

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

“Formulazioni di *blend* a base di acido  
polilattico e *biochar* per la termoformatura  
di imballaggi alimentari”

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Elisabetta Rotante

**RELATORE**

*Prof. Daniele Caretti*

**CORRELATORE**

*Prof. Maurizio Fiorini*

*Dott. Stefano Oradei*

Sessione III

---

Anno Accademico 2014-2015

---



# Abstract

In questo studio verranno descritte formulazioni di materiali innovativi, completamente biodegradabili e compostabili, a base di acido polilattico e *biochar*. Queste formulazioni sono state ideate per applicazioni nel settore degli imballaggi alimentari, in particolare da utilizzare nella produzione di vaschette ortofrutticole nere termoformate come alternativa alle tradizionali vaschette a base di PP e PET. È stato scelto di testare il *biochar* poiché rappresenta un composto ecocompatibile esattamente come la matrice polimerica utilizzata, alternativo al *carbon black* di origine fossile utilizzato in queste applicazioni come colorante.

Varie formulazioni di PLA contenenti *biochar* e plasticizzanti sono state preparate con un miscelatore Brabender e trasformate in fogli tramite una pressa a doppio piatto riscaldante. Da questi film sono stati poi realizzati provini per prove di trazione e strappo. Sono state sviluppate inoltre reazioni di funzionalizzazione sul *biochar* allo scopo di migliorare la sua compatibilità con la matrice polimerica rendendo la miscela più omogenea.

This study will be concerned about the formulation of innovative materials, entirely biodegradable and compostable, acid polylactic and biochar based.

These formulations have been designed for groceries packaging area, in particular to be used in the production of black thermoformed fruits and vegetables containers as an alternative to the traditional PP and PET based containers. Biochar has been chosen to be tested because it is an environmentally sustainable compound such as the polymeric matrix used, as an alternative to carbon black which is of fossil origin used in these applications as a polymeric colorant. Various PLA formulations including biochar and plasticizers have been prepared in a Brabender mixer and transferred on a plastic *films* thanks to a double warming plates press. These plastic films have been used to create specimens in order to determine the tensile properties and tear resistance. Furthermore have also been done some functionalization reactions on the biochar in order to improve its compatibility with the polymeric die making the mixture more homogeneous.



# SOMMARIO

<b>1. Introduzione.....</b>	<b>1</b>
1.1 Acido Polilattico (PLA).....	3
1.1.1 Produzione dell'acido lattico.....	4
1.1.2 Sintesi del PLA.....	6
1.1.2.1 Polimerizzazione dell'acido lattico per condensazione diretta..	8
1.1.2.2 Polimerizzazione dell'acido lattico per condensazione azeotropica.....	9
1.1.2.3 Polimerizzazione dell'acido lattico per polimerizzazione ROP.....	9
1.1.3 Proprietà.....	12
1.1.4 Plastificanti .....	13
1.1.5 Applicazioni. ....	14
1.1.6 Biodegradabilità e compostabilità.....	15
1.2 Biochar .....	18
1.2.1 Meccanismi di produzione del biochar.....	20
1.2.2 Struttura del biochar .....	22
1.2.3 Proprietà organo-chimiche del biochar .....	24
1.3 Termoformatura.....	29
1.3.1 Finestra di Termoformatura.....	31
<b>2. Scopo .....</b>	<b>32</b>
<b>3. Risultati e discussioni.....</b>	<b>34</b>
3.1 Scelta dei materiali.....	34
3.2 Preparazione di Compounds a base di PLA e Biochar.....	36
3.3 Prove meccaniche sui compounds a base di PLA e Biochar.....	39
3.4 Funzionalizzazione del Biochar .....	46
3.5 Compounds a base di PLA e Biochar funzionalizzato.....	52
3.6 Compounds a base di PLA addizionato a Biochar sia funzionalizzato che tal quale con aggiunta di plastificanti, TPU e PBAT.....	53

3.7 Prove di trazione a caldo alla DMTA.....	58
3.8 Prove di termoformatura .....	62
<b>4. Conclusioni .....</b>	<b>64</b>
<b>5. Parte sperimentale.....</b>	<b>68</b>
5.1 Materiali .....	68
5.2 Strumentazione per la caratterizzazione dei prodotti.....	68
5.3 Lavaggio del Biochar.....	69
5.4 Funzionalizzazione del Biochar tramite metodo Hummers.....	69
5.5 Funzionalizzazione del Biochar con perossido di benzoile e oligomeri dell'acido polilattico.....	71
5.6 Ossidazione del Biochar con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	71
5.7 Funzionalizzazione del Biochar con gli oligomeri dell'acido polilattico.....	71
5.8 Funzionalizzazione del Biochar con anidride succinica.....	72
5.9 Procedura per la preparazione di Compounds e blends.....	74
5.10 Preparazione dei film polimerici.....	75
5.11 Prove meccaniche di trazione.....	76
5.11.1 Preparazione dei provini.....	77
5.11.2 Esecuzione del test.....	77
5.12 Prove di strappo.....	78
5.12.1 Preparazione dei Provini.....	78
5.12.2 Esecuzione del test.....	79
5.13 Prove di trazione a caldo effettuate alla DMTA .....	79
<b>6. Riferimenti bibliografici .....</b>	<b>81</b>





# 1.Introduzione

I polimeri contraddistinti dal prefisso “*bio*” costituiscono una vasta classe di materiali innovativi capaci di sostituire in diverse applicazioni i tradizionali materiali plastici con evidenti vantaggi di carattere ambientale. Oggi, il mercato dei biopolimeri è in rapida espansione e sta concentrando su di sé le attenzioni della ricerca accademica ed industriale. L’interesse verso un futuro più sostenibile ha portato ad una crescente ricerca di soluzioni, che si stanno concretizzando anche in ambito legislativo: non solo una rivendicazione da parte di una nicchia di consumatori, ma una presa di coscienza più ampia, che ha portato all’emanazione di provvedimenti restrittivi riguardanti il riciclo e lo smaltimento a fine vita dei manufatti considerati indistruttibili, come quelli costituiti da plastiche tradizionali. Una delle proposte più avanzate viene dal Giappone, che ha promulgato una legge, la Biomass Nippon Strategy, che si pone come obiettivo di sostituire entro il 2020 il 20 % delle materie plastiche tradizionali con i polimeri da risorse rinnovabili. Ad oggi l’Europa è il terzo produttore mondiale, dopo Asia e Stati Uniti, di bioplastiche<sup>1</sup>. In questo settore l’Italia è all’avanguardia, con un cluster nazionale di chimica verde creato da Novamont, Versalis e Chemtex insieme a PMI, università e CNR. Uno studio congiunto dell’European Bioplastics e dell’Institute of Bioplastics and Biocomposites conferma attraverso i dati pubblicati una continua crescita del mercato dei biopolimeri.

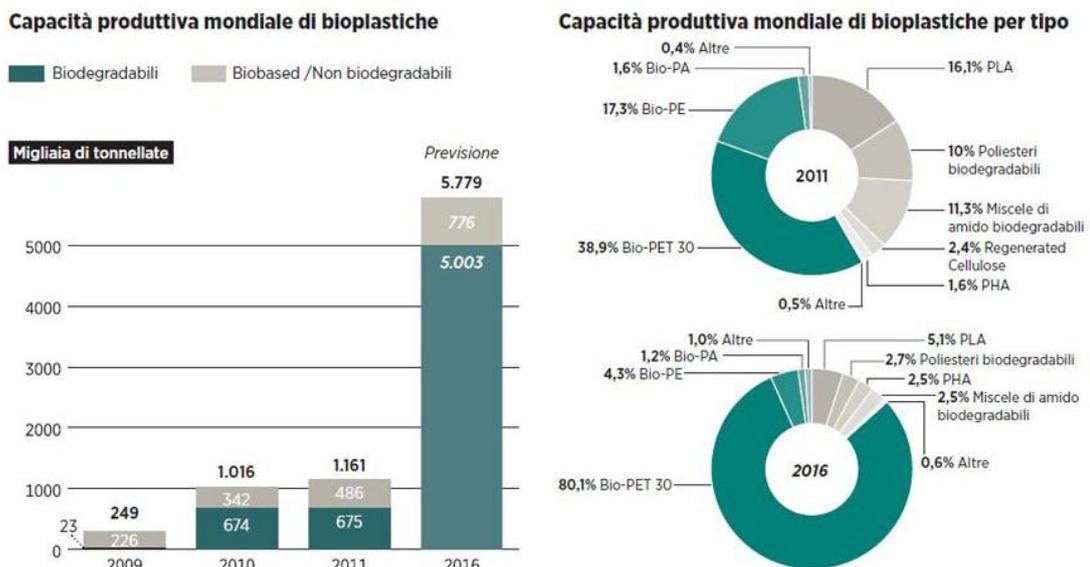


Figura 1. Dati reali e previsioni 2016 della capacità produttiva di bioplastiche mondiale.

Sono classificate bioplastiche o biopolimeri i materiali *biobased* biodegradabili , ovvero polimeri ottenuti da biomassa, degradabili e compostabili ad esempio il PLA o i poliidrossialcanoati (PHA); i polimeri *biobased* ma non biodegradabili con ad esempio il *bio*-PE ed i polimeri biodegradabili di origini fossili come il poli(butilen tereftalato-adipato) (PBAT) o il policaprolattone (PLC). Di seguito sono schematizzate le categorie di bioplastiche e la distinzione con i polimeri tradizionali (figura2).

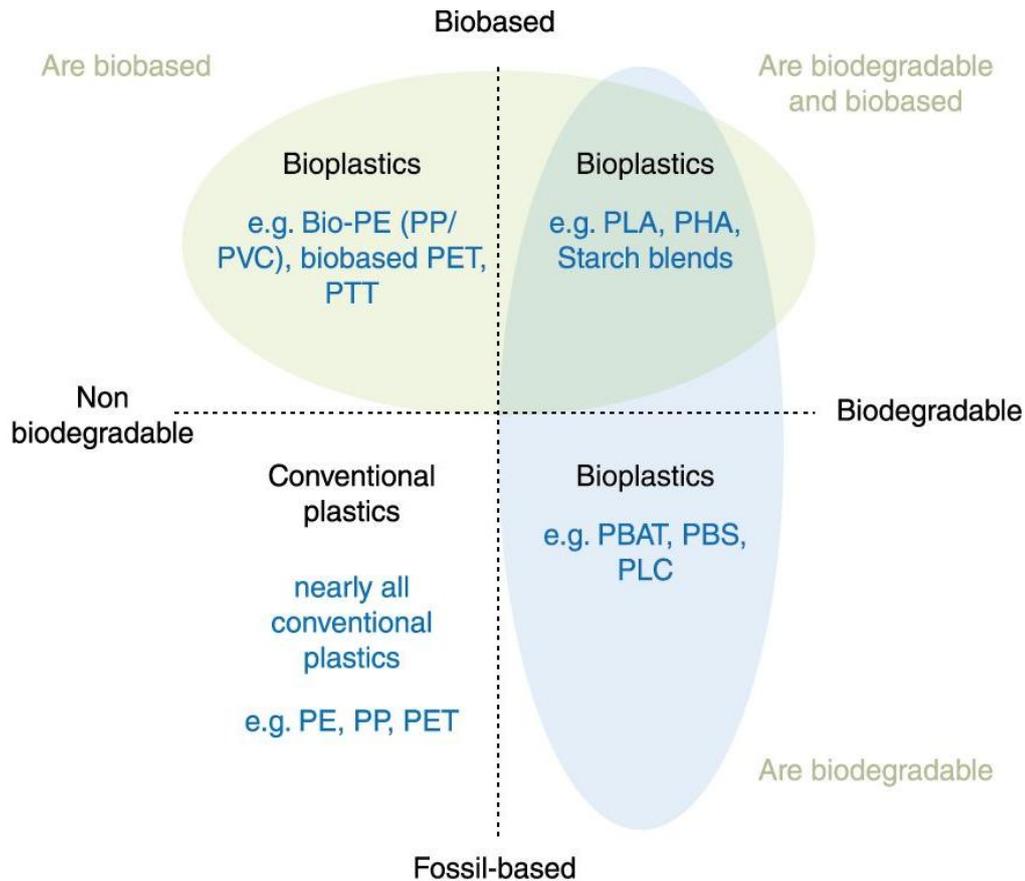


Figura 2. Classificazione dei polimeri in base alla loro provenienza e al comportamento a fine vita

Il vantaggio nell'impiego di questi materiali, risiede nell'utilizzo di una fonte di carbonio già presente in atmosfera, trasformata in molecole più complesse dalle biomasse impiegate per produzione dei monomeri.

Il ciclo del carbonio, in questo caso, ha inizio dalla CO<sub>2</sub> fissata per fotosintesi nelle piante, impiegata nella produzione di zuccheri attraverso i processi anabolici. Da questi zuccheri è possibile ottenere per fermentazione i monomeri necessari per la sintesi dei biopolimeri; il ciclo si chiude con la degradazione del materiale quindi nuovamente con

l'emissione della CO<sub>2</sub> in atmosfera. L'utilizzo invece dei polimeri ottenuti da fonti fossili, include l'impiego di carbonio proveniente dal sottosuolo portando ad un aumento di CO<sub>2</sub> in atmosfera. Il vantaggio nell'utilizzo delle biomasse è caratterizzata dalla loro rinnovabilità e disponibilità. Una grande varietà di biomasse sono disponibili, tra queste vi sono residui di coltivazione agricole e forestali, come la canna da zucchero, i trucioli di legno, i noccioli di olive, ma anche vegetazione che cresce naturalmente come l'erba da taglio e gli alberi a crescita rapida<sup>2</sup>, che rappresentano le maggiori riserve di biomasse<sup>3</sup>. Su una produzione annuale si stima che il 75 % sono costituite da carboidrati<sup>4</sup>, soprattutto in forma di cellulosa, amido e saccarosio, il 20 % da lignina e il 5% da altri composti naturali<sup>5</sup>, come grassi, oli, proteine e sostanze varie che presentano strutture chimiche diverse<sup>6</sup>.

La ricerca attuale punta a lavorare con materiali ottenuti da fonti rinnovabili e biodegradabili allo scopo di ricercare un'alternativa reale, efficiente ed economica ai derivati da fonti fossili. Il petrolio, infatti, è una fonte in esaurimento in quanto praticamente non rinnovabile. È quindi necessario in futuro puntare a risorse rinnovabili sia di origine vegetale che di origine animale in grado di sostituire le fonti fossili, in quanto le biomasse sono ampiamente disponibili e presentano tempi di rigenerazione estremamente rapidi. Attualmente più del 60% dei polimeri presenti sul mercato sono ottenuti da fonti fossili e circa il 40% di questa produzione europea è dedicata al settore del *packaging* dove i polimeri più utilizzati sono PET, PP, PE e PS. Più dell'80% di questo settore è orientato sul *food packaging*<sup>1</sup>. L'uso di questi polimeri rappresenta quindi un enorme problema dal punto di vista ambientale in quanto oltre ad un'elevata emissione di CO<sub>2</sub> durante il processo produttivo, sussistono problemi di recupero e di smaltimento.

## 1.1 Acido polilattico (PLA)

L'acido polilattico (PLA) appartiene alla famiglia dei poliesteri alifatici comunemente ottenuti a partire da  $\alpha$ -idrossi acidi, ottenuto dalla polimerizzazione dell'acido lattico. Il PLA rientra completamente nel concetto dello sviluppo sostenibile in quanto prodotto da monomeri ottenuti dalla fermentazione di carboidrati provenienti da risorse rinnovabili e polimero completamente biodegradabile. I polimeri a base di acido lattico (PLA) sono i più promettenti sul mercato delle bioplastiche in quanto disponibili in commercio a costi

contenuti e facilmente processabili con le attuali tecniche industriali già utilizzate per i polimeri termoplastici, come ad esempio stampaggio ad iniezione, termoformatura ecc. il che li rende adatti a diverse applicazioni oltre che essere vantaggiosi dal punto di vista economico.

La biodegradabilità di questo polimero interessa particolarmente il settore degli imballaggi a breve termine<sup>7</sup>, mentre la biocompatibilità è adatta nell'ambito delle applicazioni biomediche,<sup>8</sup> come impianti, suture e rivestimenti per il rilascio controllato di farmaci (*drug delivery*)<sup>9</sup>.

Vi sono alcuni grandi produttori nel mondo, con almeno 30 siti produttivi sparsi tra Nord America, Europa ed Asia. Il leader mondiale nella produzione di acido polilattico, commercializzato con il nome di NatureWorks, è sicuramente Cargill USA, con un impianto in Nebraska in grado di produrre 150.000 t/anno<sup>10</sup>. Il costo commerciale può variare in base alle diverse tipologie presenti sul mercato. Altri produttori sono Synbra Technology (Paesi Bassi), che nel 2011 ha iniziato la produzione con un impianto da 5.000 t/anno, Sulzer con 1000 t/anno e Hisun in Cina. Tra i prodotti, è commercializzata anche una schiuma di PLA distribuita con il nome di BioFoam, che si presenta come alternativa biodegradabile ai prodotti attualmente utilizzati a base di polistirene.

### 1.1.1 Produzione dell'acido lattico

La maggior parte dell'acido lattico disponibile sul mercato viene prodotto dalla fermentazione di carboidrati ottenuti da mais, patate, canna da zucchero e barbabietole. La fermentazione viene effettuata da batteri lattici in particolare *lactobacillus*, *lactococcus* e *streptococcus*.

In base al ceppo batterico utilizzato, si può ottenere un acido lattico di tipo *D* o *L*.

Sono riportati in tabella i ceppi batterici più utilizzati per la produzione di acido lattico e rispettivamente gli isomeri ottenuti dalla fermentazione.

Ceppo batterico	Tipo di fermentazione	Serie acido lattico
Streptococcus Thermophilus	Omolattica	L(+)
Pediococcus	Omolattica	DL o L(+)
Lactobacillus Bulgaricus	Omolattica	L(+)
Lactobacillus Thermobacterium	Omolattica	D(-), DL o L(+)
Lactobacillus Betabacterium	Eterolattica facoltativa	D(-), DL o L(+)
Lactobacillus Streptobacterium	Eterolattica	DL
Leuconostoc	Eterolattica	D(-)
Bifidobacterium	Eterolattica	L(+)

Figura 3. Ceppi batterici utilizzati nella fermentazione degli zuccheri per la produzione industriale di acido lattico

Per questi batteri la riduzione totale degli zuccheri in anidride carbonica e acqua, risulta essere, in condizioni aerobiche, la reazione più favorevole ovvero il processo da cui ricavare più energia chimica (ATP) da riutilizzare nei processi catabolici della cellula<sup>11</sup>. Per ottenere quindi acido lattico, la cellula deve trovarsi in condizione anaerobiche, dove la riduzione dello zucchero a piruvato e poi a lattato, rappresenta l'unico processo necessario sia per la rigenerazione di NAD che per un rendimento, anche se moderato (2 ATP), di energia, rispetto al processo di completa degradazione aerobio (36 ATP)<sup>12</sup>.

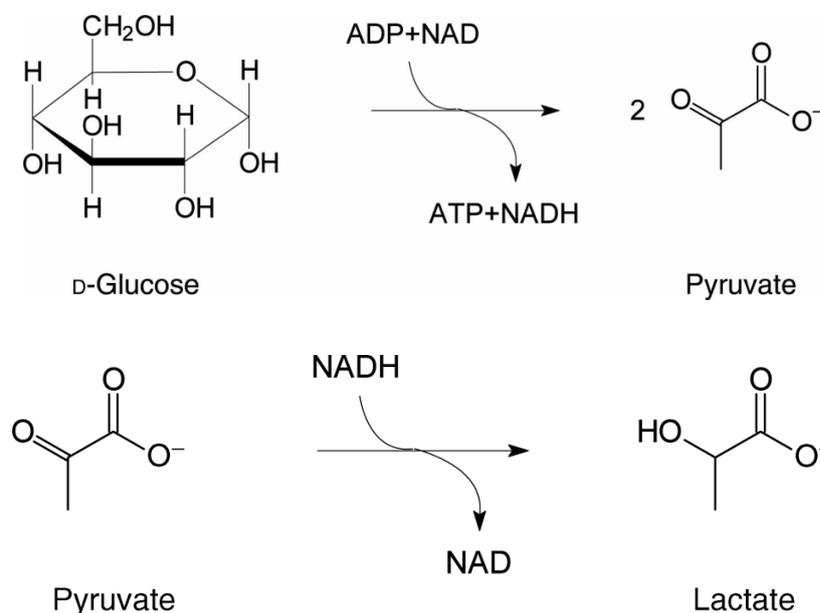


Figura 4. Trasformazione del glucosio in acido lattico effettuata dai batteri lattici.

I batteri utilizzati per la fermentazione sono principalmente batteri omofermentativi lattici dove l'acido lattico rappresenta quasi l'unico prodotto di fermentazione.

La produzione biotecnologica risulta interessante in quanto combina un ridotto impatto ambientale con basso costo di produzione e possibilità di ottenere un prodotto otticamente puro selezionando opportunamente il ceppo batterico produttivo.

L'acido lattico derivato dalla fermentazione può essere ottenuto quasi totalmente sotto forma di isomero L. Un punto fondamentale del processo produttivo è appunto l'efficacia di separazione dei due stereoisomeri, per poter poi controllare la struttura finale e quindi le proprietà del PLA.

La molecola di acido lattico ha un gruppo ossidrilico e un gruppo acido che possono provocare reazioni di esterificazione sia intramolecolari che intermolecolari.

### 1.1.2 Sintesi del PLA

L'acido polilattico può essere prodotto attraverso diversi percorsi di polimerizzazione schematicamente descritti di seguito (Figura 5).

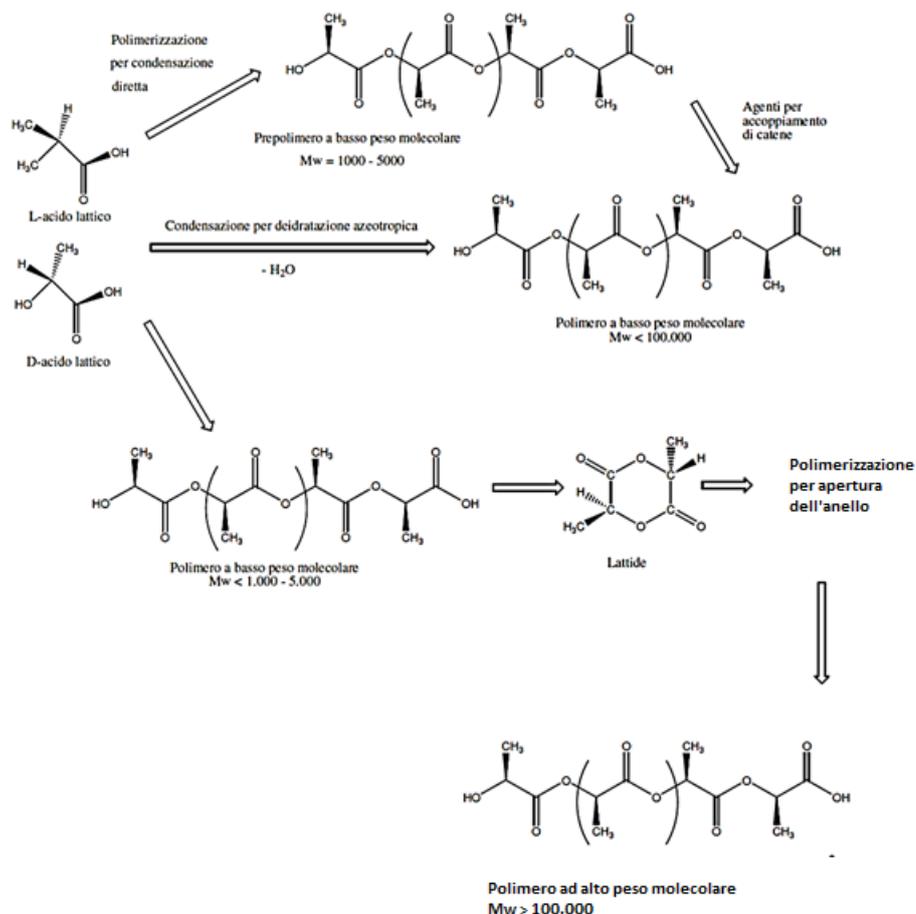


Figura 5. Processi di produzione del PLA

Come si può notare dallo schema, il PLA può essere prodotto mediante polimerizzazione per condensazione diretta o condensazione azeotropica disidratativa dell'acido lattico, tuttavia la maggior parte della produzione industriale, è orientata verso la polimerizzazione del dimero ciclico cioè il lattide (3,6-dimetil-1,4-diossano-2,5-dione), mediante *ring-opening polymerization* (ROP) catalizzata da stagno ottanoato. Nel primo caso si ottiene un polimero fragile, con basso peso molecolare e scarse proprietà meccaniche, che necessita quindi dell'aggiunta di agenti per l'accoppiamento di catene al fine di estenderne il peso molecolare, mentre nel secondo caso è possibile ottenere un polimero con alti pesi molecolari senza l'utilizzo di agenti esterni<sup>13</sup>. Le proprietà termiche e meccaniche del PLA variano a seconda del rapporto tra i due stereoisomeri D ed L dell'acido lattico<sup>14,15</sup> (figura 6).

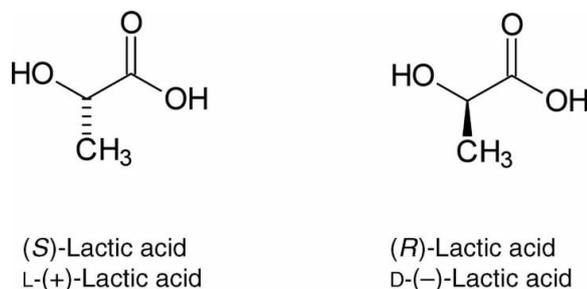


Fig. 6. Isomeri D ed L dell'acido lattico

Lavorazione, velocità di cristallizzazione e il comportamento di degradazione del PLA dipendono quindi dalla struttura e dalla composizione del catene polimeriche, in particolare il rapporto tra l'isomero L- e l'isomero D- dell'acido lattico<sup>16,17</sup>. Il polimero contenente lo stereoisomero L in percentuali superiori al 99% viene definito PLLA ed è un materiale semicristallino, rigido, caratterizzato da una Tg intorno ai 50°C e da una temperatura di fusione intorno ai 175°C<sup>18</sup>. Il polimero contenente già il 5% di stereoisomero D e il 95 % di L è amorfo e presenta solo una temperatura di transizione vetrosa (Tg) a circa 60°C<sup>19</sup>.

### 1.1.2.1 Polimerizzazione dell'acido lattico per condensazione

La preparazione di PLA per condensazione diretta a partire da acido lattico consiste principalmente di due stadi: il primo prevede la rimozione dell'acqua libera presente sia nel monomero di partenza che come prodotto della reazione di formazione di oligomeri in basse concentrazioni; nel secondo stadio si ha invece la conversione dell'acido lattico in PLA a basso peso molecolare utilizzando i tradizionali catalizzatori di condensazione come acidi forti quali acido solforico o catalizzatori a base di stagno<sup>20</sup>.

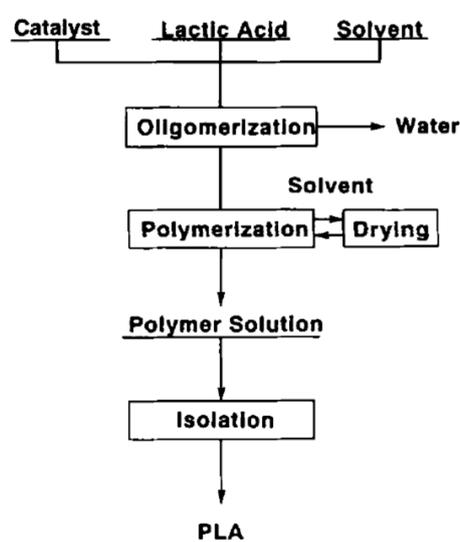


Figura 7. Diagramma di flusso per la produzione di PLA da condensazione diretta

La causa del basso peso molecolare che si ottiene da questa reazione è dovuta sia alla presenza di impurità, ma soprattutto alla difficile rimozione dell'acqua residua<sup>21</sup>.

A queste due fasi segue successivamente un processo di policondensazione in massa per aumentare i pesi molecolari e quindi migliorare le proprietà meccaniche del polimero finale. In questo stadio la rimozione dell'acqua diventa critica in quanto, all'aumentare dei pesi molecolari aumenta la viscosità del sistema di reazione portando ad una maggiore difficoltà di mescolamento e quindi a una diffusione omogenea del calore. In alternativa l'aumento del peso molecolare è possibile utilizzando coadiuvanti che favoriscono l'esterificazione o agenti che favoriscono l'estensione della catena, ma questo comporta un aumento sia dei costi che della complessità del processo, oltre all'inserimento di agenti esterni che devono essere attentamente valutati a seconda dell'ambito finale di utilizzo del materiale.

