



DIPARTIMENTO DI SCIENZE AGRARIE ALIMENTARI E AMBIENTALI

CORSO DI LAUREA IN: SCIENZE E TECNOLOGIE AGRARIE

**USO DELLA CANAPA IN BIOEDILIZIA.
CARATTERIZZAZIONE E TRATTAMENTO
DELLA BIOMASSA**

**Use of hemp in green building.
Biomass characterization and treatment**

TIPO TESI: sperimentale

Studente:
JERRY SARDELLINI

Relatore:
PROF. ESTER FOPPA PEDRETTI

Correlatore:
DOTT. ALESSIO ILARI

ANNO ACCADEMICO 2018-2019

SOMMARIO

SOMMARIO	2
ELENCO DELLE TABELLE.....	3
ELENCO DELLE FIGURE	4
INTRODUZIONE E SCOPO DELLA TESI	6
CAPITOLO 1 MATERIALI E METODI:	17
1.1 Materiali.....	17
1.1.1 Strumentazione	17
1.1.2 Biomassa oggetto di sperimentazione.....	24
1.2 Metodi.....	25
1.2.1 Lavorazione della biomassa.....	25
1.2.2 Preparazione dei campioni.....	28
1.2.3 Trattamento idrotermico	29
1.2.4 Separazione fasi e stabilizzazione.....	31
1.2.5 Recupero ed archiviazione dei campioni	34
1.2.6 TGA analisi termo-gravimetrica.....	36
1.2.7 Descrizione dei campioni.....	37
CAPITOLO 2 RISULTATI	38
2.1 Caratterizzazione dei campioni.....	38
2.2 Confronto dei risultati	40
2.2.1 Campioni di controllo	40
2.2.2 Influenza della temperatura di trattamento	41
2.2.3 Influenza del tempo di residenza	42
CONCLUSIONI	45
BIBLIOGRAFIA	47

ELENCO DELLE TABELLE

Tabella 1: Elenco dei campioni.....	37
-------------------------------------	----

ELENCO DELLE FIGURE

Figura 1: Sezione longitudinale del gambo di canapa (fonte: www.mountvernon.org)	8
Figura 2: Sezione trasversale del gambo di canapa (fonte: Properties characterization of chemically modified hemp hurds, 2014).....	8
Figura 3: Architettura delle fibre di canapa (fonte: Mechanical properties of hemp fiber reinforced cement: influence of the fiber/matrix interaction, 2007).....	10
Figura 4: Mulino macinatore Retsch SM200 (fonte: www.retsch.it).....	17
Figura 5: Bilancia tecnica ORMA bc.....	18
Figura 6: Becher, spatola e bottiglia a spruzzetta	19
Figura 7: Reattore Parr modello 4575A HP/HT	20
Figura 8: Controller Parr 4848.....	21
Figura 9: Sistema di filtraggio	22
Figura 10: Stufa modello 250 VF	23
Figura 11: Provetta Falcon 50 ml (fonte: www.fishersci.it)	23
Figura 12: Bilancia termogravimetrica LECO modello TGA701.....	24
Figura 13: Canapa essiccata.....	25
Figura 14: Biomassa prima della cernita.....	26
Figura 15: Biomassa dopo la cernita.....	26
Figura 16: Mulino macinatore bloccato.....	27
Figura 17: Steli ridotti a dimensioni di 5 cm	27
Figura 18: Biomassa macinata a 5 mm.....	28
Figura 19: Campione e acqua RO destinati al trattamento	29
Figura 20: Vessel riempito con biomassa e vessel riempito con biomassa ed acqua.....	30
Figura 21: Vessel su carrello e sistema di miscelazione imbrattato di biomassa trattata..	31
Figura 22: Biomassa e acqua di trattamento/lavaggio recuperati	32
Figura 23: Sistema di filtraggio con fasi separate.....	33
Figura 24: Campione posto in stufa per la stabilizzazione	33
Figura 25: Campione stabilizzato	34
Figura 26: Biomassa e filtro recuperati dal buchner	35

Figura 27: Campioni stoccati nelle provette	35
Figura 28: Grafico risultati TGA. In rosso la curva di temperatura; in verde la massa dei campioni; in rosa la derivata prima della curva verde.	36
Figura 29: Grafico del campione di controllo JC1	39
Figura 30: Grafico rappresentante la media delle tre repliche di JC1	39
Figura 31: Grafico di confronto tra JC1 (linea arancione e grigia) e JC5 (linea azzurra e gialla)	40
Figura 32: Grafico di confronto tra JC1 180x30 (linea blu e verde), 190x30 (linea azzurra e gialla), 200x30 (linea arancione e grigia).....	41
Figura 33: Grafico di confronto tra JC1 180x60 (linea blu e verde), 190x60 (linea azzurra e gialla), 200x60 (linea arancione e grigia).....	42
Figura 34: Grafico di confronto tra JC1 180x30 (linea azzurra e gialla) e JC1 180x60 (linea arancione e grigia).....	43
Figura 35: Grafico di confronto tra JC1 190x30 (linea azzurra e gialla) e JC1 190x60 (linea arancione e grigia).....	43
Figura 36: Grafico di confronto tra JC1 200x30 (linea azzurra e gialla) e JC1 200x60 (linea arancione e grigia).....	44

INTRODUZIONE E SCOPO DELLA TESI

Negli ultimi anni c'è un interesse crescente nel portare avanti un piano di sviluppo sostenibile nei paesi industrializzati, ciò è dovuto allo sfruttamento delle materie prime in maniera incontrollata ed al loro esaurimento con conseguente enorme impatto ambientale. Ad esempio per la produzione di carta, energia e calcestruzzo vengono sfruttate rispettivamente risorse naturali come alberi, combustibili fossili e aggregati rocciosi (7). La tendenza convenzionale per la produzione di qualsiasi materiale si concentra sulle sue proprietà, sulla sua forma, sulla sua forza e su altre caratteristiche pratiche, ignorando la disponibilità della materia prima e il potenziale di esaurimento. Tuttavia, al giorno d'oggi la tendenza si sta spostando verso la ricerca di tecnologie di produzione incentrate sul risparmio delle risorse naturali (7) (3). Nel settore edilizio, la produzione di calcestruzzo contribuisce in maniera sostanziale all'esaurimento delle risorse naturali a causa delle ingenti quantità di aggregati consumati durante il processo di produzione; così come il processo di produzione del cemento contribuisce al rilascio di gas serra che influiscono sul riscaldamento globale e sui cambiamenti climatici, infatti per ogni tonnellata di cemento prodotto viene liberata circa una tonnellata di CO₂ nell'atmosfera(7). È facile capire che l'impiego del calcestruzzo per la costruzione di edifici sta causando un rapido esaurimento delle materie prime e sta arrecando un drastico impatto ambientale sulla natura(7) (3). Lo sviluppo sostenibile mira a salvare le risorse naturali senza influire negativamente sul tenore di vita delle società, ad esempio sta guadagnando molto interesse lo studio di materiali di costruzione ecosostenibili a ridotto impatto ambientale come il calcestruzzo rinforzato con fibre di origine vegetale. (7)

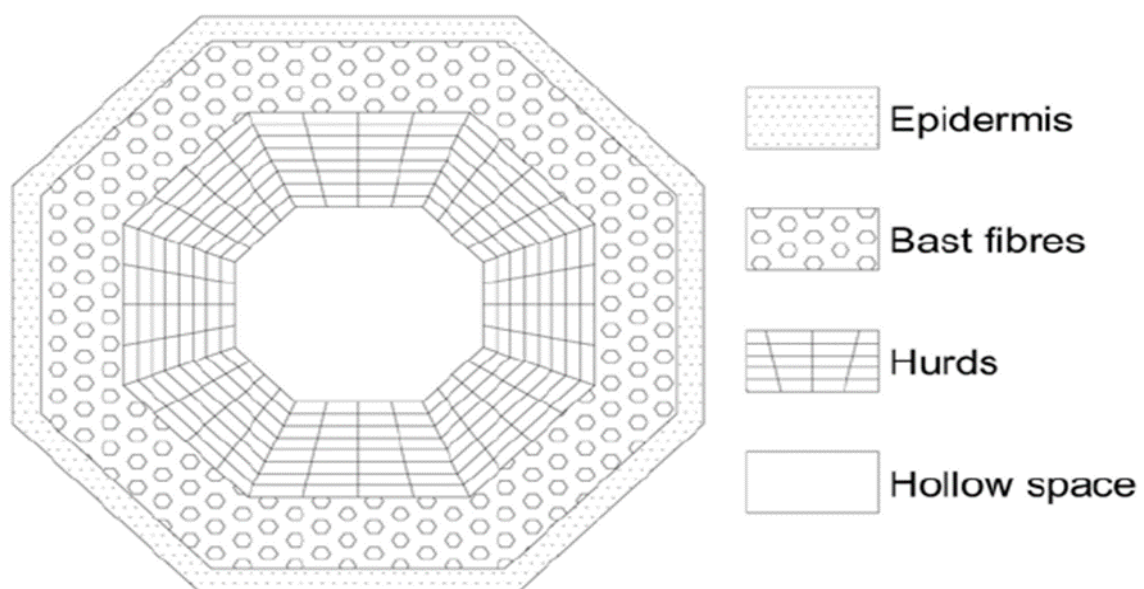
Recentemente sono stati effettuati lavori di ricerca sostanziali su calcestruzzo fibrorinforzato costituito principalmente da un mix di cemento idraulico, inerti, acqua e fibre di rinforzo. Le fibre utilizzate sono tipicamente industriali e sintetiche come acciaio, polipropilene, nylon e vetro. L'aggiunta di tali materiali al calcestruzzo dovrebbe comportare un orientamento casuale, discreto e discontinuo delle fibre la cui funzione principale è quella di contrastare la formazione di crepe che si sviluppano nel calcestruzzo. Pertanto, si prevede che il calcestruzzo fibrorinforzato soddisfi i requisiti di resistenza, duttilità e durata di un

materiale in calcestruzzo ad alte prestazioni. **(1) (3)** Nell'ambito scientifico così come nella produzione industriale, l'uso di fibre naturali lignocellulosiche (come sisal, juta, bambù, cocco, kenaf, canapa, ecc.) in sostituzione alle fibre sintetiche in materiali compositi ha ricevuto attenzione negli ultimi anni poiché esse sono più rispettose dell'ambiente rispetto ai materiali convenzionali. **(1)** L'obiettivo principale della ricerca odierna è quello di eseguire uno studio su larga scala sull'uso di fibre di canapa naturale come composito in miscele di calcestruzzo per migliorare le prestazioni dei componenti di costruzione e ridurre l'esaurimento delle risorse naturali. L'uso di cemento armato di canapa ha due vantaggi principali: il primo è la riduzione delle quantità di aggregati grossolani utilizzati, producendo miscele simili o addirittura migliori ed a maggiore sostenibilità ambientale; il secondo vantaggio è che la domanda di fibre di canapa per la produzione di calcestruzzo sarebbe un importante incentivo economico per gli agricoltori a coltivare questa pianta. Si considera anche che la coltivazione della canapa non richiede pesticidi, reintegra il suolo con sostanze nutritive e azoto, controlla l'erosione superficiale del terreno e produce molto ossigeno, portando benefici dal punto di vista ambientale. **(3)**

Con il termine "Canapa" ci si riferisce principalmente alla *Cannabis sativa* L. (Cannabaceae). In particolare, si parla di canapa industriale per quei ceppi di *Cannabis sativa* L. contenente meno dell'1% di THC (Tetraidrocannabinolo). **(2)** Secondo FAOSTAT, la coltura può essere coltivata in una vasta gamma di zone geografiche poiché si adatta bene alle differenti tipologie climatiche che incontra nelle varie regioni del mondo. **(4)** Attualmente, la canapa è coltivata in Cina, Europa (Russia, Francia, Ucraina, Regno Unito, Germania, Polonia e Finlandia) e Canada **(4) (2)**. La canapa industriale è coltivata per la sua fibra (corteccia esterna), canapulo (nucleo interno legnoso del gambo) e semi (per olio e farina). I gambi di canapa sono composti in media da circa il 20-30% di fibra di rafia (fibra resistente ottenuta principalmente dal floema delle piante). **(2)** Le fibre di rafia contengono: cellulosa (57% - 77%), emicellulosa (9% -14%) e lignina (5% -9%). **(1)** La fibra di canapa ha migliaia di applicazioni tra cui tessuto per arredamento, interni automobilistici, abbigliamento, cordame, tessuti speciali e carte speciali (compresi carta per bustine di tè, filtri per caffè, carta per sigarette). **(2)** Circa il 70-80% del gambo della canapa è composto dal canapulo (legno interno costituito principalmente di biomassa cellulosica). I canapuli contengono il 40% -48% di cellulosa, 18% -24% di emicellulosa e 21% -24% di lignina. **(1)** (Figura 1-2).



