina è diversa in tutti i casi analizzati: vengono utilizzati i gusci delle arachidi^{27 11}, che ne contengono una percentuale molto alta (36.1%), la lignina acida (è stata comprata da una industria chimica)²⁴ e la lignina alcalina, *Al-lignin* – un sottoprodotto di scarto del processo di macero attuato con sostanze alcaline (*alkaline pulping process*)²⁵.

Oltre alla provenienza, anche il trattamento preliminare di questi materiali è stato differente: i gusci d'arachide, per esempio, sono stati lavati abbondantemente con acqua per eliminare tutta la sporcizia e le impurità; successivamente sono stati immersi in una soluzione al 2% di NaOH per 30 minuti in modo da eliminare la lignina¹², poi sono stati lavati nuovamente e asciugati al sole per due giorni.

È un trattamento semplice rispetto alle altre soluzioni, ma ciò può essere spiegato se si considera che questo primo studio usava i gusci di arachide come riempitivo e solo in seguito se ne sono notate le proprietà termiche; per questo motivo, l'aumento della stabilità termica dei composti di resina epossidica e PSP preparati (tabella 4) è stato verificato solamente attraverso l'analisi della perdita di peso.

| Sample code | NaOH concentration (%) | Poly epoxy resin (ml) | Peanut shell powder (gm) |
|-------------|------------------------|-----------------------|--------------------------|
| C1 | | 50 | 5 |
| C2 | 2 | 50 | 10 |
| C3 | | 50 | 15 |
| C4 | | 50 | 5 |
| C5 | 5 | 50 | 10 |
| C6 | | 50 | 15 |
| C7 | | 50 | 5 |
| C8 | 7 | 50 | 10 |
| C9 | | 50 | 15 |

Tabella 4 – Vengono riportati i composti formati da resina epossidica e PSP. Si diversificano per la quantità di additivo incluso e la concentrazione di NaOH del trattamento iniziale.

Nella figura 16(a), si possono notare due zone distinte in cui i composti perdono massa: un primo calo è attribuibile all'evaporazione dell'umidità e dei composti volatili mentre il secondo è quello dove avviene l'effettiva degradazione dell'emicellulosa, della cellulosa e della lignina insieme alla matrice polimerica. Il processo avviene tra i 321 e i 420°C; inoltre, dal grafico (b) si può notare che la temperatura di inizio decomposizione ha il suo minimo per il composto C1 e il massimo per il C9.

Considerate anche le proprietà meccaniche dei composti analizzate nello stesso articolo, le particelle di guscio di arachide danno il miglior risultato se trattate con una soluzione al 7% di NaOH e inserite con un carico del 15%.

¹¹D'ora in avanti, per comodità, i gusci di arachide, o meglio la loro polvere, verranno chiamati PSP.

¹²Si deve notare che, nonostante il trattamento con NaOH venga fatto per eliminare la lignina, in un altro articolo³³, viene dimostrato che il processo AEP (*Alkaline Extrusion Pretreatment*) distrugge solo la struttura delle fibre, ma la lignina permane.

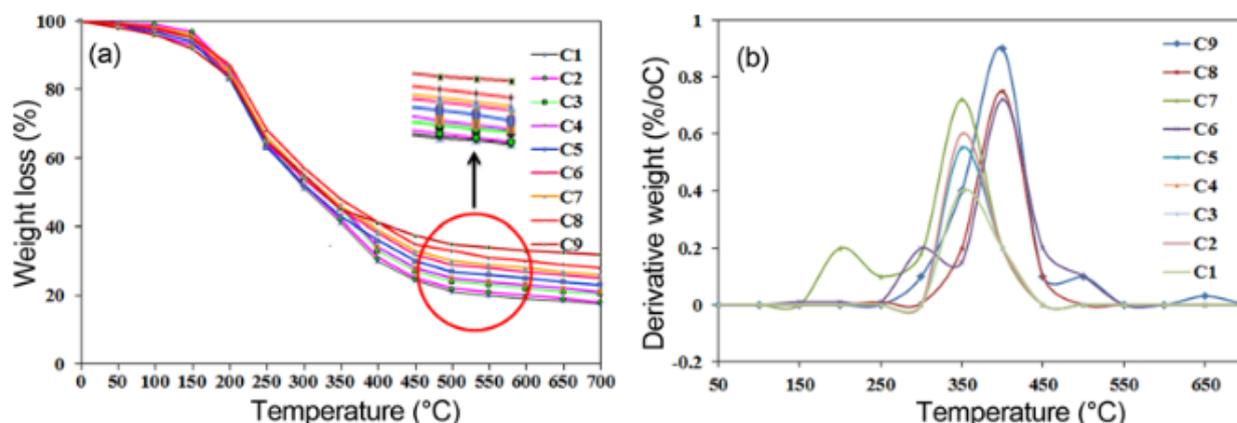
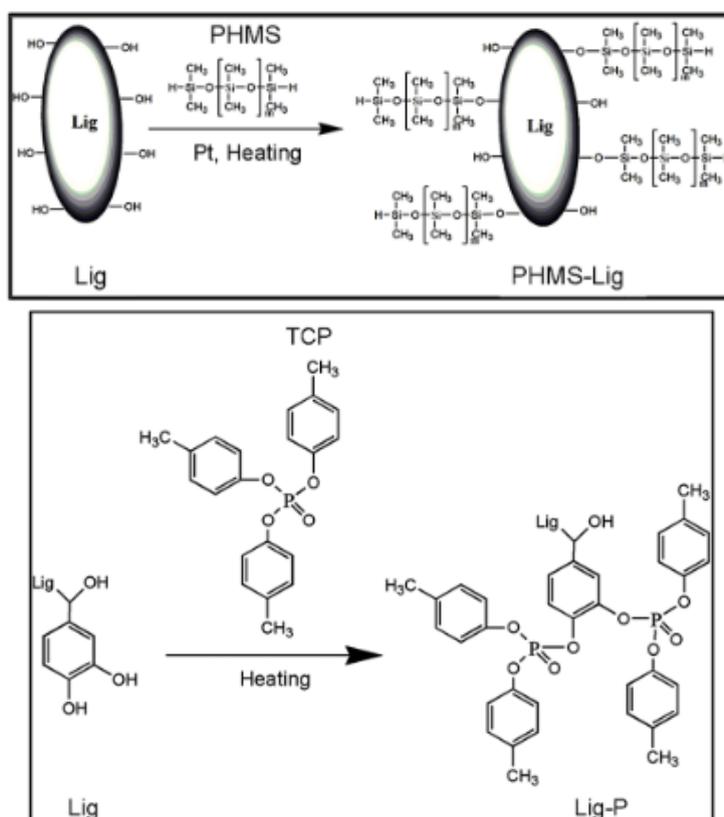