### **1.1.2.2 Polimerizzazione dell'acido lattico per condensazione azeotropica disidratativa**

La polimerizzazione per condensazione azeotropica disidratativa prevede i primi due passaggi descritti in precedenza nel processo di polimerizzazione per condensazione. L'unica differenza resta nell'ultimo stadio di policondensazione che in questo caso non avviene più in massa, ma in soluzione in presenza di un catalizzatore. Si utilizza un solvente aprotico ad elevata temperatura di ebollizione che facilita la rimozione di acqua dal sistema mediante formazione di azeotropi e permette di abbassare la temperatura di reazione ottenendo così pesi molecolari anche superiori ai 300.000 Da ed una elevata purezza ottica. Il solvente deve essere successivamente separato dall'acqua e reimpresso nel reattore o in alternativa si può alimentare solvente fresco nel sistema ma ciò comporta svantaggi sia dal punto di vista economico che dal punto di vista ambientale. Questo sistema di polimerizzazione inoltre richiede uno stadio di purificazione legate alla presenza del catalizzatore<sup>22</sup> che deve essere eliminato dal prodotto finale.

### **1.1.2.3 Sintesi del lattide e polimerizzazione con apertura dell'anello (ROP)**

La polimerizzazione con apertura dell'anello del lattide è un metodo che consente di ottenere elevati pesi molecolari, al disopra dei 120.000 Da<sup>23,24</sup>.

La prima parte della polimerizzazione consiste nella sintesi del lattide attraverso ciclizzazione degli oligomeri ottenuti per condensazione dell'acido lattico<sup>25</sup>. Dalla combinazione di due molecole di acido L-lattico si ottiene l'L-lattide, dalla combinazione di due molecole di acido D-lattico si ottiene il D-lattide mentre dalla combinazione di una molecola di acido L-lattico ed una molecola di acido D-lattico si ottiene il *meso*-lattide (non otticamente attivo) come rappresentato in figura 8 .

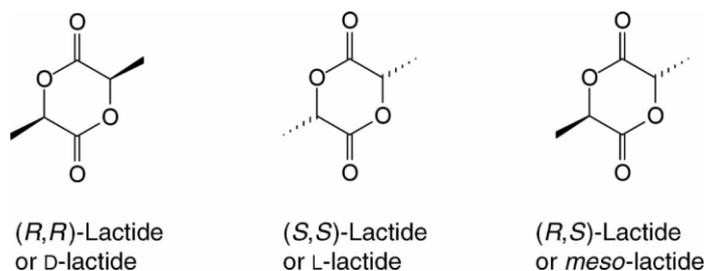


Figura 8. Stereoisomeri del lattide

Il lattide viene poi polimerizzato in una reazione ad apertura di anello senza uso di solventi, impiegando un catalizzatore a base di stagno ottanoato<sup>26,27</sup>.

Questo meccanismo di polimerizzazione coinvolto nella ROP può essere indotto da diverse classi di iniziatori e di meccanismi di reazione:

- polimerizzazione cationica;
- polimerizzazione anionica;
- meccanismo di inserzione-coordinazione;
- polimerizzazione enzimatica;
- polimerizzazione allo stato solido.

Il meccanismo di polimerizzazione a inserzione-coordinazione (figura 9) e la polimerizzazione allo stato solido, rappresentano le tecniche più interessanti e vantaggiose da un punto di vista dell'efficienza ottenendo pesi molecolari elevati<sup>28</sup>.

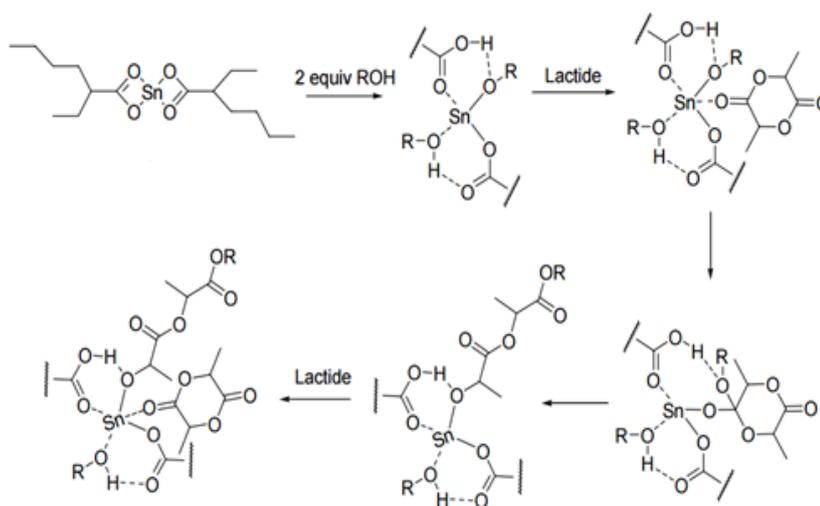


Figura 9. Meccanismo di polimerizzazione per inserzione-coordinazione catalizzata da  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$

Particolarmente importanti sono gli effetti del tempo e delle temperature di reazione, che devono essere ben bilanciati per limitare i processi di degradazione, che influenzano in maniera negativa i pesi molecolari finali. A polimerizzazione completa tutto il monomero rimasto viene separato tramite vuoto dai granuli di acido polilattico e immesso nuovamente nel processo.

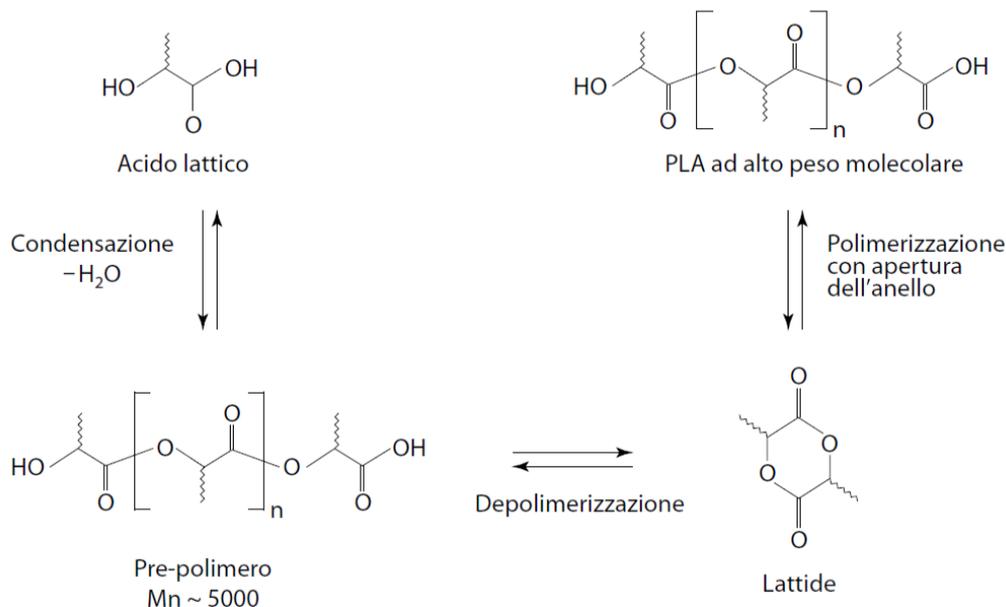


Figura 10. Sintesi dei polimeri derivati dall'acido lattico mediante apertura dell'anello.

La polimerizzazione ad apertura di anello può produrre una famiglia di polimeri che si differenziano per la distribuzione del peso molecolare, la quantità e la sequenza del lattide D nel polimero.

Attraverso questo processo di polimerizzazione è possibile inoltre ottenere un polimero a blocchi controllato PLLA/PDLA andando ad inserire lo stereoisomero del poli-lattide recuperato dalla prima polimerizzazione come iniziatore del secondo entiomero ottenendo proprietà meccaniche diverse rispetto all'omopolimero<sup>29</sup> (figura 11).

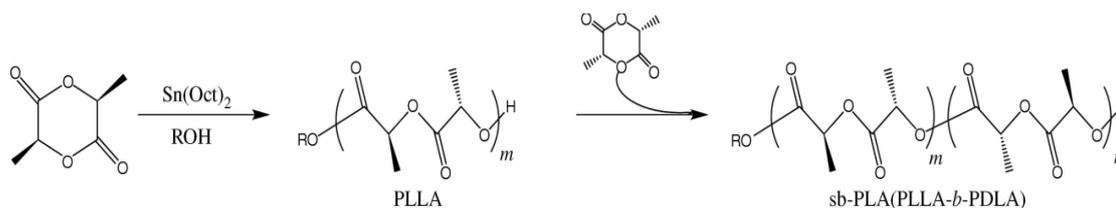


Figura 11 . polimeri a blocchi ottenuti dalla polimerizzazione di lattidi diversi

### 1.1.3 Proprietà del PLA

Il punto di fusione, il grado di cristallinità e la resistenza meccanica del PLA dipendono principalmente dal peso molecolare e dalla stereochimica del polimero. Come nel caso del PLA, nei polimeri che presentano stereocentri nella unità ripetitiva (figura 12), il grado di cristallinità dipende dalla stereoregolarità della molecola ovvero l'ordine con cui gli isomeri si dispongono lungo la catena portando alla formazione di polimeri isotattici, sindiotattici o atattici. Polimeri costituiti da una sequenza di stereocentri che porta ad avere il sostituito metilico sempre dalla stessa parte della struttura macromolecolare come il PLLA sono isotattici, mentre i polimeri sindiotattici sono costituiti da una sequenza di stereocentri che porta ad avere alternativamente il sostituito metilico su diverse parti del piano. I polimeri atattici sono definiti tali poiché non presentano un reale ordine nella successione delle unità ripetenti risultando quindi del tutto casuale.

Ad un maggiore ordine della catena, come si ha nei polimeri isotattici, corrisponde un maggior grado di cristallinità poiché le catene riescono ad impaccarsi più facilmente, rispetto a quanto succede in un polimero atattico o sindiotattico.

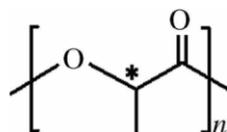


Figura 12. Unità ripetente del PLA con atomo di carbonio asimmetrica contrassegnata con un asterisco

Questo influenza molte proprietà quali la tendenza del polimero a dare idrolisi degradativa in quanto la minore permeabilità dell'acqua delle zone cristalline porta a tempi di degradazione più lunghi rispetto alle zone di PLA amorfo.

Dal punto di vista delle proprietà meccaniche i polimeri cristallini presentano moduli e rigidità elevata con conseguente elevata fragilità, mentre i polimeri amorfi o poco cristallini risultano avere invece moduli elastici più bassi e rigidità minore mantenendo comunque un comportamento prevalentemente fragile. Le proprietà meccaniche possono essere modificate aggiungendo al polimero additivi come plasticizzanti, cariche inorganiche o agenti nucleanti, in base alle esigenze specifiche del prodotto finito. Le caratteristiche reologiche del PLA lo rendono adatto a processi di estrusione, film

blowing e *spinning* per la produzione di fibre. La presenza di eventuali ramificazioni, poi, influenza significativamente la viscosità del fuso<sup>30</sup>. Le ramificazioni possono essere ottenute trattando il polimero con perossidi, introducendo nel processo di polimerizzazione agenti multifunzionali o monomeri opportunamente scelti. Aumentando le ramificazioni il PLA tende a comportarsi idealmente come fluido pseudoplastico e ciò lo rende adatto alla tecnologia di estrusione, iniezione e soffiaggio.

Particolarmente importante per il PLA sono le proprietà barriera, viste le sue varie applicazioni nel campo degli imballaggi alimentari, che sono state largamente studiate nei confronti dell'anidride carbonica, dell'ossigeno e del vapore acqueo<sup>31</sup>.

Da questi studi ne risulta che il PLA mostra coefficienti di permeabilità inferiori a quelli del polietilentereftalato (PET) ma simili a quelle del polistirene (PS) e all'aumentare del grado di cristallinità, diminuisce la permeabilità del film a ossigeno, CO<sub>2</sub> e al vapore acqueo poiché la permeazione dei gas è maggiore nelle zone amorfe del polimero.

#### 1.1.4 Plastificanti

Uno dei limiti del PLA risulta essere il suo comportamento fragile e rigido che lo rende meno adatto rispetto a PP o LLDPE, per alcune applicazioni, come ad esempio la produzione di film flessibili. I film di PLA tendono a formare inoltre zone di sbiancameto lungo le pieghe che si possono formare durante l'utilizzo portandone ad un successivo laceramento della pellicola.

Una soluzione per ovviare a questo problema è l'aggiunta di plastificanti modificando le proprietà meccaniche del materiale.

Questi generalmente agiscono abbassando la temperatura di transizione vetrosa, abbassando il modulo di Young, migliorando quindi il comportamento elastico. Per ottenere questo miglioramento delle proprietà meccaniche è necessario scegliere un plastificante miscibile e compatibile con il materiale di base: questa scelta risulta essere molto importante per evitare di incorrere in fenomeni di separazione e migrazione del plasticizzante dal polimero sui prodotti finiti. La separazione in due fasi distinte tra PLA e plastificante porta infatti ad un ritorno al comportamento fragile del polimero .

Lo stesso acido lattico è stato largamente studiato come plastificante del PLA per risolvere il problema della compatibilità chimica con la matrice polimerica,

sfortunatamente le piccole dimensioni della molecola causano un'elevata mobilità portando quindi all'effetto della migrazione superficiale. Oligomeri dell'acido lattico (OLA) hanno mostrato comportamenti migliori, con aumentate efficienze plastificanti e minore migrazione<sup>33</sup>.

Un altro materiale largamente impegnato in questo settore è il poliuretano termoplastico (TPU), il quale presenta nei confronti del PLA una miscibilità minore rispetto agli oligomeri OLA o all'acido lattico ma avendo un peso molecolare elevato ha una mobilità molto ridotta consentendo al materiale di conservare nel tempo le proprietà meccaniche. Questo aspetto applicativo del TPU come plastificante verrà largamente approfondito nella parte sperimentale.

### 1.1.5 Applicazioni

La *Food and Drug Administration* e le autorità di regolamentazione europee hanno approvato l'utilizzo di materiali a base di PLA<sup>32</sup> per tutte le applicazioni in campo alimentare. I materiali a base di acido polilattico sono commercializzati in diversi settori: biomedicale<sup>1</sup> ad esempio nei farmaci a rilascio controllato, suture e scaffold ossei; packaging come bottiglie, contenitori, posate usa e getta, bicchieri ecc.; tessile, automobilistico e elettronico<sup>33</sup>.

Attualmente, circa il 70 % del PLA prodotto viene utilizzato nel settore dell'imballaggio grazie alla materia prima sostenibile da cui si ricava il polimero, alla compostabilità e alle caratteristiche di lavorazione simili a quelle dei termoplastici tradizionali<sup>34</sup>.

I processi di lavorazione delle materie plastiche impiegati nel settore del packaging sono: stampaggio ad iniezione, da cui si ottengono ad esempio posate usa e getta compostabili, termoformatura, per contenitori e bicchieri<sup>35</sup>, *stretch-blow molding* per la produzione di bottiglie<sup>36</sup>, filatura per la produzione di fibre tessili ed estrusi orientati per la produzione di film<sup>37</sup>.

## 1.1.6 Biodegradabilità e compostabilità

La biodegradabilità di una materia plastica dipende, oltre che la natura stessa del materiale, dalla presenza di batteri decompositori nell'ambiente, questi microrganismi attraverso l'azione enzimatica riducono le molecole organiche complesse in costituenti più semplici come anidride carbonica, biogas, acqua, sostanze inorganiche e biomasse.

Esiste un tempo di compostaggio fissato dalla normativa EN13432 che regola i requisiti per il recupero dei rifiuti da imballaggio tramite compostaggio e biodegradazione, testato attraverso specifiche condizioni (EN 14046 o ISO 14855) che regolamentano il tempo richiesto per ottenere il livello di degradazione minimo accettabile del polimero.

Questa normativa prevede una degradazione del 90% del materiale di partenza nell'arco di 6 mesi. I componenti non biodegradabili presenti all'interno delle formulazioni classificate biodegradabili non devono essere maggiori al 5% della massa totale, ed ogni componente all'interno di questa percentuale non deve superare l'1% in peso.

Un materiale per essere classificato compostabile deve possedere i seguenti requisiti: biodegradabilità, disintegrabilità ovvero frammentarsi fino alla perdita di visibilità nel compost finale, livelli al di sotto dei valori consentiti di metalli pesanti, permanenza e costanza di parametri chimico-fisici come pH, contenuto salino, contenuti di N, P, Mg e K anche dopo la degradazione e, naturalmente, non comportare alcun effetto negativo sul processo di compostaggio e sulla qualità del compost finale. La norma armonizzata EN 13432 stabilisce inoltre che il processo di degradazione deve avvenire, in condizioni di compostaggio industriale, tra le 12 e le 24 settimane.

Le cause della scarsa reattività biochimica dei materiali non biodegradabili sono da ricercare nell'elevato peso molecolare (il massimo peso molecolare metabolizzabile da organismi viventi è dell'ordine dei 500 Da), nella presenza di gruppi terminali non idonei all'attacco enzimatico, nell'idrofobicità che impedisce l'assorbimento di acqua (e quindi l'instaurarsi delle condizioni di umidità relativa indispensabili per le specie microbiche), nell'impedimento sterico dovuto alle ramificazioni delle macromolecole e, infine, nella presenza di additivi o componenti minori con caratteristiche antimicrobiche o biocide. Praticamente tutte queste concause si riscontrano nei polimeri tradizionali di sintesi come PET, PP, PS e PE mentre non riguardano i polimeri biodegradabili.

Il PLA degrada secondo un processo multistadio che coinvolge diversi meccanismi<sup>38</sup>. Inizialmente, nel materiale esposto all'umidità si ha una degradazione abiotica, portando

ad una riduzione del peso molecolare; la rottura casuale delle catene porta all'infragilimento del polimero. Questo stadio può essere accelerato dalla presenza di acidi o basi, dalla temperatura e dal livello di umidità. A questo punto gli oligomeri formati si diffondono verso la massa dove possono essere attaccati dai microrganismi. La degradazione biotica porta al processo di mineralizzazione con formazione di acqua, anidride carbonica e humus.

I fattori degradativi abiotici dei poliesteri alifatici sono principalmente la degradazione termica e quella idrolitica. Le reazioni coinvolte nella degradazione termica dei polimeri a base di acido lattico possono seguire diversi meccanismi come ad esempio, la termoidrolisi<sup>39</sup>, la depolimerizzazione in presenza di residui di catalizzatore<sup>40</sup> e la degradazione termossidativa<sup>41</sup>.

L'idrolisi del PLA porta alla frammentazione della catena, questo fenomeno è desiderato sul materiale a fine vita mentre risulta un problema durante il processo di produzione, stoccaggio e utilizzo del materiale.

L'idrolisi avviene sostanzialmente in due fasi:

- Assorbimento dell'acqua dall'ambiente esterno da parte del materiale causando la rottura dei legami esterei lungo le catene. L'assorbimento maggiore si ha nelle zone amorfe rispetto alle zone cristalline del materiale.
- Degradazione idrolitica seguita da una perdita di peso e quindi successivamente da una degradazione completa<sup>42</sup>.

Un fattore importante che influenza il processo di degradazione è la purezza ottica dei monomeri utilizzati, determinando i tempi di degradazione oltre che le proprietà meccaniche del materiale. È noto infatti che i PLA amorfi rispetto ai PLA semicristallini sono più facilmente degradabili in quanto le zone amorfe, essendo più permeabili all'acqua, risultano più soggette al fenomeno di degradazione idrolitica (figura 13). Il PLA quindi può essere naturalmente degradato anche solo per semplice idrolisi senza l'intervento di enzimi per catalizzare la degradazione<sup>43</sup>.

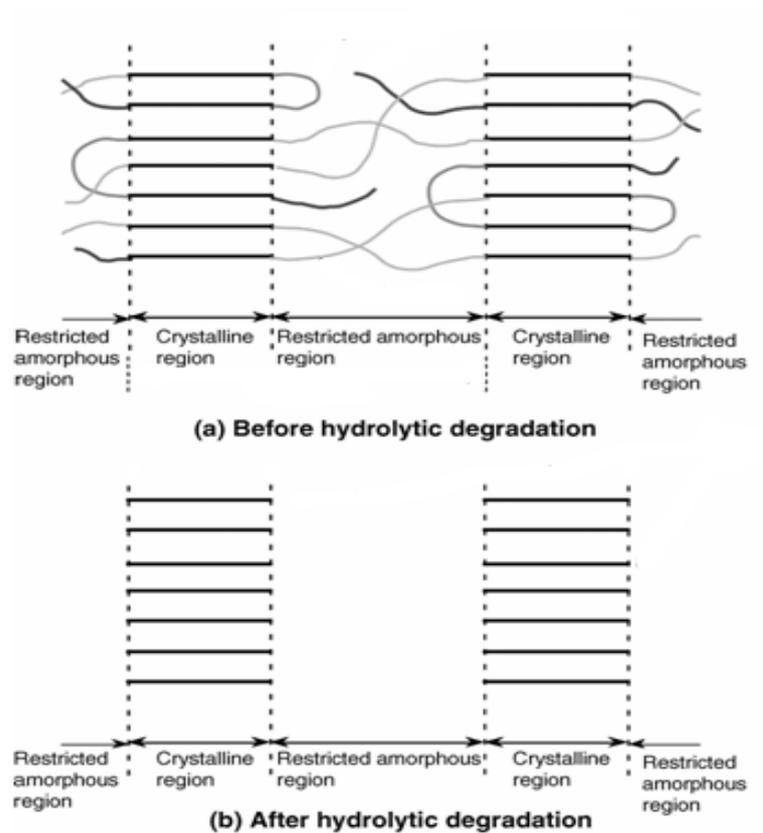


Figura 13. Rappresentazione schematica degli effetti della degradazione idrolitica; prima avviene la degradazione delle zone amorphe e successivamente di quelle cristalline.

Nel processo di idrolisi la temperatura svolge un importante ruolo andando ad incidere anche sui tempi di degradazione del materiale, insieme a fattori come dimensioni del campione e rapporto tra gli isomeri L e D. Il processo di compostaggio in condizioni ottimali avviene in 50 giorni alla temperatura di 65°C e un tasso di umidità del 95%, mentre in ambiente degrada in 15 mesi se lasciato sul suolo, 24 mesi se interrato e 48 mesi in acqua. Tempi comunque notevolmente inferiori a quelli richiesti dalle normali plastiche.

## 1.2 Biochar

In questo capitolo verranno trattate le caratteristiche e le proprietà chimiche del *biochar*, materiale innovativo da aggiungere a matrici a base di PLA allo scopo di formare un polimero completamente biodegradabile o comunque un materiale in cui il C provenga al 100% da fonti rinnovabile, utilizzabile per la termoformatura di vaschette alimentari di colore nero, adatte ad affiancare sul mercato le vaschette di PLA trasparenti già in uso nel settore alimentare e a sostituire le tradizionali vaschette in PET o PP nere addizionate a *carbon black*.

L'utilizzo di combustibili fossili è una delle principali cause dell'aumento in atmosfera di anidride carbonica, metano e protossido di azoto, considerati gas serra, portando a cambiamenti consistenti nel sistema climatico terrestre. L'utilizzo di fonti bioenergetiche risulta essere una possibile soluzione a questo problema di livello internazionale. Nell'ultimo decennio sono stati ampiamente studiati e resi più efficienti sistemi come la gassificazione e la pirolisi ritenuti vantaggiosi in quanto permettono di ottenere oli, gas combustibile e *biochar* attraverso processi di degradazione termica controllata su una vasta gamma di materiali organici di scarto di biomasse. È necessario fare una distinzione dei prodotti carboniosi presenti sul mercato e distinguerne le applicazioni:

*Char*: è un materiale derivante dalla combustione incompleta di qualsiasi materiale organico sia di origine naturale che sintetica. Si definisce *char*, ad esempio, il materiale derivante da incendi boschivi ed il particolato derivante dalla combustione incompleta di idrocarburi fossili.

*Carbone attivo*: viene prodotto da materiale carbonioso, riscaldato a temperatura elevata (superiore a 500°C) e per lunghi tempi (oltre 10 ore). Il materiale che si ottiene è caratterizzato da un'elevata capacità di adsorbimento, per questo trova impiego in processi di risanamento, come la filtrazione dell'acqua e l'adsorbimento di gas e di contaminanti liquidi e solidi.

*Carbon Black*: è prodotto con un metodo di decomposizione termica o di combustione parziale in difetto di ossigeno, utilizzando idrocarburi come petrolio o gas naturale come materia prima.

*Carbone vegetale o biochar*: è il prodotto della decomposizione termica di materiale vegetale, trova applicazione in campo energetico e come additivo per il suolo.

Il *biochar* è una sostanza altamente porosa e a grana fine, che presenta un aspetto simile al carbone. Una delle più importanti applicazioni di questo materiale è in campo agricolo dove viene addizionato al suolo, questo permette il raggiungimento di due importanti obiettivi: l'aumento della fertilità del terreno e il sequestro di carbonio nei suoli, questo si riflette in un miglioramento significativo della fertilità biologica, portando ad un minor impiego di concimi, con minori spese per gli agricoltori ed un impatto ambientale decisamente inferiore. Questo metodo innovativo di addizionare al suolo carbonio stabile allo scopo di migliorarne le caratteristiche, prende spunto da antichi terreni situati nell'America del Sud. Nell'Amazzonia brasiliana sono stati infatti scoperti numerosi siti dove il suolo presenta caratteristiche assolutamente diverse dai terreni situati nella zona, nonostante la composizione mineraria e la tessitura siano le stesse<sup>44</sup>. Questi suoli denominati *Terra Preta do Indios* hanno un colore nero, un pH alcalino e sono particolarmente fertili<sup>45</sup>. Sono caratterizzati da un alto contenuto in materiale carbonioso<sup>46</sup>, prodotto dalla combustione incompleta di scarti vegetali introdotti volontariamente nel terreno dalle popolazioni locali<sup>47</sup>. Secondo Glaser, un famoso ricercatore tedesco, la frazione carboniosa deve la sua stabilità chimica e microbiologica alla sua complessa struttura policiclica aromatica, la quale è in grado di persistere nell'ambiente per secoli<sup>48</sup>. Durante questo periodo, la sua struttura aromatica viene lentamente ossidata producendo gruppi carbossilici, e questo aumenta la capacità delle particelle carboniose di trattenere i nutrienti. Anche secondo gli agricoltori locali le terre nere amazzoniche sono molto più fertili dei terreni circostanti, e la ricchezza in carbonio che conferisce questa capacità persiste anche dopo molti secoli dall'abbandono da parte delle popolazioni indigene consentendo coltivazioni senza uso di fertilizzanti<sup>49</sup>. In questo modo, il carbone interrato dagli indios amazzonici per incrementare le proprie colture diventa un fattore chiave per la sostenibilità e la fertilità del suolo delle aree umide tropicali, ma rappresenta anche, per l'elevata recalcitanza della sua struttura aromatica, un mezzo ideale per immobilizzare il carbonio e diminuirne le emissioni in atmosfera<sup>50</sup>. Recentemente sono stati svolti numerosi studi che puntano all'utilizzo del *biochar* come mezzo per ridurre le emissioni di CO<sub>2</sub> in atmosfera, sfruttando le caratteristiche di microporosità del *biochar* per l'adsorbimento e il sequestro di gas inquinati e CO<sub>2</sub><sup>51</sup>. Durante la pirolisi della biomassa oltre ad un rilascio immediato di carbonio contenuto nel materiale di partenza si ha il rilascio dell'energia associata a questa reazione esotermica che viene economicamente sfruttato.

Un *biochar* ottenuto dalla pirolisi a temperature più alte possiede un più alto contenuto di carbonio con un maggiore capacità quindi di ritenere i nutrienti, ma per produrlo è necessaria maggiore energia, quindi costi maggiore di produzione.

Inoltre, non tutti i rifiuti agricoli sono adatti per la produzione *biochar*. le materie prime migliori sono i materiali legnosi, quali noccioli di olive e gusci di noce.

### 1.2.1 Meccanismi di Produzione del Biochar

Il principale metodo di produzione del *biochar* è la pirolisi, ovvero la combustione di biomassa in presenza limitata di ossigeno. Il processo di pirolisi può essere classificato in base ai suoi parametri operativi, quali temperatura massima raggiunta e tempo di residenza.

I componenti principali delle biomasse utilizzabili di origine vegetale sono cellulosa, emicellulosa e lignina, con tracce di estratti organici e minerali.

La quantità di questi costituenti può variare significativamente a seconda della biomassa utilizzata, delle condizioni climatiche, dalle caratteristiche del suolo e dal tempo di mietitura delle colture. Nei tradizionali forni per la produzione di carbone o nei forni a muffola, dove la velocità di riscaldamento risulta essere bassa, la cellulosa presente nella biomassa decompone a temperature maggiori di 250°C<sup>52</sup>. Una volta raggiunti i 400°C, essenzialmente tutta la cellulosa è convertita in gas non condensabili, vapori organici condensabili e aerosol.

La lignina inizia a decomporre attorno a 160°C terminando dopo un lungo processo di trasformazione a 900°C, ottenendo un residuo solido pari al 40% in peso del campione originale. L'emicellulosa è la prima a decomporsi completamente, iniziando a 200°C e completando il processo a 315°C. I prodotti di pirolisi dell'emicellulosa, includono gas non condensabili (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, e CH<sub>4</sub>), composti organici a basso peso molecolare (acidi carbossilici, aldeidi, alcheni, eteri), e acqua<sup>53</sup>.