Figura 1: Sezione longitudinale del gambo di canapa (fonte: www.mountvernon.org)



*Figura 2: Sezione trasversale del gambo di canapa (fonte: *Properties characterization of chemically modified hemp hurds*, 2014)*

Il canapulo, che una volta veniva considerato il sottoprodotto di scarto del processo di estrazione della fibra, oggi è utilizzato per la produzione di carta, truciolato, plastica biodegradabile, lettiera per animali e come materiale da costruzione (utilizzato come aggregato per la produzione di calcestruzzo). Quest'ultimo aspetto sta diventando sempre più comune, soprattutto in Europa, dove sin dagli anni '90, in Francia, venne sviluppato il cosiddetto "Hempcrete" (è una parola composta che unisce i termini "hemp" (canapa) e "concrete" (cemento), alludendo alla resistenza del materiale) dato dall'unione di canapulo, calce ed acqua. (2)

Oggi l'uso di particelle vegetali come aggregati di materiali da costruzione è giustificato da due ragioni principali:

- La conservazione delle risorse naturali come gli aggregati minerali, le cui condizioni di estrazione diventano sempre più difficili.
- La necessità di progettare materiali da costruzione efficienti (termoisolanti e fonoassorbenti) con impatto ambientale ridotto soprattutto per quanto riguarda l'emissione di CO₂. (6)

A causa della bassa densità, della biodegradabilità, delle interessanti proprietà termiche, meccaniche, acustiche, asettiche ed essendo una materia prima a basso costo ed ecocompatibile, la canapa può essere utilizzata come aggregato per la produzione di calcestruzzo fibrorinforzato. Inoltre essa funge da ottimo sostituto alle fibre artificiali in quanto la sua crescita, raccolta e lavorazione consuma meno energia fossile e sostanze chimiche rispetto alla sintesi delle fibre artificiali; il suo utilizzo diminuisce di conseguenza le emissioni di anidride carbonica. (6) (9) Il calcestruzzo fibrorinforzato ad alte prestazioni è destinato a fornire requisiti di resistenza, durezza e raggiungere un comportamento di tenacità dopo il primo punto di rottura, infatti il comportamento post-cracking è di grande interesse. Rispetto al calcestruzzo normale senza fibre, il calcestruzzo fibrorinforzato ha un comportamento duttile sotto carico di trazione; mentre il calcestruzzo normale presenta facilità di rottura dopo il raggiungimento del carico massimo (7)

D'altro canto, la difficoltà intrinseca dell'uso di fibre naturali è dovuta al fatto che le loro caratteristiche chimiche e strutturali sono complesse. L'architettura delle fibre è rappresentata in Figura 3. L'unità di base è costituita da catene polimeriche di cellulosa allineate e raccolte

in microfibrille collegate tra loro da lignina, pectina ed emicellulosa. La forza e la rigidità delle fibre sono fornite principalmente da legami a idrogeno tra i diversi componenti chimici. Altre caratteristiche come stabilità termica, resistenza agli attacchi UV o biodegradazione dipendono dalla concentrazione di ciascun componente caratterizzato dalle sue proprietà individuali. L'emicellulosa è responsabile della biodegradazione, assorbimento dell'umidità e degradazione termica delle fibre. Lignina e pectina sono termicamente stabili ma sono responsabili per la degradazione UV delle fibre. (5) (8) Tuttavia, il principale svantaggio delle fibre cellulosiche è un'alta sensibilità all'umidità, che può causare anche il degrado chimico della struttura delle fibre come variazioni dimensionali di esse in base alla percentuale di umidità. Questo ultimo effetto ha un impatto sulla qualità dell'interazione meccanica tra fibre di canapa e matrice. (8) (9) Inoltre, un altro fattore che viene spesso trascurato dai ricercatori quando si tratta di utilizzare fibre naturali è l'attacco dei microrganismi, generalmente a danno dei polisaccaridi (cellulosa ed emicellulosa), che porta alla degradazione delle fibre. (4)

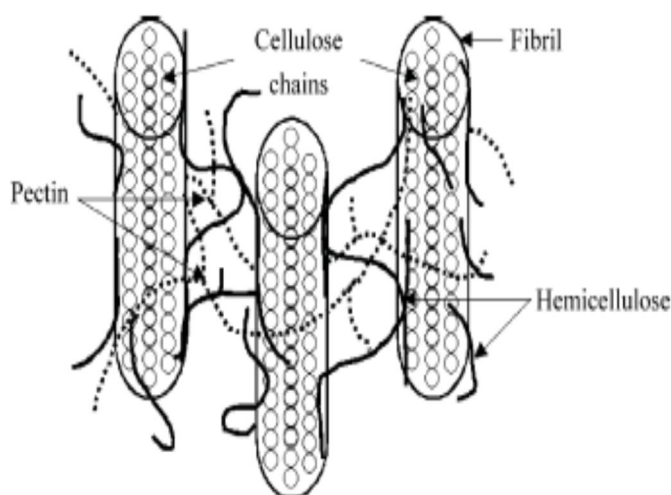


Figura 3: Architettura delle fibre di canapa (fonte: Mechanical properties of hemp fiber reinforced cement: influence of the fiber/matrix interaction, 2007)

Il trattamento della biomassa è quindi necessario per ottimizzare la forza adesiva nei compositi rinforzati con fibre naturali. L'obiettivo principale della modifica chimica è di rimuovere le pectine dalla lamella centrale per separare i fasci di fibre in fibrille. Questa fibrillazione dovrebbe portare ad un aumento della superficie disponibile per il legame chimico tra le fibre e la matrice e portare ad una superficie più omogenea fatta di cellulosa, che probabilmente migliorerà l'adesione tra le fibre e la matrice. (9)

In un lavoro di ricerca è stato osservato il comportamento del calcestruzzo fibrorinforzato con canapa, aggiunta come materia prima, senza aver subito nessun trattamento, al fine di semplificarne il processo di produzione in termini temporali e ridurre i costi. L'obiettivo principale dell'utilizzo del materiale di canapa nei blocchi di muratura è quello di ridurre il consumo di aggregati e la densità del blocco, migliorando nel contempo le proprietà termiche e acustiche. Gli steli sono stati tritati tramite uno strumento di taglio agricolo utilizzato principalmente per tagliare i tronchi di legno per produrre segatura; quindi l'output è un mix di fibre e canapulo. Sono stati considerati un mix di controllo 0 (nessuna canapa) e tre altre miscele di cemento armato di canapa. Le miscele di canapa 1, 2 e 3 sono state prodotte in base alla miscela di controllo e aggiungendo rispettivamente 0,5, 1,0 e 1,5 kg di materiale di canapa. Sono stati verificati gli effetti dell'aggiunta di materiale di canapa sulla resistenza a compressione, assorbimento d'acqua e densità, oltre alla conducibilità termica. Per monitorare la qualità dei blocchi di muratura in calcestruzzo, vengono definiti standard internazionali, uno dei quali è lo standard della Società Americana per i Test e i Materiali (ASTM). I risultati della compressione sono stati soddisfacenti, sebbene l'aggiunta di materiali di canapa abbia parzialmente ridotto la resistenza a compressione, tuttavia i risultati di resistenza soddisfano ancora i requisiti minimi ASTM C 129 per i blocchi di muratura non portanti. Allo stesso modo, l'assorbimento d'acqua e i risultati del test della densità del forno sono stati soddisfacenti secondo gli standard ASTM C 90 e C 129. I risultati di conduttività termica hanno mostrato che l'aggiunta di materiale di canapa comporta una diminuzione del 20% circa della conduttività termica del blocco di muratura. La miscela 2 può essere selezionata come miscela tipica per ulteriori indagini, poiché i risultati della compressione non erano significativamente diversi da quelli delle altre miscele di canapa 1 e 3 e tutti i requisiti di prestazione ASTM sopra menzionati sono stati soddisfatti. Questa ricerca ha dimostrato il potenziale di utilizzo di canapa grezza, non trattata, per la produzione di blocchi di muratura più leggeri e con maggiori proprietà di isolamento termico. (7)

Per la preparazione di materiali compositi con prestazioni più elevate, in termini di miglioramento delle proprietà dell'interfaccia filler/matrice, è necessario il trattamento della biomassa di canapa. Sono stati condotti esperimenti per caratterizzare i cambiamenti delle proprietà degli steli di canapa dopo la loro modificazione chimica in tre soluzioni: NaOH (idrossido di sodio) EDTA (Acido etilendiamminotetracetico) e Ca (OH) 2 (idrossido di calcio). Nel primo caso gli steli sono stati immersi 3 ore in una soluzione satura di EDTA (5 g / L), nel secondo sono stati posti in una soluzione satura di calce ($[Ca^{2+}] = 2.1 \times 10^{-2} M$)

per 48 ore e nel terzo sono stati immersi in una soluzione di NaOH 1,6 M per 48 ore e neutralizzati in acido acetico all'1% in volume. I cambiamenti più significativi nella defibrillazione dei fasci, nella composizione chimica e nella cristallinità della cellulosa sono stati registrati nel caso di campioni di canapa trattati in soluzione alcalina. È stata ottenuta una riduzione del contenuto di lignina e di emicellulosa. Il contenuto del componente dei polisaccaridi (olocellulosa) era inferiore rispetto al campione di controllo a causa della degradazione delle emicellulose. Il valore più alto dell'indice di cristallinità della cellulosa calcolato dai metodi FTIR (spettroscopia infrarossa a trasformata di fourier) e XRD (analisi della diffrazione delle polveri ai raggi X) è stato rilevato dopo il trattamento con NaOH. Il trattamento chimico ha portato a diminuire il grado di polimerizzazione della cellulosa. È stata ottenuta una buona correlazione tra il grado di polimerizzazione e l'indice di cristallinità (CIFTIR) della cellulosa per tutti i campioni di canapa. Il trattamento con NaOH degli steli di canapa ha portato a una significativa riduzione dell'indice di polidispersione rispetto al campione di riferimento a causa della degradazione delle frazioni di cellulosa ad alto peso molecolare. Inoltre, il potere assorbente dell'acqua è stato migliorato dopo il trattamento ed i risultati ottenuti hanno confermato che il comportamento dell'acqua dipende dalla composizione chimica dei campioni di canapa. La stabilità termica dei campioni di canapa modificata chimicamente era maggiore rispetto al campione di riferimento. Tale approccio, basato sulla conoscenza dei cambiamenti nella morfologia, composizione chimica e struttura delle barriere di canapa dopo il trattamento chimico, è molto utile in termini pratici perché vengono migliorate le qualità della biomassa in termini prestazionali. **(1)**