Figura 16 – Proprietà termiche dei composti analizzati. (a) TGA e (b) DTA.

Gli altri due gruppi di ricerca si sono focalizzati nel produrre dei ritardanti di fiamma a base di fosforo e azoto oppure intumescenti cioè i tipi di materiali che possono sostituire i composti alogenati di cui si parlava in precedenza. Vengono preparati, rispettivamente, un ritardante di fiamma a base di lignina, contenente fosforo e ricoperto di polisilossano, PHMs-lig-P²⁴, e uno con lignina alcalina, APP (polifosfato di ammonio) e melamina, F-lignin@APP.²⁵ Di seguito, vengono riportati i processi con cui sono stati fabbricati (figura 17) e un'analisi delle loro proprietà in modo da confrontare i risultati ottenuti.^{13 14}



¹³Oltre al FRM principale, ne sono stati preparati altri dalla diversa combinazione dei reagenti utilizzati cosicché si possa capire l'effetto di ciascun componente.

¹⁴Per comodità di lettura, vengono riportate prima le informazioni di PHMS-lig-P e poi quelle di F-lignin@APP.

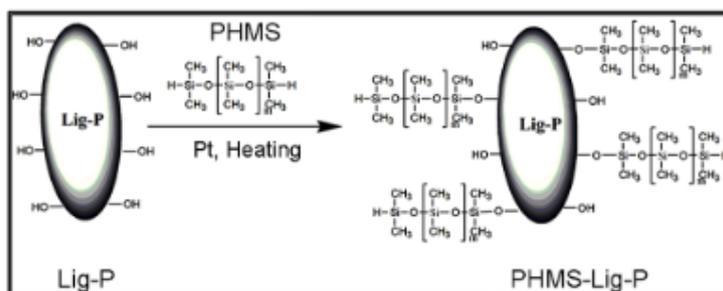


Figura 17 – Sono riportate sopra le figure che portano alla sintesi PHMS-Lig, Lig-P e PHMS-Lig-P; quest'ultima viene preparata avvolgendo la Lig-P in uno strato di polisilossano.

I vari composti vengono inseriti nella resina epossidica (E51) nelle proporzioni riportate nella tabella 5; D230 è la sigla assegnata alla polieterammina, l'agente reticolante.

| Component (mass/g) | EP-00 | EP-01 | EP-02 | EP-03 | EP-04 |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| E51 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Lignin | – | – | – | – | 33 |
| PHMS-lig | – | 33 | – | – | – |
| lig-P | – | – | 33 | – | – |
| PHMS-lig-P | – | – | – | 33 | – |
| D230 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |

Tabella 5 – Composizione delle membrane di resina epossidica e ritardante di fiamma.

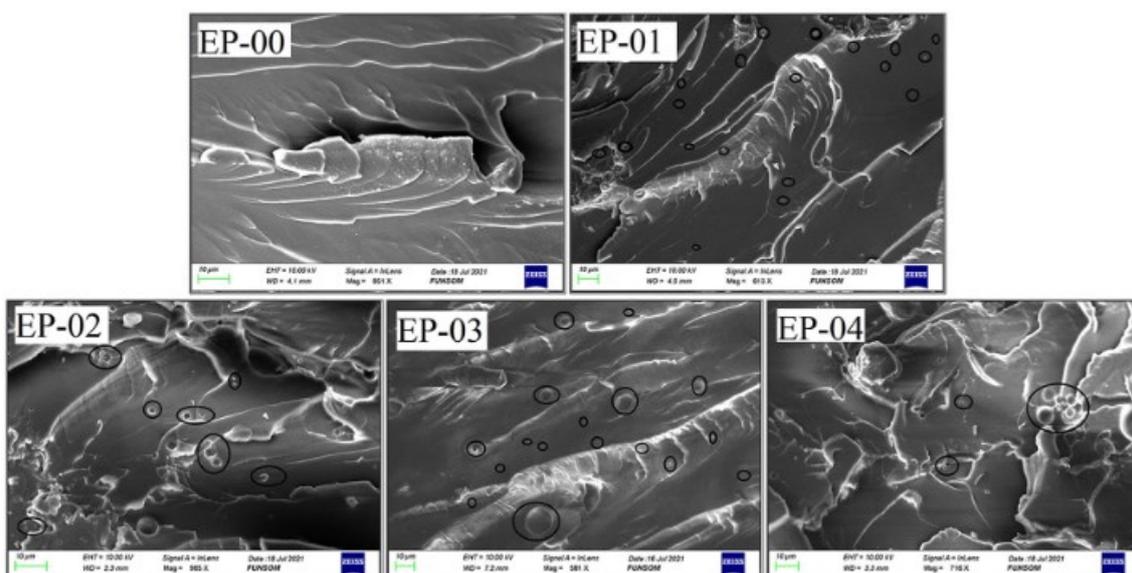


Figura 18 – Immagini sulla morfologia dei vari composti di EP-FR.

