

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali**

**SINTESI DI POLIOLI DA SCARTI MEDIANTE PROCESSO DI
LIQUEFAZIONE A MICROONDE**

Relatore: Prof.ssa Alessandra Lorenzetti

Laureanda: LORENZA CATINI

ANNO ACCADEMICO 2017 –2018

Riassunto

L'obiettivo del presente lavoro di Tesi è la realizzazione di espansi poliuretanicici rigidi, utilizzando polioli ottenuti per liquefazione della lignina, prodotto di scarto dell'industria della carta.

La lignina è stata depolimerizzata tramite la liquefazione a microonde per produrre polioli, impiegando come solvente anche polioli provenienti da fonte rinnovabile. L'effetto delle condizioni operative, come tempo, solvente utilizzato, tipo e quantità di catalizzatore, è stato studiato al fine di ottenere polioli con caratteristiche adatte alla produzione degli espansi poliuretanicici rigidi.

Le schiume poliuretaniciche sono state poi caratterizzate dal punto di vista fisico, tramite misura di densità e conducibilità e morfologicamente, attraverso il microscopio elettronico a scansione. Sono stati condotti anche l'analisi termogravimetrica (TGA) e il test di reazione al fuoco (LOI).

Le proprietà degli espansi prodotti utilizzando polioli da lignina sono state confrontate con quelle di schiume realizzate con polioli ottenuti da acido azelaico, ossia anche questi ottenuti da fonte rinnovabile, ma già disponibili in commercio.

Una particolare attenzione è stata rivolta alla conducibilità termica degli espansi, dato che questi sono comunemente utilizzati nell'edilizia come isolanti termici.

I risultati mostrano che, ottimizzando sia le condizioni operative del processo di liquefazione, sia la formulazione per la produzione degli espansi, si possono ottenere schiume utilizzando come materia prima la lignina, le cui proprietà fisiche sono analoghe a quelle di schiume ottenute dai polioli da fonte rinnovabile ma che presentano una migliore reazione al fuoco.

In questo modo si sottolinea la possibilità di introdurre nel mercato i polioli sintetizzati da lignina da impiegare nella produzione di espansi con buone prestazioni.

Indice

Introduzione	1
I poliuretani	3
1.1 Caratteristiche principali e reazioni chimiche degli espansi poliuretanici	3
1.2 Materie prime per la produzione di espansi poliuretanici.	5
1.2.1 Polioli	5
1.2.2 Isocianati	6
1.2.3 Catalizzatori	7
1.2.4 Agenti espandenti	8
1.2.5 Tensioattivi.....	8
Materie prime rinnovabili.....	9
2.1 La lignina.....	9
2.1.1 La struttura molecolare della lignina.....	9
2.1.2.1 Processo Kraft.....	11
2.1.2.2 Processo di estrazione con solfito.....	11
2.1.2.3 Processo di estrazione con soda.....	12
2.1.2.4 Processo di estrazione Organosolv.....	12
2.1.2.5 Processo di estrazione con vapore.....	12
2.1.2.6 Processo di estrazione con acidi diluiti.....	12
2.2 L'acido azelaico e gli EMEROX® polyols.....	12
Riscaldamento a microonde	15
3.1 Radiazioni microonde.....	15
3.2 Riscaldamento dielettrico a microonde.....	16
3.3 Proprietà dielettriche.....	18
3.4 Confronto tra riscaldamento tradizionale e riscaldamento a microonde.....	19
3.5 Gli effetti delle microonde.....	20
3.5.1 Effetto termico (cinetico).....	20
3.5.2 Effetto microonde specifico.....	20
3.5.3 Effetto microonde atermico.....	21