I prodotti di decomposizione della cellulosa possono variare marcatamente a seconda delle condizioni operative della pirolisi.

Esistono essenzialmente due tipi di pirolisi:

- Pirolisi Lenta
- Pirolisi Veloce

I processi di pirolisi tradizionali, detti di pirolisi lenta, prevedono un sistema di riscaldamento controllato che porta gradualmente la biomassa a una temperatura compresa tra i 450 e i 600°C con una velocità variabile di circa 15 °C/min, mantenendo ad alta temperatura per un tempo adeguatamente scelto. Il processo viene effettuato in corrente di azoto per mantenere condizioni anossiche<sup>54</sup>. Sistemi invece di pirolisi veloce non prevedono nessuna rampa controllata di temperatura ma semplicemente il riscaldamento più veloce possibile del campione alla temperatura scelta, generalmente anch'essa sui 500°C e rigorosamente sotto corrente di azoto. Questo sistema porta alla formazione di una maggiore proporzione di *bio*-oli a discapito della produzione di *biochar*. Esiste un altro metodo per la produzione di *biochar*, la gassificazione, dove la temperatura del campione raggiunge rapidamente i 760°C in scarsa presenza ossigeno e azoto. La pirolisi veloce e la gassificazione sono processi che portano a rese pari al 5-10%, mentre con i sistemi di pirolisi lenta le rese raggiungono il 40%<sup>59</sup>. In figura 14 sono riportate immagini di *biochar* registrate con microscopio elettronico a scansione in cui è possibile notare la diversa granulometria e la porosità del prodotto ottenuto con diverse tecniche di produzione.



Figura 14, Immagini SEM di tre tipi di biochar ottenuti in condizioni diverse confrontate con la biomassa:

- (a) materia prima, (b) prodotto da pirolisi lenta,  
 (c) prodotto da pirolisi veloce, (d) prodotto da gassificazione.

È possibile notare come i vari sistemi di pirolisi portino a ottenere *biochar* con caratteristiche strutturali differenti. In particolare, da processi di pirolisi veloce e di gassificazione, si ottengono particelle di dimensioni ridotte a causa della perdita veloce, rispetto alla pirolisi lenta, di sostanze volatili che si liberano durante la degradazione<sup>55</sup>.

### 1.2.2 Struttura del Biochar

La struttura della biomassa iniziale spesso rimane anche sul *biochar* dopo il processo di pirolisi influenzandone proprietà fisiche e le caratteristiche strutturali<sup>56,57</sup>.

Durante la conversione termica, si ha una perdita di massa derivante principalmente da composti organici volatili, con una conseguente diminuzione di volume, mentre lo scheletro di carbonio e minerali formati conservano la porosità e la struttura originale del materiale.

Nel *biochar* da legno è possibile identificare la struttura cellulare di origine, da cui deriva la maggior parte della porosità macroscopica del prodotto<sup>58</sup>.

Tali strutture porose sono il punto di partenza per la formazione di una struttura di meso e micropori<sup>59,60</sup> favorita dalla presenza di un'alta percentuale di composti volatili nella biomassa di partenza.

Temperatura, pressione e velocità di riscaldamento sono i parametri da tenere più in considerazione in quanto influenzano maggiormente i cambiamenti fisici che avvengono nella biomassa, come ad esempio lo sviluppo di una fase volatile liberata dal processo termico che determina la porosità e la dimensione delle particelle di *biochar*<sup>61,62</sup>.

Da analisi di diffrazione a raggi X si può notare come la struttura del *biochar* sia principalmente amorfa con all'interno alcune strutture cristalline<sup>63</sup> formate da componenti aromatici altamente coniugati.

Le sezioni cristalline possono essere viste come fogli simili al grafene, impilati tra loro. Come il grafene, queste strutture risultano essere ottimi conduttori nonostante le dimensioni ridotte<sup>64</sup>. Questi microcristalli presenti nella struttura sono spesso identificati come fasi conduttive. La fase amorfa, non conduttiva, è composta da composti organici alifatici, aromatici complessi e ceneri inorganiche.

I fogli dei composti aromatici sono legati tra loro con collegamenti casuali, con l'aumento della temperatura durante il processo di trasformazione termica gli strati tendono a disporsi in modo parallelo mantenendo la rotazione dei fogli l'uno sull'altro. La distanza tra i vari fogli risulta essere molto simile a quella misurata tra i fogli di grafene costituenti la grafite<sup>65</sup>. Spesso nella struttura sono presenti eteroatomi come ossigeno situati principalmente ai margini dei fogli.

La presenza di quest'ultimi all'estremità e nella superficie dei piani non consentono ai fogli di arrivare ad una distanza paragonabile a quella della grafite (0,335 nm), a causa degli effetti sterici ed elettronici che ne impediscono l'avvicinamento<sup>66</sup> (figura15).

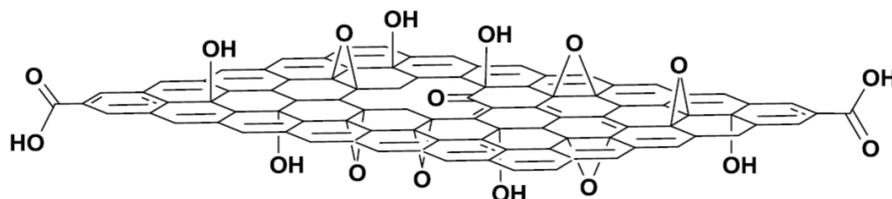


Figura 15. Struttura di un foglio di ossido di grafene.

Precedenti studi hanno dimostrato che la presenza delle strutture cristalline ordinate dipende strettamente dalla temperatura di pirolisi e dalla biomassa di partenza <sup>67</sup>. Analisi NMR allo stato solido hanno permesso di valutare i cambiamenti che avvengono dal punto di vista chimico delle biomolecole presenti che costituiscono la materia organica. Nella figura 16 vengono illustrate schematicamente le strutture che assumono i componenti aromatici del *biochar* al variare della temperatura.

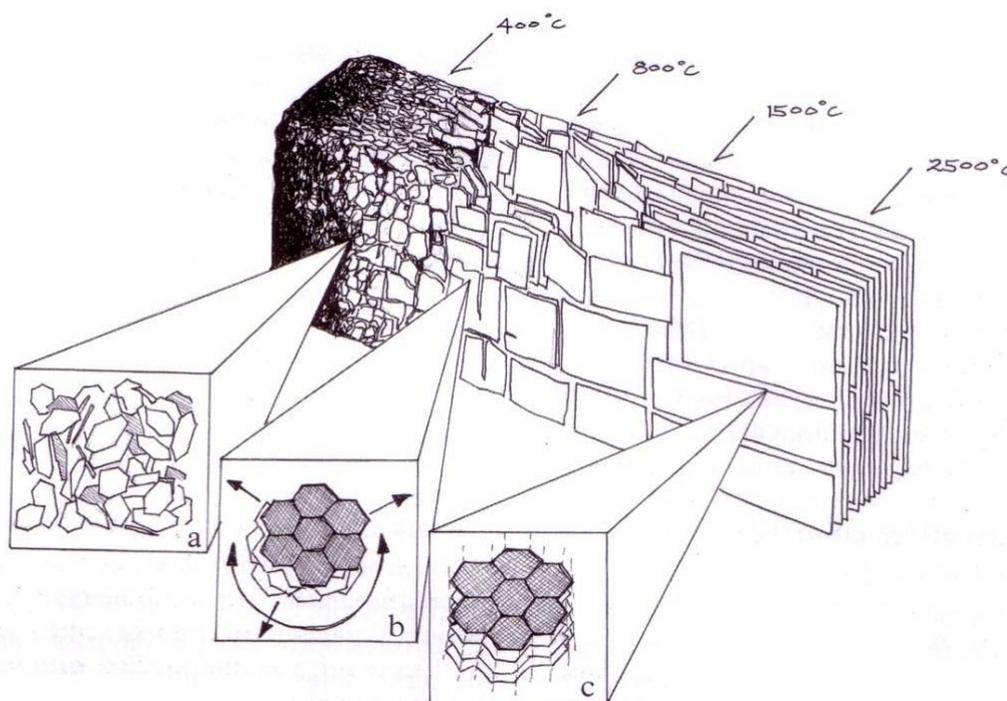


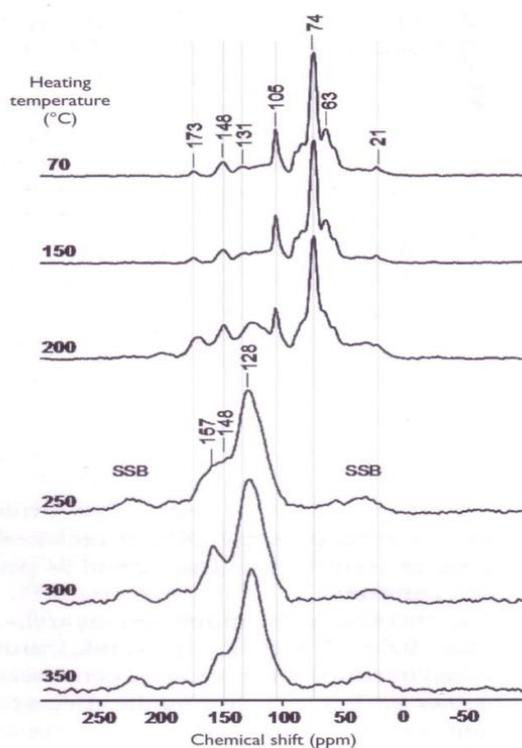
Figura 16 Sviluppo ideale della struttura del biochar all'aumentare della temperatura:

- a) incremento della frazione di composti aromatici, struttura amorfa altamente disordinata,
- b) accrescimento dei fogli di idrocarburi aromatici coniugati, arrangiamento turbostratico,
- c) la struttura diventa grafite anche nella terza dimensione.

### 1.2.3 Proprietà Organo-chimiche del Biochar

Alcuni studi hanno focalizzato l'attenzione sulla determinazione della struttura chimica e composizione del *biochar* prodotto dagli scarti vegetali. Ad esempio, Baldock e Smernik nel 2002 studiarono i cambiamenti chimici che avvengono nel legno riscaldato in un forno a muffola a temperature di 150°C, 200°C, 250°C, 300°C e 350°C<sup>68</sup>. Gli autori trovarono che il rapporto O/C diminuiva per temperature inferiori a 250°C, mostrando una progressiva perdita di O e H rispetto a C, inoltre il decremento del rapporto H/C è

stato giustificato dalla formazione di strutture aromatiche. Per capire come i cambiamenti nel rapporto tra gli elementi si riflettono a livello molecolare all'interno della struttura, furono effettuate analisi  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR allo stato solido di ciascun *biochar* prodotto a differenti temperature. Come ci si aspettava, i cambiamenti nei rapporti tra gli elementi alle varie temperature di trattamento, erano accompagnati da cambiamenti nella concentrazione dei gruppi funzionali presenti (Figura 17).



Source: redrawn from Baldock and Smernik (2002)

Figura 17. Spettri  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR di *biochar* prodotti a diverse temperature.

A 200°C, l'intensità del segnale associato con la struttura della cellulosa e dell'emicellulosa ( $\text{O-C}_{\text{alchilico}}$  e  $\text{O-C}_{\text{alchilico-O}}$ ) a circa 70 ppm diminuisce, mentre il segnale della lignina a circa 130 ppm cresce di intensità ( $\text{C}_{\text{arilico}}$  and  $\text{O-C}_{\text{arilico}}$ ) (figura 18). A 250°C l'intensità del segnale corrispondente al  $\text{C}_{\text{arilico}}$  aumenta del 64%, mentre contemporaneamente si ha il decremento del segnale del  $\text{O-C}_{\text{alchilico}}$  e  $\text{O-C}_{\text{alchilico-O}}$  a meno del 10%. Ciò indica una conversione delle strutture  $\text{O-C}_{\text{alchilico}}$  in strutture ariliche.

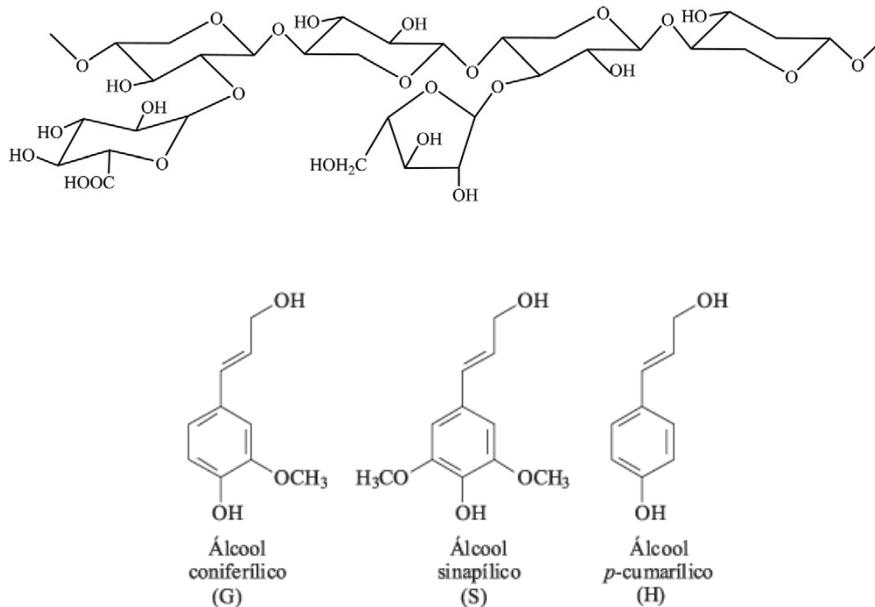


Figura 18, Struttura chimica dell'emicellulosa e di alcuni costituenti della lignina

Alcuni ricercatori nel 2003<sup>69</sup> studiarono i processi che avvengono durante la carbonizzazione di materiale torbico, effettuando analisi C<sup>13</sup>-CPMAS-NMR e N<sup>15</sup>-NMR allo stato solido sui prodotti ottenuti. Basandosi sui dati derivanti dalla perdita di massa e dall'NMR, capirono che come diretta conseguenza del riscaldamento si formavano composti aromatici ed eterociclici contenenti strutture di azoto. Essi inoltre suggerirono che questo processo segue un particolare meccanismo in cui si ha la trasformazione di composti labili in forme più stabili con importanti implicazioni biochimiche per la loro stabilità<sup>70</sup>. Uno studio sulla composizione chimica di alcuni *biochar* prodotti con materiali differenti, condotto nel 2003, mostrò che la composizione chimica del materiale di partenza e il tipo di processo di combustione influenzavano la composizione del residuo di carbonioso ottenuto. I ricercatori confrontarono gli spettri C<sup>13</sup>-NMR eseguiti allo stato solido del residuo carbonioso ottenuto da paglia e legno a 450°C in forno a muffola, con gli spettri ottenuti del residuo di combustione naturale di materiale vegetale<sup>71</sup>; gli spettri a confronto risultarono simili a quelli mostrati in figura 15 a temperature maggiori, ciò conferma che in tali *biochar* sono predominanti strutture altamente aromatiche.

L'FTIR (*Fourier-transform infrared spectroscopy*) è un'ulteriore tecnica di analisi utilizzata per la determinazione dei gruppi funzionali presenti nel *biochar*. Nella figura 19 è riportato il confronto tra spettri FTIR di prodotti ottenuti a diverse temperature (350,

450, 550, 650°C) e lo spettro della biomassa vegetale di partenza. È possibile notare come la temperatura determini importanti variazioni nella struttura del prodotto finale.

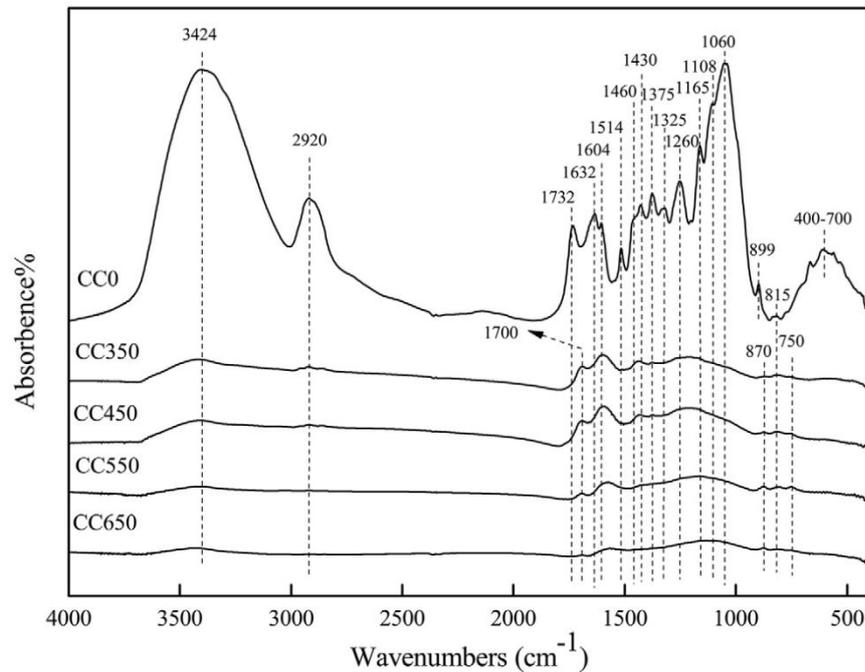


Figura 19. Spettro FTIR di biomassa vegetale a confronto con spettri FTIR di *biochar* ottenuti a diverse temperature di pirolisi; CC0: biomassa, CC350 *biochar* ottenuto a 350°C, CC450 *biochar* ottenuto a 450°C, CC550 *biochar* ottenuto a 550°C, CC650 *biochar* ottenuto a 650°C.

A 350° C, l'intensità della banda a 3424 cm<sup>-1</sup> attribuibile allo stretching del gruppo OH diminuisce drasticamente indicando la disidratazione della cellulosa. Da 350 a 650° C, il calo di intensità delle bande a 2920, 1460, e 1375 cm<sup>-1</sup> rispettivamente assegnate allo stretching vibrazionale e al bending vibrazionale dei C-H (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>) e la perdita delle bande a 1165, 1108, 1060, e 899 cm<sup>-1</sup> nel CC350 indicano una diminuzione della frazione alifatica. La diminuzione di intensità del banda a 1604 cm<sup>-1</sup> e il suo passaggio ad un numero d'onda inferiore, nonché l'assenza di bande a 1514, 1325, e 1260 cm<sup>-1</sup>, suggerisce la distruzione della lignina. La scomparsa della banda carbonilica a 1732 cm<sup>-1</sup> in CC350 suggerisce la perdita dell'emicellulosa. Da 350 a 550° C, l'intensità delle bande C-H aromatiche (1440, 870, 815, e 750 cm<sup>-1</sup>) aumentano gradualmente con l'innalzamento della temperatura di pirolisi, il che indica l'aumento della frazione aromatica. Per completezza di seguito è riportata la tabella con le assegnazioni delle bande FTIR relative allo studio descritto<sup>72</sup>.

Wavenumber cm <sup>-1</sup>	Functional groups	Components
3424	O-H stretching	cellulose (Chen et al., 2008a)
2920	C-H stretching (CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> )	cellulose (Chen et al., 2008a)
1732	C=O stretching (conjugated ketone, carbonyl, ester)	hemicellulose (Mothe and de Miranda, 2009)
1632	bending mode of absorbed water	(Sun et al., 2004)
1604	aromatic C=C stretching and C=O stretching of conjugated ketones and quinones	lignin (Uchimiya et al., 2011)
1514	C=C ring stretching vibration	lignin (Pandey and Pitman, 2004)
1460	C-H bending vibration (CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> asymmetric bending vibration)	lignin (Chen et al., 2010)
1430	aromatic skeleton vibration and C-H vibration in plane	lignin (Chen et al., 2010)
1375	C-H deformation vibration CH <sub>2</sub> units	cellulose and hemicelluloses (Pandey and Pitman, 2004)
1325	C-OH bending vibration (syringyl and guaiacyl ring)	lignin (Pandey and Pitman, 2004)
1260	aromatic CO- and phenolic -OH stretching guaiacyl ring (lignin) and RCO-O (hemicellulose)	(Wang et al., 2009)
1165	C-O-C stretching vibration in pyranose rings, C=O stretching in aliphatic groups	pyranose ring skeletal cellulose and hemicelluloses (Sun and Hughes, 1998)
1108	OH association and C-O deformation	C-OH (Bilba and Ouensanga, 1996)
1060	C-O stretching and deformation in C-OH	cellulose and hemicelluloses (Yang et al., 2007)
899	β bonds in heterogeneous region	cellulose (Sun and Hughes, 1998)
815	C-H bending for aromatic out-of-plane deformation	lignin (Uchimiya et al., 2011)
400-700	C-C stretching	(Bilba and Ouensanga, 1996; Yang et al., 2007)

In questa tesi si propone un innovativo impiego del *biochar* di origine vegetale come additivo di leghe polimerici a base di PLA, per sostituire gli attuali additivi inorganici o *carbon black* utilizzati come coloranti. Così facendo si ottiene un polimero che dovrebbe essere perfettamente biodegradabile e biocompatibile ottenuto completamente da fonti rinnovabili.

### 1.3 Termoformatura

Il processo di termoformatura sfrutta le caratteristiche termoplastiche dei polimeri portando questi ad acquisire la forma desiderata a seguito di un riscaldamento. Si parte da un film preesistente, anche multistrato, che viene riscaldato sopra alla  $T_g$  per mezzo di resistenze elettriche o lampade a infrarossi, fino a renderlo plastico. Al film così trattato viene data una forma tramite un stampo, successivamente viene lasciato raffreddare per poi essere rimosso dallo stampo ottenendo, dopo un passaggio di rifinitura per togliere l'eccesso di materiale, l'oggetto finito.

Le tecniche di formatura impiegate possono essere diverse: sfruttando il vuoto, l'aria compressa, utensili meccanici ecc. (figura 20)

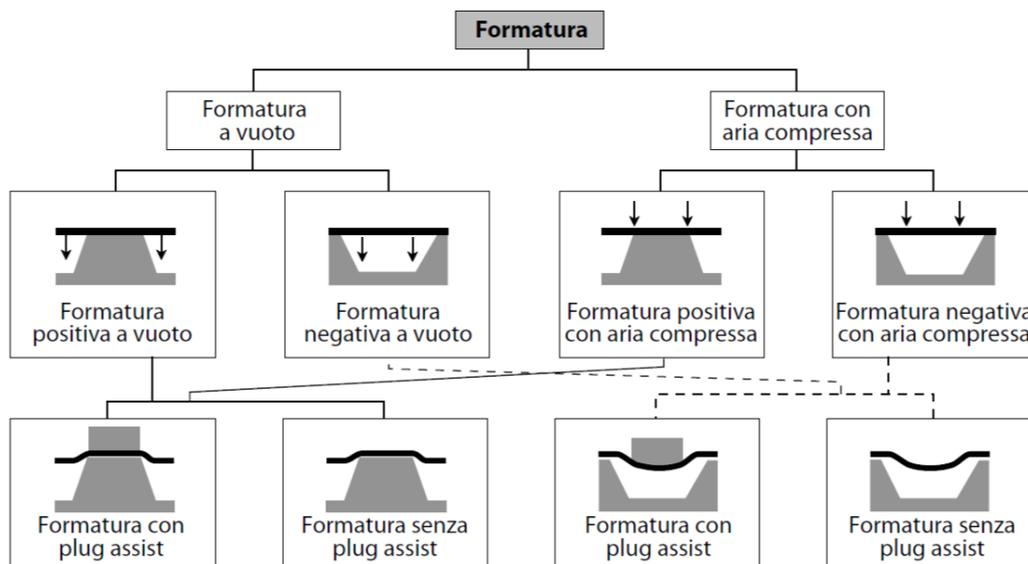


Figura 20. Tecniche di termoformatura

Dalla scelta della tecnica da impiegare ne conseguono le prestazioni complessive di resistenza e impermeabilità dell'oggetto, in quanto da questa dipende la distribuzione finale degli spessori nei diversi punti del contenitore.

La termoformatura è un processo versatile caratterizzato da un basso costo degli stampi e possibilità di produzione dell'imballaggio sulla linea di riempimento (TFFS, *thermoform fill seal*), anche in condizioni asettiche nel caso di alimenti o farmaci (figura 21)<sup>73</sup>.

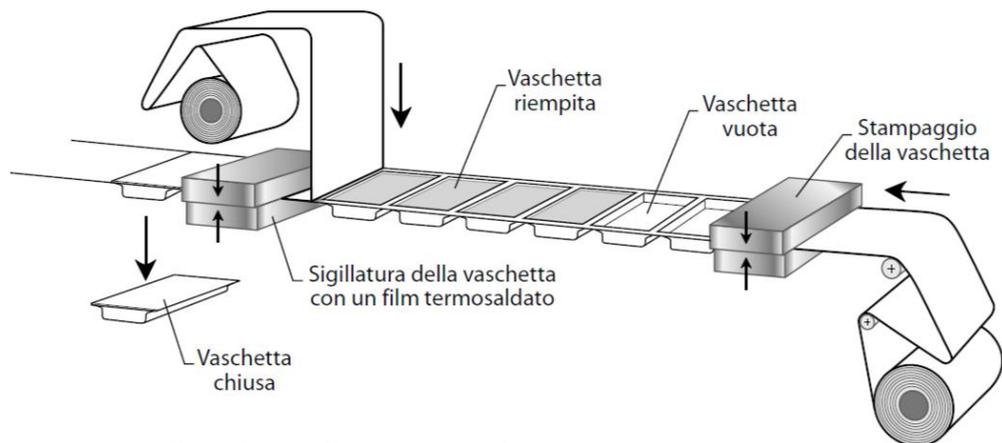


Figura 21. Impianto di termoformatura in linea e confezionamento

Nel caso del PLA le prestazioni del termoformato dipendono anche dalle caratteristiche del polimero di partenza come il rapporto tra gli isomeri D e L ed il peso molecolare, pesi molecolari troppo bassi ( $< 120\ 000$  Da) o troppo elevati ( $> 250\ 000$  Da) non sono adatti a questa tecnica in quanto il fuso polimerico risulta avere una viscosità non idonea al processo produttivo. Attraverso studi approfonditi è stato dimostrato che la composizione ottimale per ottenere termoformati in PLA è rappresentata da una miscela di PLA completamente amorfo (isomero L o D inferiore al 92% di purezza) e cristallino (isomero L o D superiore al 94% di purezza) dove la frazione amorfa è superiore al 50%<sup>74</sup>.

Questi termoformati a base di PLA trovano impiego soprattutto nel settore del *packaging* alimentare, in particolare per i prodotti ortofrutticoli di quarta gamma ovvero tutti quei prodotti, confezionati freschi e pronti per il consumo. Il vantaggio nell'utilizzo di vaschette infatti risiede nella possibilità di mantenere più a lungo la conservazione, conservando le proprietà organolettiche dell'alimento. Ad oggi moltissime aziende che operano nel settore degli imballaggi plastici hanno scelto di aggiungere ai loro prodotti termoformati a base di PLA offrendo in aggiunta la compostabilità e quindi un ridotto impatto ambientale. Sia piccole e medie imprese italiane che colossi mondiali come Basf hanno messo a punto linee di produzione per vaschette di PLA alimentari su termoformatrici standard e alla stessa velocità dei normali impianti di trasformazione utilizzati per polimeri termoplastici come ad esempio PET e PE.

### 1.3.1 Finestra di termoformatura

La cosiddetta finestra di termoformatura rappresenta un intervallo di temperature, poste al di sopra della temperatura di transizione vetrosa, in cui il polimero è sufficientemente rammollito e flessibile da poter essere allungato e modellato nel prodotto desiderato. La seguente figura rappresenta un esempio di finestra di termoformatura per un materiale termoplastico:

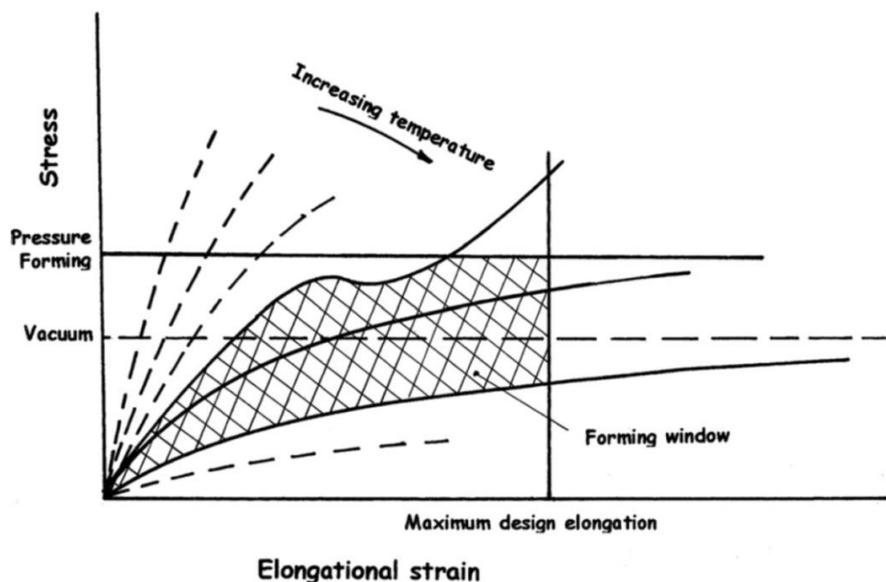


Figura 22. Finestra di termoformatura di un materiale termoplastico

Le curve rappresentano prove di trazione a temperature differenti, nell'ascissa sono riportati i valori di deformazione del polimero mentre nelle ordinate sono riportati i valori della forza applicata sul provino per unità di superficie.