La figura 18 mostra la morfologia dei composti EP/ritardante di fiamma; si può notare che la lignina pura (EP-04) forma molti aggregati mentre, con le successive modifiche, questo effetto diminuisce fino a sparire con PHMS-lig-P (EP-03). Ciò significa che la compatibilità tra la resina epossidica e i vari additivi migliora sempre di più.

Tramite il valore del LOI e i risultati del test di bruciatura UL-94 verticale, figura 19, è stato possibile verificare le proprietà dei ritardanti di fiamma prodotti.

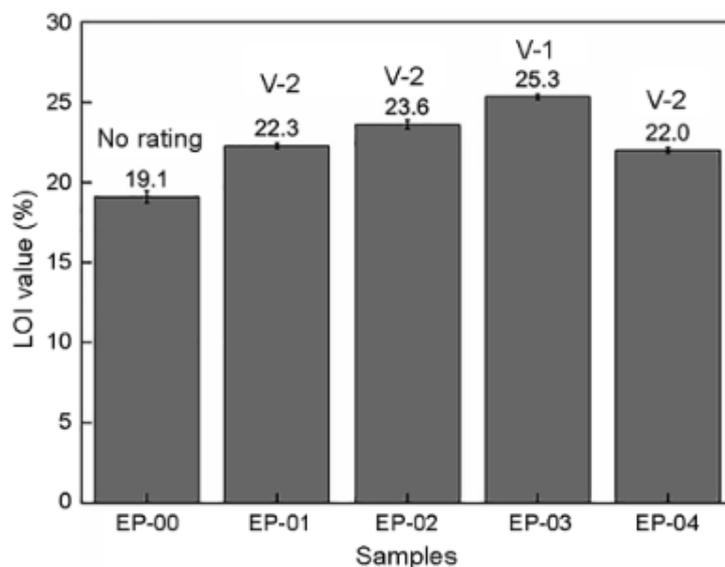


Figura 19 – Risultati del test UL-94 e del LOI dei vari campioni prodotti.

La sola matrice di EP ha un LOI pari al 19.1% che viene migliorato enormemente, 22.0%, anche solo con l'aggiunta della lignina pura in quanto questa accelera la formazione degli strati di carbone che proteggono il materiale sottostante e rallentano il processo di bruciatura. L'aumento di questo valore è ancora più marcato quando si considerano i campioni EP-01 e EP-02 poiché all'effetto della lignina si aggiunge, rispettivamente, quello dei silossani e dei gruppi fosfato. PHMS-lig-P è l'additivo che raggiunge il risultato migliore dato che combina i vari contributi formano uno strato di residui così spesso da evitare il passaggio di ossigeno, calore e gas infiammabili.

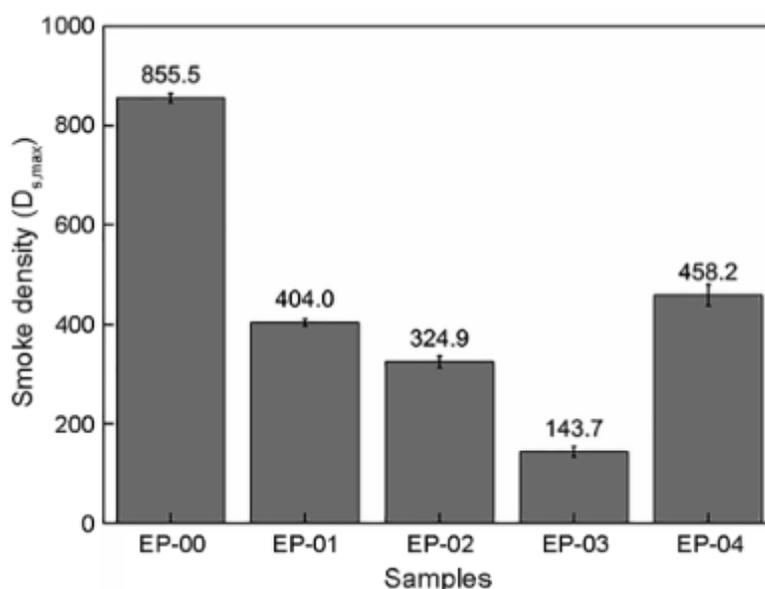


Figura 20 – Densità dei fumi emessi durante la bruciatura dei composti.

Come si vede in figura 20, la densità dei fumi emessi migliora con qualsiasi ritardante di fiamma aggiunto rispetto alla resina epossidica pura; il valore più basso, quindi sperato, è stato raggiunto anche in questo caso dal composto con PHMS-lig-P.