3.6	Reattori a microonde.....	21
	Processo di liquefazione della lignina.....	25
4.1	Liquefazione della lignina.....	25
4.1.1	Meccanismo di reazione.....	26
4.1.1.1	Processo con fenolo.....	26
4.1.2	Processo con glicole etilenico.....	28
4.1.3	Cinetica di reazione.....	29
4.2	Parametri che influenzano il processo di liquefazione.....	29
4.2.1	Effetto del solvente di liquefazione.....	29
4.2.2	Effetto del catalizzatore.....	30
4.2.2.1	Catalizzatore acido.....	30
4.2.2.2	Catalizzatore basico.....	31
4.2.3	Effetto della temperatura.....	31
4.2.4	Effetto del tempo.....	31
4.2.5	Effetto del rapporto lignina-solvente.....	31
	Materiali e metodi per la liquefazione.....	33
5.1	Materiali.....	33
5.1.1	Tipi di lignina.....	33
5.1.2	Solventi di liquefazione.....	33
5.1.3	Catalizzatori.....	34
5.1.4	Solventi di estrazione.....	34
5.2	Liquefazione della lignina a microonde.....	34
5.3	Calcolo della resa.....	36
5.4	Metodi di caratterizzazione dei polioli.....	36
5.4.3	Numero di ossidrile.....	36
5.4.4	Cromatografia a permeazione di gel (GPC).....	40
	Metodi per la caratterizzazione degli espansi poliuretanic	43
6.1	Caratterizzazione fisica.....	43
6.1.1	Densità apparente.....	43
6.1.2	Conducibilità termica.....	44

6.2	Caratterizzazione morfologica. SEM (microscopio elettronico a scansione)	45
6.3	Comportamento al fuoco degli espansi poliuretanic.....	47
6.3.1	Processi di combustione dei polimeri.....	47
6.3.1	Caratterizzazione della reazione al fuoco degli espansi poliuretanic.....	49
6.3.1.1	Indice di ossigeno.	50
6.4	Analisi Termogravimetrica (TGA) per la caratterizzazione termica	51
	Risultati della liquefazione della lignina.....	53
7.1	Effetto del solvente di liquefazione.....	53
7.1.1	Effetto del rapporto solvente/glicerina.....	55
7.1.2	Correlazione tra peso molecolare e numero di ossidrilie	57
7.2	Effetto della catalisi.....	58
7.2.1	Catalisi acida	59
7.2.2	Catalisi basica.....	61
7.3	Effetto del tipo di lignina	64
	Realizzazione e caratterizzazione degli espansi poliuretanic rigidi (PUR)	65
8.1	Materie prime per la sintesi di espansi poliuretanic.....	65
8.1.1	Polioli	65
8.1.1.1	Polioli EMEROX®.....	65
8.1.1.2	Polioli dal processo di liquefazione	66
8.1.2	Isocianato	68
8.1.3	Catalizzatori	68
8.1.4	Agenti espandenti.....	68
8.1.5	Tensioattivo.....	68
8.2	Preparazione dei poliuretanic.....	68
8.3	Formulazione dei poliuretanic	73
8.4	Proprietà fisiche.....	75
8.5	Caratterizzazione morfologica. Analisi ESEM	77
8.6	Reazione al fuoco e stabilità termica degli espansi.....	79
8.6.1	Indice di ossigeno (LOI)	80
8.6.2	Caratterizzazione termica. Analisi termogravimetrica (TGA).....	82

Conclusioni.....	85
Bibliografia.....	87

Introduzione

La limitata disponibilità delle fonti fossili e i problemi ambientali associati a questi hanno portato sempre più a rivolgere l'attenzione verso fonti alternative e rinnovabili, non solo per la produzione di energia ma anche per ottenere prodotti chimici applicabili nell'industria chimica.

Un ruolo centrale in tale ambito di ricerca è stato svolto dalla biomassa lignocellulosica, il più abbondante prodotto vegetale del pianeta, rinnovabile e ottenuto come scarto dall'agricoltura. La biomassa è costituita da cellulosa, emicellulosa e lignina. La lignina rappresenta circa il 20-30% della biomassa e può essere estratta da questa mediante diversi processi, che ne determinano caratteristiche e proprietà. Il più utilizzato è il processo Kraft, da cui la lignina si ottiene come sottoprodotto nell'industria carta.

Grazie al fatto che è il più grande deposito rinnovabile di composti aromatici, la lignina è considerata un elemento piattaforma nella produzione di polimeri, di composti chimici e di biocombustibili, ma oggi solo il 5% della quantità prodotta di lignina è utilizzata a tale proposito, la restante parte è bruciata per produrre energia.