A questa serie di curve vengono sovrapposti graficamente due valori limite che sono rappresentati in figura dalle due rette perpendicolari agli assi: uno sull'asse delle ascisse che rappresenta la massima deformazione percentuale che il materiale subirà durante la termoformatura, l'altro sull'asse delle ordinate che corrisponde alla massima forza che si vuole applicare al materiale durante la termoformatura.

La finestra di termoformatura racchiude l'insieme delle temperature corrispondenti alle curve di trazione che permettono di ottenere l'allungamento voluto applicando uno sforzo al materiale uguale o inferiore a quello applicabile dal macchinario, in particolare la curva superiore che definisce la finestra di termoformatura rappresenta il limite di temperatura più basso alla quale il materiale può essere termoformato, mentre la curva inferiore ne rappresenta la temperatura più alta.

## 2. Scopo

Lo scopo di questo elaborato consiste nella formulazione e caratterizzazione di *blends* polimerici a base di acido polilattico additivato con *char* di origine vegetale, in grado di essere applicato nel settore dell'imballaggio alimentare. In particolare si è cercato di ottenere un materiale da utilizzare nella produzione di vaschette nere termoformate da applicare nel settore ortofrutticolo come alternativa alle vaschette tradizionali a base di PP e PET.

La maggior parte dei polimeri presenti attualmente sul mercato impiegati per la fabbricazione di imballaggi alimentari risultano essere PET, PE, PP e PS, questi vengono ottenuti dalla polimerizzazione di monomeri derivati da risorse fossili non rinnovabili (etilene, stirene, propilene ecc..). I polimeri dedicati al packaging sono quasi il 40% della produzione europea e più dell'80% di questa fetta è dedicato al *food packaging*<sup>1</sup>. L'uso di polimeri ottenuti da fonti fossili rappresenta quindi un enorme problema dal punto di vista ambientale in quanto oltre ad un'elevata emissione di CO<sub>2</sub> durante il processo produttivo, sussistono problemi di recupero e di smaltimento.

Uno dei principali vantaggi che contraddistingue i biopolimeri è un impatto ambientale molto basso: la CO<sub>2</sub> ottenibile dalla loro degradazione o smaltimento non genera problemi relativi all'aumento dei gas serra in quanto è pari a quella assorbita dalle piante e convertita in biomassa tramite fotosintesi clorofilliana, cosicché le uniche emissioni sono quelle relative al consumo di energia per la loro produzione. Questo processo dunque non prevede l'estrazione di fonti di carbonio dal sottosuolo con conseguenti problemi relativi all'aumento dell'anidride carbonica in atmosfera come avviene per i polimeri ottenuti da fonti fossili.

Nella seguente figura viene descritto brevemente il ciclo di produzione del PLA a partire dai carboidrati della biomassa.

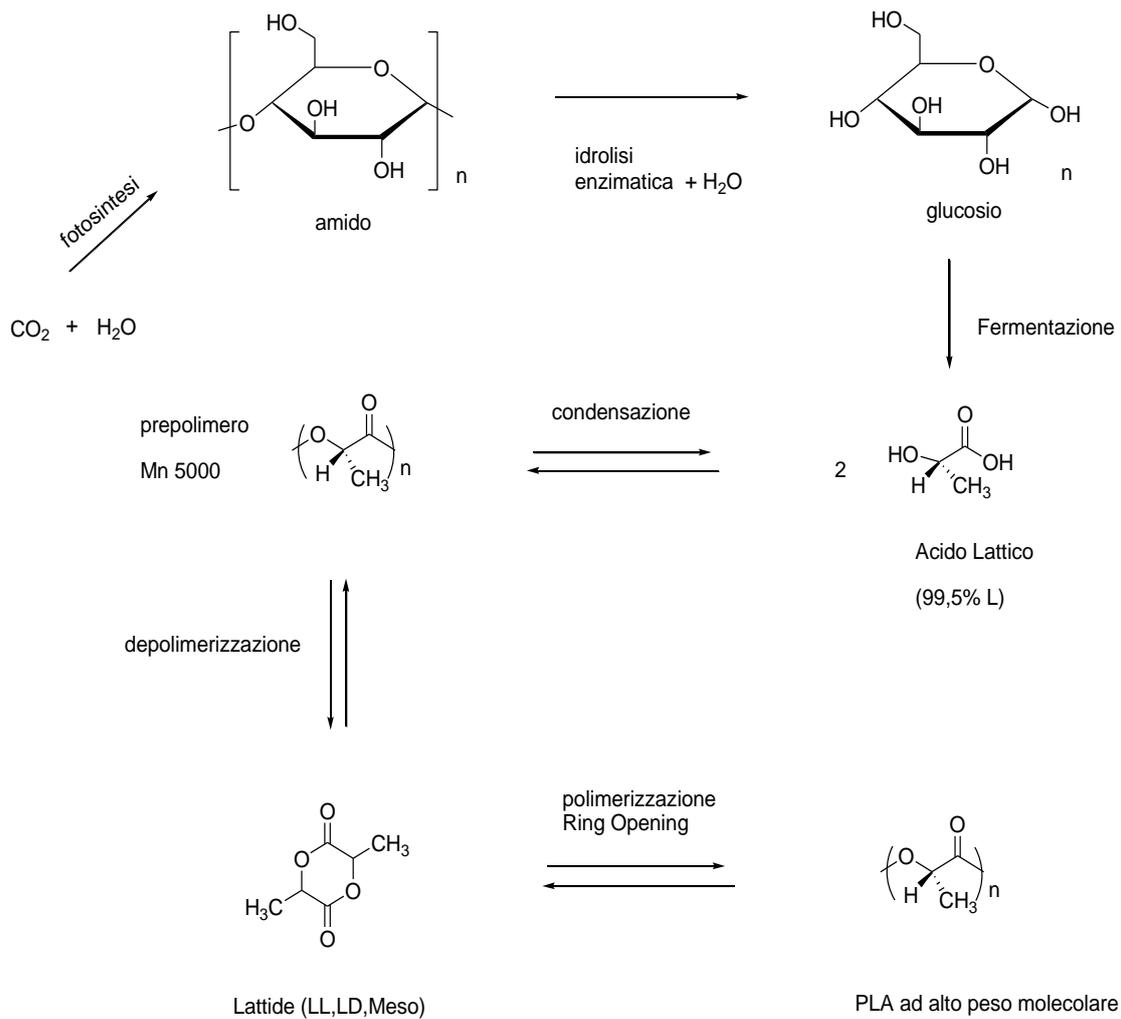


Figura 23. Produzione del PLA a partire dal sequestro della  $\text{CO}_2$  dall'atmosfera

Il materiale innovativo che viene proposto in questa tesi è un biopolimero ottenuto totalmente da fonti rinnovabili, completamente biodegradabile e compostabile. Questo materiale è caratterizzato dall'impiego di *biochar* come additivo alternativo all'attuale *carbon black*, colorante nero di origine fossile. Il *biochar* è stato scelto come additivo poiché rappresenta anche un composto versatile e ecocompatibile, in linea con l'idea del prodotto finale totalmente biodegradabile e compostabile.

## 3. Risultati e discussioni

### 3.1 Scelta dei materiali di partenza

Tra l'ampia gamma di PLA attualmente presente sul mercato è stato scelto di testare acido polilattico 4043D fornito dalla INGENIO. Questo PLA è costituito per il 95,7% dall'isomero L e per il 4,3% dall'isomero D. Essendo un polimero termoplastico amorfo, viene utilizzato generalmente per l'estrusione di lastre e film, in quanto presenta un'ottima flessibilità e una minore fragilità rispetto alla maggior parte dei tipi di acido polilattico presente sul mercato.

Per quanto riguarda la scelta del *biochar*, è stato preso in considerazione un prodotto fornito dall'azienda austriaca Sonnenerde, ottenuto dalla pirolisi della lolla di riso e dai sottoprodotti di scarto dell'industria cartaria, quindi totalmente di origine vegetale. Su questo prodotto dalla matrice complessa, sono state condotte analisi preliminari spettroscopiche FTIR ed analisi termogravimetriche (TGA) per determinarne la composizione chimica e l'eventuale presenza di gruppi funzionali.



Figura 24. Pellets di PLA 4043 D e biochar in polvere

Le analisi FTIR, effettuate su pastiglie di KBr contenente 0,1% di *biochar*, hanno evidenziato una prevalente struttura aromatica individuata dallo stretching del legame C=C degli anelli aromatici a  $1611\text{ cm}^{-1}$  e dal bending del legame C-H dei gruppi aromatici a  $815\text{ cm}^{-1}$ . Inoltre è stata osservata la presenza di gruppi ossidrilici con il picco corrispondente allo stretching del legame O-H a  $3434\text{ cm}^{-1}$  e lo stretching del legame C-OH a  $1098\text{ cm}^{-1}$ . I picchi a  $1425$  e a  $875\text{ cm}^{-1}$  sono rispettivamente relativi allo

stretching del legame C=O e al bending fuori dal piano del legame O-C=O del carbonato di calcio.

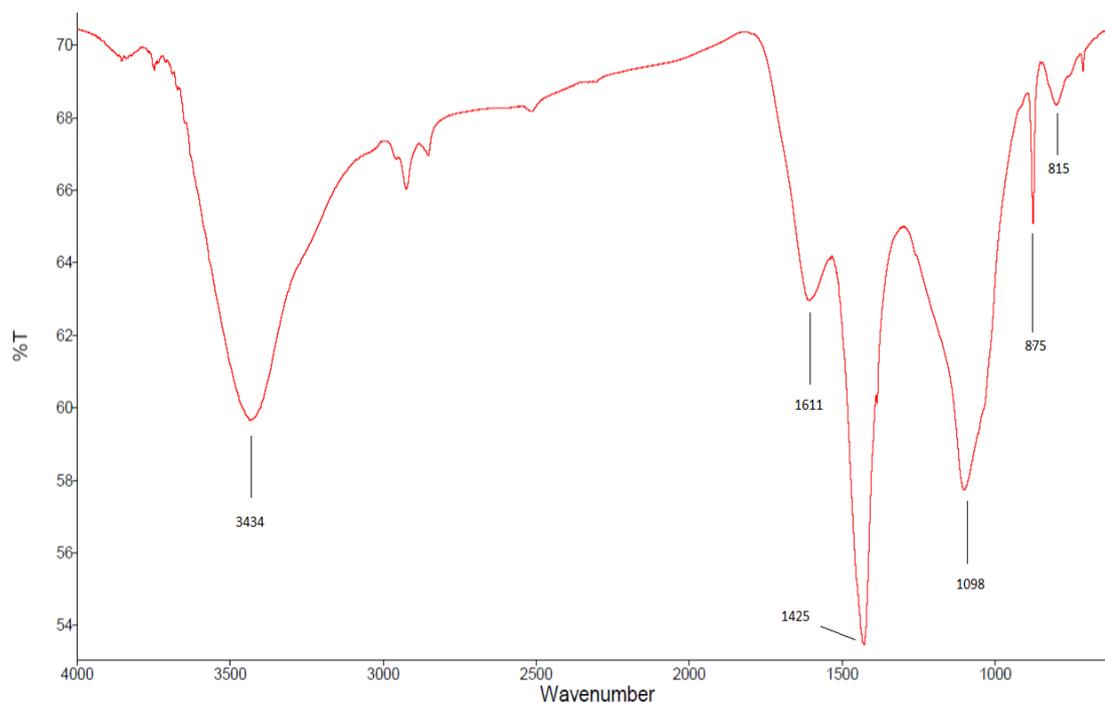


Figura 25 Spettro FTIR del biochar

L'analisi TGA è stata condotta riscaldando il campione alla velocità di 10°C/min, in atmosfera di azoto da 35 a 600 °C e in flusso d'aria da 600°C fino alla temperatura massima di 900°C. È possibile notare dal termogramma che in azoto fino a 600° si ha una minima diminuzione di massa di circa il 10% attribuibile alla perdita di composti volatili, successivamente in corrente d'aria si ha una perdita di massa del 60% fino a 750°C corrispondente alla completa ossidazione della struttura organica del *biochar*. Il residuo a 900°C è attribuibile alla presenza di composti inorganici, che in parte comprendono il carbonato di calcio riscontrato anche nelle analisi FTIR.

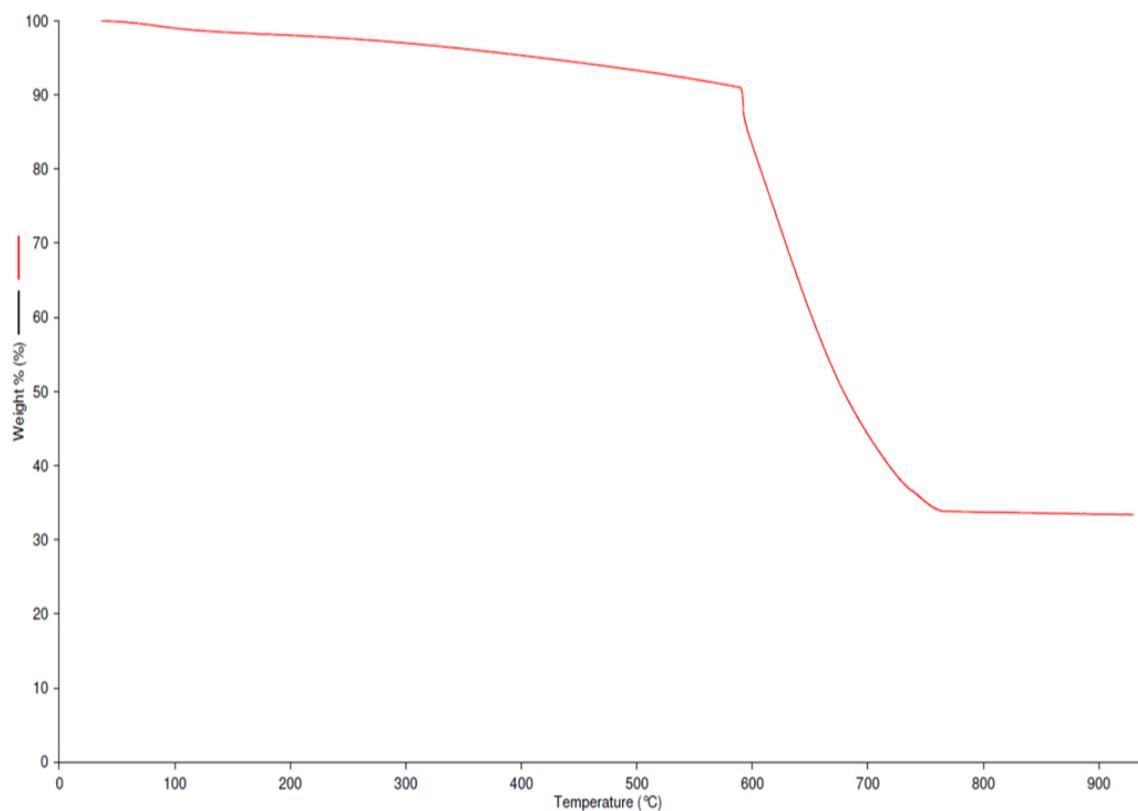


Figura 26 Termogramma TGA del biochar

Per la scelta dei plastificanti da aggiungere ai *compounds* sono stati presi in considerazione gli oligomeri dell'acido lattico OLA2 e la triacetina (triacetato della glicerina). Per alcune formulazione si è scelto invece di utilizzare come additivi, polimeri commerciali già autorizzati dal Regolamento (CE) N. 1935/2004 e già in uso nel campo del confezionamento alimentare, come il poli(butilenadipato co-tereftalato) (PBAT) e il poliuretano termoplastico (TPU).

### 3.2 Preparazione di *Compounds* a base di PLA e *biochar*

È stato innanzitutto necessario identificare un prodotto commerciale a cui fare riferimento e con cui confrontare le proprietà meccaniche e le caratteristiche morfologiche dei *compounds* e delle *blends* formulati nel presente lavoro. Sono quindi stati presi come riferimenti le vaschette nere in PET e PP addizionate con *carbon black* prodotte dall'azienda INFIA reperibili in commercio, dello spessore di 0,30 mm. Sui materiali di riferimento sono state condotte analisi termogravimetriche allo scopo di determinare la quantità di pigmento presente. Quest'analisi ha permesso di rilevare una

concentrazione di *carbon black* pari all' 1%. Facendo riferimento a questo dato sono state quindi pensate formulazioni a base di PLA e contenenti l'1% di *biochar*.

Per la preparazione dei *compounds*, il PLA è stato additivato con *biochar* tramite l'uso di un miscelatore Brabender Mixer (figura 27), questo strumento permette di lavorare a caldo circa 50 grammi di polimero e mescolarlo omogeneamente con additivi tramite l'azione di due rotori contro-rotanti.

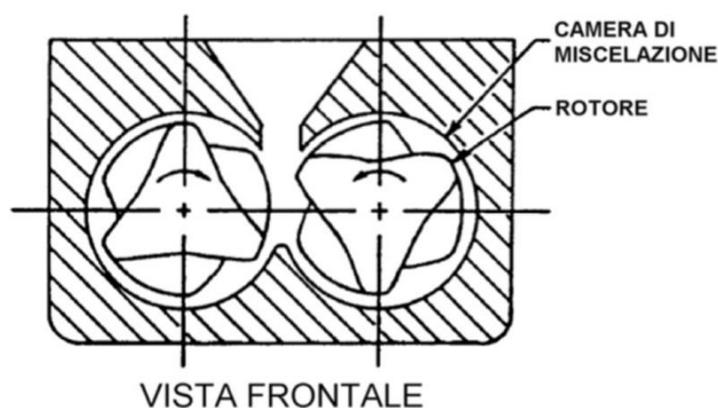


Figura 27. Schema della camera di miscelazione del Brabender

Per evitare fenomeni di degradazione idrolitica sul PLA durante il processo di lavorazione a caldo, i materiali impiegati sono stati essiccati preventivamente attraverso l'utilizzo di una stufa a vuoto alla temperatura di 70°C in modo da abbattere l'umidità residua.

La miscelazione tra polimero e additivo è stata eseguita facendo fondere prima il polimero alla temperatura di 180°C con la velocità di rotazione dei rotori pari a 60 rpm, alla massa fusa è stato poi aggiunto il *biochar*.

Dall'omogeneità del campione dipendono molte proprietà del prodotto finale dunque è stato importante ottenere un campione più uniforme possibile. Per aumentare l'omogeneità nel campione, quindi la dispersione dell'additivo nella matrice di acido polilattico, il *biochar* è stato setacciato su maglia metallica da 0,09 mm; nella Figura 28 è possibile osservare la differenza tra due film ottenuti da *compounds* preparati con *biochar* tal quale e *biochar* setacciato.



Figura 28. Confronto tra film di PLA addizionato con *biochar* non setacciato a sinistra e film di PLA addizionato con *biochar* setacciato a destra

Tramite l'utilizzo di un microscopio ottico con ingrandimento 100X è stato inoltre possibile determinare le dimensioni delle particelle di *biochar* nei *compounds*, che risultano variare in un intervallo dai 2 ai 50  $\mu\text{m}$  ( Figura 29).

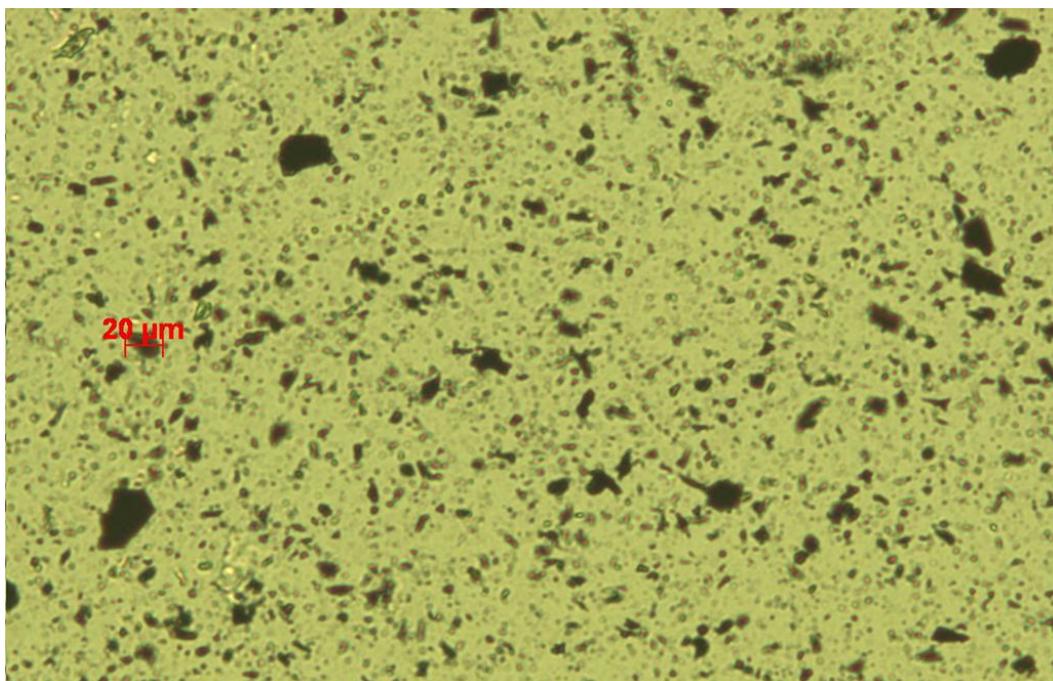


Figura 29. Ingrandimento al microscopio ottico 100X del *biochar* in matrice polimerica

### 3.3 Prove meccaniche sui *compounds* a base di PLA e *Biochar*

Da queste nuovi *compounds* sono stati ricavati film a caldo con l'utilizzo di una pressa Carver a doppio piatto riscaldante, alla temperatura di 190°C e alla pressione di 4 ton , munita di un sistema di raffreddamento ad acqua corrente all'interno dei piatti. Lo spessore, pari a 0,30 mm è stato scelto in linea con il valore delle vaschette di riferimento.

Da questi film sono stati ricavati poi i provini per le prove di strappo e di trazione allo scopo di determinarne proprietà meccaniche come modulo elastico di Young, carico massimo a rottura, deformazione percentuale e resistenza a lacerazione.

I test di trazione sui *compounds* sono stati eseguiti secondo la metodica ASTM D 882-02 che standardizza le geometrie dei provini e le condizioni di esecuzione. Per le prove di strappo è stata invece seguita la metodica standard BS ISO 6383-1:2004.

Sono di seguito riportati i dati delle prove meccaniche di trazione effettuate tramite un'apparecchiatura Instron 5966 sul primo *compound* formulato, composto da PLA 4043D e 1% di *biochar* setacciato (PLA B), a confronto con i dati delle prove di trazione effettuate sui polimeri delle vaschette in PET e PP.

Campioni	Modulo [MPa]	Deviazione standard	Carico a Snervamento [N]	Deviazione standard	allungamento a rottura [%]	Deviazione Standard
PLA B	1562	126	94	4	3	0,4
PLA 4043D	2080	136	111	9	28	0,3
Vaschetta PET	1328	17	96	3	37	0,7
Vaschetta PP	773	79	71	7	126	0,3

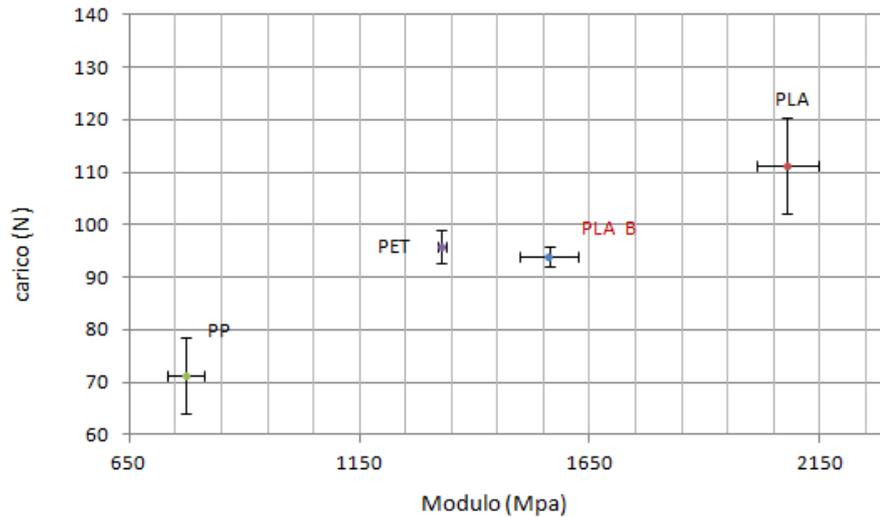


Grafico 1. Valori di modulo e di carico di snervamento a confronto tra il *compound* a base di *biochar* tal quale, il PLA e i materiali di riferimento

Dal confronto dei valori ottenuti dalle prove di trazione effettuate sui *compound*, il PLA 4043D e i campioni di PET e PP delle vaschette termoformate è possibile notare che modulo e carico del *compound* diminuiscono rispetto al campione di PLA 4043D tal quale a causa della presenza del *biochar* nella formulazione. I valori ottenuti delle prove di trazione sono comunque paragonabili a modulo e carico del PET ma con un basso valore di allungamento a rottura del campione rispetto ad entrambi i riferimenti; il materiale risulta quindi troppo fragile per lo scopo applicativo prestabilito.

Le proprietà termiche del film sono state studiate tramite l'analisi DSC condotte secondo i seguenti cicli termici:

- isoterma a 10°C per 1 min
- riscaldamento del campione da 10° a 205°C a 10°C/min
- isoterma per 3 minuti a 205°C
- raffreddamento del campione da 205°c a 0°C a 10°C/min
- isoterma per 3 min a 0°C
- riscaldamento da 0°C a 205°C a 10°C/min

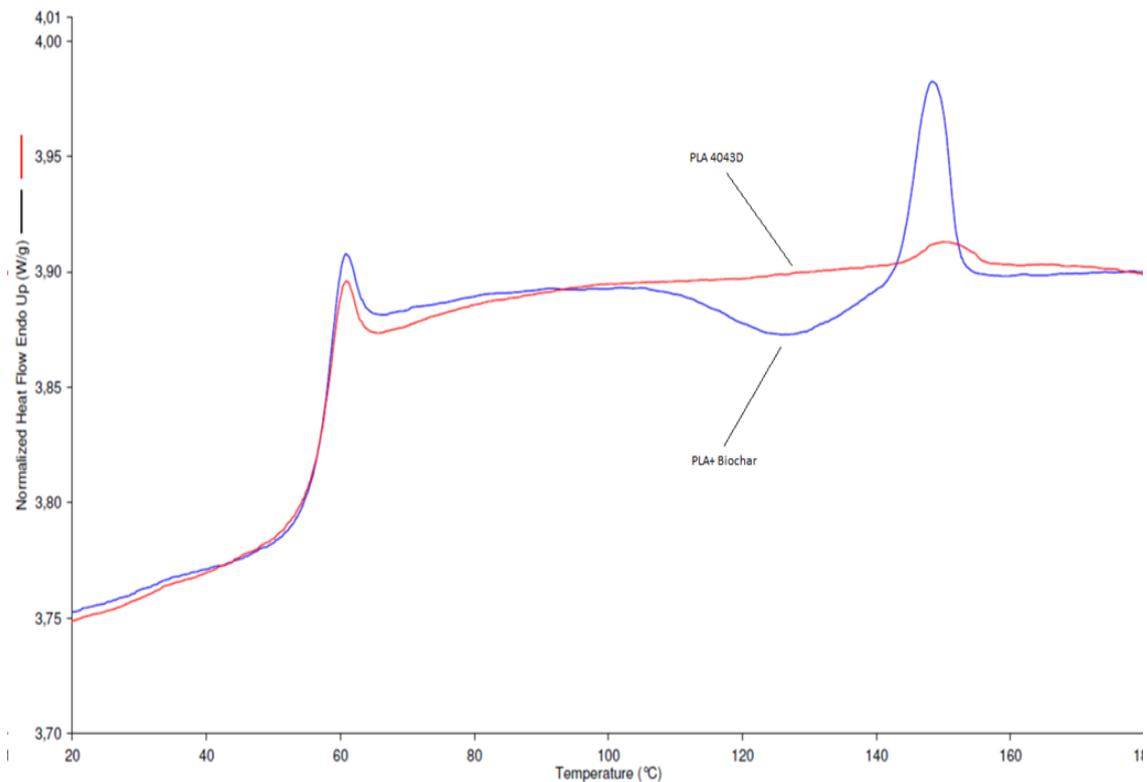


Figura 30. Curva DSC del *compound* (linea blu) a confronto con la curva del PLA tal quale (linea rossa)

Dalla curva DSC del PLA 4043D a confronto con il *compound*, in particolare isolando la seconda curva di riscaldamento da 0° a 200°C, è possibile notare che a 58 °C per entrambi i polimeri si ha la temperatura di transizione vetrosa Tg, successivamente per il *compound* addizionato a *biochar* alla temperatura di circa 130°C si ha un minimo fenomeno di cristallizzazione a freddo, seguita a 150 °C dalla fusione del materiale. La presenza di *biochar* nel *compound* favorisce quindi la cristallizzazione durante il processo di riscaldamento, fenomeno che però non compare nel processo di raffreddamento.