Successivamente, è stato analizzato anche il comportamento dei vari compositi di EP e ritardante di fiamma durante la combustione; per farlo, sono stati valutati: tempo di ignizione (TTI), il rilascio di calore medio (HRR), il picco di rilascio di calore (PHRR), il rilascio totale di calore (THR) e i parametri di cambio di massa, *mass change parameters*. I risultati vengono proposti nella tabella 6.

| Sample | TTI (s) | PHRR (kW/m ²) | HRR (kW/m ²) | THR (MJ/m ²) | MLR |
|--------|---------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|-------|
| EP-00 | 209 | 625.78 | 341.59 | 52.54 | 15.27 |
| EP-01 | 164 | 441.91 | 305.02 | 48.77 | 13.66 |
| EP-02 | 155 | 542.20 | 276.38 | 44.66 | 12.28 |
| EP-03 | 168 | 391.10 | 264.22 | 42.87 | 11.43 |
| EP-04 | 162 | 584.21 | 314.42 | 49.39 | 14.12 |

Tabella 6 – Dati sul comportamento dei compositi durante la combustione.

La resistenza all'ignizione di tutti i campioni contenenti i ritardanti di fiamma a base di lignina è peggiorata come si nota dal TTI; ciò si può spiegare se si considera che questi composti si decompongono a temperature più basse rispetto all'EP. Allo stesso tempo, questo comportamento permette un miglioramento di tutte le altre proprietà considerate poiché forma uno strato di carbone sopra al materiale che brucia. Principalmente, si può notare che PHMS-lig-P riduce di molto tutti i parametri: in particolare, la velocità di rilascio del calore (HRR). Questo è dovuto alla formazione di uno strato di carbone stabile e di alta qualità, compatto, coeso e continuo, come si può vedere dalla figura 21.

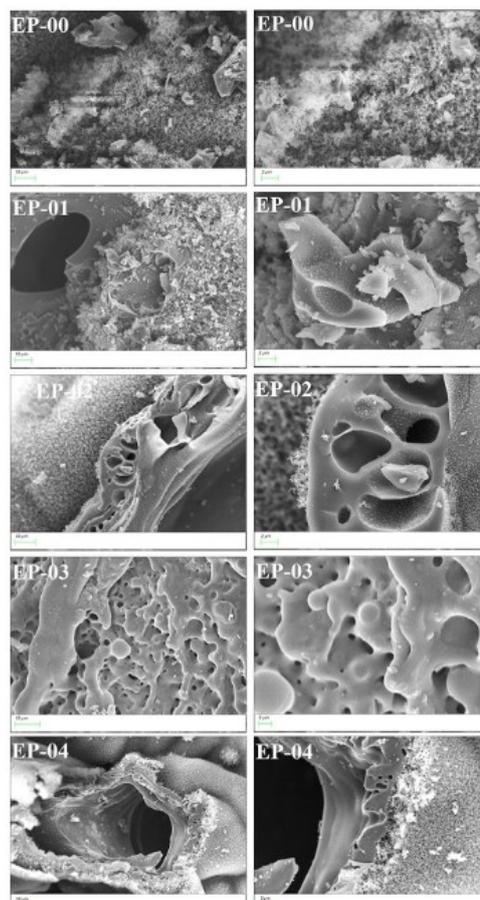


Figura 21 – immagini dello strato di carbone presente sui campioni dopo la bruciatura.

Dalla figura 22 e dalla tabella 7, si può notare che la temperatura di decomposizione, T_{max} , si abbassa leggermente con l'aggiunta dei filler e ciò può essere dovuto alla degradazione precedente della lignina. Confrontando questi dati con quelli riportati in precedenza si possono notare due differenze: innanzitutto, qui è presente un solo scalino nelle curve visto che manca l'evaporazione dell'umidità – probabilmente è stata assorbita dai ritardanti di fiamma stessi e questo può spiegare anche il calo della $T_{5\%}$, la temperatura a cui si ha una decomposizione del 5% - e poi il residuo di carbone finale è molto minore rispetto a quanto visto (aC800% è lo strato di carbone presente a 800°C).

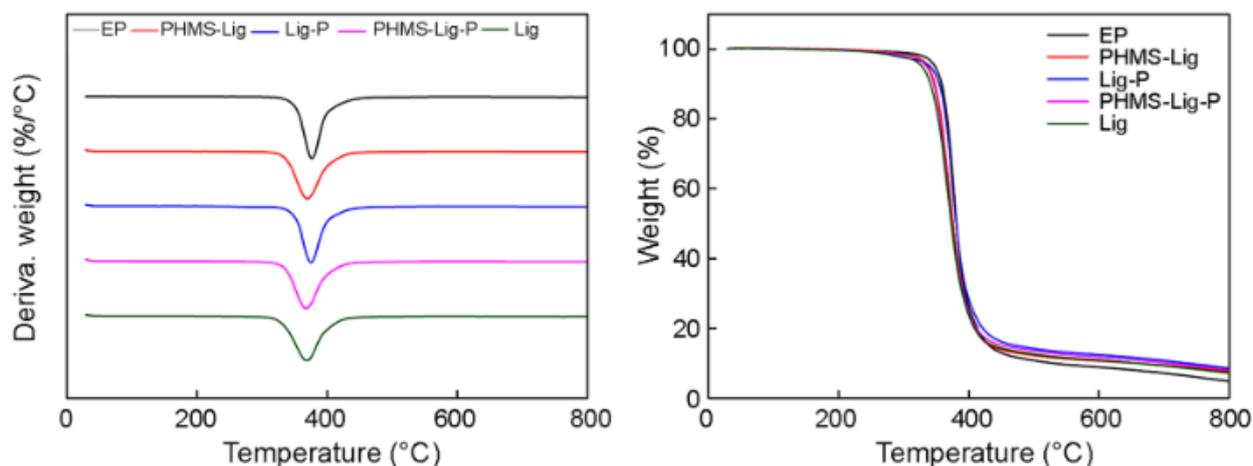


Figura 22 – Curve TG e DTG dei materiali composti studiati.

| Sample | $T_{5\%}$ (°C) | T_{max} (°C) | aC800% (by wt) |
|--------|----------------|----------------|----------------|
| EP-00 | 347 | 376 | 4.81 |
| EP-01 | 331 | 369 | 7.65 |
| EP-02 | 334 | 374 | 8.51 |
| EP-03 | 337 | 367 | 8.08 |
| EP-04 | 327 | 368 | 7.17 |

Tabella 7 – Dati legati alle curve TG e DTG dei vari campioni.