Coscienti del fatto che i principali inibitori dell'idratazione del cemento sono gli zuccheri, che compongono cellulosa ed emicellulosa, i ricercatori di uno studio (Saksith Pantawee, Theerawat Sinsiri, Chai Jaturapitakkul, Prinya Chindapasirt) hanno sperimentato il trattamento della canapa utilizzando mineralizzatori complessi come $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (solfato di alluminio) e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (idrossido di calcio conosciuto anche come calce idrata). L' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ provoca una caratteristica reazione acida in acqua mentre $\text{Ca}(\text{OH})_2$ è responsabile di una reazione alcalina in acqua, quindi la biomassa viene mineralizzata da $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, neutralizzato con $\text{Ca}(\text{OH})_2$. L'utilizzo del solfato di alluminio come mineralizzante impedisce il rilascio di zucchero dagli aggregati organici riducendo così l'igroscopicità e l'assorbimento d'acqua. Dopo la mineralizzazione viene formato il calcestruzzo unendo biomassa trattata, cemento Portland ordinario, sabbia e acqua. Viene preparato un campione di controllo non trattato e 5 campioni trattati con differenti % di mineralizzatore. I risultati

indicano che l'uso di canapa trattata con $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ come aggregato grossolano ha prodotto calcestruzzi con resistenza alla compressione 4 volte superiore rispetto al campione di controllo ed una migliore adesione tra aggregato e legante cementizio. A maggiori concentrazioni di $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ corrispondono l'accelerazione del tempo di presa e dell'indurimento della matrice, confermando che il calcestruzzo con canapa non trattata (campione di controllo) presenta tempi più lunghi per quanto riguarda l'indurimento e l'idratazione del cemento a causa della solubilità in acqua degli zuccheri strutturali. C'è però da osservare che il trattamento con solfato di alluminio ha portato alla formazione di ettringite ossia un prodotto di idratazione che va a riempire i pori dei campioni, essa reagisce poi con l'idrossido di calcio andando ad aumentare i tempi di presa del calcestruzzo. **(2)**

In una precedente sperimentazione, dove erano stati utilizzati gli stessi mineralizzatori ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$) sono state formate 8 diverse miscele di formazione, una non trattata (di controllo) e le altre 7 ognuna con concentrazioni crescenti di mineralizzatore. Si è riscontrato che l'aumento del complesso mineralizzatore nella composizione dal 27% al 54% stimola l'idratazione del cemento e riduce il tempo necessario per raggiungere il massimo EXO (temperatura esotermica). Si è visto che la resistenza massima alla compressione, la quale è di 8,03 MPa, si ottiene nel caso del 54% del contenuto di mineralizzatore complesso. Un contenuto più elevato di mineralizzatore ha un impatto negativo sulle proprietà meccaniche del materiale composito poiché il contenuto totale di particelle fini aumenta con conseguente riduzione della quantità di acqua in grado di reagire con il cemento. Una concentrazione inferiore al 54% non garantisce una sufficiente idratazione del cemento e riduce la resistenza alla compressione dei campioni dopo 28 giorni di indurimento fino al 30%. Inoltre è stato ottenuto un coefficiente di conduttività termica due volte più efficiente (fino a 0,137 W/(m K)) rispetto al calcestruzzo di argilla espansa (0,300 W/(m K)). Un altro aspetto molto importante è che la mineralizzazione con gli additivi $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ è anche vantaggiosa in termini di protezione ambientale, perché i compositi con legante cementizio e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ assorbono CO_2 dall'ambiente. Questo effetto è determinato dalla reazione di carbonatazione della calce idrata utilizzata per la mineralizzazione dell'aggregato e dalla carbonizzazione dei prodotti di idratazione del cemento. Quando il tasso di efficienza della carbonizzazione è al 100%, 1 tonnellata di cemento può assorbire 0,5 tonnellate di CO_2 . **(6)**

In un'altra ricerca è stato effettuato il trattamento chimico della canapa con NaOH (idrossido di sodio) per poi formare il calcestruzzo unendo insieme la biomassa, la sabbia, il

cemento e l'acqua. Viene preparato un campione di controllo non trattato, uno con fibre di propilene e 10 con differenti % di fibre di canapa (0,5%, 0,75%, o 1%), con una conseguente riduzione degli aggregati grossolani del 10%, 20% o 30%. Col calcestruzzo sono stati formati travi, cilindri e blocchi con cui sono stati poi effettuati i vari test tra cui resistenza alla compressione, resistenza alla trazione, modulo di elasticità, conducibilità termica, densità e prove di collasso. Sulla base dei risultati dei test dei cilindri standard, la resistenza alla compressione tende a diminuire in presenza di fibre di canapa. I risultati dei test di elasticità hanno mostrato che la presenza di fibre di canapa consente una riduzione degli aggregati grossolani e si traduce in un comportamento duttile. I risultati della conducibilità termica hanno mostrato l'effetto delle fibre di canapa nel ridurre il flusso di calore; inoltre la densità è diminuita con la riduzione degli aggregati grossolani. Da questa ricerca si può concludere che aggiungendo lo 0,75-1,0% di canapa al calcestruzzo con una riduzione del 20-30% di aggregato grossolano, si può produrre una nuova ed interessante miscela di calcestruzzo. Sebbene la nuova miscela di calcestruzzo possa avere una resistenza alla compressione inferiore di circa il 25%, si ottiene un comportamento duttile, il materiale è più flessibile con una riduzione del 20-30% del modulo di elasticità, la resistenza alla trazione non è influenzata e la conduttività termica è ridotto del 25-35%. Per quanto riguarda i risultati delle prove di collasso essi hanno raggiunto il minimo consentito. I risultati dei test sono stati analizzati statisticamente con un livello di attendibilità del 95%. L'analisi statistica ha mostrato che, mentre i risultati dei test di resistenza alla compressione e del modulo di elasticità sono significativamente inferiori ai risultati del campione di controllo, la resistenza alla trazione si avvicina ai risultati di esso. Pertanto, la maggior parte delle nuove miscele di canapa erano caratterizzate da una minore resistenza alla compressione e rigidità, ma una resistenza alla trazione simile. I risultati dei test in termini di compressione, tensione, modulo di elasticità, conduttività termica e collasso possono incoraggiare la produzione di miscele di canapa simili per applicazioni non strutturali quali muratura, piastrelle, blocchi di pavimentazione e altro.

(3)

Al fine di modificare e possibilmente migliorare l'adesione tra le fibre di canapa e la matrice cementizia, è stata eseguito uno studio su fibre che sono state sottoposte a diversi trattamenti superficiali, uno dei quali è stato effettuato con una soluzione di idrossido di sodio (NaOH) e un secondo con una soluzione di cloruro di alluminio (AlCl₃). Il trattamento con NaOH è stato scelto per modificare sia le proprietà meccaniche, come il modulo di trazione e la resistenza alla trazione delle fibre, che la loro morfologia superficiale; inoltre esso è ben noto come

efficace ed economico. L'altro trattamento con $AlCl_3$ è stato scelto per confrontare l'effetto tra un trattamento alcalino (idrossido di sodio) e uno leggermente acido sulla superficie delle fibre di canapa e in particolare sulla loro adesione in una matrice cementizia. Una volta trattate le fibre sono state unite con acqua al cemento e formata una miscela su cui sono state poi effettuate varie prove. Diverse conclusioni interessanti possono essere estratte da questo studio. Per quanto riguarda le interazioni chimiche tra matrice e fibre, queste ultime sembrano intrappolare il calcio sulla loro superficie. Le pectine possono fissare il calcio e ciò potrebbe essere responsabile dell'aumento del tempo di indurimento del cemento stesso. Per quanto riguarda il comportamento meccanico del composto, è stato osservato un forte aumento della resistenza alla flessione in corrispondenza di un contenuto di fibra ottimale. Si può vedere che per un composto contenente il 16% in volume di fibre, la resistenza alla flessione è massima e circa il 40% superiore a quella della pasta di cemento. In conclusione, i trattamenti applicati sulle fibre di canapa in questo studio migliorano solo la resistenza alla flessione. **(5)**

Nel 2012 è stato effettuato un lavoro di analisi delle proprietà fisiche (densità apparente, conducibilità termica e assorbibilità) e meccaniche di composti leggeri a base di cemento MgO (cemento magnesico), utilizzato come legante attivo, a cui è stata aggiunta canapa chimicamente trattata in tre modi differenti: con EDTA (Acido etilendiamminotetracetico), idrossido di calcio $Ca(OH)_2$ ed idrossido di sodio NaOH. Dopo 7 giorni di indurimento i materiali compositi con canapa chimicamente modificata sono stati confrontati con il composito di controllo a base di canapa non trattata. Abbiamo diversi risultati in base al reagente utilizzato per il trattamento chimico della biomassa. Solo il trattamento chimico della canapa con NaOH porta a un valore di densità leggermente superiore del composito rispetto al composito di controllo, mentre il valore più alto della resistenza alla compressione è stato registrato per composti ottenuti da canapa trattata con $Ca(OH)_2$; inoltre è stato ottenuto un miglioramento della conduttività termica. I risultati hanno mostrato che i composti basati su canapa chimicamente trattata aggiunta a cemento magnesico si comportano in maniera diversa rispetto ai composti in cui si utilizza la calce ossia il legante convenzionale. Ciò rende quindi interessante la sperimentazione degli effetti che l'utilizzo di diversi leganti possono produrre sul composito finale. **(8)**

Alla luce della bibliografia analizzata, dove troviamo solo il trattamento chimico della biomassa, questo lavoro propone un approccio differente. Vengono osservati gli effetti che il trattamento fisico porta alla biomassa posta in esame. Il trattamento fisico utilizzato è l'HTC

(Hydro Thermal Carbonization) ossia la carbonizzazione idrotermica detta anche torrefazione in umido, essa avviene in acqua a temperature relativamente elevate ed in assenza di ossigeno. Lo scopo è quello di verificare le conseguenze che i differenti tempi di residenza e severità (in termini di temperatura) portano alla biomassa e quindi di valutare quale campione produca la migliore risposta in ambito pratico cioè per l'utilizzo nella bioedilizia. Questo perché l'HTC porta alla degradazione delle cellulose e delle emicellulose (molecole facilmente attaccabili dagli enzimi idrolitici) lasciando intatte le lignine che non sono attaccabili, tutto ciò si traduce in una maggiore durabilità nel tempo dei materiali edili a base di canapa.

Capitolo 1

MATERIALI E METODI:

1.1 Materiali

1.1.1 Strumentazione

Mulino macinatore

Per la macinazione della biomassa è stato utilizzato un mulino macinatore a taglienti della Retsch modello SM200 con griglia a maglie da 1mm e 5mm (Figura 4). L'elemento di taglio del mulino è un tamburo, con taglienti disposti a spirale, alimentato da un motore elettrico.



Figura 4: Mulino macinatore Retsch SM200 (fonte: www.retsch.it)

Bilancia tecnica

La bilancia utilizzata per determinare tare e pesi dei diversi campioni è una bilancia tecnica da tavolo della ORMA modello bc con sensibilità a due decimali (Figura 5).



Figura 5: Bilancia tecnica ORMA bc

Bottiglia in plastica a spruzzetta

Bottiglia a spruzzetta standard in polietilene, capacità 1000 ml. Bottiglia a spruzzetta cilindrica flessibile, dotata di tappo attraverso cui passa un tubo ripiegato, che termina con una punta sottile estraibile.

Becher

I becher utilizzati sono due, in vetro e graduati, uno con capacità 1000 ml e l'altro 250 ml.

Spatola da laboratorio

Spatola da laboratorio in acciaio inox Chattaway 304.

Acqua di trattamento-lavaggio

È stata utilizzata acqua RO (Reverse Osmosis) ossia acqua di osmosi. Acqua privata dei suoi sali mediante l'osmosi inversa.



Figura 6: Becher, spatola e bottiglia a spruzzetta

Reattore

Per la conduzione dei test è stato utilizzato un reattore da tavolo della Parr Instruments company, modello 4575A HP/HT (Figura 7) in grado di raggiungere temperature di 500°C e pressioni di 345 bar. Lo strumento è costituito da un blocco principale fisso attraversato dai circuiti di raffreddamento e di iniezione dei gas, dal sistema di miscelazione, dal circuito di sfogo dei gas, dalla sede della termocoppia per la misurazione della temperatura di processo, da un manometro analogico per la misurazione della pressione e da un circuito per la misura digitale della stessa. Inoltre, troviamo una parte mobile costituita da un vessel in acciaio da 500 ml che si inserisce nella testata tramite un carrello elevatore incernierato su un'asta

girevole ed avvitabile, tramite una flangia ne viene garantita la tenuta ermetica anche ad elevate temperature e pressioni. Intorno al vessel si inserisce un mantello riscaldante (resistenza mobile), incernierata su un carrello scorrevole, che fornisce il calore necessario al reattore.