Si è ipotizzato che la presenza di carbonato di calcio nel *biochar* potesse essere considerata la causa della scarsa prestazione meccanica del polimero. È stato quindi scelto di provare a rimuovere il carbonato presente attraverso il trattamento del *biochar* con una soluzione 3M di acido cloridrico alla temperatura di circa 70°C. Sul *biochar* trattato sono state eseguite analisi FTIR e TGA riportate di seguito.

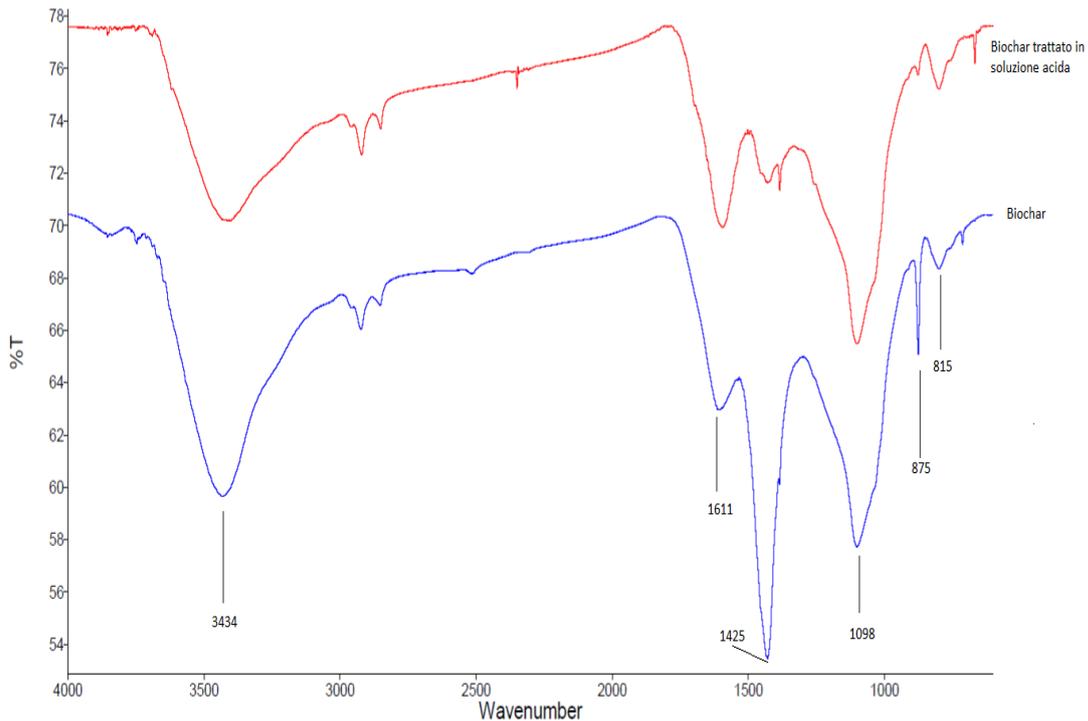


Figura 31. Spettri IR del *biochar* prima e dopo il trattamento con acido cloridrico a 70°C

Dallo spettro FTIR è stato possibile notare una diminuzione dell'intensità sia del picco a  $1425\text{ cm}^{-1}$  che a  $875\text{ cm}^{-1}$  rispettivamente corrispondenti allo stretching del legame C=O e al bending fuori dal piano del legame O-C=O del carbonato di calcio. Il carbonato infatti reagisce con l'acido cloridrico liberando  $\text{CO}_2$  e formando cloruro di calcio solubile in acqua che può dunque essere rimosso dal *biochar* attraverso un semplice lavaggio con acqua distillata.

Dal termogramma TGA è stato possibile notare che in questo caso il residuo a 900°C risulta essere pari al 29% rispetto al 34% del *biochar* non trattato. Questo conferma quindi una parziale rimozione del carbonato di calcio dal campione.

Operando in maniera analoga è stata preparata una formulazione a base di PLA 4043D contenente 1% di *biochar* lavato con soluzione acida, da cui poi sono stati ricavati i film polimerici e i provini per le prove meccaniche.

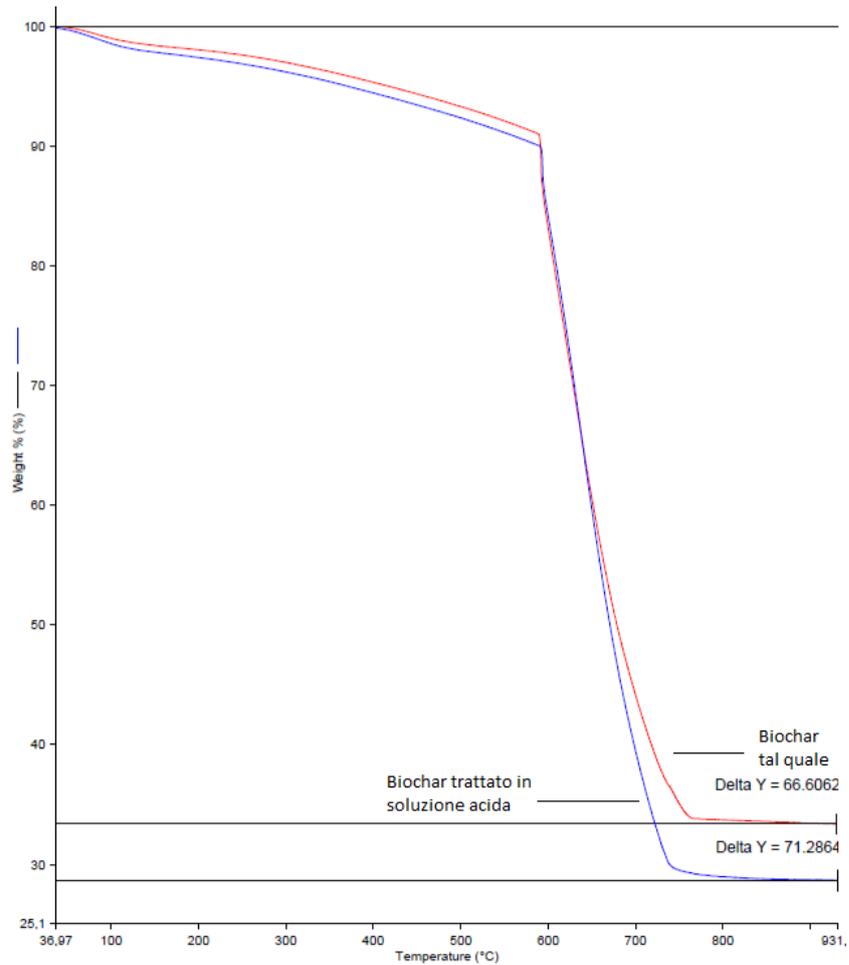


Figura 32. Termogramma TGA del *biochar* prima (termogramma rosso) e dopo il trattamento acido (termogramma blu)

Le prove di trazione sono state ripetute e i dati confrontati nuovamente con il precedente campione:

Campioni	Modulo [MPa]	Deviazione standard	Carico a Snervamento o [N]	Deviazione standard	allungamento o a rottura [%]	Deviazione Standard
PLA B	1562	126	94	4	3	0,4
PLA B_HCl	2055	104	126	9	3	0,1
PLA 4043D	2080	136	111	9	28	0,3
Vaschetta PET	1328	17	96	3	37	0,7
Vaschetta PP	773	79	71	7	126	0,3

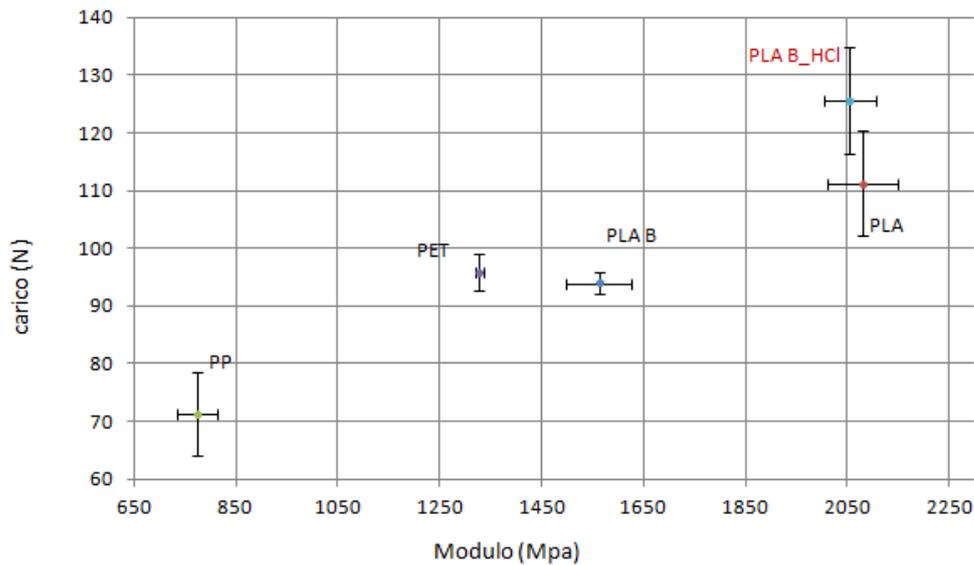


Grafico 2. Valori di modulo e di carico di snervamento a confronto tra il *compound* a base di *biochar* trattato in soluzione acida, il *compound* a base di *biochar* tal quale, il PLA e i materiali di riferimento

E' possibile notare come il modulo del campione a base di *biochar* trattato in soluzione acida, sia aumentato rispetto al precedente, probabilmente a causa di un aumento di compatibilità tra polimero e *biochar* conseguente alla rimozione del carbonato. Un'altra ipotesi è la parziale degradazione del PLA catalizzata dalla presenza di carbonato di calcio come base, portando alla diminuzione del peso molecolare polimero.

Tramite analisi DSC eseguita su questo campione è stato possibile notare che in riscaldamento si ha un aumento di fase cristallina prodotta dalla cristallizzazione a freddo rispetto al *compound* contenente il *biochar* tal quale, anche in questo caso questo effetto può essere attribuibile ad un aumento di compatibilità tra PLA e *biochar* trattato.

Tuttavia come si può notare dal confronto tra l'integrazione delle aree dei picchi dei tre materiali, il valore del  $\Delta H$  totale relativo alla fase cristallina presente nel materiale filmato, ottenuto sottraendo il contributo della cristallizzazione a freddo al picco di fusione, si osserva soltanto un minimo aumento della cristallinità del materiale.

Questo si nota anche osservando il comportamento al raffreddamento dei materiali i quali mostrano nelle condizioni sperimentali adottate una cristallizzazione a caldo quasi assente cosicché il materiale solidifica in uno stato completamente amorfo.

Questo *compound* è stato considerato quindi una buona base di partenza per ulteriori formulazioni atte a migliorare l' allungamento a rottura relativamente basso del materiale così da poterlo termoformare per le applicazioni per le quali è stato progettato.

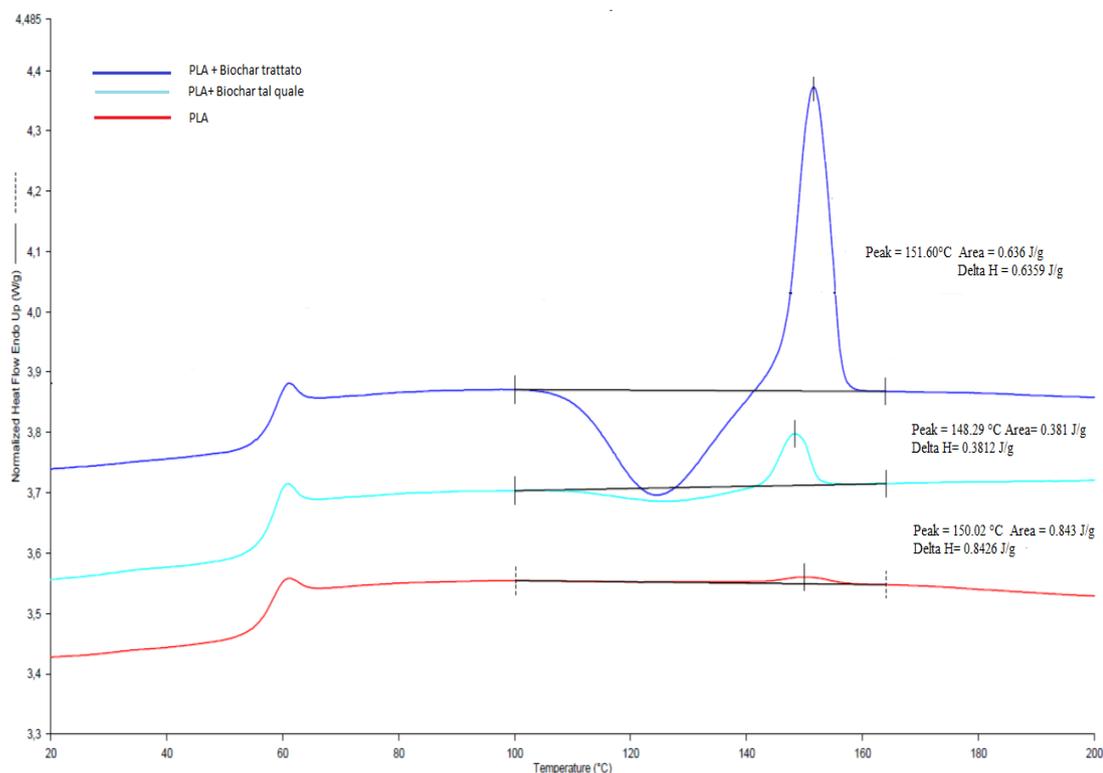


Figura 33. DSC di confronto tra il PLA e i film contenenti *biochar* tal quale e *biochar* trattato in soluzione acida

Per risolvere questo problema di fragilità e migliorare le proprietà meccaniche del materiale sono state seguite due vie: la prima si è concentrata sulla funzionalizzazione chimica del *biochar* per migliorarne ulteriormente la compatibilità con la matrice polimerica, mentre la seconda ha previsto la ricerca di un plastificante a basso peso molecolare o un di un polimero in grado di diminuire la fragilità del materiale aumentandone l'allungamento a rottura.

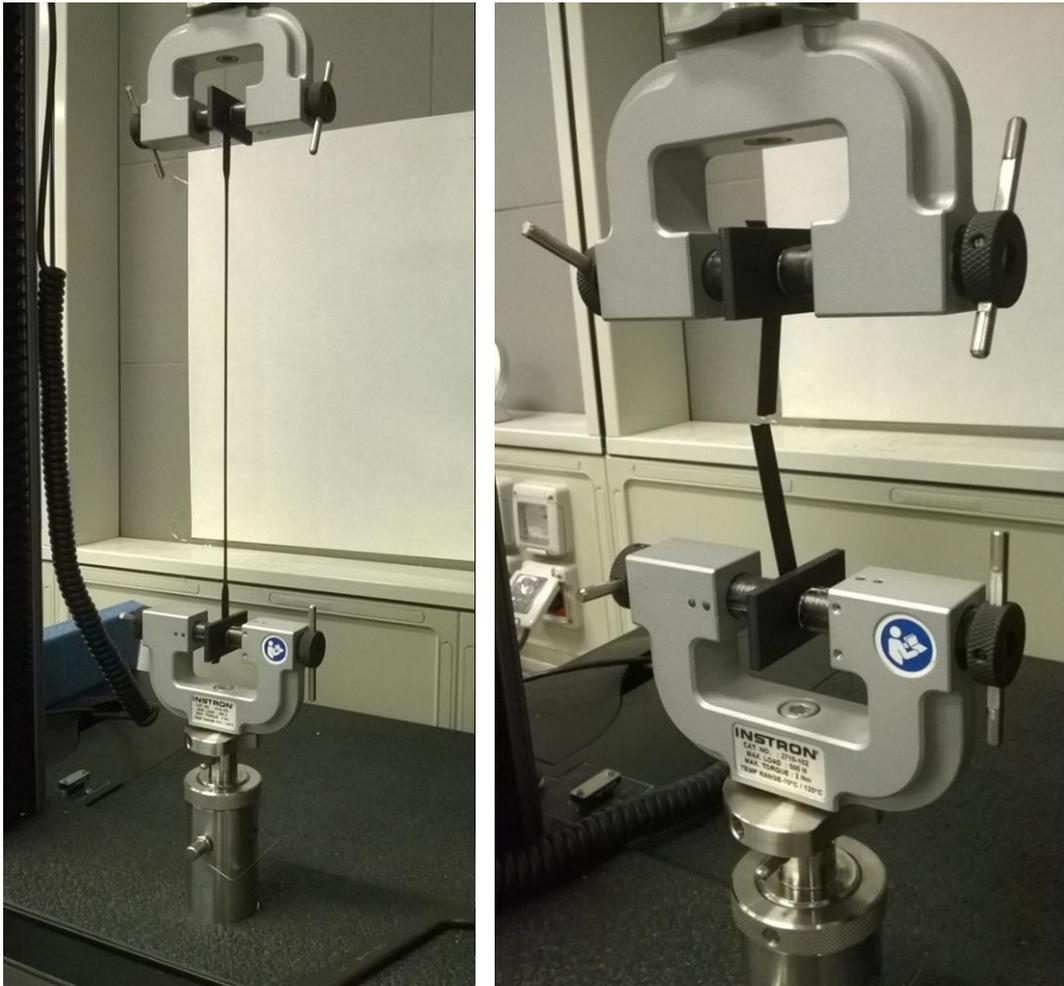


Figura 34 a) trazione del provino di PP ottenuto dalle vaschette commerciali.  
b) trazione del provino di PLA caricato con *biochar* trattato con soluzione acida.

### 3.4 Funzionalizzazione del biochar

L'idea di funzionalizzare il *biochar* nasce dall'esigenza di aumentarne la dispersione nel PLA in modo da aumentare l'omogeneità del *compound* migliorandone quindi le proprietà meccaniche. La struttura aromatica del *biochar* ricorda i fogli di grafene che compongono la grafite, per questo motivo si è scelto di consultare l'ampia letteratura inerente la sintesi dell'ossido di grafene nel tentativo di ottenere una reazione di ossidazione efficiente nei confronti del *biochar*. Le reazioni testate sono state essenzialmente cinque:

- la prima reazione eseguita è stata messa a punto per la sintesi del grafene dal ricercatore W. Hummers<sup>75</sup> e prevede l'utilizzo di acido solforico concentrato, acido nitrico e permanganato di potassio così da creare un ambiente fortemente ossidante tale da permettere la formazione di gruppi epossidici, ossidrilici e carbossilici sulla superficie dei fogli di grafene.

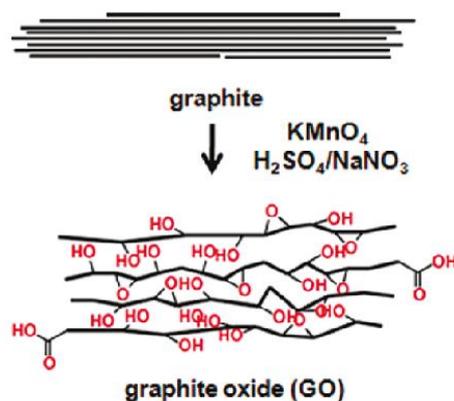


Figura 35. Schema relativo alla sintesi dell'ossido di grafene secondo Hummers

- la seconda prevede l'uso del perossido di benzoile (BPO) come agente ossidante e generatore di radicali, questo metodo è stato estrapolato da uno studio condotto dalla dall'università di Shanghai del 2009<sup>76</sup> e nel nostro caso riadattato con l'aggiunta di oligomeri dell'acido polilattico;
- la terza reazione consiste nell'ossidazione del *biochar* con perossido di idrogeno.
- nella quarta reazione si è scelto di funzionalizzare il *biochar* cercando di esterificare i gruppi ossidrilici già presenti sulla struttura con gli oligomeri del PLA in ambiente acido, la reazione è stata condotta in presenza di triacetina e di

ossido di antimonio come catalizzatore di transesterificazione allo scopo di ottenere oltre al *biochar* esterificato anche la transesterificazione della triacetina con gli oligomeri del PLA in modo da utilizzare il prodotto direttamente come possibile plastificante.

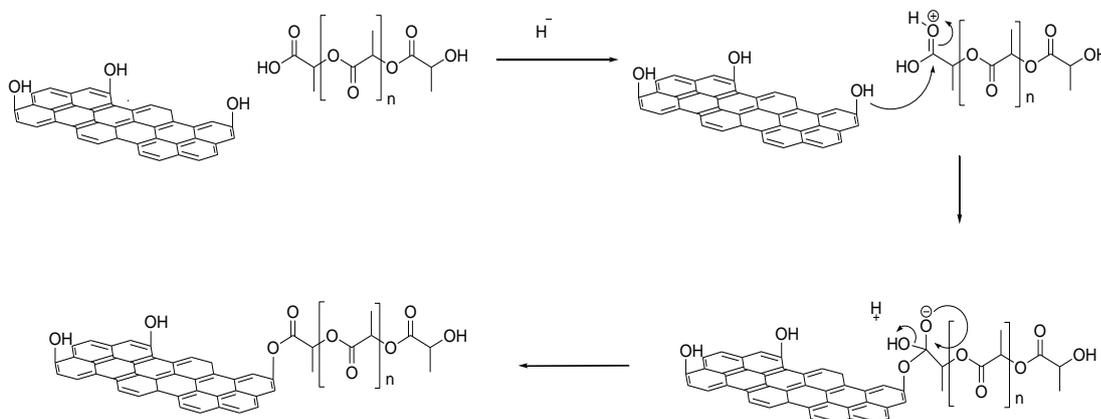


Figura 36. Schema della reazione di transesterificazione tra gli oligomeri ed il *biochar*

- L'ultima reazione prevede l'esterificazione dei gruppi ossidrilici presenti sul *biochar* con anidride succinica, reazione condotta sia in massa che in soluzione in presenza di  $K_3PO_4$  come catalizzatore.

Le prime tre reazioni mirano all'ossidazione della struttura aromatica del *biochar* allo scopo di formare acidi carbossilici ed epossidi capaci poi di interagire in maniera più efficace con la matrice di acido polilattico.

Le ultime due reazioni mirano invece a far reagire i gruppi ossidrilici attraverso reazioni di esterificazione con gli oligomeri dell'acido lattico e con l'anidride succinica in modo tale da ottenere delle molecole aggraffate alla superficie delle particelle del *biochar* che siano più compatibili con la matrice polimerica rispetto alle strutture aromatiche del *biochar* così da favorire una migliore dispersione delle particelle.

La seconda e la terza reazione non hanno portato a modifiche nella struttura del *biochar* probabilmente perché le condizioni di reazione risultavano essere troppo blande e non hanno permesso la formazione di gruppi epossidici o carbossilici.

La quarta reazione che prevedeva una contemporanea transesterificazione tra *biochar* e gli oligomeri e tra gli oligomeri e la triacetina, non ha permesso di ottenere in entrambi i casi alcun prodotto.

La prima reazione ha invece portato a buoni risultati in quanto, analizzando il prodotto all'FTIR è stato possibile notare un picco caratteristico, anche se non particolarmente intenso, dei gruppi carbossilici C=O a  $1707\text{ cm}^{-1}$  e un sostanziale incremento del picco a  $1098\text{ cm}^{-1}$  corrispondente allo stretching dei legami C-OH.

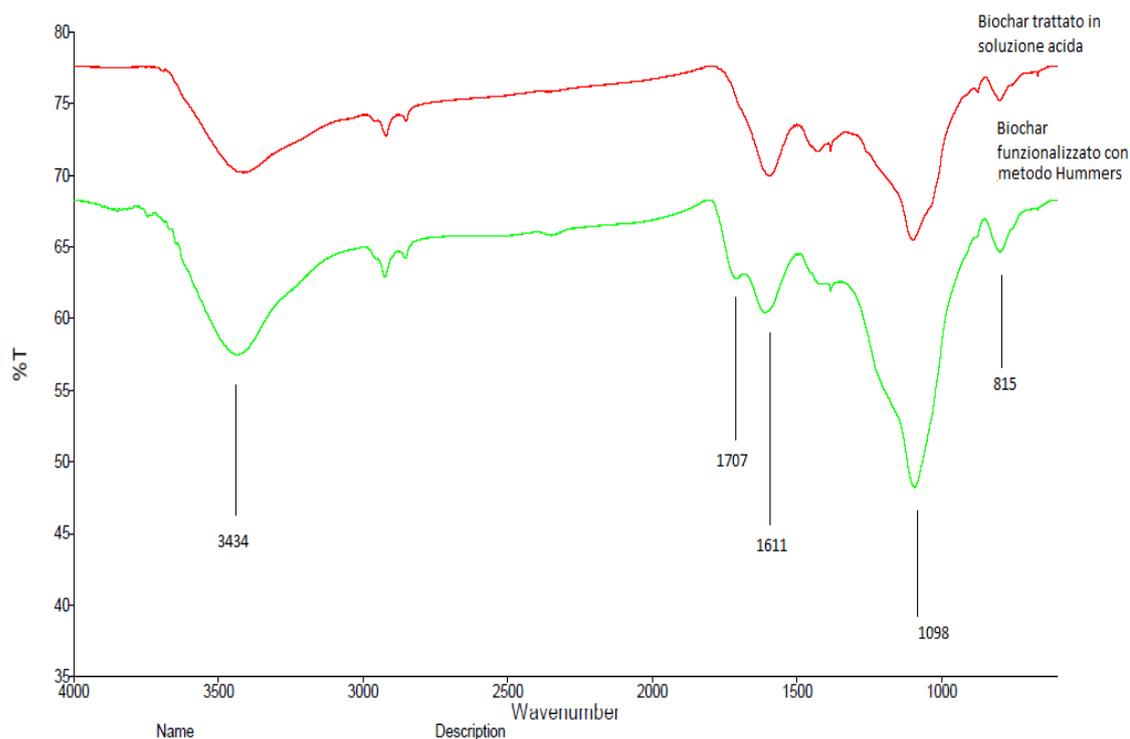


Figura 37. Spettro IR del *biochar* dopo la reazione Hummers (spettro verde) e *biochar* trattato in soluzione acida (spettro rosso)

L'ultima reazione ha portato all'aggraffaggio di acido succinico sul *biochar* a partire da anidride succinica tramite il seguente meccanismo:

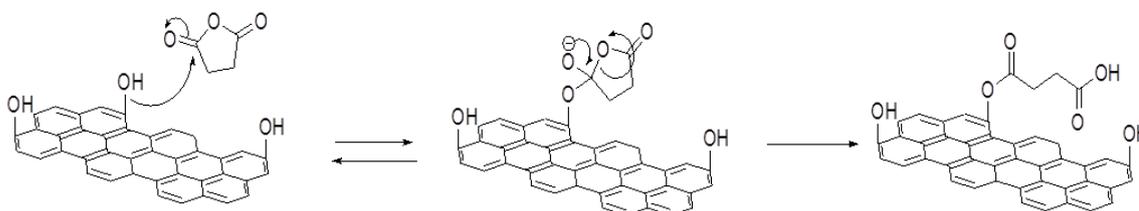


Figura 38. Schema della reazione di funzionalizzazione del *biochar* con l'anidride succinica

L'anidride succinica ha reagito tramite reazione di esterificazione con i gruppi ossidrilici presenti sulle particelle di *biochar* aprendosi e generando il residuo dell'acido succinico.

Dall'analisi FTIR effettuata sul prodotto è possibile notare la presenza di un picco intenso a  $1707\text{ cm}^{-1}$  corrispondente allo stretching del C=O dei gruppi carbossilici della molecola, è possibile notare anche l'incremento della banda a  $3434$  e  $1060\text{ cm}^{-1}$  corrispondenti rispettivamente allo stretching dei gruppi O-H e allo stretching del legame C-OH. Si ha inoltre un aumento del picco a  $2924\text{ cm}^{-1}$  corrispondente allo stretching dei C-H alifatici dovuto alla presenza all'acido succinico aggraffato.