Il secondo ritardante di fiamma è stato preparato a partire da lignina alcalina che è stata modificata tramite fenolizzazione per aumentare i suoi siti di reazione; questa è stata fatta reagire con la melamina e poi ricoperta con APP; il processo è mostrato in figura 23. I composti preparati a partire da questa sono riportati nella tabella 8. Per fare un confronto, si producono anche dei materiali contenenti Al-lignin.

| Sample | EP (wt%) | DDM (wt%) | Al-lignin (wt%) | F-lignin@APP (wt%) | LOI (%) | UL-94 rating |
|--------------------|----------|-----------|-----------------|--------------------|---------|--------------|
| EP | 83.3 | 16.7 | – | – | 26.7 | – |
| Al-lignin 15/EP | 70.8 | 14.2 | 15 | – | 27.9 | – |
| Al-lignin 20/EP | 67.7 | 13.3 | 20 | – | 28.5 | – |
| F-lignin@APP 15/EP | 70.8 | 14.2 | – | 15 | 34.2 | – |
| F-lignin@APP 18/EP | 68.3 | 13.7 | – | 18 | 34.7 | V1 |
| F-lignin@APP 20/EP | 67.7 | 13.3 | – | 20 | 36.1 | V0 |

Tabella 8 – Composizione dei materiali EP/ritardante di fiamma. DDM sta per 4,4-di-ammino-di-fenilmetano ossia il reticolante.

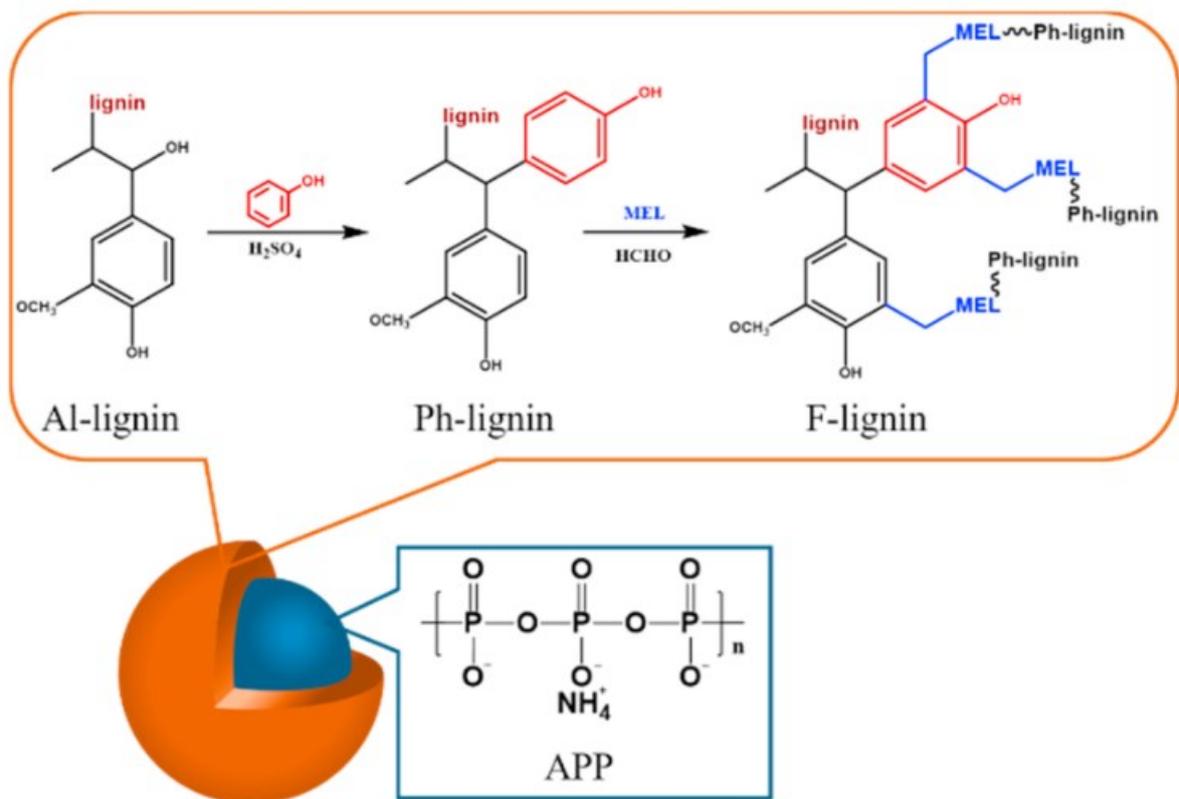


Figura 23 – Schema di sintesi del ritardante di fiamma.