Figura 7: Reattore Parr modello 4575A HP/HT

L'intero sistema è gestito da un controller Parr 4848 (Figura 8) che consente l'impostazione di temperatura e pressione di esercizio e il monitoraggio della temperatura e pressione interne al reattore e della temperatura del mantello.



Figura 8: Controller Parr 4848

Sistema di filtraggio

Per la separazione della fase liquida dal solido torrefatto è stato utilizzato un sistema di filtraggio (Figura 9) costituito da:

- Sistema di aspirazione composto da una pompa da vuoto di un sistema Rotavapor con vuoto inferiore a -1.0 bar
- Imbuto buchner in ceramica con diaframma forato
- Guarnizione in gomma
- Filtro di carta
- Beuta da vuoto che presenta un beccuccio laterale per l'inserimento del tubo della pompa sottovuoto.

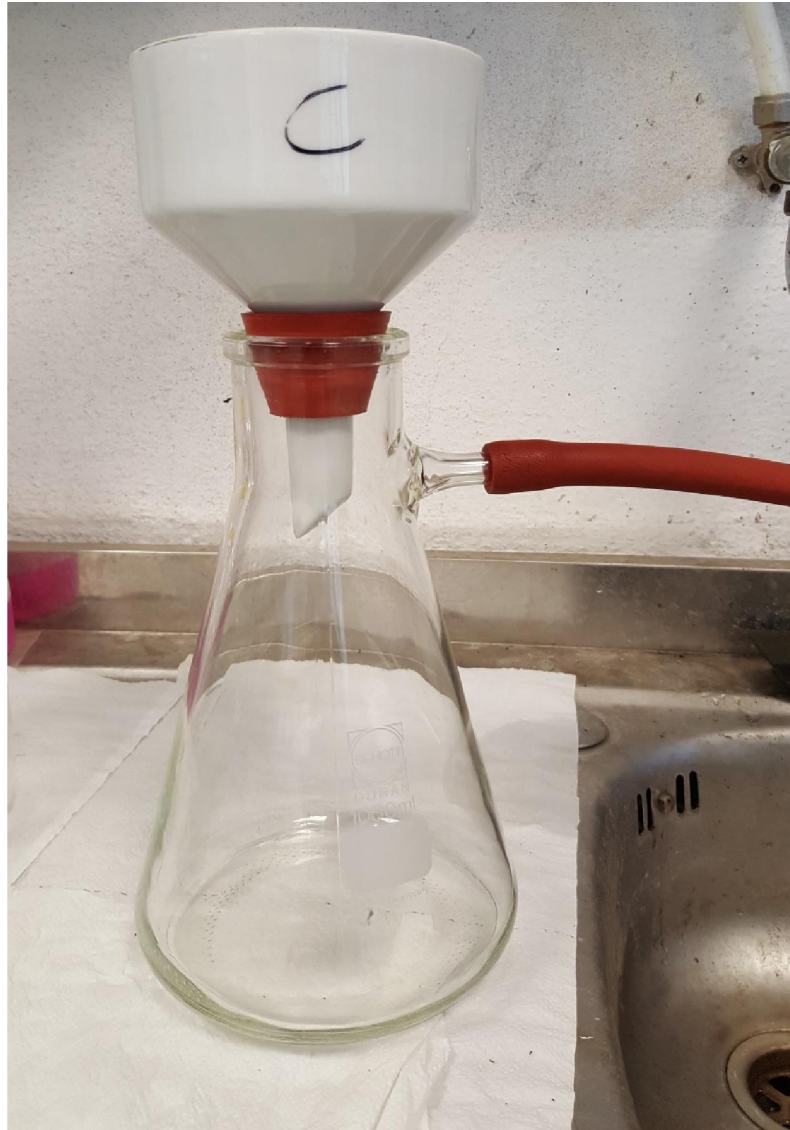


Figura 9: Sistema di filtraggio

Stufa

È stata utilizzata la stufa a ventilazione forzata della INSTRUMENTS s.r.l. modello 250-VF (Figura 10), essa è costituita da una camera interna in acciaio inossidabile rivestita con materiale refrattario, tramite un termostato regolabile è possibile impostare la temperatura interna al livello desiderato.

Provette da laboratorio

Provette coniche Falcon da 50 ml in polipropilene (Figura 11).



Figura 10: Stufa modello 250 VF



Figura 11: Provetta Falcon 50 ml (fonte: www.fishersci.it)

Analizzatore termo-gravimetrico

La bilancia termogravimetrica utilizzata, modello TGA701 della LECO (Figura 12), è uno strumento che permette di determinare l'umidità di correzione e il contenuto percentuale in ceneri (in ambiente ossidante) o di sostanza volatile (in ambiente inerte), di più campioni contemporaneamente (fino a 19) e in maniera del tutto automatica. Lo strumento è formato da una muffola, un carosello girevole in cui vengono inseriti dei crogiuoli contenenti i campioni, e una bilancia per la pesata periodica dei crogiuoli in analisi.

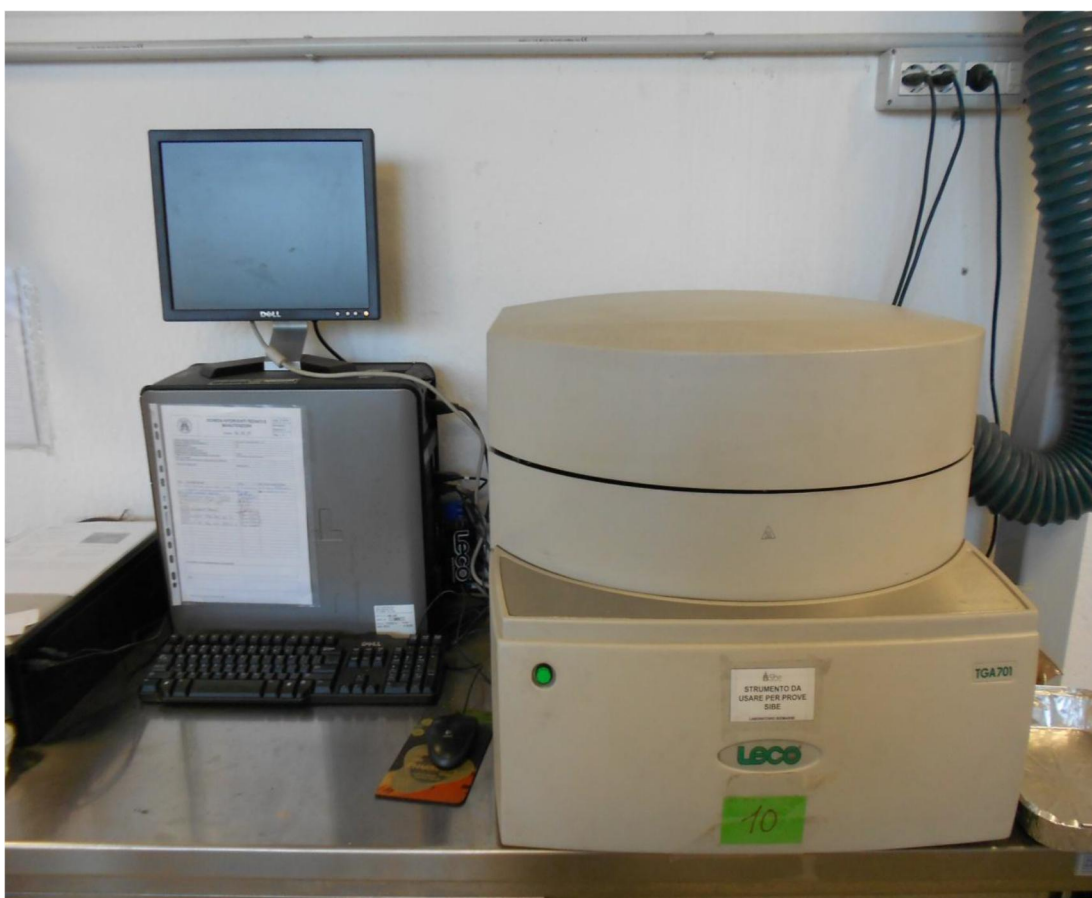


Figura 12: Bilancia termogravimetrica LECO modello TGA701

1.1.2 Biomassa oggetto di sperimentazione

In questo lavoro di ricerca sono state prese in esame bacchette di canapa essiccate, complete di fibra e canapulo, che presentavano foglie, rametti e semi (Figura 13), concesse dall'azienda Canapa Verde con sede a Jesi (AN) nelle marche.



Figura 13: Canapa essiccata

1.2 Metodi

1.2.1 Lavorazione della biomassa

La prima fase di lavorazione della biomassa è consistita nella cernita manuale di tutto ciò che non era destinato alla macinazione, separando così foglie, rametti e semi, che sono stati eliminati, lasciando solamente gli steli che sono l'unico materiale oggetto di studio (Figura 14-15). Questa operazione si è resa necessaria poiché all'interno di foglie, fiori e semi la concentrazione di fibra è minima e quindi il loro utilizzo ai fini della tesi sarebbe stato vano. Una volta completata la pulizia delle bacchette è stata effettuata una prova di macinazione con esito negativo, in quanto le fibre (eccessivamente lunghe) bloccavano gli elementi di taglio a spirale del mulino (Figura 16). Per sopperire a questo problema gli steli sono stati ridotti in

segmenti di circa 5 cm, cosicché la lunghezza ridotta delle fibre non ostacolasse il processo di molitura (Figura 17).



Figura 14: Biomassa prima della cernita



Figura 15: Biomassa dopo la cernita



Figura 16: Mulino macinatore bloccato



Figura 17: Steli ridotti a dimensioni di 5 cm

Successivamente è stata svolta la regolare macinazione di tutta la biomassa utilizzando la griglia a maglie di 5 mm e denominando il prodotto ottenuto JC5 (Figura 18), poi una parte di esso è stato molito utilizzando la griglia a maglie da 1 mm e denominato JC1. In entrambi i casi il materiale è stato prima posto in un piano di alluminio per poter essere miscelato ed omogenizzato per evitare segregazione del materiale, in quanto il canapulo (più pesante) tende a depositarsi sul fondo mentre la fibra (più leggera) tende ad emergere in superficie, e poi stoccati in sacchi di plastica opportunamente contrassegnati.



Figura 18: Biomassa macinata a 5 mm

1.2.2 Preparazione dei campioni

Una volta terminata la macinazione sono stati prelevati due campioni di controllo (non trattati), uno dal JC5 e l'altro dal JC1, mentre per i campioni destinati al trattamento (tutti JC1) è stata eseguita la seguente procedura di preparazione. Essa consiste nel trasferire con la spatola dai sacchi di plastica, in cui era stata precedentemente stoccata la canapa macinata, al becher da 250 ml, una massa di 15 grammi (pesati tramite bilancia tecnica). In questa operazione particolare attenzione è stata posta nel prelievo della biomassa per ottenere un campione quanto più omogeneo possibile. Successivamente sono stati riempiti con acqua RO sia il becher da 1000 ml sino a raggiungere 300 grammi (acqua di trattamento), che la bottiglia a spruzzetta (acqua di lavaggio) (Figura 19).



Figura 19: Campione e acqua RO destinati al trattamento

1.2.3 *Trattamento idrotermico*

Per evitare contaminazioni è stata effettuata una pulizia preventiva del vessel utilizzando acqua di lavaggio RO sino a che le pareti non siano risultate pulite ed asciutte. A questo punto la biomassa è stata trasferita dal becher al vessel in maniera graduale, con l'aiuto della spatola, per evitare che la componente polverulenta si diffonda in aria e venga persa. Successivamente anche l'acqua di processo è stata versata all'interno del vessel facendola scorrere lungo le pareti interne per trasportare tutta la biomassa verso il fondo (Figura 20). Il vessel così caricato è stato inserito sul carrello per il montaggio e quindi fissato al blocco principale tramite la flangia le cui viti sono state strette utilizzando una chiave dinamometrica settata a 42 N*m. Infine, il carrello del vessel è stato rimosso e al suo posto è stato inserito il mantello e la relativa termocoppia.