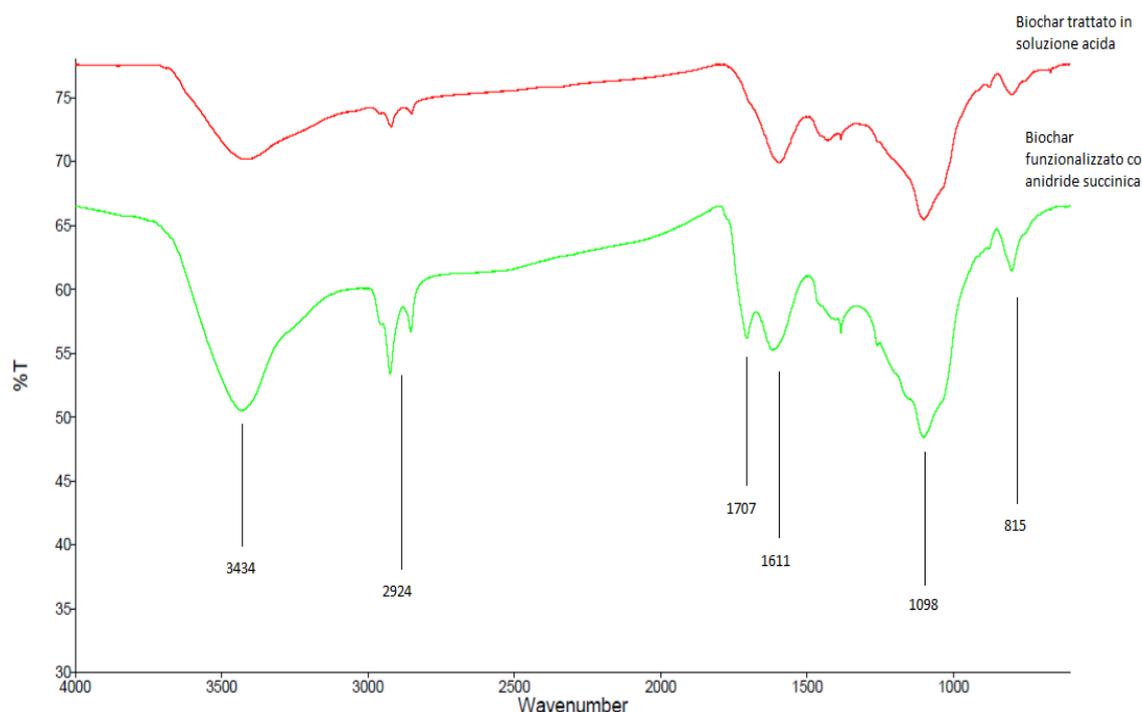


Figura 39. Spetto IR del *biochar* funzionalizzato con anidride succinica (spetto verde) a confronto con lo spettro del *biochar* trattato in soluzione acida (spetto rosso)

Dal confronto tra lo spettro dell'anidride succinica e lo spettro del prodotto funzionalizzato è possibile notare che il carbonile presente a  $1707\text{ cm}^{-1}$  nel prodotto non è attribuibile all'anidride succinica in quanto in questo caso i due picchi dai carbonili si hanno a  $1871$  e  $1787\text{ cm}^{-1}$ , quindi nel prodotto non si ha la presenza di anidride non reagita.

Su questo campione di *biochar* funzionalizzato sono state condotte inoltre analisi TGA per determinare quantitativamente quanta anidride succinica ha reagito legandosi alla struttura grafitica.

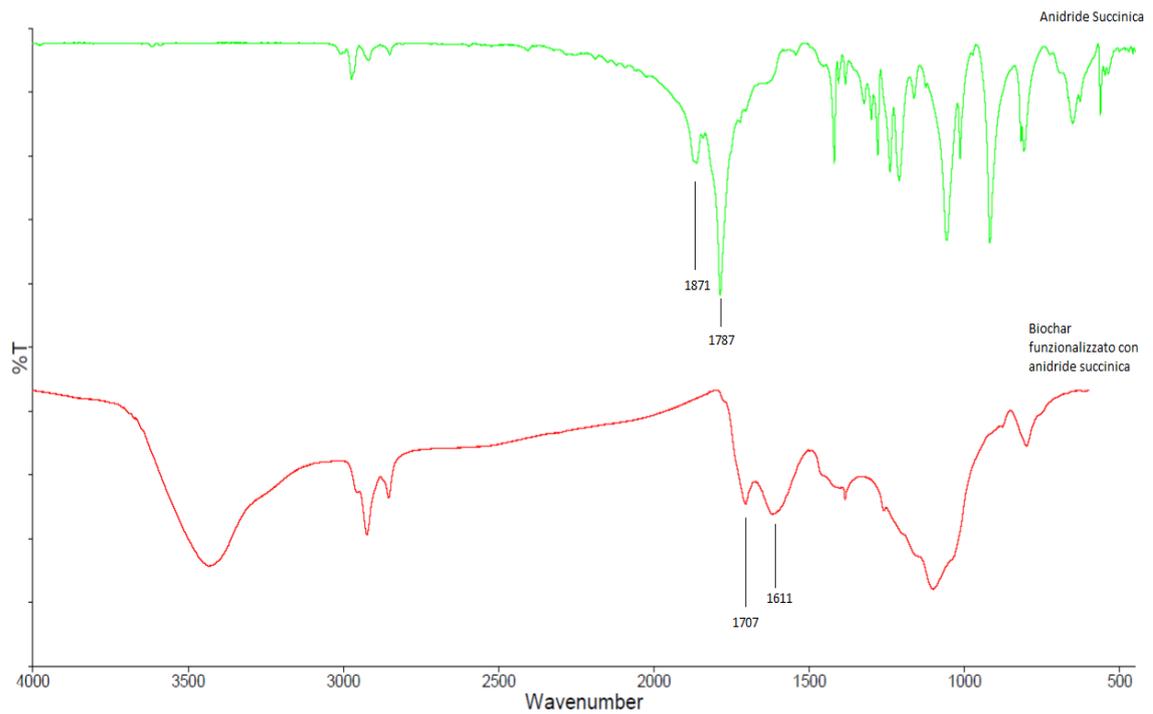


Figura 40. Spetto IR del *biochar* funzionalizzato con anidride succinica (spetto rosso) a confronto con lo spettro dell'anidride succinica (spetto verde).

Confrontando i due termogrammi si può valutare la quantità di anidride succinica che si è legata alla struttura del *biochar*. A 250°C si osserva una perdita di massa corrispondente al contenuto di esteri succinici pari all' 8,8% della massa totale del campione.

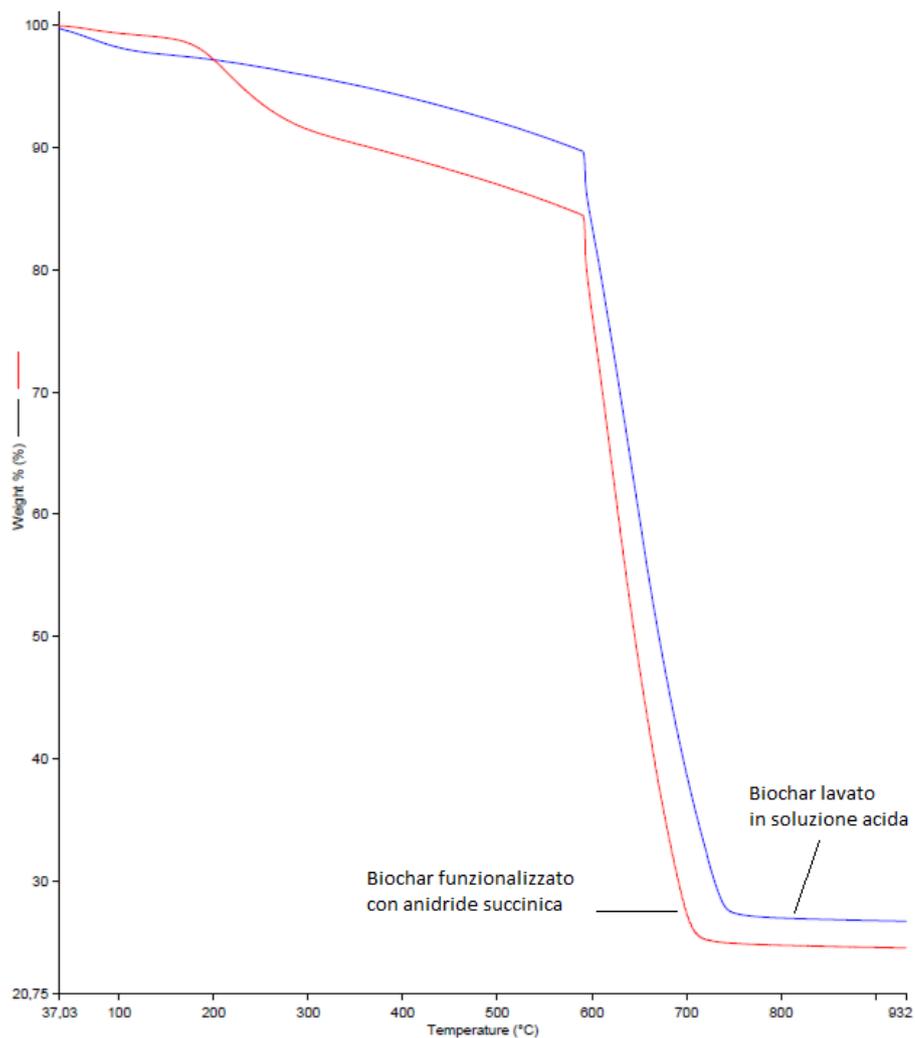


Figura 41. Termogramma TGA del *biochar* prima (termogramma blu) e dopo la reazione di funzionalizzazione (termogramma rosso)

### 3.5 *Compounds* a base di PLA e *biochar* funzionalizzato

I *biochar* funzionalizzati, ovvero ottenuti dalla prima e dall'ultima reazione sono stati impiegati per preparare nuovi *compounds* sempre all'1% in peso come i precedenti, da cui sono stati ottenuti film sui quali sono state effettuate prove di trazione e successivamente di strappo.

Nella seguente tabella sono riportati i risultati ottenuti dalle prove di trazione effettuate sui nuovi *compounds*.

Campioni	Modulo [MPa]	Deviazione standard	Carico a Snervamento [N]	Deviazione standard	allungamento a rottura %	Deviazione standard
PLAB_SA	1764	124	118	26	3	0,2
PLAB_Hum	1722	256	97	15	4	0,3
PLA	2080	136	111	9	28	0,3
Vaschette PET	1328	17	96	3	37	0,7
Vaschette PP	773	79	71	7	126	0,3

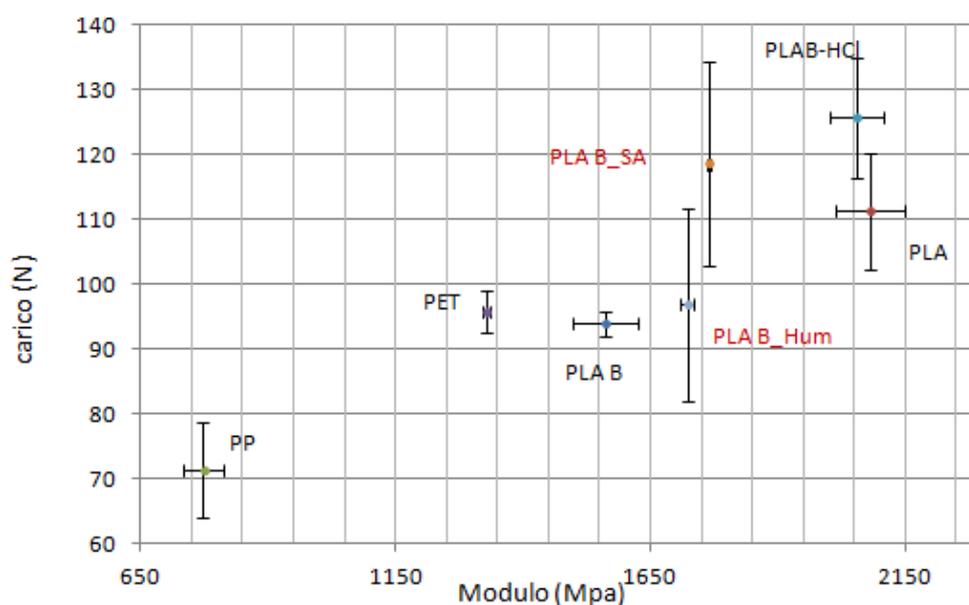


Grafico 3. Valori di modulo e di carico di snervamento, a confronto tra il *compound* a base di *biochar* tal quale, i *compound* a base di *biochar* funzionalizzato, il PLA e i materiali di riferimento

I risultati delle prove di trazione effettuate sui nuovi *compounds* hanno mostrato per entrambi una diminuzione del modulo rispetto al *compound* addizionato con *biochar* trattato in acido e al PLA tal quale, probabilmente questa diminuzione è legata ad una maggiore compatibilità tra *biochar* e la matrice polimerica nel caso in cui il primo non sia funzionalizzato. Inoltre i nuovi *compounds* presentano bassi valori di allungamento a rottura paragonabili ai precedenti *compounds* e quindi ancora troppo rigidi per lo scopo predefinito.

A fronte di questi risultati è stato scelto quindi di combinare i *biochar* funzionalizzati e non con plastificanti appositamente scelti per migliorare le proprietà meccaniche

cercando di aumentare l'allungamento a rottura e di non compromettere troppo il modulo ed il carico di snervamento.

### 3.6 *Compounds* e *Blends* a base di PLA addizionato a *biochar* sia funzionalizzato che tal quale con aggiunta di plastificanti, TPU o PBAT

La formulazione di nuovi *compounds* con plastificanti è stata effettuata allo scopo di ottenere un materiale meno fragile e con una buona resistenza a trazione e strappo, quindi cercando di aumentare l'allungamento a rottura e mantenere il modulo elastico a valori non inferiori a quelli posseduti dalla vaschetta di riferimento in polipropilene.

I plastificanti sono in genere molecole che presentano un basso peso molecolare e all'interno di una matrice polimerica portano ad un aumento della mobilità delle catene in quanto interponendosi tra di esse ne diminuiscono le interazioni, così le catene risultano più libere di muoversi producendo una diminuzione della Tg e della fragilità del materiale. Più di recente, anche per ovviare ai problemi di migrazione che possono affliggere i plastificanti a basso peso molecolare, sono stati sviluppati plastificanti oligomeri o polimerici.

I materiali che sono stati testati sono gli oligomeri dell'acido lattico, triacetina (triacetato di glicerolo), poli (butilenadipato co-tereftalato (PBAT) e poliuretano termoplastico (TPU). Le formulazioni che prevedono l'aggiunta di PBAT o TPU sono state denominate *Blends*, in quanto prevedono la combinazione di due polimeri strutturalmente diversi.

Sono stati preparati quindi nuovi *compounds* e *blends* con concentrazioni di *biochar* funzionalizzato e non, sempre all'1% in peso. Per gli altri additivi polimerici le concentrazioni aggiunte sono state pari al 2,5%, 5% e 10%. La tabella di seguito riporta le percentuali dei diversi componenti nelle diverse formulazioni.

campioni	PLA % (w/w)	Biochar % (w/w)	Biochar Humm. % (w/w)	Biochar trattato HCL % (w/w)	Biochar fun SA % (w/w)	OLA 2 % (w/w)	PBAT % w/w	TPU % w/w	Triacetina %
PLAB-2,5T	96,5	1,0						2,5	
PLAB-5T	94,0	1,0						5,0	
PLAB_Hum-5T	94,0		1,0					5,0	
PLAB_HCl-5T	94,0			1,0				5,0	
PLAB_SA-5T	94,0				1,0			5,0	
PLAB-O-10T	88,0	1,0				1,0		10,0	
PLAB-O-10P	88,0	1,0				1,0	10,0		
PLAB-2,5TAc	96,5	1,0							2,5

Come per i precedenti *compounds*, anche da queste formulazioni sono stati ricavati i provini per le prove di trazione. I dati ottenuti dalle prove sono stati confrontati poi con i valori ottenuti dalle precedenti formulazioni.

Campioni	Modulo [MPa]	Deviazione standard	Carico a Snervamento [N]	Deviazione standard	Allungamento a rottura %	Deviazione standard
PLA B	1562	126	94	4	2,9	0,4
PLAB-2,5T	1375	26	73	7	2,9	0,5
PLAB-5T	1440	101	79	6	3,7	0,6
PLAB-O-10T	1162	88	59	9	2,5	0,6
PLAB-O-10P	1285	57	66	5	2,6	0,4
PLAB-2,5TAc	1517	219	75	11	3,6	0,7
PLA B_Humm	1723	256	97	15	3,6	0,3

PLAB_Humm-5T	1393	71	88	2	5,5	0,9
PLA B_HCl	2055	104	126	9	3,1	0,2
PLAB_HCl-5T	1622	62	114	10	3,7	0,3
PLA B_SA	1764	124	119	26	2,6	0,2
PLAB_SA-5	1465	34	102	3	2,6	0,2
PLA 4043D	2080	136	111	9	27,8	0,3
Vaschette in PP	773	79	71	7	37	0,7
Vaschette in PET	1328	17	96	3	126	0,3

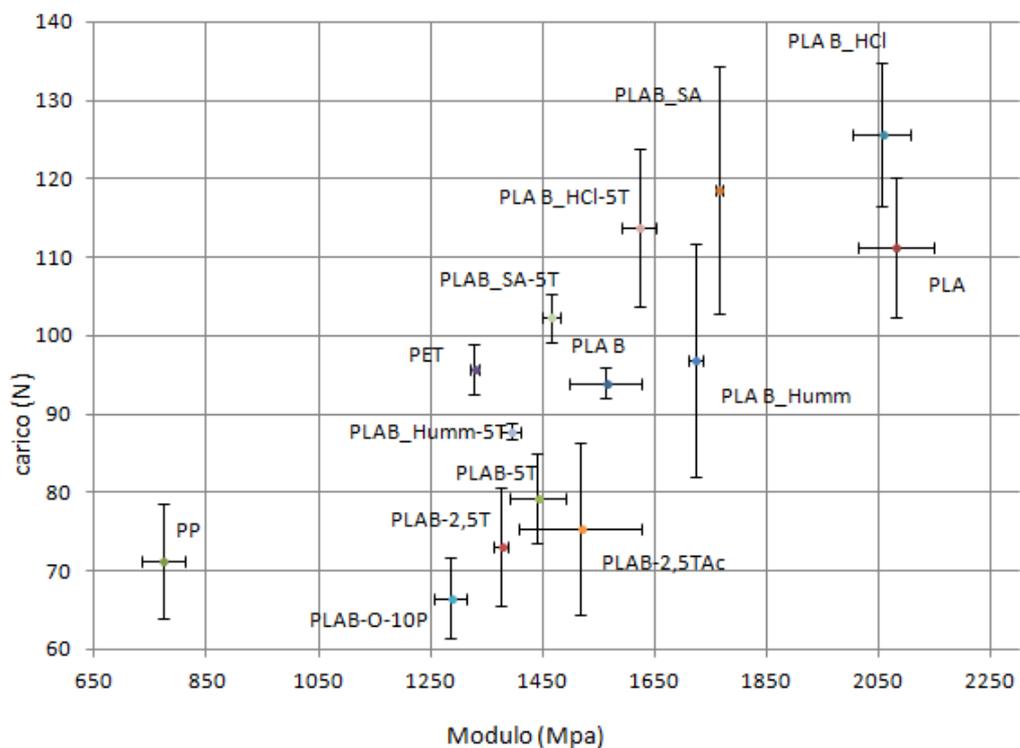


Grafico 4. Valori di modulo e di carico di snervamento a confronto tra i vari *compounds*, le varie *blends*, il PLA e i materiali di riferimento

Per le formulazioni che presentano l'aggiunta del TPU si può notare una progressiva diminuzione del valore di carico di snervamento e modulo elastico all'aumentare della

percentuale di polimero aggiunta, mentre si ha un maggiore allungamento a rottura dei provini in trazione.

Lo stesso andamento si può osservare per i *compounds* contenenti OLA2 , triacetica e le *blends* con il PBAT, ottenendo un crollo dei valori di carico e di modulo, senza però un significativo aumento dell'allungamento a rottura.

Sulle *Blends* formulate con l'aggiunta di *biochar* funzionalizzato con metodo Hummers, con anidride succinica , tal quale e trattato in soluzione acida, con e senza aggiunta di TPU, sono state condotte prove di strappo eseguite anch'esse all'Instron secondo metodiche BS EN ISO 6383-1:2004 per determinarne la resistenza del materiale a lacerazione (RS).

Le prove sono state eseguite testando provini ottenuti dai film precedentemente preparati alla pressa, di cui è stato misurato con precisione lo spessore con un micrometro in quanto il comportamento dei materiale durante la produzione dei films potrebbe essere leggermente variabile.

Campione	Carico [N]	Deviazione standard	RS	Deviazione standard	Spessore
PLAB-5T	3,7	0,4	12,2	1,2	0,30
PLA B-Humm-5T	4,9	0,5	16,3	1,8	0,25
PLAB-HCl-5T	2,7	0,5	13,3	2,0	0,21
PLAB-SA-5T	3,7	0,4	13,8	1,2	0,27
PLA 4043d	11,4	0,2	25,4	0,4	0,35
Vaschette PP	23,7	0,3	59,3	0,2	0,4
Vaschette PET	39,9	0,2	115,3	0,5	0,33



Figura 42. Prova di Strappo all'Instron su un campione di PLA

Tutte le formulazioni che non contengono TPU non hanno prodotto dei risultati accettabili secondo gli standard del test di strappo in quanto i provini sono risultati troppo fragili nelle condizioni in cui viene effettuato il test, di conseguenza è stato possibile confrontare solo i *compounds* contenenti TPU.

Dalle prove meccaniche di strappo e di trazione è stato osservato che il blends più adatto allo scopo è il PLA B-Humm-5T contenente 5% di TPU e 1% di biocha funzionazlizzato con metodo Hummers, in quanto presenta valori di cario di snervamento, modulo elastico, allungamento a rottura e resistenza a lacerazione paragonabili ai valori della vaschetta di PET.

### 3.7 Prove di trazione a caldo eseguite mediante analizzatore DMTA

La finestra di termoformatura, come già descritto nell'introduzione, rappresenta l'intervallo di temperatura in cui il polimero è sufficientemente flessibile da poter essere allungato e modellato nel prodotto che si desidera realizzare.

Per uno sviluppo futuro del progetto, allo scopo di ottenere informazioni sulle migliori condizioni di termoformatura delle formulazioni ottenute, sono state condotte prove di trazione a diverse temperature superiori alla temperatura di transizione vetrosa  $T_g$ , in particolare, osservando la capacità del materiale di deformarsi a caldo. Queste prove sono state eseguite utilizzando un analizzatore dinamico meccanico (DMTA) impostando lo strumento per prove di trazione con afferraggi adeguati alla geometria tensile e al tipo di materiale. Come è noto le curve isoterme sforzo deformazione ottenute da queste prove sono strettamente dipendenti dalla velocità di deformazione quindi da prove effettuate a velocità differenti ci si aspettano risultati diversi. Nel nostro caso le analisi sono state condotte a una velocità tale da riuscire ad ottenere un'analisi significativa ovvero operando entro i limiti imposti dallo strumento cioè 4 N di carico massimo e 25 mm di corsa massima dello shaft.

I materiali testati sono stati PLA B-Humm ed PLA B-Humm-5T in quanto PLA B-Humm è risultato il migliore materiale formulato mentre PLA B-Humm differisce dal precedente solo per l'assenza di TPU nella formulazione. Questo risulta utile per ottenere informazioni su come la presenza di TPU modifichi le proprietà meccaniche del materiale a temperature superiori della  $T_g$ . Da questi due materiali sono stati ottenuti i film polimerici da cui sono stati poi ricavati provini di forma rettangolare di lunghezza 25 mm, larghezza 5 mm e spessore 0,3 mm necessari per lo svolgimento delle prove che sono state programmate utilizzando un tratto utile di 10 mm ed una velocità di deformazione di  $0,005 \text{ s}^{-1}$  in condizioni isoterme a temperature comprese tra la  $T_g$  e la temperatura di fusione. Tali temperature si ricavano dalla osservazione dei termogrammi DSC riportati in Figura 43.

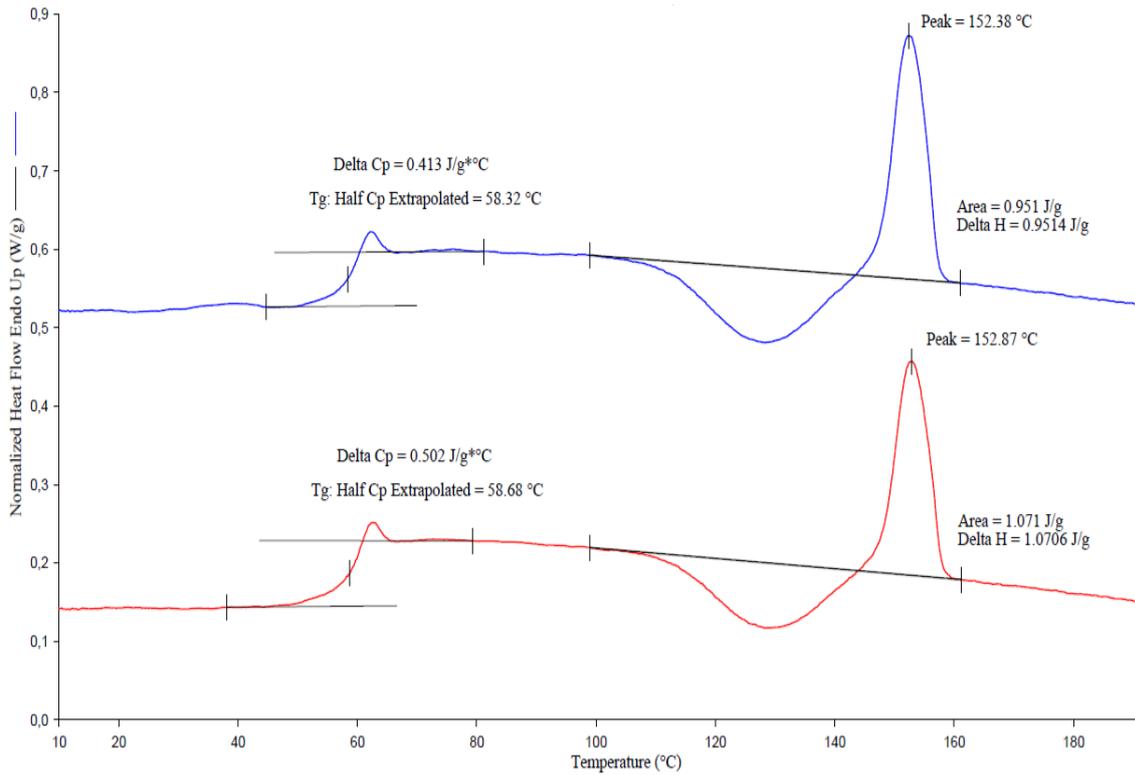


Figura 43. DSC di confronto tra il *blend* PLA B-Humm-5T (curva Blu) e il *blend* PLA B-Humm (curva rossa)

Il provino PLA B-Humm è stato testato alla temperatura di 75, 85, 95, 105 e 120°C e le curve risultanti sono state poste a confronto in un grafico sforzo-deformazione.

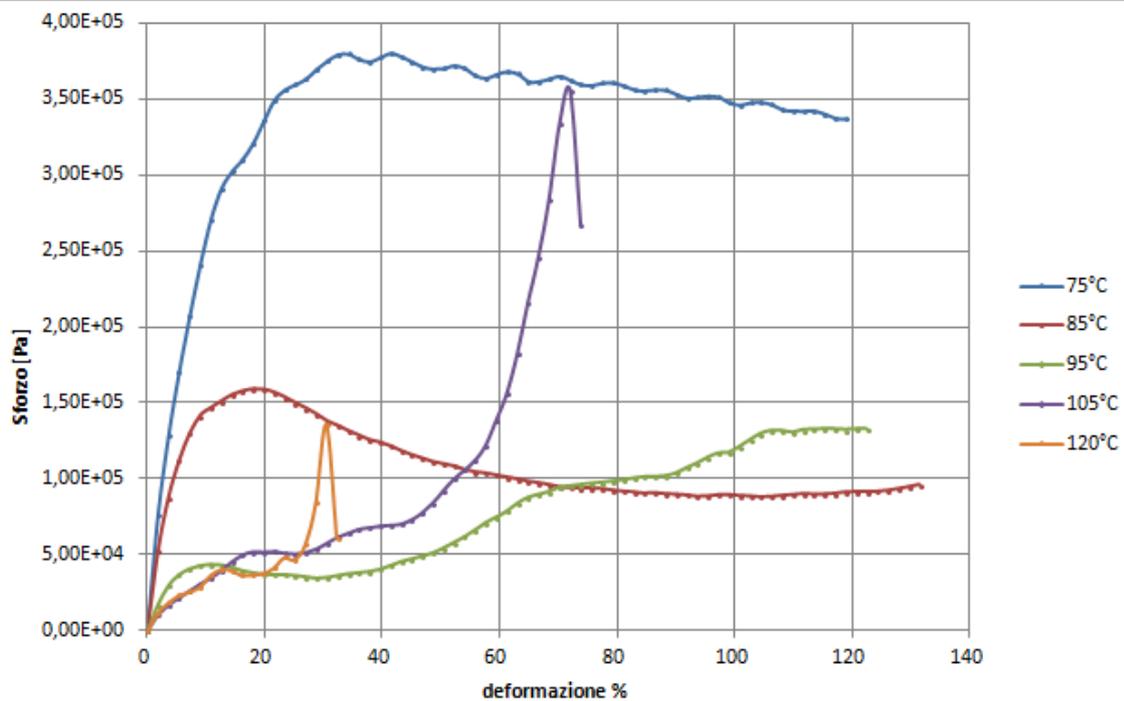


Figura 44. Confronto tra le curve di trazione a caldo effettuate alla DMTA sul provino PLA B-Humm testate a 75, 85, 95, 105 e 120°C

Dal grafico è possibile notare che già a temperatura di 95 °C nei provini compaiono fenomeni di cristallizzazione sotto stiro, questo fenomeno comporta un irrigidimento del campione richiedendo un aumento dello sforzo per essere deformato. Alla temperatura di 105°C si ha una deformazione massima del 50% prima che la cristallizzazione sotto stiro provochi un aumento della rigidità del materiale tale da causarne la rottura, in questo caso l'irrigidimento viene favorito anche parzialmente dalla cristallizzazione a freddo che avviene sul campione tra 100 e 150°C (Figura 43). A 120°C il fenomeno è ancora più evidente causando una rottura del provino già al 30% di allungamento. Come è possibile notare dal grafico la prova a 85°C permette di ottenere una deformazione maggiore del 100% senza incorrere nella formazione di una fase cristallina causata dalla cristallizzazione sotto stiro del provino. Alla temperatura di 75°C è possibile notare un andamento simile a quello a 85°C ma lo sforzo richiesto per deformare il provino è maggiore del doppio.