Tramite liquefazione, un processo di depolimerizzazione condotto a temperature elevate di 150-170°C, in presenza di un solvente organico e con catalizzatore, è possibile ottenere dalla lignina dei polioli *bio-based*. Le microonde hanno sostituito il riscaldamento convenzionale nella liquefazione della lignina, poiché grazie a queste si ottiene un omogeneo ed efficace riscaldamento.

I bio-polioli, sintetizzati per liquefazione della lignina, possono essere utilizzati nella produzione di poliuretani, una vasta gamma di polimeri caratterizzati dal gruppo uretanico. I poliuretani si ottengono per reazione tra polioli e isocianato, materie prime solitamente derivanti dal petrolio. Tra i prodotti poliuretanicici gli espansi rappresentano una classe molto importante; questi possono essere classificati in flessibili, semi rigidi e rigidi. Le loro applicazioni sono molteplici, in particolare le schiume poliuretanicche rigide sono impiegate, principalmente, come isolanti termici sia nell'edilizia che nel settore della refrigerazione.

Il presente lavoro di Tesi si è articolato in due fasi principali: la prima riguarda l'ottimizzazione del processo di liquefazione; la seconda la produzione e la caratterizzazione degli espansi poliuretanicci.

Il processo di liquefazione è stato studiato al fine di ottenere polioli le cui caratteristiche fossero adatte per la produzione degli espansi poliuretanicci, indagando principalmente sull'effetto del solvente di liquefazione e della catalisi sulle proprietà dei polioli.

I polioli a base lignina sono stati utilizzati per produrre espansi poliuretanicici rigidi e parallelamente sono stati realizzati espansi poliuretanicici con polioli ottenuti da acido azelaico (EMEROX®). Le proprietà delle due tipologie di schiume sono state confrontate.

Il seguente lavoro di tesi si articola, quindi, in otto capitoli:

Il Capitolo 1 tratta la chimica di base dei poliuretani, tramite descrizione delle principali reazioni coinvolte e delle materie prime impiegate.

Nel Capitolo 2 sono riportate le informazioni relative alle materie prime rinnovabili utilizzate nella sintesi dei polioli. Sono riportati la struttura e i metodi di estrazione della lignina ed è poi descritto il processo per la produzione dei polioli EMEROX®, impiegati come solventi di liquefazione.

Il Capitolo 3 riguarda le microonde, la loro natura e i loro effetti principali sul riscaldamento. Sono inoltre descritti i reattori a microonde utilizzati nella sintesi chimica.

Nel Capitolo 4 è illustrato lo stato dell'arte del processo di liquefazione della lignina. Particolare attenzione è stata posta sul meccanismo di reazione, sulle reazioni che avvengono e sui legami coinvolti. Si è inoltre indagato sui fattori che influenzano maggiormente il processo di liquefazione.

Nel Capitolo 5 si descrivono accuratamente i materiali e i metodi utilizzati nella sintesi e nella caratterizzazione dei polioli prodotti tramite liquefazione della lignina.

Nel Capitolo 6 si illustrano le tecniche di caratterizzazione degli espansi poliuretanicici. Sono anche introdotti i concetti chiave sulla combustione dei polimeri.

Con il Capitolo 7 comincia la parte sperimentale della Tesi e sono riportati i risultati relativi al processo di liquefazione. Una particolare attenzione è posta sul confronto tra diversi solventi di liquefazione; è inoltre indagato l'effetto del catalizzatore, del tempo di reazione e del tipo di lignina.

Nel Capitolo 8, infine, si descrivono le materie prime impiegate nella produzione degli espansi e le loro formulazioni. Sono riportate le principali caratteristiche dal punto di vista fisico, morfologico, del comportamento termico e al fuoco degli espansi, ottenute dalle analisi per la caratterizzazione.

Capitolo 1

I poliuretani

I poliuretani costituiscono un vasto insieme di polimeri contraddistinto dalla presenza del gruppo uretanico nell'unità strutturale e ottenuti tramite reazione di poliaddizione tra diisocianati o poliisocianati e dioli o polioli.