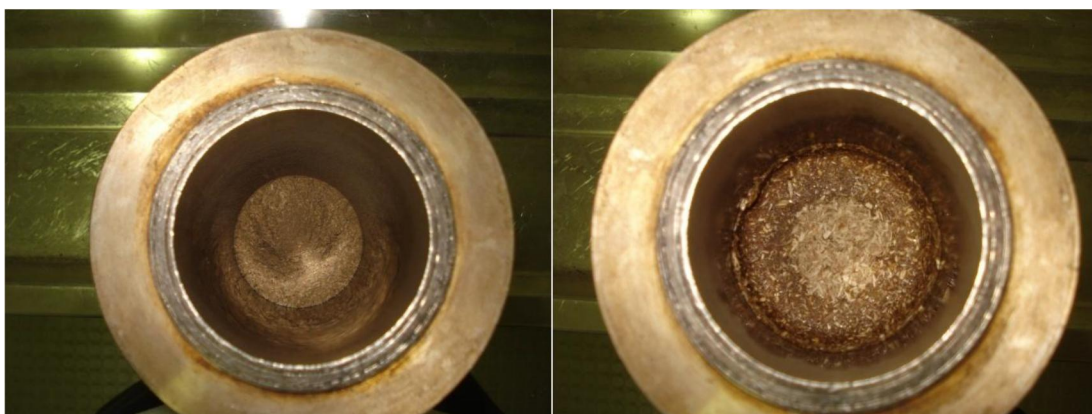


Figura 20: Vessel riempito con biomassa e vessel riempito con biomassa ed acqua

Di seguito è stato aperto il circuito di raffreddamento. Tale circuito è costituito da due linee alimentate dalla stessa fonte, la prima linea di raffreddamento vera e propria apribile tramite apposito rubinetto, la seconda invece è una linea per la regolazione del flusso, basandosi sul flusso in uscita dalla seconda linea è stata regolata l'apertura/chiusura del rubinetto della prima linea. Tramite la valvola a spillo è stato chiuso il circuito di sfogo dei gas incondensabili prima dell'accensione del motore al fine di evitare eventuali perdite di acqua. Poi è stato acceso il controller tramite cui è possibile settare la temperatura di esercizio e la velocità di miscelazione: attraverso il menù del sistema di riscaldamento (heater) è stata fissata la temperatura massima di esercizio (specificata per ogni test); mentre il miscelatore è stato attivato prima accendendo il motore e poi attraverso un variatore è stata settata la velocità, impostata a 2 per tutti i test. Il test ha inizio con l'accensione dell'interruttore del sistema di riscaldamento (mantello); lo strumento permette la scelta di due potenze per il riscaldamento, nei test effettuati in questo studio è stata sempre scelta la potenza massima per ridurre le tempistiche di raggiungimento della temperatura di esercizio. Il conteggio del tempo di residenza è stato fatto partire dal raggiungimento della temperatura massima di esercizio e fissato, a seconda dei casi, a 30 o 60 minuti. Trascorso il prefissato tempo di residenza, sul controller è stata impostata la temperatura interna del vessel a 0°C avviando in modo automatico il sistema di raffreddamento. Quindi sono stati spenti: l'interruttore del sistema di riscaldamento, allontanato il mantello per favorire il raffreddamento, diminuita gradualmente la velocità del variatore del miscelatore fino al suo arresto e spento l'interruttore del motore. Appena raggiunta una temperatura prossima ai 40 °C la valvola di sfogo dei gas è stata aperta per riportare la pressione interna al sistema in equilibrio con quella atmosferica.

1.2.4 Separazione fasi e stabilizzazione

Il vessel è stato poi smontato dal blocco principale, rimuovendo la flangia, allontanato dal sistema di miscelazione tramite il carrello (Figura 21) e posizionato su banco da lavoro.



Figura 21: Vessel su carrello e sistema di miscelazione imbrattato di biomassa trattata

Il solido che aderiva al miscelatore e al sistema di raffreddamento, è stato rimosso con l'aiuto di un punteruolo. Per recuperare più torrefatto possibile ogni parte in contatto con le fasi è stata lavata tramite l'utilizzo della bottiglia a spruzzetta contenente l'acqua di lavaggio RO. Il torrefatto e l'acqua di processo/di lavaggio sono stati recuperati agitando il vessel e rovesciandone il contenuto all'interno del becher da 1000 ml (Figura22).



Figura 22: Biomassa e acqua di trattamento/lavaggio recuperati

La miscela formata da acqua di trattamento/lavaggio e campione trattato è stata poi avviata a separazione pneumatica utilizzando una beuta da vuoto, un bukner e un sistema di aspirazione per il vuoto. Una volta collegata la pompa di aspirazione alla beuta da vuoto ed attivato il sistema di filtraggio è stato versato a più riprese ed in piccole dosi il contenuto del becher all'interno del buchner dove è già presente un filtro in carta (cutoff 30um). La separazione avviene quindi per depressione che si crea nella beuta da vuoto e che richiama il contenuto del buchner verso il basso ma, grazie alla presenza del filtro, si permette al liquido di scendere e alla biomassa di rimanere all'interno dell'imbuto buchner (Figura 23). A questo punto la separazione delle fasi è completata e si è proceduto con la stabilizzazione della biomassa. Il buchner contenente filtro e biomassa ancora bagnata è stato posto all'interno di una stufa ventilata ad una temperatura costante di 40°C per circa 20 ore (Figura 24). Il giorno successivo il campione è stato prelevato e recuperato.



Figura 23: Sistema di filtraggio con fasi separate



Figura 24: Campione posto in stufa per la stabilizzazione

1.2.5 Recupero ed archiviazione dei campioni

Terminata la stabilizzazione (Figura 25) e tolto il buchner dalla stufa si è proceduto con il recupero della biomassa torrefatta. Su di un piano pulito, con l'aiuto della spatola in acciaio, si effettua la rimozione del materiale, ormai asciutto, dall'imbuto buchner (Figura 26). Insieme al materiale torrefatto rimosso rimane attaccato anche il filtro, si prosegue così con la raschiatura della biomassa dalla carta filtro con lo scopo di recuperare più materiale possibile. Il materiale, essendosi compattato ed asciugato, prende la forma di un dischetto circolare; ciò rappresenta un problema per lo stoccaggio. Per questo motivo la biomassa viene disgregata, miscelata ed uniformata (sempre utilizzando la spatola in acciaio) prima di essere archiviata all'interno delle provette Falcon. Ognuna di queste ultime viene contrassegnata con il relativo codice, riportante codice del campione di origine e severità di trattamento, (Es. JC1 180x60) sia sul tappo che sul corpo della provetta, così da poter essere contraddistinte (Figura 27).



Figura 25: Campione stabilizzato



Figura 26: Biomassa e filtro recuperati dal buchner

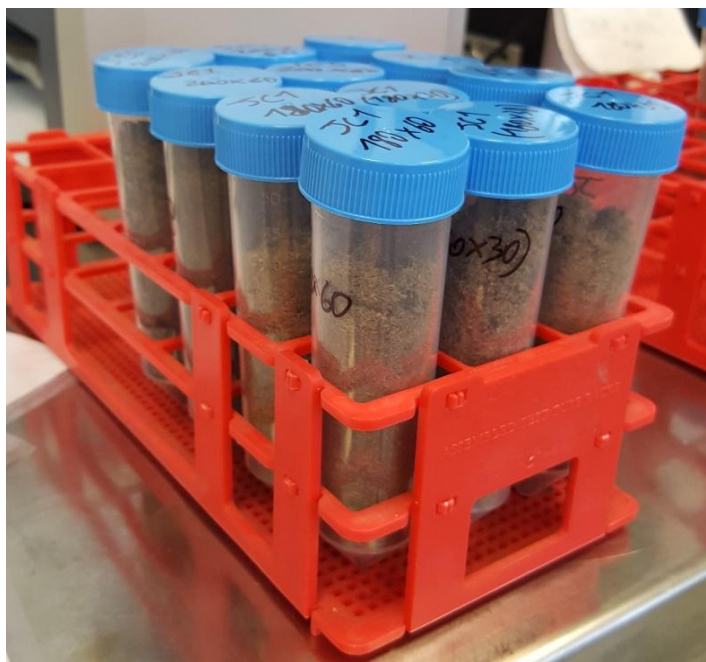


Figura 27: Campioni stoccati nelle provette

1.2.6 TGA analisi termo-gravimetrica

I campioni ottenuti (tal quali e trattati) sono stati poi avviati ad analisi termogravimetrica per valutare le cinetiche di degradazione della sostanza organica. La procedura di analisi viene descritta di seguito. Come prima cosa si avvia il software TGA 701 dove si registra il codice del campione da analizzare e si seleziona il metodo da utilizzare, nel nostro caso TG/DTG 9S-T800-NO iso T, poi vanno inseriti i codici di tutti i campioni rimanenti in quanto il metodo rimane in memoria. Successivamente viene effettuata una pulizia preventiva dei crogioli con aria compressa per togliere ogni frammento di eventuali materiali residui. Viene posizionato il crogiolo, che fungerà da riferimento, e successivamente tutti gli altri verso la sua destra per poi far partire la taratura della bilancia interna. Una volta terminato il processo di taratura lo strumento si apre e si preleva il crogiolo dalla posizione suggerita dallo strumento, si appoggia su di un piano e si inserisce una certa quantità di campione attraverso l'utilizzo della spatola. Si controlla l'uniformità del materiale e si soffia per eliminare polvere eventualmente rimasta sul bordo superiore, si reinserisce sul rotore nell'apposita cavità e si verifica che il peso del campione sia compreso tra 1 e 1,2 grammi. In caso negativo si aggiunge/toglie materiale, in caso positivo si chiude il coperchio dello strumento per effettuare la pesata definitiva del campione e spostare il carosello alla posizione successiva; dopo alcuni secondi si apre il coperchio e si procede con il campione successivo, dopo l'ultimo campione si avvia l'analisi che nel nostro caso è durata circa 8 ore. Al termine del processo il software restituisce i dati relativi all'analisi dei campioni in termini di massa persa in % in relazione alla temperatura e al tempo (Figura 28).

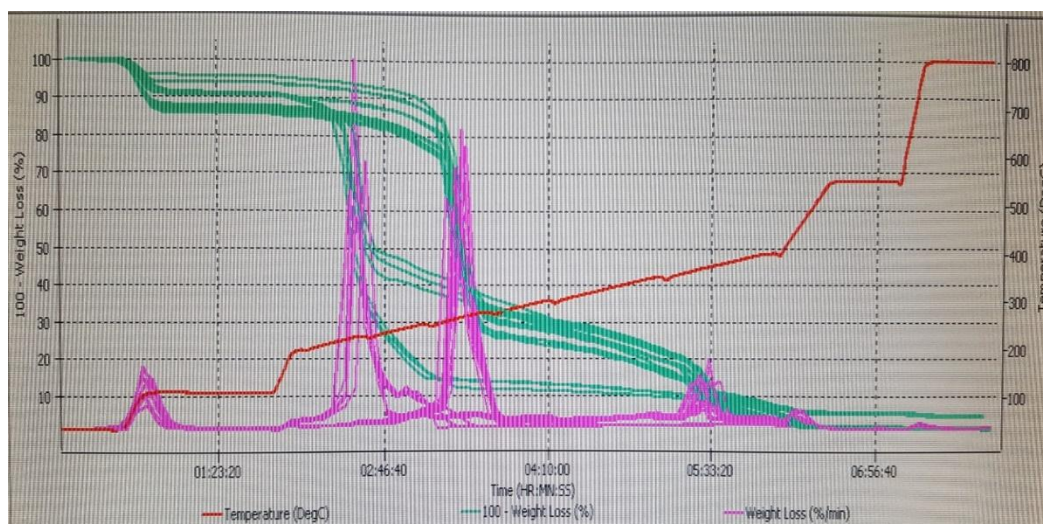


Figura 28: Grafico risultati TGA. In rosso la curva di temperatura; in verde la massa dei campioni; in rosa la derivata prima della curva verde.