È quindi possibile affermare che l'intervallo di temperature ottimali per termoformare il materiale al di sopra del 100% vanno dalla Tg alla temperatura di inizio del fenomeno di cristallizzazione a freddo.

Il provino PLA B-Humm-5T è stato testato alla temperatura di 82,5, 85 e 90 °C e le curve risultanti anche in questo caso sono state riportate in un grafico sforzo-deformazione.

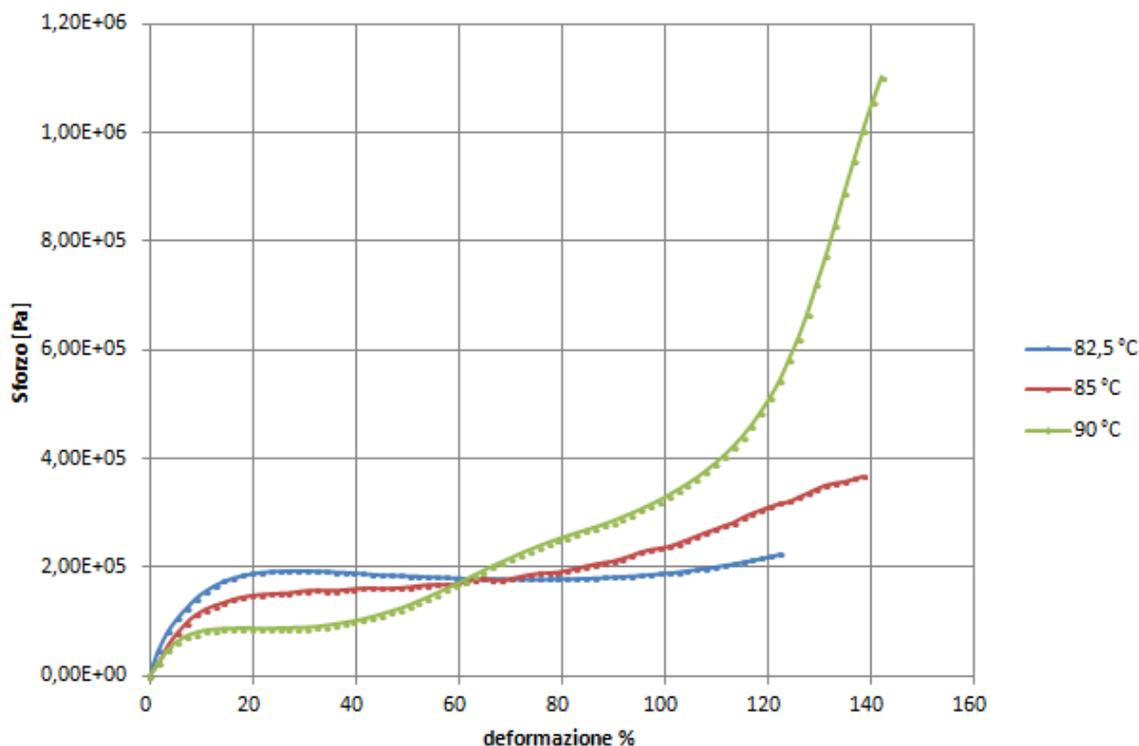


Figura 45. Confronto tra le curve di trazione a caldo effettuate alla DMTA sul provino PLA B-Humm-5T testato a 82,5 , 85 e 90°C

Le curve di trazione effettuate a varie temperature del PLA B-Humm-5T presentano tutte fenomeni di cristallizzazione sotto stiro.

Alla temperatura di 85°C il campione manifesta un irrigidimento a partire da valori di deformazione superiori al 70% mentre nel caso di PLA B-Humm visto precedentemente questo fenomeno compare a deformazioni superiori al 100%. A 82,5 °C PLA B-Humm-5T presenta l'aumento dello sforzo dopo valori di deformazione superiori al 110% causato dalla cristallizzazione sotto stiro, mentre a 90°C questo fenomeno si manifesta già al 50% di deformazione.

È possibile dunque affermare che la presenza di TPU nel campione favorisce il fenomeno di cristallizzazione sotto stiro, molto probabilmente questo effetto è causato dalla maggiore mobilità molecolare delle catene di acido polilattico in presenza di molecole di TPU che ne facilitano l'allineamento durante lo stiro.

### 3.8 Prove di termoformatura

Sui film ottenuti dalla *blend* PLAB-Humm-5T sono state condotte prove di termoformatura sotto vuoto al fine di testare la reale lavorabilità del materiale.

Queste prove sono state effettuate tramite un prototipo costruito in laboratorio e utilizzando una pistola termica per portare il materiale a rammollimento sopra la propria temperatura di transizione vetrosa.

Il prototipo è costituito da una scatola in legno provvista di un raccordo laterale per facilitare il collegamento con il sistema di vuoto e di un piatto forato sovrastante sigillato sulla scatola.

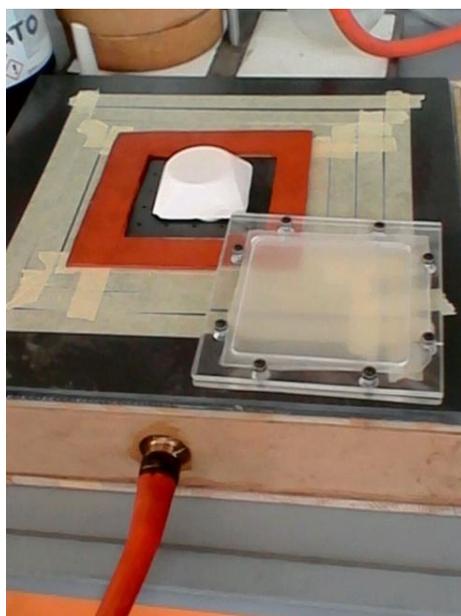


Figura 46. Prototipo per le prove di termoformatura.

Il film dopo essere stato riscaldato fino a renderlo plastico, è stato posto su di uno stampo positivo grazie all'aiuto di un supporto in plexiglass per bloccare il film durante la termoformatura. Tramite l'azione del vuoto e del calore il film rammollito è stato fatto aderire allo stampo in modo da ottenere l'oggetto della forma prefissata.



Figura 47. Termoformati in PLAB-Humm-5T

Sono state testate diverse forme ottenendo facilmente buoni termoformati per sola azione del vuoto e senza un controllo rigoroso della temperatura.

## 4. Conclusioni

Il lavoro di ricerca sviluppato e descritto in questo elaborato ha portato all'ottenimento di un materiale completamente *biobased* e biodegradabile con proprietà meccaniche simili a quelle dei materiali a base di PET e PP addizionati con *carbon black*, utilizzati attualmente per la produzione di vaschette nere termoformate.

Le prime formulazioni prodotte dall'aggiunta di *biochar* tal quale alla matrice di acido polilattico hanno portato all'ottenimento di materiali fragili con valori di modulo e di carico ridotti accompagnati da valori di allungamento a rottura percentuale massimi del 2%. Queste proprietà indicano un peggioramento delle caratteristiche meccaniche rispetto a quelle possedute dalla matrice.

Analizzando successivamente il *biochar* attraverso analisi FTIR è stata notata la presenza di carbonato di calcio che è stato rimosso tramite lavaggi in soluzione acida. Il *biochar* così trattato ha determinato un aumento di modulo elastico del materiale rispetto al primo *compound* e un aumento del carico di snervamento fino a 126 N, al di sopra del carico del PLA tal quale pari a 111 N. Tuttavia, l'allungamento a rottura non è stato migliorato rimanendo paragonabile a quello del *compound* precedente. Questo fenomeno è stato attribuito ad un aumento della compatibilità del *biochar* con la matrice polimerica.

Per favorire quindi la compatibilizzazione del *biochar* con il PLA sono state sviluppate reazioni di funzionalizzazione delle particelle carboniose allo scopo di migliorarne la compatibilità e dispersione nella matrice polimerica, per conseguire un miglioramento delle proprietà meccaniche.

Tra le reazioni di funzionalizzazione sviluppate i risultati migliori sono stati ottenuti dalla reazione effettuata con il metodo Hummers e dalla funzionalizzazione con anidride succinica. Come è possibile osservare dalle analisi FTIR dei prodotti delle reazioni di funzionalizzazione, con il metodo Hummers le condizioni fortemente ossidanti hanno portato alla formazione di gruppi carbossilici, mentre nel caso della funzionalizzazione con anidride succinica è stato possibile osservare una parziale esterificazione degli ossidrili presenti nella struttura del *biochar*.

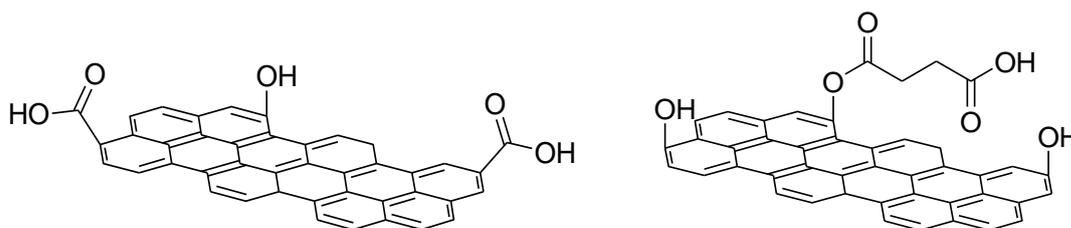


Figura 48. Prodotto della reazione di funzionalizzazione con metodo Hummers e prodotto di funzionalizzazione del *biochar* con anidride succinica

I compound ottenuti con questi due *biochar* hanno portato ad un miglioramento delle proprietà meccaniche del materiale come modulo elastico e carico di snervamento ma mantenendo scarsi valori di allungamento a rottura e resistenza a lacerazione.

Allo scopo quindi di migliorare questi valori sono state messe a punto formulazioni che hanno previsto l'aggiunta di plastificanti, poli(butilenadipato co-tereftalato) (PBAT) e il poliuretano termoplastico (TPU). In particolare è stato ottenuto una *blend* composto da acido polilattico, 1% di biochar funzionalizzato con metodo Hummers e 5% di TPU, che ha portato come verificato tramite prove di trazione a valori di modulo elastico e carico di snervamento vicini ai valori delle vaschette in PET prese come riferimento.

Di seguito sono stati riportati i valori ottenuti dalla prove di trazione della *blend* a confronto con i valori ottenuti dai materiali di riferimento e dal PLA.

Campioni	Modulo [MPa]	Deviazione standard	Carico a Snervamento [N]	Deviazione standard	Allungamento a rottura %	Deviazione standard
<b>PLAB_Humm-5T</b>	<b>1393</b>	<b>71</b>	<b>88</b>	<b>2</b>	<b>5,5</b>	<b>0,9</b>
PLA 4043D	2080	136	111	9	27,8	0,3
Vaschette in PP	773	79	71	7	37	0,7
Vaschette in PET	<b>1328</b>	17	<b>96</b>	3	<b>126</b>	0,3

Le prove di strappo effettuate su questo *blend*, per determinare la resistenza alla lacerazione del materiale (RS), hanno condotto a risultati migliori rispetto ai *blend* testati precedentemente ottenendo il valore più alto. Questo valore risulta però ancora troppo basso per essere paragonato ai valori del PET e del PP.

Campione	Carico [N]	Deviazione standard	RS	Deviazione standard	Spessore
PLAB-5T	3,7	0,4	12,2	1,2	0,30
<b>PLA B-Humm-5T</b>	<b>4,9</b>	<b>0,5</b>	<b>16,3</b>	<b>1,8</b>	<b>0,25</b>
PLAB-HCI-5T	2,7	0,5	13,3	2,0	0,21
PLAB-SA-5T	3,7	0,4	13,8	1,2	0,27
PLA 4043d	11,4	0,2	25,4	0,4	0,35
Vaschette PP	23,7	0,3	59,3	0,2	0,4
Vaschette PET	39,9	0,2	115,3	0,5	0,33

Su questa *blend* sono state fatte inoltre prove di trazione mediante DMTA a diverse temperature tutte superiori alla temperatura di transizione vetrosa  $T_g$ , allo scopo di ottenere informazioni sulle migliori condizioni di termoformatura della *blend*. Da queste analisi è stato possibile notare che il materiale cristallizza solo a freddo e che durante le prove di trazione a temperature differenti, il materiale subisce fenomeni di cristallizzazione sotto stiro che ne limitano la deformazione percentuale.

Questo fenomeno di cristallizzazione sotto stiro è favorito dalla presenza di TPU nel campione, causato probabilmente dalla maggiore mobilità molecolare delle catene di acido polilattico facilitandone così l'allineamento durante lo stiro.

Le prove di termoformatura condotte in fine su questa *blend* hanno permesso di ottenere facilmente oggetti della forma desiderata anche senza un controllo rigoroso della temperatura.

È dunque possibile immaginare in futuro l'eventuale sviluppo a livello pilota di termoformati a base di questo nuovo materiale ottenendo vaschette nere *biobased*, biodegradabili e compostabili. Così facendo si sostituirebbero materiali tradizionali di origine fossile come PP e PET portando ad una riduzione delle emissioni di  $CO_2$  e soprattutto verrebbero eliminati i problemi relativi allo smaltimento del materiale a fine utilizzo. Considerando un possibile sviluppo futuro del progetto, sarà necessario migliorare le proprietà meccaniche di questo materiale incrementandone ulteriormente i valori di allungamento a rottura e di resistenza a lacerazione.

## 5. Parte sperimentale

### 5.1 Materiali

Come base delle *compounds* è stato utilizzato PLA INGEO 4043D fornito da NatureWorks . Come *biochar* è stato utilizzato un prodotto fornito dalla Sonnenerde ottenuto dalla pirolisi della lolla di riso e degli scarti dell'industria della carta. Sono stati inoltre utilizzati oligomeri dell'acido lattico OLA2 forniti dalla Condensia Quimica, TPU Apiplastic e PBAT Basf Ecoflex F.

Tutti i solventi e i reagenti sono stati forniti dalla Sigma –Aldrich ed utilizzati tal quali.

### 5.2 Strumentazione per la caratterizzazione dei prodotti

Le analisi termogravimetriche sono state effettuate tramite l'utilizzo di una termobilancia Perkin-Elmer TGA 4000. Gli spetti IR sono stati acquisiti utilizzando uno spettrometro Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR. Per la determinazione delle dimensioni delle particelle è stato utilizzato un microscopio ottico Axioskop 2 Zeiss . Per la formulazione dei *compounds* e dei *blends* è stato utilizzato un Brabender mixer mentre per la produzione dei film polimerici è stata impiegata una pressa riscaldante Carver, munita di sistema di raffreddamento ad acqua corrente. Le proprietà termiche dei polimeri sono state studiate tramite l'utilizzo di un calorimetro differenziale a scansione Perkin-Elmer DSC-6.

Le prove meccaniche di strappo e di trazione sui provini sono state condotte con una strumentazione INSTRON 5966 provvista di afferraggi adatti alla trazione di film sottili..

### 5.3 Lavaggio del *biochar* in soluzione acida

Sono stati trattati 3 g di *biochar* con una soluzione di HCl 3M a 70 °C per 1h. La sospensione è stata successivamente filtrata e il solido lavato con acqua. Il *biochar* trattato è stato poi lasciato essiccare in stufa a vuoto a 70°C. Il prodotto è stato caratterizzato attraverso analisi FTIR in trasmissione su pastiglie di KBr allo 0,1% di *biochar*.

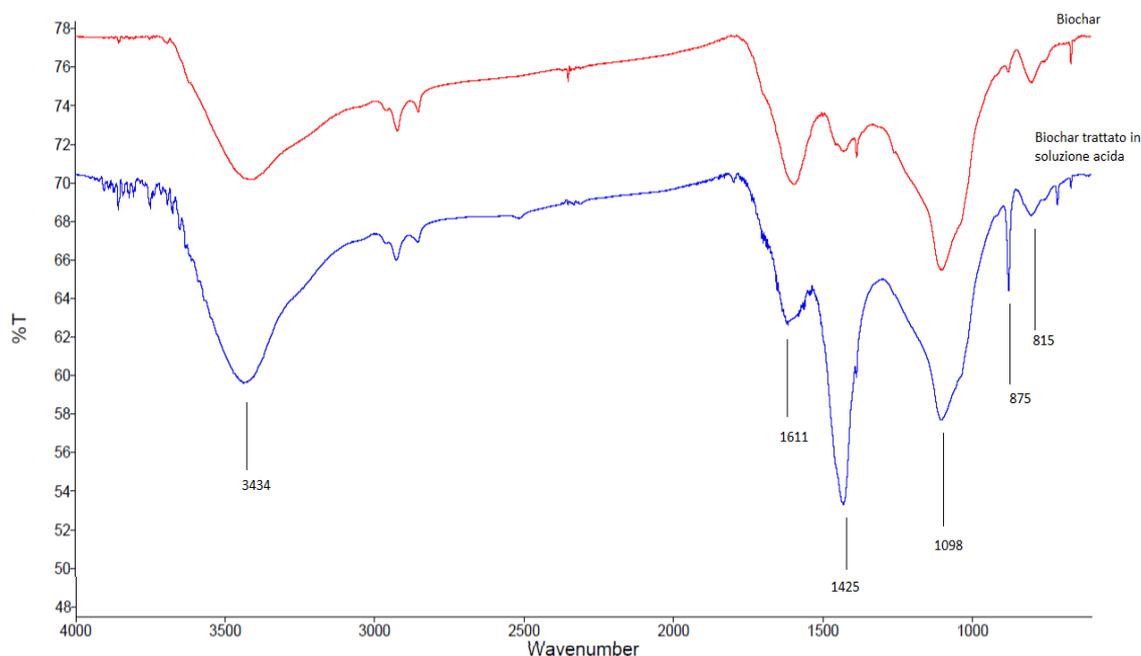


Figura 47. spettro IR del biochar tal quale e del *biochar* dopo il lavaggio in soluzione acida

$\nu$  C=C aromatici  $1611\text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega$  C-H aromatici  $815\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  O-H  $3434\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  C-OH  $1098\text{ cm}^{-1}$ ,  
 $\nu$  C=O  $1425$  e  $\omega$  O-C=O  $875\text{ cm}^{-1}$ .

#### 5.4 Funzionalizzazione del *biochar* tramite metodo Hummers senza $\text{NaNO}_3$

In un pallone da 500 ml munito di ancorotta magnetica, sono stati inseriti 3 g di *biochar* tal quale e 70 ml di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 96%. Successivamente il pallone è stato posto in un bagno di ghiaccio per mantenere la temperatura al di sotto dei  $20^\circ\text{C}$  e sotto agitazione sono stati aggiunti 9 g di  $\text{KMnO}_4$ . La miscela viscosa è stata poi portata e mantenuta a bagnomaria alla temperatura di  $40^\circ\text{C}$  per 30 minuti. Al termine, la miscela di reazione è stata sgocciolata lentamente sotto agitazione in un pallone contenente 150 ml di acqua e portata alla temperatura di  $95^\circ\text{C}$  per 15 min. Sono stati poi aggiunti lentamente alla soluzione 15 ml di  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% v/v ottenendo una sospensione di colore verde/marrone (figura 49). La sospensione è stata successivamente filtrata su Buchner e lavata con 250 ml di soluzione 1:10 di HCl 37% e lasciata essiccare in stufa a vuoto alla temperatura di  $70^\circ\text{C}$  fino a peso costante.



Figura 49. reazione di funzionalizzazione del *biochar* con metodo Hummers

Per caratterizzare il prodotto sono state effettuate analisi FTIR in trasmissione su pasticche di KBr e contenente lo 0,1% di *biochar* funzionalizzato.

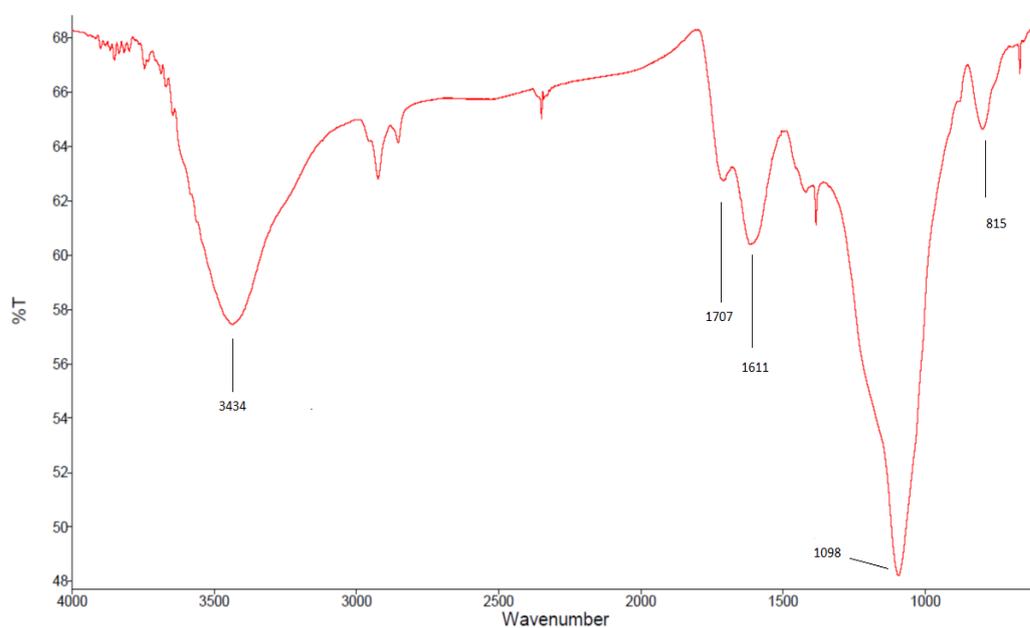


Figura 50. spettro IR eseguite sul *biochar* funzionalizzato

$\nu$  C=C aromatici a  $1611 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega$  C-H aromatici  $815 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  OH  $3434 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  C=O  $1707 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  C-OH a  $1098 \text{ cm}^{-1}$ .

Inoltre sul biochar funzionalizzato sono state condotte analisi termogravimetriche TGA , riscaldando il campione alla velocità di 10°C/min, in atmosfera di azoto da 35 a 600 °C e in flusso d'aria da 600°C fino alla temperatura massima di 900°C.

## 5.5 Funzionalizzazione del *biochar* con perossido di benzoile e oligomeri dell'acido lattico

Sono stati aggiunti in un pallone da 100 ml 2,5 g di *biochar*, 1g di perossido di benzoile (BPO) e 5 g di OLA2 sotto agitazione magnetica, portando e mantenendo il sistema alla temperatura di 70°C per 30 minuti. Al termine la miscela è stata sospesa in un soluzione di acqua e acetone in rapporto 2:1. Successivamente è stata filtrata su filtro in teflon e il filtrato lavato ripetutamente con acetone. Il solido è stato poi posto in stufa per essere essiccato. Anche in questo caso il *biochar* ottenuto è stato analizzato attraverso analisi FTIR su pastiglie di KBr e 0,1% di campione. La reazione non è avvenuta in quanto dallo spettro IR non è stata notata alcuna differenza dei gruppi funzionali del *biochar* prima e dopo il trattamento.

## 5.6 Ossidazione del *biochar* con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La reazione consiste nel fare reagire 2 g di *biochar* con 20 ml di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (v/v) sotto agitazione per un tempo prolungato di 16 ore a temperatura ambiente. Al termine è stata filtrata la sospensione su imbuto buchner ed il solido lasciato essiccare in stufa. Anche in questo caso il *biochar* ottenuto è stato analizzato attraverso analisi FTIR su pastiglie di KBr e 0,1% di campione. La reazione non è avvenuta in quanto dallo spettro IR non è stata notata alcuna differenza dei gruppi funzionali del *biochar* prima e dopo il trattamento.

## 5.7 Funzionalizzazione del *biochar* con oligomeri dell'acido lattico

Sono stati inseriti in un pallone da 50 ml, 10g di OLA2 e 0,5 ml di H<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> al 96%; subito dopo sono stati aggiunti sotto agitazione 2 g di biochar, 2 g di triacetina (triacetato di

glicerile) e 0,01 g di catalizzatore  $Sb_2O_3$ . Il pallone è stato immerso poi in bagno di olio e portato alla temperatura di  $130^\circ C$  sotto atmosfera inerte di  $N_2$  per 3 ore. Al termine della reazione la miscela è stata sospesa in etere etilico e filtrata tramite imbuto buchner, ottenendo una fase solida su cui sono stati fatti lavaggi successivi con acqua e soluzione di carbonato di sodio al 5% per neutralizzare l'eventuale presenza di  $H_2SO_4$  residuo. Il solido è stato poi posto in stufa per essere essiccato. Il permeato è stato trasferito in un imbuto separatore per separare la fase organica dalla fase acquosa, e infine il solvente organico è stato allontanato all'evaporatore rotante.

Il *biochar* filtrato è stato caratterizzato tramite analisi FTIR su pasticca di KBr 0,1% di campione mentre sulla fase liquida è stata effettuata un'analisi ATR. Dalla reazione non si è ottenuto alcun prodotto in quanto dallo spettro IR non è stata notata alcuna differenza dei gruppi funzionali del *biochar* prima e dopo il tentativo di reazione, né alcun prodotto di tran esterificazione tra la triacetina e gli oligomeri.

## 5.8 Funzionalizzazione del *biochar* con anidride succinica

La seguente reazione è stata eseguita in un provettone dotato di ancoretta magnetica, andando a fondere 4 g di anidride succinica in un bagno di olio alla temperatura di  $120^\circ C$ . Successivamente sono stati aggiunti all'anidride fusa 4 g di *biochar* e 0,4 g di  $K_3PO_4$  per catalizzare la reazione. La miscela è stata poi posta in agitazione per 2 ore alla temperatura di  $120^\circ C$ . Successivamente la miscela è stata fatta raffreddare a temperatura ambiente ottenendo un solido composto da *biochar* e anidride succinica non reagita risolidificata, quindi il solido è stato risospeso in 20 ml di acetone in modo da solubilizzare l'anidride e poter separare il *biochar* tramite filtrazione su imbuto Buchner. Il *biochar* filtrato è stato ulteriormente lavato con altri 20 ml di acetone in modo da eliminare completamente l'anidride succinica. Per eliminare il catalizzatore sono stati fatti sul filtrato due lavaggi con 20 ml di acqua; in seguito il solido è stato lasciato essiccare in stufa sotto vuoto a  $70^\circ C$ . Il prodotto è stato caratterizzato tramite analisi FTIR su pasticca di KBr e 0,1% di *biochar*.

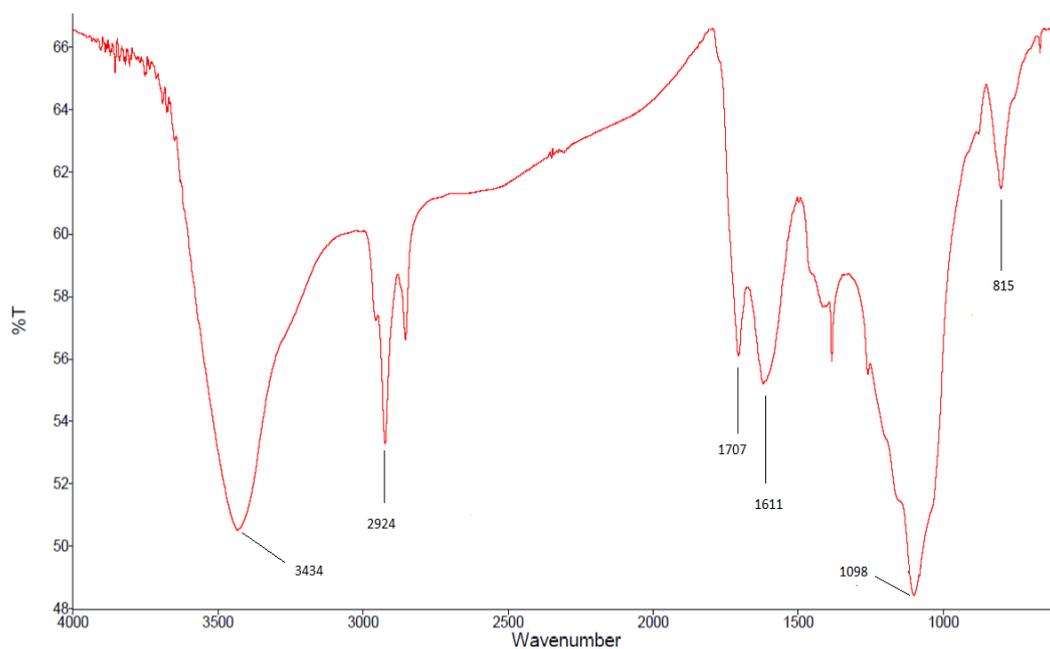


Figura 51. spettro IR del *biochar* funzionalizzato con l'anidride succinica

$\nu$  C=C aromatici  $1611\text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega$  C-H aromatici  $815\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  OH  $3434\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  C-OH  $1098\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  C=O  $1707\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  C-H alchilici  $2924\text{ cm}^{-1}$ .