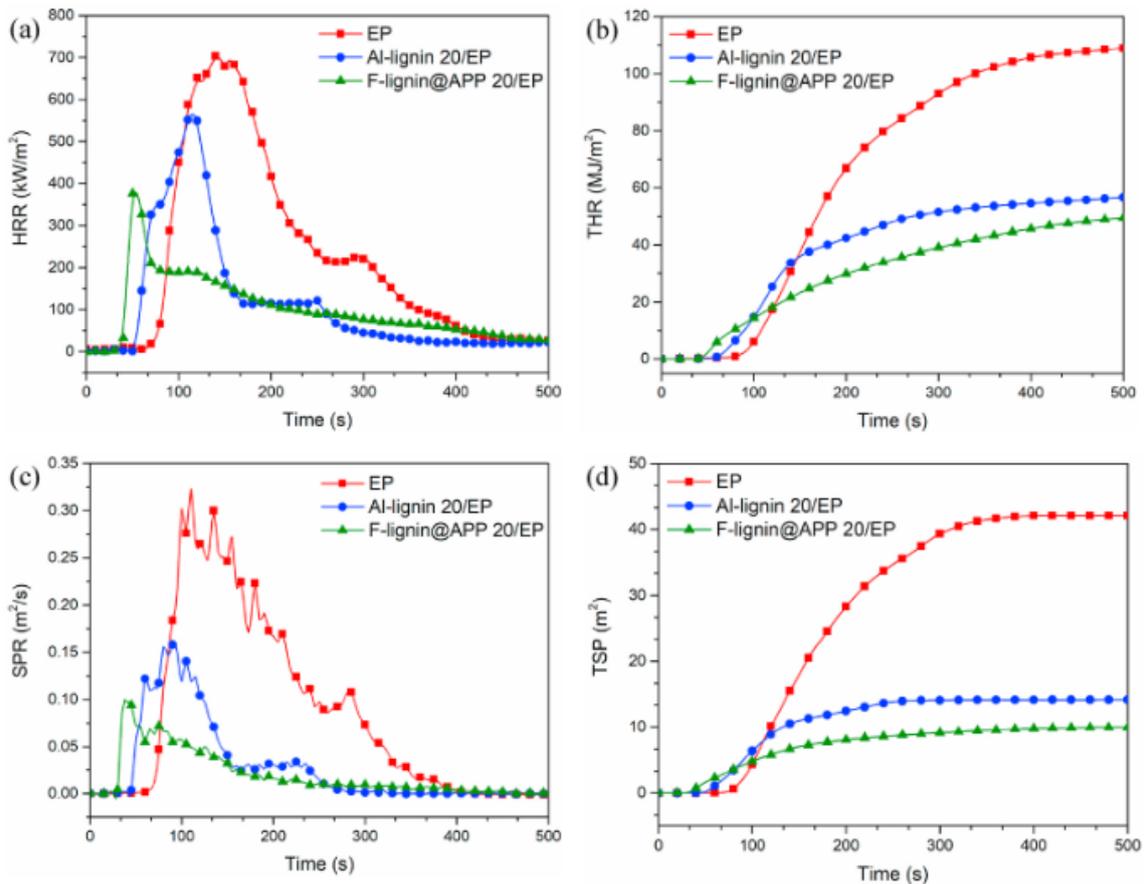


Figura 24 – Curve delle proprietà termiche dei composti prodotti.

| sample | EP | Al-lignin 20/EP | F-lignin@APP20/EP |
|------------------------------|---------------|-----------------|-------------------|
| TTI (s) | 60 ± 3 | 44 ± 2 | 31 ± 2 |
| THR (MJ/m ²) | 108.9 ± 2.1 | 57.5 ± 1.9 | 53.1 ± 1.9 |
| PHRR (kW/m ²) | 703.6 ± 10.3 | 571 ± 7.6 | 385.4 ± 8.0 |
| TSP (m ²) | 42 ± 2.9 | 14.1 ± 3.1 | 9.9 ± 2.6 |
| Peak SPR (m ² /s) | 0.32 ± 0.03 | 0.16 ± 0.02 | 0.09 ± 0.02 |
| Average MLR (g/s) | 0.101 ± 0.011 | 0.066 ± 0.009 | 0.049 ± 0.005 |
| Residue (wt%) | 5.3 ± 0.7 | 16.6 ± 1.1 | 25.5 ± 1.6 |

Tabella 9 – Dati sul comportamento durante la combustione.

Nella figura 24 e in tabella 9, vengono riportati i dati sulle proprietà analizzate per comprendere il comportamento durante la combustione dei vari materiali composti. Le sigle TSP e SPR stanno per produzione totale di fumo e tasso di produzione del fumo. Come si era visto per il caso precedente, il TTI diminuisce per i composti contenenti il ritardante di fiamma di pari passo con il miglioramento, quindi l'abbassamento, di tutti gli altri valori; F-lignin@APP restituisce i risultati migliori. Tutto ciò può essere spiegato con la quantità di residuo che ogni campione produce una volta bruciato in quanto, come si è visto, lo strato di carbone scherma il materiale sottostante dall'ossigeno e dal calore e gli impedisce di incendiarsi a sua volta.

Nella figura 25, si può vedere ciò che rimane dei vari campioni dopo la combustione; confrontando le immagini, si nota che per EP e Al-lignin i residui sono pochi e sparsi mentre per F-lignin@APP si ha uno strato denso, compatto e continuo.