1.2.7 Descrizione dei campioni

I campioni inseriti in analisi in TGA sono stati prodotti attraverso il trattamento fisico dove sono stati utilizzati parametri differenti tra loro per vedere, al termine delle analisi, quale dei campioni avesse dato la risposta migliore. Nella torrefazione in umido (HTC) i parametri che possono variare sono la severità (in termini di temperatura), il tempo di residenza e il rapporto solido/liquido (biomassa/acqua). In questo lavoro di ricerca sono stati scelti due tempi di residenza (30 e 60 minuti) e tre temperature differenti (180° C, 190° C, 200°C), mentre è stato mantenuto costante il rapporto solido/liquido (S/L) poiché in ogni campione troviamo 15 grammi di biomassa e 300 grammi di acqua di trattamento. Inoltre, sono stati effettuati test anche su due campioni di controllo (non trattati) uno macinato ad un millimetro e l'altro a cinque millimetri. Fatta eccezione per il campione di controllo di 5 millimetri (denominato JC5), tutti gli altri campioni presentano una biomassa con diametro di 1 millimetro (denominati JC1) (Tabella 1). Per quasi tutti i campioni sono state condotte due ripetizioni al fine di avere un risultato il più attendibile possibile e non influenzato dalla eventuale disomogeneità del campione (dovuta alla sedimentazione del canapulo ed affioramento della fibra) che si può essere andata a creare all'interno dei sacchi di plastica in cui è stata stoccata la biomassa.

Tabella 1: Elenco dei campioni

Codice	Severità (°C)	Tempo di residenza (minuti)	Ripetizioni	Solido/Liquido (grammi/grammi)
<i>JC5</i>			1	1:20
<i>JC1</i>			1	1:20
<i>JC1</i>	180	30	2	1:20
<i>JC1</i>	180	60	2	1:20
<i>JC1</i>	190	30	2	1:20
<i>JC1</i>	190	60	2	1:20
<i>JC1</i>	200	30	1	1:20
<i>JC1</i>	200	60	1	1:20

Capitolo 2

RISULTATI

2.1 Caratterizzazione dei campioni

Per ogni campione ed ogni sua ripetizione è stata effettuata l'analisi termogravimetrica (TGA) durante la quale sono stati registrati diversi parametri: il tempo trascorso espresso in secondi, il peso del campione nel crogiolo ed il peso perso dal campione espressi in grammi, la temperatura della fornace espressa in °C, la massa persa dal campione espressa in % ed il rapporto tra la massa persa e la temperatura della fornace. I dati restituiti dal software al termine dell'analisi vengono elaborati per creare un grafico (figura 29) in cui troviamo: la curva che rappresenta il dato di origine, cioè la funzione che descrive, grazie ai flessi, la perdita di massa del campione in relazione all'innalzamento della temperatura (linea azzurra), e la sua derivata prima, per rendere più evidenti i picchi di degradazione cioè determinati punti che rappresentano le temperature alle quali il campione perde massa più velocemente (linea arancione). Nel grafico troviamo l'asse in basso che rappresenta la temperatura, l'asse a sinistra che raffigura la massa residuale rispetto al valore di partenza (%) e l'asse a destra che illustra il rapporto tra le differenze di temperatura e perdita di massa. Di seguito troviamo un esempio di grafico sviluppato a partire dai dati della TGA, nel caso specifico appartenente al campione di controllo JC1.

Per ogni ripetizione di tutti i campioni sono state effettuate tre repliche in TGA e sviluppato il grafico (Figura 30), corrispondente alla media dei tre risultati, così da essere il più rappresentativo possibile, questo poiché i singoli campioni presentano sempre un errore standard cioè non possono essere perfettamente omogenei. In ogni grafico noteremo due picchi caratteristici che si ripetono per tutti i campioni: il primo a 110°C che rappresenta la perdita di massa dovuta alla perdita di umidità; il secondo, che varia tra i campioni in base al trattamento ricevuto, il quale rappresenta la perdita di massa dovuta alla degradazione della frazione organica delle cellulose ed emicellulose. Sempre prendendo come esempio il campione JC1,

dal grafico ottenuto grazie alla media delle 3 repliche, possiamo notare il primo picco dei 110°C mentre tra 214-226°C troviamo il secondo.

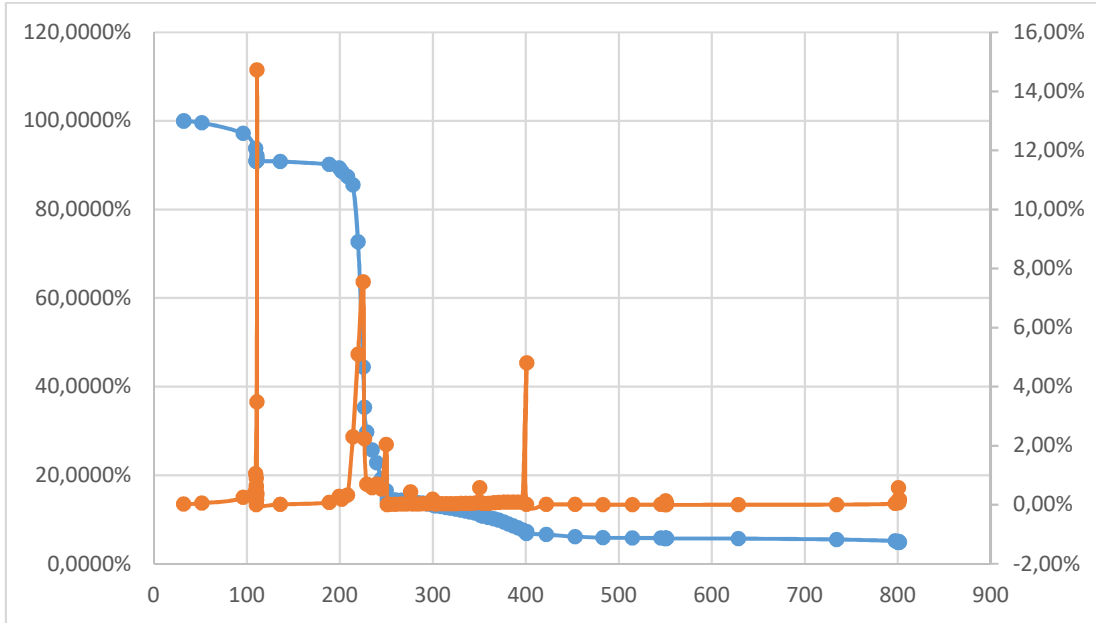


Figura 29: Grafico del campione di controllo JC1

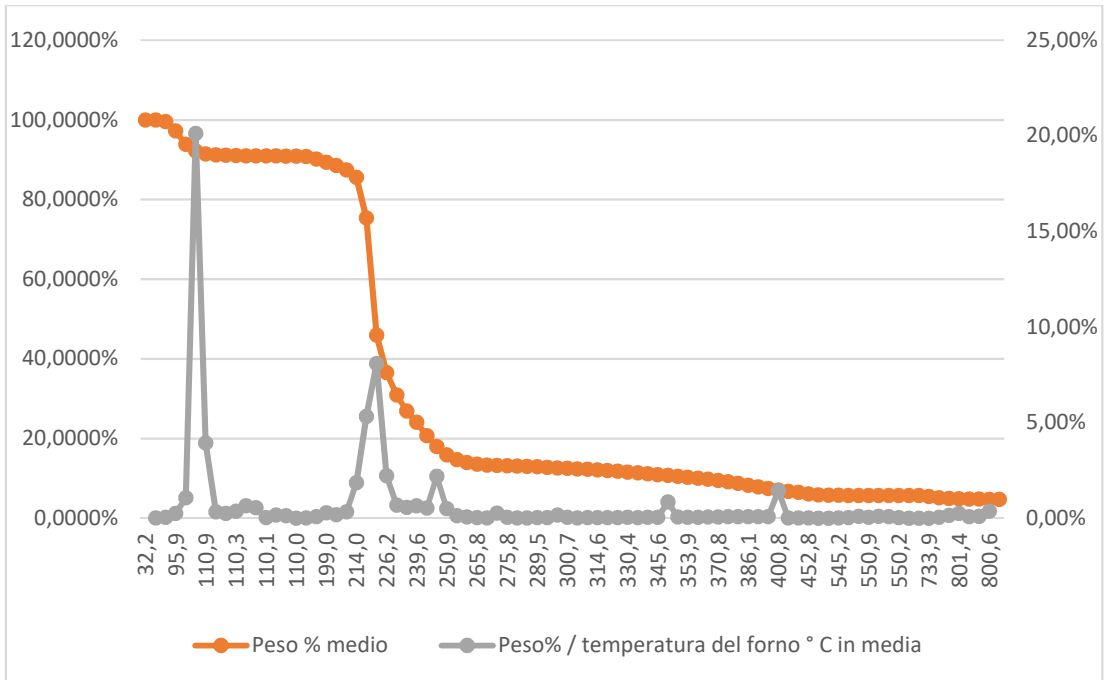


Figura 30: Grafico rappresentante la media delle tre repliche di JC1

2.2 Confronto dei risultati

Il confronto tra campioni in questo studio è stato effettuato sulla base del risultato medio ottenuto dalle tre repliche.

2.2.1 Campioni di controllo

Inizialmente sono stati presi in esame i campioni di controllo (JC1 e JC5) per verificare il possibile effetto della granulometria della biomassa sulla dinamica di degradazione. Sia in JC1 che in JC5 troviamo il picco di degradazione a 110°C (umidità) ed il secondo picco compreso tra 214-226°C (Figura 31); la ragione per cui troviamo le stesse temperature di degradazione è dovuta al fatto che la biomassa in entrambi i casi non sia stata trattata. Ciò che differisce però è il tempo impiegato dai due campioni per raggiungere le medesime temperature, nel JC5 il lasso di tempo è maggiore rispetto al JC1 in quanto la biomassa, avendo dimensioni maggiori, si riscalda più lentamente.

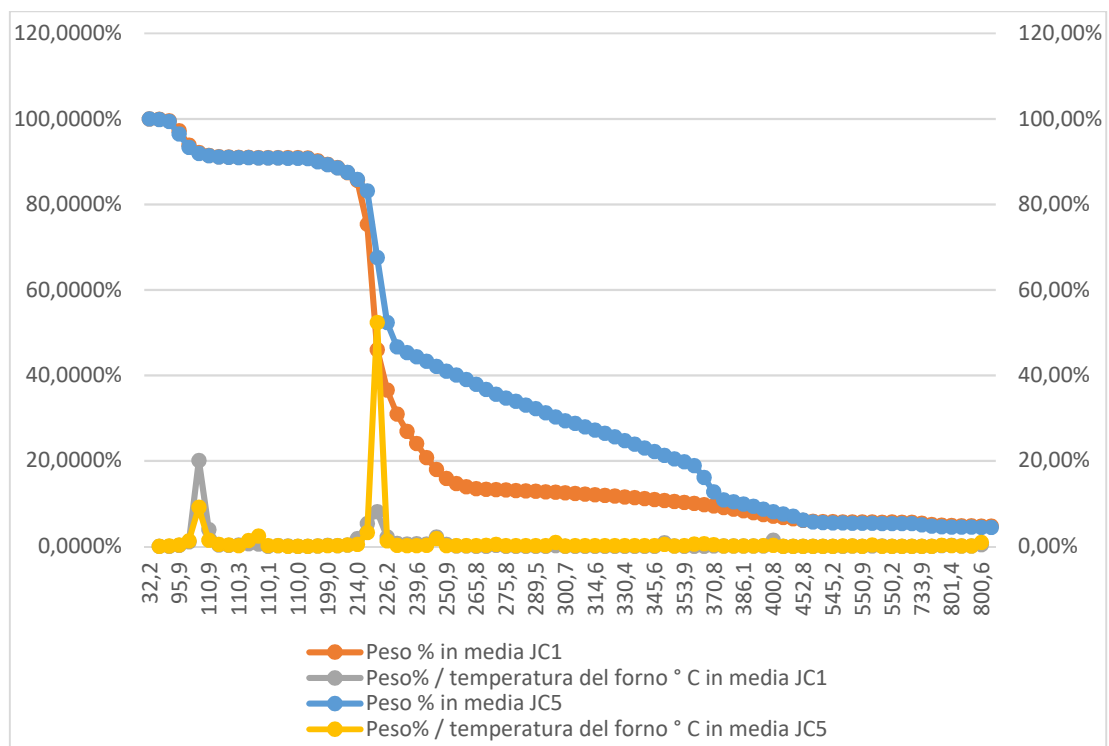


Figura 31: Grafico di confronto tra JC1 (linea arancione e grigia) e JC5 (linea azzurra e gialla)

Questo confronto è stato fatto per verificare se ci sia o meno convenienza nel ridurre tutta la biomassa ad 1 millimetro in quanto, se i risultati fossero stati gli stessi, sarebbe convenuto

mantenere la biomassa ad una grandezza di 5 millimetri ed evitare un'ulteriore macinazione. Questo perché all'atto pratico, nella realtà industriale, minori sono i processi che la biomassa deve subire e minore saranno i costi di produzione del prodotto finale.