La quantità di anidride succinica legata al biochar è stata determinata tramite analisi termogravimetrica (TGA), riscaldando il campione alla velocità di  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , in atmosfera di azoto da 35 a  $600^\circ\text{C}$  e in flusso d'aria da 600 fino alla temperatura massima di  $900^\circ\text{C}$ .

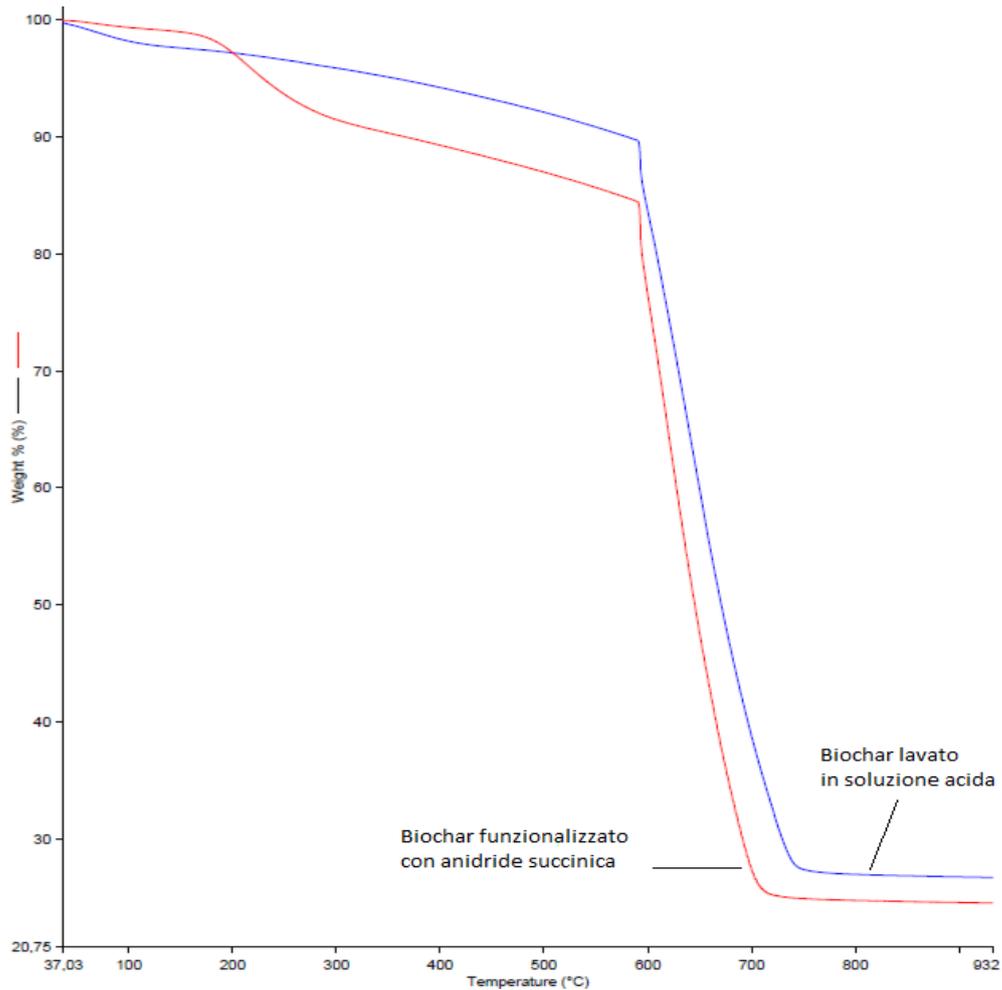


Figura 52. Termogravimetria del *biochar* prima e dopo la funzionalizzazione

Dal confronto tra il termogramma ottenuto dal *biochar* di partenza e quello ottenuto dal *biochar* funzionalizzato è stato possibile determinare una quantità di anidride succinica dell'8,8%.

## 5.9 Procedure per la preparazione dei *compounds* e dei *blends*

I vari *compounds* e i vari *blends* sono stati preparate tramite l'utilizzo di un miscelatore Brabender (figura 52) ad una temperatura di 180°C e impostando la velocità dei rotori a 60 rpm, aggiungendo prima il polimero, lasciandolo fondere fino ad ottenere un fuso omogeneo e aggiungendo in seguito gli additivi lasciando mescolare per 10 minuti.



Figura 53. Brabender mixer

In ogni preparazione sono stati miscelati 50 g totali di materiale alla volta, pari a circa la capienza massima del Brabender.

Al termine il polimero fuso è stato estratto dal mixer e lasciato raffreddare a temperatura ambiente.

## 5.10 Preparazione dei film polimerici

I materiali ottenuti dopo la miscelazione al Brabender sono stati trasformati in film a caldo con l'utilizzo di una pressa a doppio piatto riscaldante. La pressa è stata portata alla temperatura di 190°C e 4 g di materiale è stato collocato tra due fogli di teflon insieme a due spessori laterali di 0,30 mm tra i piatti della pressa. Il materiale è stato lasciato fondere completamente e successivamente è stato pressato fino al raggiungimento di una pressione costante pari a 4 ton . Successivamente mantenendo il film pressato il materiale è stato raffreddato velocemente fino a temperatura ambiente, attraverso il sistema di raffreddamento ad acqua corrente che scorre all'interno dei piatti.



Figura 54. Pressa con piatti riscaldanti Carver

Allo stesso modo sono stati preparati film con il materiale utilizzato per la termoformatura delle vaschette nere commerciali, Da tali film sono stati ricavati provini per le prove di trazione e di strappo.

## 5.11 Prove meccaniche di trazione

Le prove di trazione sono state eseguite con un'apparecchiatura Instron 5966, provvista di cella di carico da 10 kN, secondo la metodica ASTM D882-02<sup>77</sup> “*Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*”.



Figura 55. Apparecchiatura Instron 5966 per le prove meccaniche

### 5.11.1 Preparazione dei provini

La metodica prevede la trazione di un minimo di cinque provini per ogni campione i quali devono avere una lunghezza superiore ai 100 mm in modo tale da comprendere 80 mm di tratto utile tra gli afferraggi, uno spessore superiore agli 0,25 mm e una larghezza compresa tra 5 e 25 mm.

Si è quindi scelto per tutti i campioni una lunghezza pari a 140 mm , una larghezza di 10 mm e uno spessore di 0,3 mm ricavati dai film precedentemente preparati. La metodica prevede inoltre che la variazione della larghezza lungo il provino non debba variare oltre al 5% mentre lo spessore non oltre il 10%.

### 5.11.2 Esecuzione del test

I test sono stati condotti alla temperatura di  $23\pm 2^{\circ}\text{C}$  e al  $50\pm 5\%$  di umidità. I provini sono stati testati ad una velocità di trazione pari a 5 mm/min utilizzando afferraggi piatto-piatto (figura 58) e applicando un pre-carico di 10 N.



Figura 56. Afferraggi piatto-piatto utilizzati per le prove di trazione

Dalle prove di trazione sono stati ricavati i valori di modulo elastico di Young, calcolato da 0 a 1% di deformazione, carico di snervamento espresso in newton e allungamento a rottura percentuale.

## 5.12 Prove di strappo

Le prove di strappo sui *compounds* sono state eseguite con un'apparecchiatura Instron 5966 secondo la metodica BS EN ISO 6383-1:2004<sup>78</sup> “*Plastics - Film and Sheeting - Determination of Tear Resistance*” .

### 5.12.1 Preparazione dei provini

Come nel caso delle prove di trazione la misura prevede lo strappo di un minimo di cinque provini per ogni campione. Secondo la metodica i provini devono essere di geometria rettangolare di 150mm di lunghezza e di 50 mm di larghezza (figura 57) effettuando un taglio lungo 75mm di lunghezza a metà larghezza. Il taglio permette di formare due lembi che verranno poi agganciati sugli afferraggi piatto-piatto. I provini sono stati realizzati a partire dai film preparati precedentemente di spessore di 0,3mm.

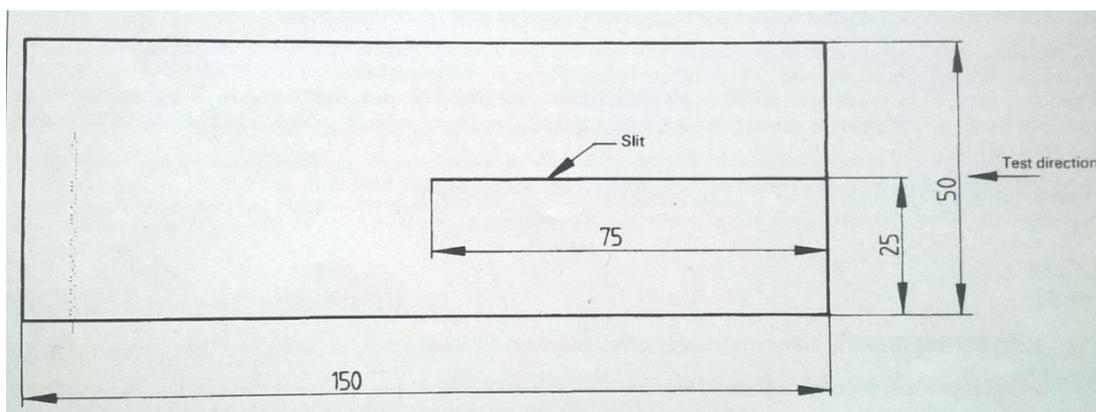


Figura 57. Dimensioni del provino secondo la metodica BS EN ISO 6383-1:2004

### 5.12.2 Esecuzione del test

I due lembi del provino sono stati fissati con afferraggi piatto-piatto conducendo la prova alla temperatura di  $23\pm 2^\circ\text{C}$  e al  $50\pm 5\%$  di umidità, ad una velocità di trazione pari a 200 mm/min.

Dalle prove si ottengono valori di carico in funzione del tempo da cui è possibile determinare il valore di forza di lacerazione e resistenza allo strappo del film.

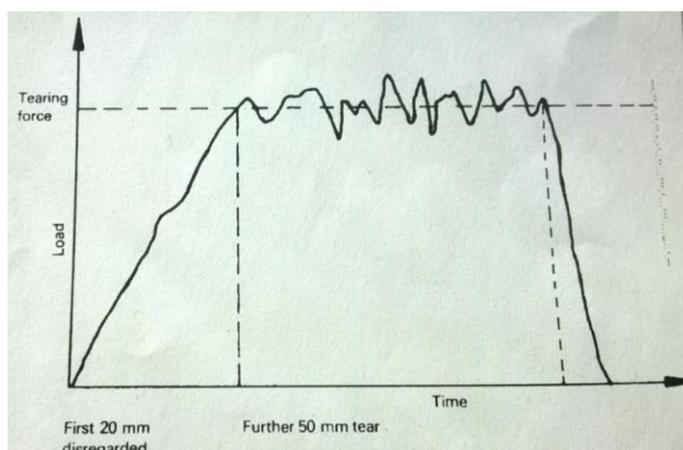


Figura 58. Grafico di strappo carico-tempo

Per calcolare successivamente il valore di resistenza allo strappo è stata applicata la seguente formula:

$$RS = F_t / d$$

dove  $F_t$  rappresenta la forza di lacerazione espressa in newton mentre  $d$  è lo spessore del film espresso in millimetri.

### 5.13 Prove di trazione a caldo effettuate alla DMTA

Le prove di trazione sono state eseguite tramite un'analizzatore dinamico meccanico DMTA 3E Rheometric Scientific avente un cella di carico massimo pari 4N, una corsa massima del trasduttore mobile pari a di 25mm e un sistema di raffreddamento ad azoto liquido. Le prove consistono nel registrare curve sforzo / deformazione in condizioni isoterme a varie temperature, per cui gli afferraggi sono stati scelti in maniera idonea per

una geometria tensile ovvero: Il frame utilizzato è stato un right angle frame mentre lo shaft un right angle shaft support accoppiato ad un wide face frame bar come morsetti. Le prove sono state condotte impostando 10 mm di tratto utile ed una velocità di deformazione di  $0,005 \text{ s}^{-1}$ , i provini sono stati ritagliati dai film realizzando delle strisce rettangolari di lunghezza pari a 25 mm, larghezza pari a 5 mm e spessore pari a 0,30 mm.



Figura 59. Prova di trazione con geometria tensile effettuata alla DMTA.

---

## 6. Riferimenti Bibliografici

<sup>1</sup> Ferruccio Trifirò “ La natura ed il ruolo della filiera della plastica in Italia” The european house , Ambrosetti .

<sup>2</sup> U.S.Department Of Energy And Department Of Agriculture, Biomass as feedstocks for a bioenergy and bioproducts industry: the technical feasibility of a billion-ton annual supply, 2005.

<sup>3</sup> Zafar S., Woody biomass utilization for power generation - an overview, Energy Pulse, 2009.

<sup>4</sup> Lichtenthaler F.W., Carbohydrates as renewable raw materials: a major challenge of green chemistry, Methods and reagents for green chemistry: an introduction, John Wiley & Sons, 23-63, 2007.

<sup>5</sup> Lichtenthaler F.W., Peters S., Carbohydrates as green raw materials for the chemical industry, C.R.Chimie, 7(2),65-90, 2004.

<sup>6</sup> Corma A., Iborra S., Veltty A., Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, Chem.Rev., 107(6), 2411-2502, 2007.

<sup>7</sup> A. P. Gupta, V. Kumar, Eur. Polym. J. 2007, 43, 4053–4074.

<sup>8</sup> R. Narayan, Drivers & rationale for use of biobased materials based on life cycle assessment (LCA), GPC 2004 Paper Abstract #18, Michigan State University, 2004.

<sup>9</sup> M. H. Hartmann, High molecular weight polylactic acid polymer, in: D. L. Kaplan (Ed.), Biopolymers from Renewable Resources, Springer, Berlin,1998, Chapter 15, pp. 367-411

<sup>10</sup> ([www.natureworksllc.com](http://www.natureworksllc.com)).

<sup>11</sup> K. Miyazaki, H. Noguchi, T. Ota, A. Kasai, H. Yamaoka, EP 0792901, 1997 (to Mitsubishi).

- 
- <sup>12</sup> S.-I. Moon, I. Taniguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura, C.W. Lee, *High Perform. Polym.* 2001, 13, 189–196. Dal libro *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications* Edited by Rafael Auras, Loong-Tak Lim, Susan E.M. Selke, and Hideto Tsuji capitolo 5
- <sup>13</sup> Hartmann H., High molecular weight polylactic acid polymers, in *Biopolymers from Renewable Resources*, Ed.: Kaplan D.L., 1st edition, Springer-Verlag, Berlin, 367–411, 1998.
- <sup>14</sup> H. Tsuji, Y. Ikada, *Macromol. Chem. Phys.* 1996, 197, 3483–3499.
- <sup>15</sup> A. Sodergard, M. Stolt, *Prog. Polym. Sci.* 2002, 27, 1123–1163.
- <sup>16</sup> D. Garlotta, *J. Polym. Environ.* 2001, 9(2), 63–84.
- <sup>17</sup> J. Nieuwenhuis, *Clin. Mater.* 1992, 10, 59–67.
- <sup>18</sup> D. R. Witzke, Introduction to properties, engineering, and prospects of polylactide polymers, Ph.D. thesis, Department of Chemical Engineering, Michigan State University, East Lansing, MI, 1997.
- <sup>19</sup> D. W. Grijpma, A. J. Pennings, *Macromol. Chem. Phys.* 1994, 196, 1649–1663.  
J. J. Kolstad, *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 62, 1079–1091.
- <sup>20</sup> M. Ajioka, K. Enomoto, K. Suzuki and Yamaguchi “The Basic Properties of Poly(lactic Acid) Produced by the direct condensation polymerization of lactic acid”
- <sup>21</sup> Hartmann H., High molecular weight polylactic acid polymers, in *Biopolymers from Renewable Resources*, Ed.: Kaplan D.L., 1st edition, Springer-Verlag, Berlin, 367–411, 1998.
- <sup>22</sup> Auras R., Harte B., Selke S., An overview of polylactides as packaging materials, *Macromol. Biosci.*, 4, 835–864, 2004.

- 
- <sup>23</sup> Mehta R., Kumar V., Bhunia H., Upahyay S. N., Synthesis of polylactic acid,: A review, *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.*, 45, 2005, 325–349.
- <sup>24</sup> Sodergard A., Stolt M., Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, *Prog. Polym. Sci.*, 27, 2002, 1123–1163.
- <sup>25</sup> Stridsberg K.M., Ryner M., Albertsson A.C., Controlled ring-opening polymerization: Polymers with designed macromolecular architecture, *Adv. Polym. Sci.*, 157, 2001, 41-65.
- <sup>26</sup> J. Huang, M. S. Lisowski, J. Runt, E. S. Hall, R. T. Kean, N. Buehler, J. S. Lin, *Macromolecules* 1998, 31, 2593–2599.
- <sup>27</sup> K. Hiltunen, M. Hoarkonen, J. V. Seppoaloa, T. Voananen, *Macromolecules* 1996, 29, 8677–8682.
- <sup>28</sup> Luckachan G.E., Pillai C.K.S., *Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives*, *J Polym Environ*, 19:637–676, 2011.
- <sup>29</sup> Komazawa, Y. Z. Tang, Patent Application, PCT/JP2007/065778, 2008 (Musashino Chemical Laboratory, Ltd., Japan; Mutual Corporation), p. 53 pp. Dal libro *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications* Edited by Rafael Auras, Loong-Tak Lim, Susan E.M. Selke, and Hideto Tsuji
- <sup>30</sup> Zhang J.F., Sun X., Polylactic acid, based bioplastics, in *Biodegradable polymers for industrial applications*, Ed.: Smith R., Cambridge-England, 251–288, 10, 2005.
- <sup>31</sup> R. Auras, B. Harte, S. Selke, *Macromol. Biosci.* 2004, 4, 835–864.
- <sup>32</sup> Lampe KJ, Namba RM, Silverman TR, Bjugstad KB, Mahoney MJ., Impact of lactic acid on cell proliferation and free radical-induced cell death in monolayer cultures of neural precursor cells. *Biotechnol Bioeng*, 103, 1214–23, 2009.

- 
- <sup>33</sup> Anonymous, *Bioplast. Mag.* 2007, 2 (01/07), 14–18. Libro capitolo 14.
- <sup>34</sup> R. Datta, M. Henry, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2006, 81, 1119–1129.
- <sup>35</sup> C. J. Weber, V. Haugaard, R. Festersen, G. Bertelsen, *Food Addit. Contam.* 2002, 19, 172–177.
- <sup>36</sup> Anonymous *Bioplast. Mag.* 2008, 3 (03/08), 24–26.
- <sup>37</sup> V. Siebott, *Bioplast. Mag.* 2007, 2 (01/07), 28–29. Libro capitolo 14.
- <sup>38</sup> Amass W., Amass A., Tighe B., A review of biodegradable polymers: Uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies, *Polym. Int.*, 47, 89-144, 1998.
- <sup>39</sup> Sodergard A., Stolt M., Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, *Prog. Polym. Sci.*, 27, 2002, 1123–1163.
- <sup>40</sup> Gupta M.C., Deshmukh V.G., Thermal oxidative degradation of poly-lactic acid. Part II: Molecular weight and electronic spectra during isothermal heating, *Colloid Polym. Sci.*, 260, 1982, 514-517.
- <sup>41</sup> Zhang J.F., Sun X., Mechanical and thermal properties of polylactic acid/starch blends with dioctyl maleate, *J. Appl. Polym. Sci.*, 94, 2004, 1697-1704.
- <sup>42</sup> Li S.M., Garreau H., Vert M., Structure-property relationships in the case of the degradation of massive aliphatic poly- $\alpha$ -hydroxy acids, in aqueous media. Part 1. PolyD, L-lactic acid, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 1, 1990, 123-130
- <sup>43</sup> S. J. de Jong, E. R. Arias, D. T. S. Rijkers, C. F. van Nostrum, J. J. Kettenes-van den Bosch, *Polymer* 2001, 42, 2795–2802.

---

<sup>44</sup> Zech W, Haumaier L, Hempfling R (1990) Ecological aspects of soil organic matter in tropical land use. In: McCarthy P, Clapp CE, Malcolm RL, Bloom PR (eds) "Humic substances in soil and crop sciences: selected readings". American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, Madison, Wis., pp 187–202.

<sup>45</sup> Glaser B., Zech W., Wood W. I., 2004: History, current knowledge and future perspectives of geocological research concerning the origin of amazonian anthropogenic dark earths (terra preta), in: "Amazonian dark earths: explorations in space and time", Glaser B. & Woods W. I. (eds.), Springer-Verlag, Germany.

<sup>46</sup> Lehmann J., Kern D. C., Glaser B., Woods W. I. (eds.), "Amazonian Dark Earths: Origin, Properties, Management", 255-270. Kluwer Academic Publishers, Netherlands.

<sup>47</sup> Falcão N. P. D. S., Comerford N., Lehmann J., 2003: Determining nutrient bioavailability of Amazonian Dark Earth soils – methodological challenges.

<sup>48</sup> Glaser B., Haumaier L., Guggenberger G., Zech W., 2001. The 'Terra Preta' phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. *Naturwissenschaften* 88: 37-41

<sup>49</sup> German L. A., 2002: Historical contingencies in the coevolution of environment and livelihood: contributions to the debate on Amazonian Black Earth, *Geoderma* 111 (2003) 307–331.

<sup>50</sup> Kuhlbusch T. A. J., Andreae M. O., Cachier H., Goldammer J. G., Lacaux J. P., Shea R. C., Crutzen P. J., 1996: Black carbon formation by savanna fires: measurements and implications for the global carbon cycle. *J Geophys Res* 101:23651–23665.

<sup>51</sup> "Il biochar come mezzo per la riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> in atmosfera" tesi di Giuseppe Capraro facoltà di ingegneria per l'ambiente e il territorio

<sup>52</sup> Williams, P T and Besler, S. (1996) 'The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass', *Renewable Energy*, vol7, pp233-250

---

<sup>53</sup> Rutherford, D. W., Wershaw, R. L. and Cox, L. G. (2004) Changes in Composition and Porosity Occurring during the Thermal Degradation of Wood and Wood Components, US Geological Survey, Scientific Investigation Report 2004- 5292, Reston, VA

<sup>54</sup> Keri B. Cantrell , Patrick G. Hunt , Minori Uchimiya , Jeffrey M. Novak a, Kyoung S. Ro “Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar”

<sup>55</sup> Catherine E. Brewer,<sup>a,b</sup> Klaus Schmidt-Rohr,<sup>c</sup> Justinus A. Satrio,<sup>a</sup> and Robert C. Brown<sup>a</sup>

a) Center for Sustainable Environmental Technologies (CSET), Iowa State University, Ames, IA 50011; rcbrown@iastate.edu(for correspondence)

b) Department of Chemical and Biological Engineering, Iowa State University, Ames, IA 50011

c) Department of Chemistry, Iowa State University, Ames, IA 50011 Published online 5 August 2009 in Wiley InterScience (DOI 10.1002/ep.10378)

“Characterization of Biochar from Fast Pyrolysis and Gasification Systems”

<sup>56</sup> Laine, J., Simoni, S. and Calles, R. (1991) 'Preparation of activated carbon from coconut shell in a small scale concurrent flow rotary kiln', Chemical Engineering Communications, vol. 99,pp15-23.

<sup>57</sup> Wildrnan, J. and Derbyshire, E (1991) 'Origins and functions of macroporosity in activated carbons from coal and wood precursors', Fuel, vol. 70, pp655-661.

<sup>58</sup> Wildrnan, J. and Derbyshire, E (1991) 'Origins and functions of macroporosity in activated carbons from coal and wood precursors', Fuel, vol. 70, pp655-661.

<sup>59</sup> Martinez, M. L., Torres, M. M., Guzman, C. A and Maestri, D. M. (2006) 'Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells', Industrial Crops and Products, vol. 23, pp23- 28.

- 
- <sup>60</sup> Zabaniotou, A , Stavropoulos, G. and Skoulou, V. (2008) 'Activated carbon from olive kernels in a two-stage process: Industrial. improvement', *Bioresource Technology*, vol. 99, pp320-326.
- <sup>61</sup> Antal, M. J and Grønli, M. (2003) 'The art, science and technology of charcoal production', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 42, pp 1619-1640.
- <sup>62</sup> Biagini, E. and Tognotti, L. (2003) 'Characterization of biomass chars', in *Proceedings of the Seventh International Conference on Energy for Clean Environment*, 7-10 July 2003, Lisbon, Portugal.
- <sup>63</sup> Qadeer, R., Hanif,J, Saleem, M. A and Afzal, M. (1994) 'Characterization of activated charcoal', *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, vol. 16, pp229-235.
- <sup>64</sup> Carmona, F and Delhaes, P. (1978) 'Effect of density fluctuations on the physical properties of a disordered carbon', *Journal of Applied Physics*, vol. 49, pp618-628.
- <sup>65</sup> Emmerich, F G., Sousa, J. c., Torriani, L L. and Luengo C. A. (1987) 'Applications of a granular model and percolation theory to the electrical resistivity of heat treated endocarp of babassu nut', *Carbon*, vol. 25, pp417-424.
- <sup>66</sup> Boehm, H. P. (1994) 'Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons', *Carbon*, vol. 32,pp759-769.
- <sup>67</sup> Boehm, H. P. (2002) 'Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment', *Carbon*, vol. 40, pp145-149.
- <sup>68</sup> Baldock, J. A. and Smernik, R. J. (2002) 'Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (red pine) wood', *Organic Geochemistry*, vol. 33, pp 1093-1109

- 
- <sup>69</sup> Almendros, G., Knicker, H. and Gonzalez-Vila, F J. (2003) 'Rearrangement of carbon and nitrogen forms in peat after progressive thermal oxidation as determined by solid-state <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N-NMR spectroscopy', *Organic Geochemistry*, vol. 34, pp1559-1568
- <sup>70</sup> Almendros, G., Knicker, H. and Gonzalez-Vila, F J. (2003) 'Rearrangement of carbon and nitrogen forms in peat after progressive thermal oxidation as determined by solid-state <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N-NMR spectroscopy', *Organic Geochemistry*, vol. 34, pp1559-1568
- <sup>71</sup> Fernandes, M. B., Skjemstad, J. O., Johnson, B. B., Wells, J. D. and Brooks, P. (2003) 'Characterization of carbonaceous combustion residues. I Morphological, elemental and spectroscopic features', *Chemosphere*, vol. 81, pp785-795
- <sup>72</sup> (Molecular Structure of Corn-cob-Derived Biochars and the Mechanism of Atrazine Sorption Fanghua Hao, Xuchen Zhao, Wei Ouyang,\* Chunye Lin, Siyang Chen, Yushu Shan, and Xuehui Lai).
- <sup>73</sup> Food packaging :Materiali, tecnologie e qualità degli alimenti di Luciano Piergiovanni Sara Limbo ed Springer-Verlag Italia 2010, capitolo 8 pg 233
- <sup>74</sup> T. Aritake, European Patent Application EP1577356A1, 2005. Dal libro capitolo 14
- <sup>75</sup> Williams. Hummers JR, and Richard Offeman "Preparation Of Graphitic Oxide Preparation of Graphitic Oxide" [Contribution from the Baroid Division, National Ad Company] *Recenseds Eptember25R*, 1957
- <sup>76</sup> Jianfeng Shen, Yizhe Hu, Min Shi, Xin Lu, Chen Qin, Chen Li, and Mingxin Ye\* The Special Materials and Technology Center of Fudan University, Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai, 200433, China Received May 6, 2009. "Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets" Revised Manuscript Received June 19, 2009
- <sup>77</sup> ASTM designation: D882-02 "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastic Sheeting"

---

<sup>78</sup> BS EN ISO 6383-1:2004 “ Plastics-Film and Sheeting-Determination of tear resistance” incorporating Amendment No.1 to BS 2782-3 Method 360B:1991(renumbers the BS to BS EN ISO 383-1:2004)