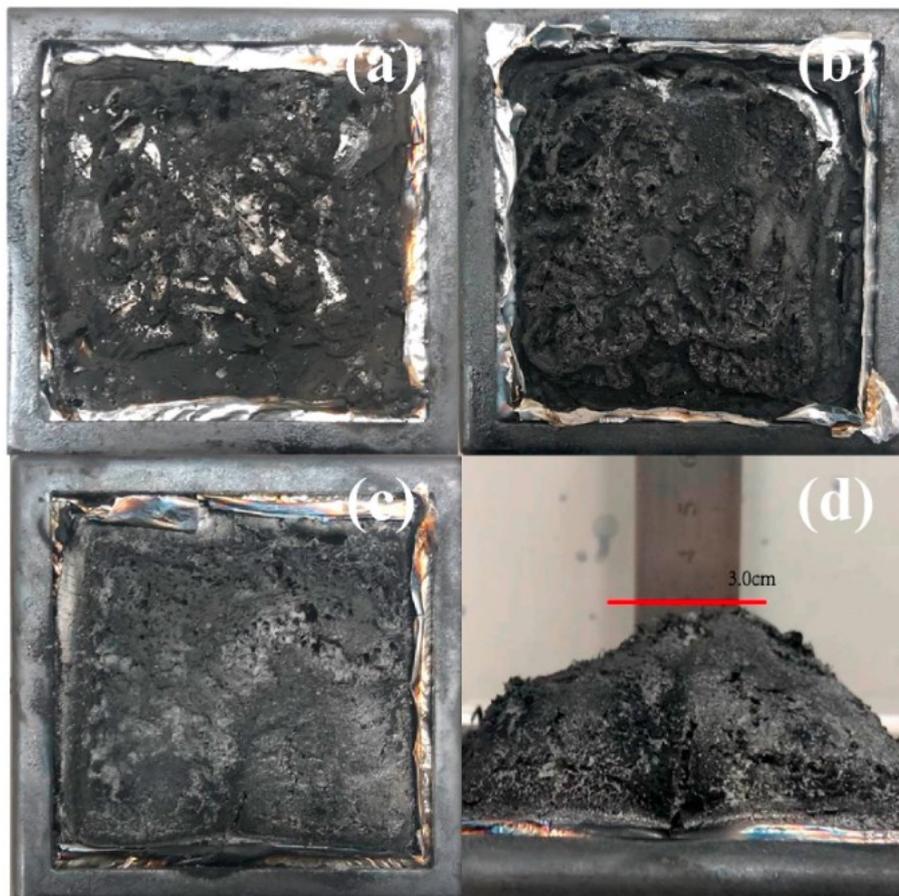


Figura 25 – Residui post-combustione di (a) EP, (b) Al-lignin20/EP e (c,d) F-lignin@APP/EP.

Grazie alla figura 26 e alla tabella 10, si possono analizzare le curve di perdita di massa dei vari composti. La T_{dmax} come si era visto cala con l'aggiunta del ritardante di fiamma; in questo caso, il fatto viene spiegato con la temperatura di decomposizione di APP più bassa rispetto a EP.

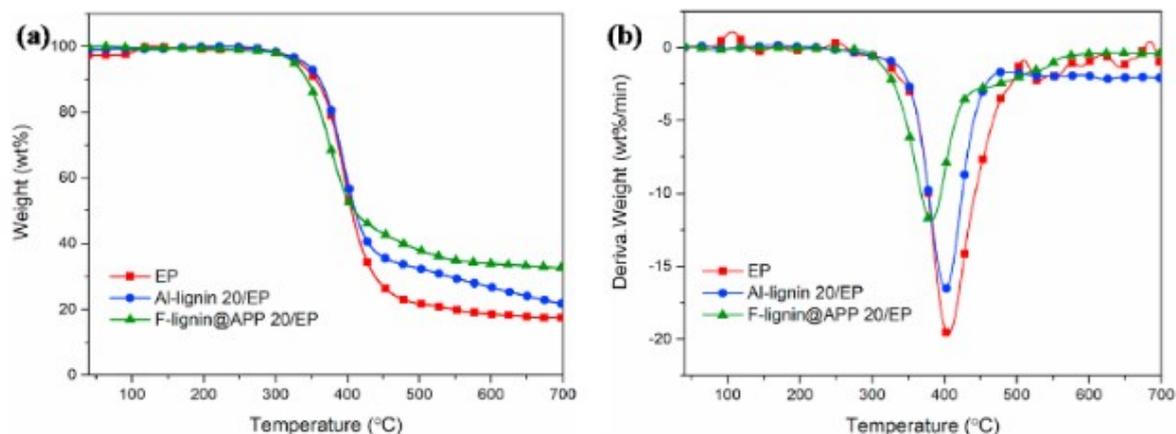


Figura 26 – Curve TG e DTG dei composti.

| Samples | $T_{d5\%}$ (°C) | T_{dmax} (°C) | dW/dT (%/min) | residues (wt%) |
|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| EP | 333 | 405 | 19.8 | 17.2 |
| Al-lignin 20/EP | 340 | 401 | 16.5 | 21.5 |
| F-lignin@APP 20/EP | 325 | 382 | 11.8 | 32.5 |

Tabella 10 – Dati ricavati dalle curve sopra citate.

Nonostante la forma delle curve ad un solo picco somiglia di più a ciò che si osserva in figura 22, la percentuale in massa di residui lasciati rispecchia maggiormente gli andamenti visti in figura 16.

La lignina è un composto molto difficile da utilizzare come additivo a causa dei problemi legati alla sua estrazione e purificazione; pertanto, si deve pensare di usufruire di alcune sue formulazioni già parzialmente lavorate ossia dei prodotti di scarto di altri processi come si è visto sopra.^{24 25}

Applicata da sola come FRM, porta già dei netti miglioramenti ai polimeri, ma esplica la sua miglior performance combinata con altri comuni ritardanti di fiamma a base di azoto e fosforo dato che tutti i loro contributi e pregi si combinano.