2.2.2 Influenza della temperatura di trattamento

Mettendo a confronto i campioni trattati con lo stesso tempo di residenza ma diversa severità è possibile vedere l'influenza che quest'ultima porta alla biomassa trattata. I campioni in esame si dividono in due parti, poiché abbiamo due diversi tempi di residenza, esse sono: JC1 180x30, 190x30, 200x30 e JC1 180x60, 190x60, 200x60. Dai risultati delle analisi e dai grafici messi a confronto (Figura 32-33) si è visto che abbiamo in tutti i casi il primo picco di degradazione a 110°C (umidità); il secondo picco nei campioni trattati per 30 minuti oscillava tra 246-276°C mentre per quelli trattati per 60 minuti era tra 243-276°C.

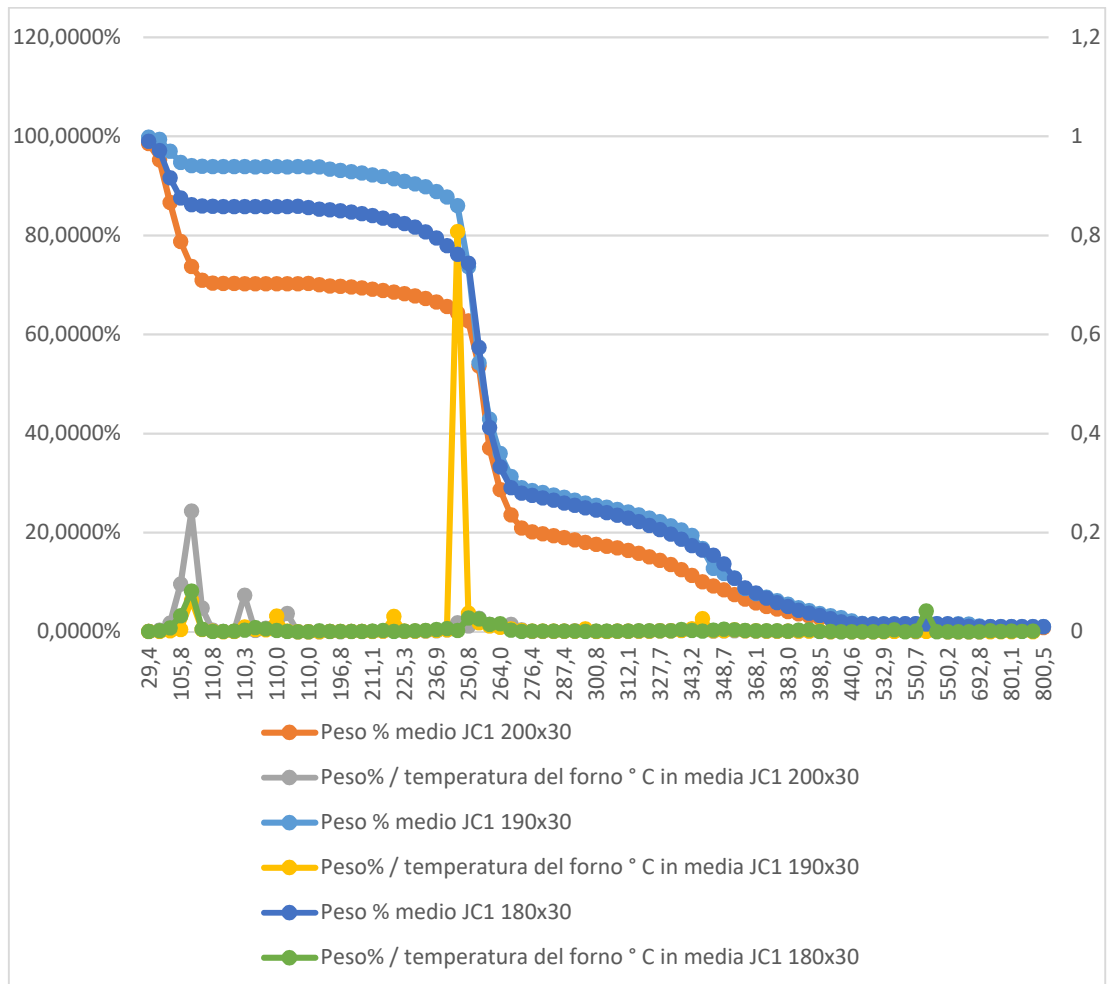


Figura 32: Grafico di confronto tra JC1 180x30 (linea blu e verde), 190x30 (linea azzurra e gialla), 200x30 (linea arancione e grigia)

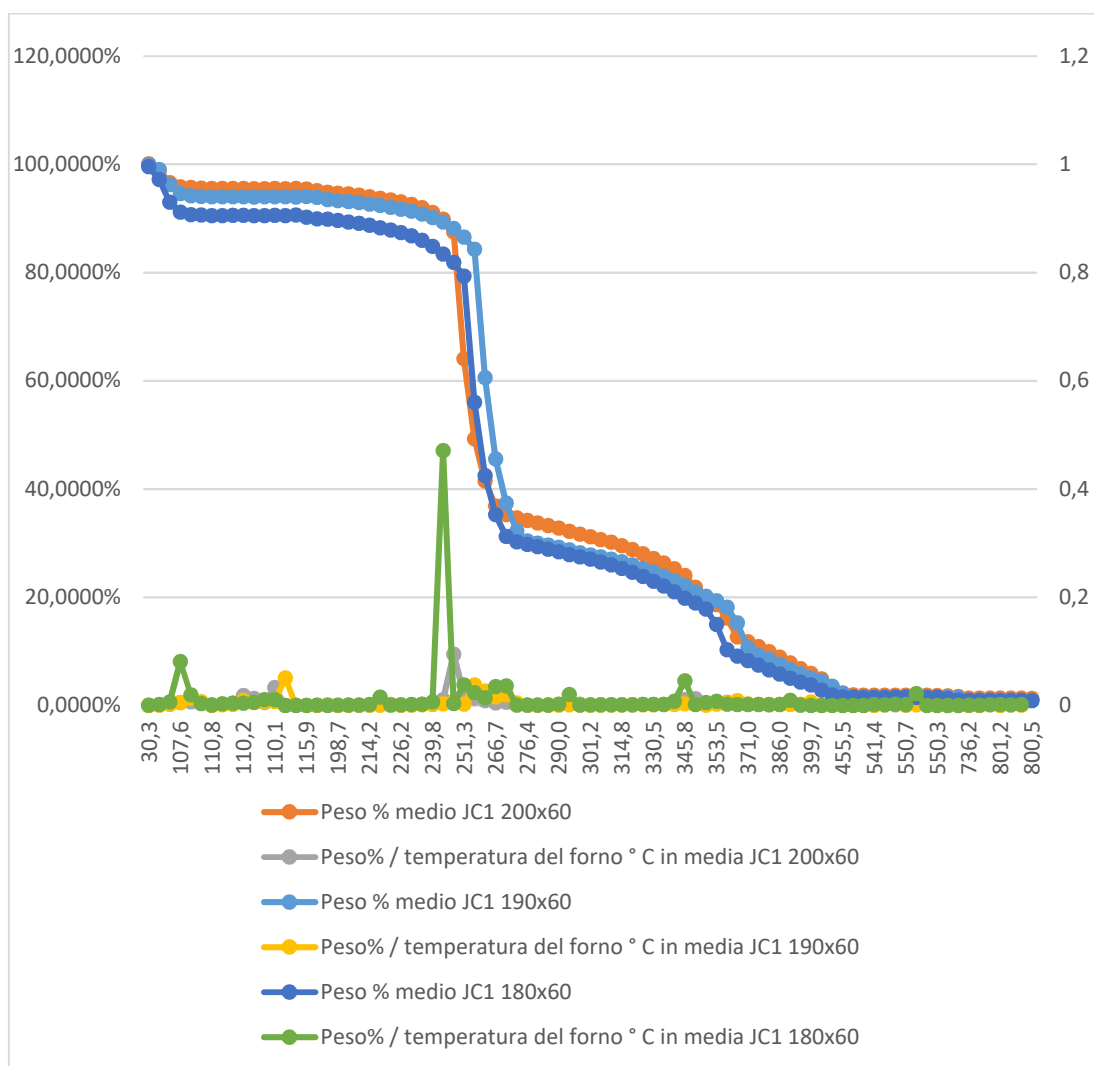


Figura 33: Grafico di confronto tra JC1 180x60 (linea blu e verde), 190x60 (linea azzurra e gialla), 200x60 (linea arancione e grigia)

2.2.3 Influenza del tempo di residenza

Un secondo termine di paragone è il raffronto tra i campioni trattati con la stessa temperatura ma con un tempo di residenza differente. Il confronto è tra: JC1 180x30 e 180x60 (Figura 34); JC1 190x30 e 190x60 (Figura 35); JC1 200x30 e 200x60 (Figura 36). Come detto però in 2.3.2 in tutti i casi troviamo il primo picco di degradazione a 110°C ed il secondo che oscilla tra i 243-246°C ed i 276°C.

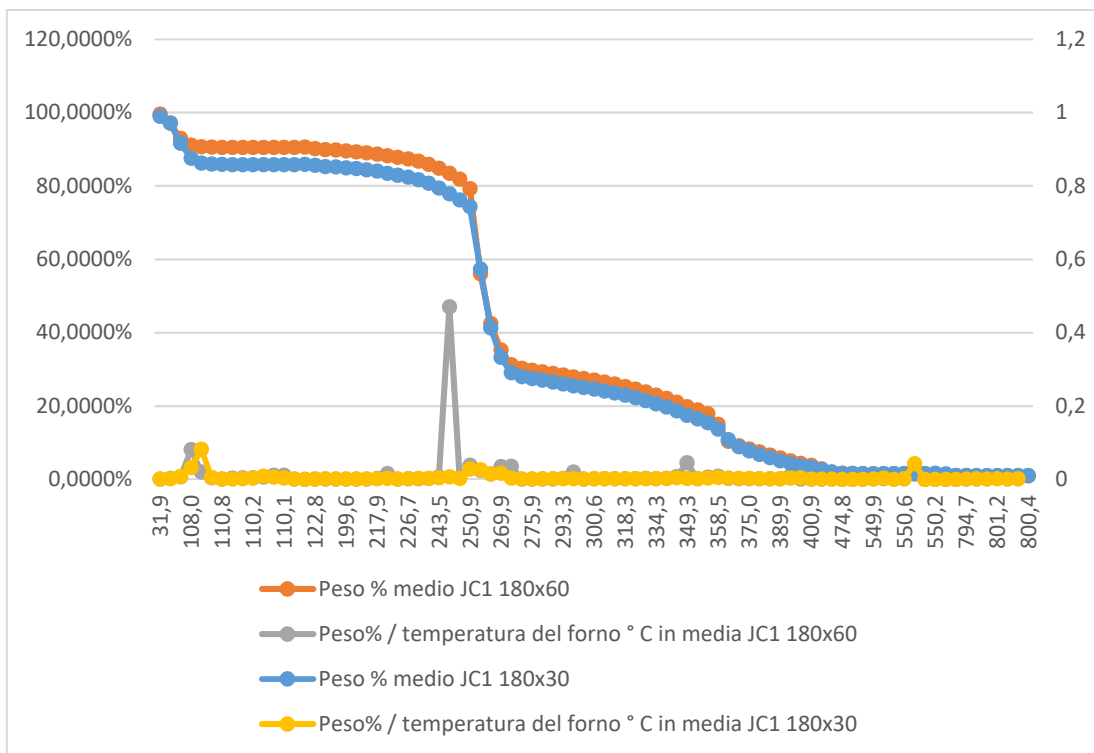


Figura 34: Grafico di confronto tra JC1 180x30 (linea azzurra e gialla) e JC1 180x60 (linea arancione e grigia)

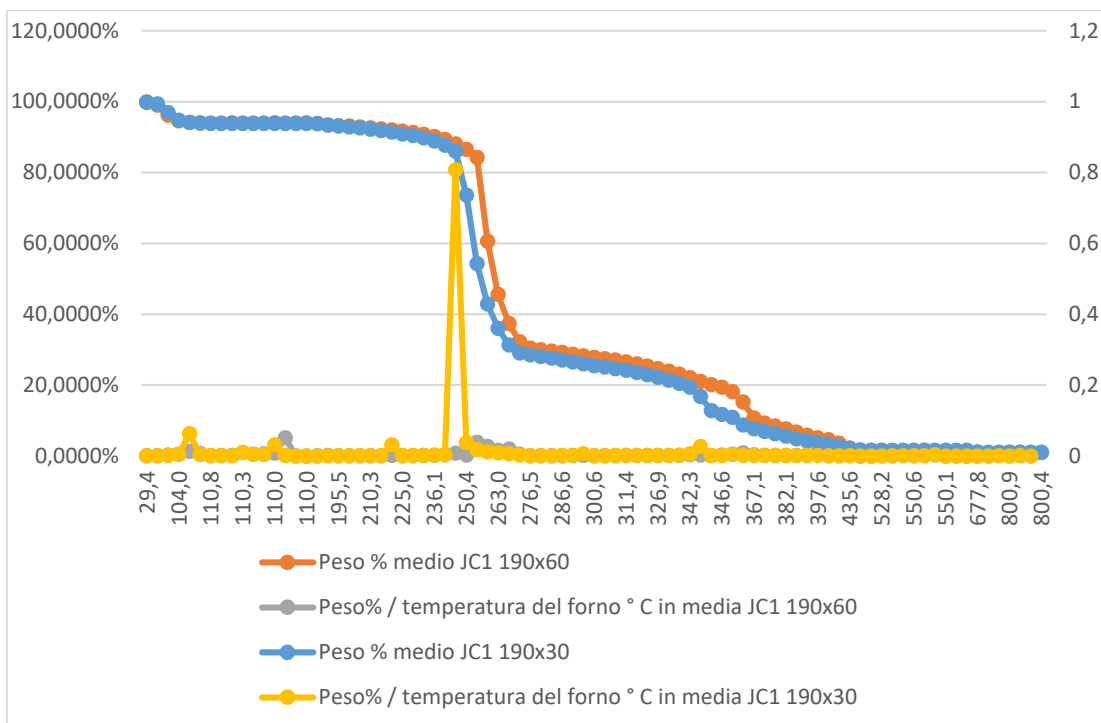


Figura 35: Grafico di confronto tra JC1 190x30 (linea azzurra e gialla) e JC1 190x60 (linea arancione e grigia)

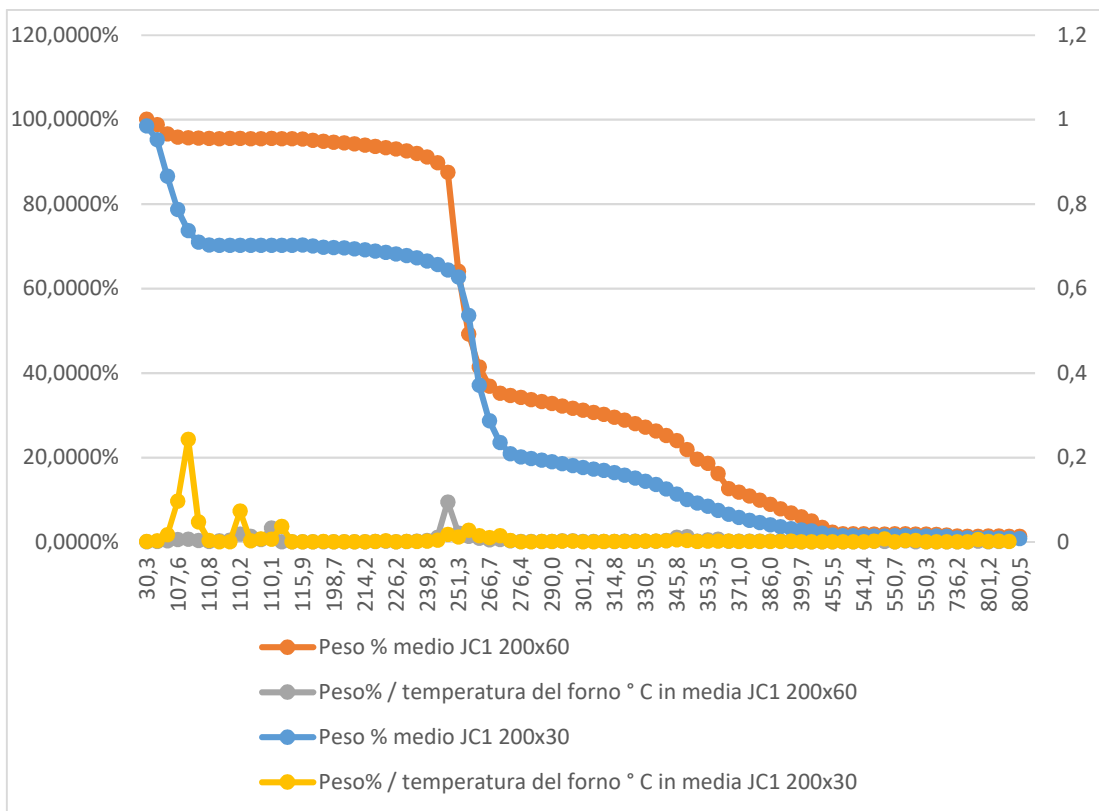


Figura 36: Grafico di confronto tra JC1 200x30 (linea azzurra e gialla) e JC1 200x60 (linea arancione e grigia)

CONCLUSIONI

Alla luce del confronto tra i campioni di controllo possiamo affermare che, per quanto riguarda questo lavoro di ricerca, è stato necessario effettuare la macinazione della biomassa di canapa ad 1 millimetro. Questo perché il lasso di tempo impiegato per raggiungere la stessa temperatura è stato inferiore in JC1 piuttosto che in JC5, in quanto la biomassa molita più finemente si è riscaldata in un tempo minore rispetto al campione che presenta la biomassa con diametro di 5 millimetri. Nella realtà industriale però, potrebbe essere più conveniente mantenere una biomassa avente diametro più grossolano (cioè 5mm) perché si andrebbe a consumare meno energia per la macinazione. Ciò porterebbe sia minori danni dal punto di vista ambientale (minore inquinamento e consumo di risorse, quindi maggiore sostenibilità) che un risparmio per l'azienda dal punto di vista economico (minori costi di produzione). Un altro punto a favore della macinazione a 5 mm potrebbe essere legato alla formazione del composto di calcestruzzo fibrorinforzato con canapa. In questo caso, nella miscelazione, la probabilità di sovrapposizione delle fibre potrebbe essere più elevata (perché hanno una lunghezza maggiore rispetto a quelle molite ad 1 mm) ciò si tradurrebbe, in termini pratici, in maggiore resistenza e flessibilità del materiale composito.

Analizzando i dati che risultano dal confronto tra il campione di controllo JC1 (non trattato) e i campioni trattati a varie severità e tempi di residenza, è emerso che il primo picco di perdita di massa a 110°C (perdita di umidità) rimane invariato poiché non legato a proprietà chimiche del composto, mentre per il secondo picco (deterioramento della componente organica quali cellulosa ed emicellulosa) la cinetica di degradazione è aumentata di 30-40°C. Questo sta a significare che il trattamento fisico HTC ha avuto successo e ha portato: ad un incremento della temperatura di degradazione termica delle fibre con conseguente probabile incremento della resistenza alla fotodegradazione dovuta ai raggi UV; regimazione della biodegradazione (dovuta all'attacco di microrganismi che colpiscono gli zuccheri costituenti cellulosa ed emicellulosa) ed infine minore igroscopicità **(10)**. Quest'ultimo punto è di fondamentale importanza in campo edile in quanto i principali inibitori dell'idratazione del cemento sono cellulosa ed emicellulosa (esse assorbono acqua sottraendola al cemento in fase di presa del

calcestruzzo), con la loro mineralizzazione e quindi diminuzione dell'igroscopicità si ottiene una migliore interazione meccanica tra fibre di canapa e matrice.

Va notato che non vi sono differenze sostanziali nei risultati della TGA dei campioni trattati a diversa severità e differenti tempi di residenza, quindi è auspicabile per il futuro una sperimentazione per testare temperature di trattamento più basse (comprese tra 100-150°C) ed analizzarne i risultati per vedere se la cinetica di degradazione varia. Queste temperature, relativamente basse, sono ottenibili anche da cascami termici, cioè residui di energia ricavati dalla lavorazione di un prodotto (ad esempio l'energia termica derivante da un digestore a biomasse) così da sfruttare al meglio l'intera filiera di produzione, ridurre l'impatto ambientale ed incrementarne la sostenibilità dei sistemi produttivi complessi.

Questa ricerca rappresenta un punto di partenza per future sperimentazioni sia su temperature di trattamento della biomassa inferiori, sia sulla miscelazione al calcestruzzo con relativi test di: resistenza alla compressione e alla flessione, densità, conducibilità termica, isolamento acustico e di infiammabilità per verificare se il materiale composito soddisfa a pieno i requisiti richiesti per essere utilizzato come materiale da costruzione.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Properties Characterization of Chemically Modified Hemp Hurds (17 Dicembre 2014) (Nadezda Stevulova, Julia Cigasova, Adriana Estokova, Eva Terpakova, Anton Geffert, Frantisek Kacik, Eva Singovszka and Marian Holub)
- 2 Utilization of hemp concrete using hemp shiv as coarse aggregate with aluminium sulfate $[Al_2(SO_4)_3]$ and hydrated lime $[Ca(OH)_2]$ treatment (26 Settembre 2017) (Saksith Pantawee, Theerawat Sinsiri, Chai Jaturapitakkul, Prinya Chindaprasirt)
- 3 Studies on fiber-reinforced concrete using industrial hemp fibers (31 Maggio 2012) (Elie Awwada, Mounir Mabsout, Bilal Hamad, Mohamad Talal Farran, Helmi Khatib)
- 4 Modifications of hemp twine for use as a fiber in cement composite: effects of hybrid treatments (14 Febbraio 2018) (Ibrahim Lawan, Li Qiang, Weiming Zhou, Jia Yi, Jianbin Song, Mingxin Zhang, Zhaohui Huang, Jie Pang, Zhanhui Yuan)
- 5 Mechanical properties of hemp fibre reinforced cement: Influence of the fibre/matrix interaction (6 Agosto 2007) (D. Sedan, Pagnoux, A. Smith, T. Chotard)
- 6 Impact of hemp shives aggregate mineralization on physical-mechanical properties and structure of composite with cementitious binding material (5 Ottobre 2015) (Giedrius Balciunas, Ina Pundienė, Lina Lekšaitė-Lukošienė, Sigita Vėjelisa, Aleksandrs Korjaksca)
- 7 Concrete Masonry Blocks Reinforced with Local Industrial Hemp Fibers and Hurds (Elie Awwad¹, Dominique Choueiter, and Helmi Kathib)
- 8 Chemically treated hemp shives as a suitable organic filler for lightweight composites preparing (Agosto 2012) (N. Številová, E. Terpáková, J. Čigášová, J. Junák, L. Kidalová)

9 Chemical modification of hemp shives and their characterization (Agosto 2012) (E. Terpáková, L. Kidalová, A. Eštoková, J. Čigášová, N. Številová)

10 Miglioramento delle proprietà fisico-chimiche di biomasse residuali tramite trattamento idrotermico (2014) (Alessio Ilari)