5. Conclusioni

Considerato quanto visto con le due proposte di biomodificatori descritte, si può notare che si tratta spesso di materiali sottovalutati i quali rischiano di diventare anche degli scarti difficili da trattare e inquinanti per l'ambiente. In questo studio, ci si è focalizzati solamente sull'utilizzo di un ritardante di fiamma a base di lignina e del carbonato di calcio derivato dai gusci d'uovo poiché sono disponibili molti studi su cui basarsi per un confronto. Tuttavia, ci sono altre sostanze che meriterebbero di essere valorizzate tra cui la cellulosa e gli scarti della lavorazione del vino.

Nonostante ci siano tutte le ragioni per introdurre queste risorse all'interno della produzione industriale di membrane sintetiche, ci sono delle difficoltà nel loro utilizzo. Spesso, si tratta di problemi di incompatibilità tra le due fasi, che influiscono ed intaccano le proprietà della sostanza e del prodotto creato, o di costo di lavorazione eccessivo con i macchinari odierni; sono rari i casi in cui gli additivi *bio-based* possono essere inseriti nella matrice polimerica con modifiche nulle o limitate – come avviene con i gusci d'uovo.

A livello industriale serve dunque più ricerca per capire quali sono le caratteristiche e i miglioramenti eventualmente generati dai materiali naturali, focalizzandosi in particolare sui metodi di ottenimento del biomodificatore stesso qualora non sia direttamente utilizzabile così com'è alla fonte.

6. Bibliografia

Tutti i siti web sono stati visualizzati e hanno come ultimo accesso il giorno 02.09.2022.

1. <https://www.worldometers.info/oil/>
2. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf>
3. <https://www.treccani.it/enciclopedia/bitume/>
4. <https://www.britannica.com/science/bitumen>
5. Teltayev, B.; Radovskiy, B.; Seilkhanov, T.; Oliviero Rossi, C.; Amirbayev, E. *Colloids Surf., A* **2022**, *648*
6. Zieliński, K. *Arch. Civ. Eng.* **2013**, *59*(1), 143–153
7. Koros, W. J.; Ma, Y. H.; Shimidzu, T. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*(7), 1479–1489
8. <https://www.collinsdictionary.com/it/dizionario/inglese/bio>
9. <https://www.collinsdictionary.com/it/dizionario/inglese/bio-based>
10. Aubin, S.; Beaugrand, J.; Berteloot, M.; Boutrou, R.; Buche, P.; Gontard, N.; Guillard, V. *Environ. Sci. Policy* **2022**, *134*, 119–126
11. https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/biotechnology/bio-based-products_en
12. EUBP_fs_standards.pdf (european-bioplastics.org)
13. <https://www.britannica.com/science/epoxy-resin>
14. Torres, F. A. E.; Zaccarim, B. R.; de Lencastre Novaes, L. C.; Jozala, A. F.; Santos, C. A. dos; Teixeira, M. F. S.; Santos-Ebinuma, V. C. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2016**, *100*(6), 2511–2521
15. Costa, L. C.; Mandu, M. A. L. G. M. R.; Santa Maria, L. C. de; Marques, M. R. da C. *Polímeros* **2015**, *25*(4), 414–423
16. Vassilev, D.; Petkova, N.; Atanasova, M.; Koleva, M.; Denev, P. *Biointerface Res. Appl. Chem.* **2022**, *12*(6), 7394–7403
17. Younis, A. A.; El-Wakil, A. A. *Fibers Polym.* **2021**, *22*(12), 3456–3468
18. Shafiur Rahman, G. M.; Aftab, H.; Shariful Islam, M.; Mukhlish, M. Z. bin; Ali, F. *Fibers Polym.* **2016**, *17*(1), 59–65
19. Hassan, T. A.; Rangari, V. K.; Rana, R. K.; Jeelani, S. *Ultrason. Sonochem.* **2013**, *20*(5), 1308–1315
20. Ningrum, R. A.; Humaidi, S.; Sihotang, S.; Bonardo, D.; Estananto. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2022**, *2193*(1)
21. Toro, P.; Quijada, R.; Yazdani-Pedram, M.; Arias, J. L. *Mater. Lett.* **2007**, *61*(22), 4347–4350
22. Toro, P.; Quijada, R.; Arias, J. L.; Yazdani-Pedram, M. *Macromol. Mater. Eng.* **2007**, *292*(9), 1027–1034

23. Rajesh Banu, J.; Kavitha, S.; Yukesh Kannah, R.; Poornima Devi, T.; Gunasekaran, M.; Kim, S. H.; Kumar, G. *Bioresour. Technol.* **2019**, 290
24. Li, C.; Wang, B.; Zhou, L.; Hou, · Xi; Su, S. *Iran. Polym. J.* **2022** ,31, 949–962
25. Liang, D.; Zhu, X.; Dai, P.; Lu, X.; Guo, H.; Que, H.; Wang, D.; He, T.; Xu, C.; Robin, H. M.; Luo, Z.; Gu, X. *Mater. Chem. Phys.* **2021**, 259
26. Widsten, P.; Tamminen, T.; Paajanen, A.; Hakkarainen, T.; Liitiä, T. *Holzforschung* **2021**, 75(6), 584–590
27. Prabhakar, M. N.; Ur, A.; Shah, R.; Rao, K. C.; Song, J.-I. *Fibers Polym.* **2015**, 16(5), 1119–1124
28. Tian, C.; Yan, M.; Huang, X.; Zhong, Y.; Lu, H.; Zhou, X. *Cellulose* **2022**, 29(3), 1487–1500