I prodotti poliuretanicici includono materiali sia termoplastici che termoindurenti e a seconda delle condizioni di reazione, della struttura delle materie prime utilizzate, dei catalizzatori, del rapporto tra reagenti e così via, è possibile realizzare espansi (rigidi o flessibili), elastomeri, gomme, fibre e adesivi.

Nel presente lavoro di tesi sono trattati gli espansi poliuretanicici rigidi (PURs) ossia poliuretani espansi a celle chiuse. Il termine *rigido* si riferisce al fatto che queste schiume si deformano del 10% a compressione solo per sollecitazioni superiori a 80 kPa. Sono utilizzate principalmente come isolanti termici nell'edilizia, nell'industria chimica e alimentare e nei trasporti.

Nel Capitolo 1^{1,2,3,4} sono descritte le materie prime e le principali reazioni chimiche coinvolte nella produzione di espansi poliuretanicici rigidi.

1.1 Caratteristiche principali e reazioni chimiche degli espansi poliuretanicici (²⁻⁴)

La reazione principale per la sintesi dei poliuretani è quella tra isocianato (gruppo funzionale caratteristico -NCO) e un alcol (gruppo funzionale caratteristico -OH), secondo l'equazione (1.1):



Da questa reazione si ottiene il legame uretanico (detto anche carbammato), riportato in Figura 1.1, che caratterizza la catena polimerica dei poliuretani.

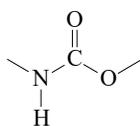
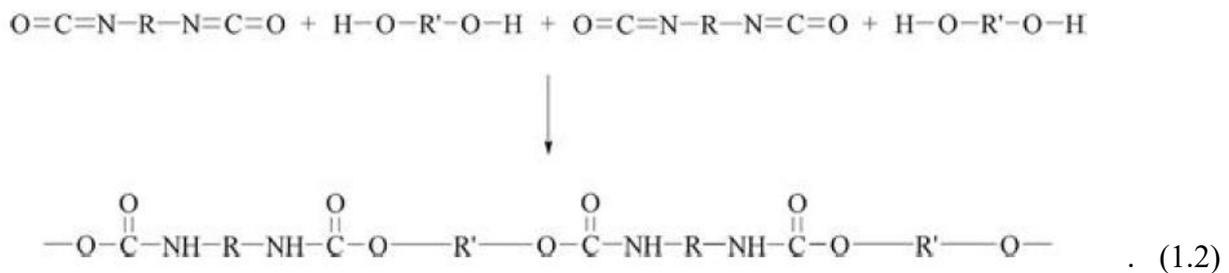


Figura 1.1. Legame uretanico.

La reazione (1.1) avviene in modo esotermico, liberando 24 [kcal/mol], a temperatura ambiente e con una velocità di reazione correlata ai reagenti, ai catalizzatori e ad altri fattori. Le catene polimeriche lineari, ramificate o reticolate si ottengono tramite il meccanismo di poliaddizione dell'equazione (1.2):



La funzionalità (f) dei reagenti, cioè il numero di gruppi funzionali di ciascuna molecola, determina la struttura e le caratteristiche degli espansi poliuretanicici. Se entrambi i reagenti hanno f=2 si ottengono catene poliuretanicche lineari, mentre, se la funzionalità di uno dei due reagenti è maggiore di 2, si hanno strutture ramificate e reticolazioni.

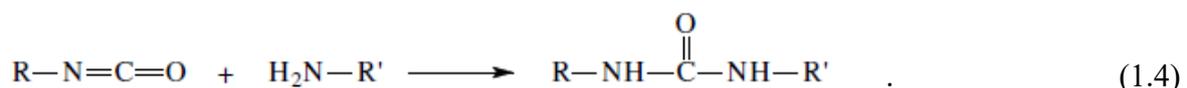
Nella realizzazione degli espansi poliuretanicci sono coinvolte reazioni secondarie, determinate dalla capacità degli isocianati di reagire con altri gruppi funzionali, in particolare idrogeni attivi, cioè con gruppi contenenti un idrogeno legato ad atomi fortemente elettronegativi come ossigeno e azoto.

Il gruppo -NCO reagisce con l'acqua (1.3) portando alla formazione di un gruppo amminico e liberando CO_2 , tramite la formazione di un intermedio instabile chiamato acido carbammico:



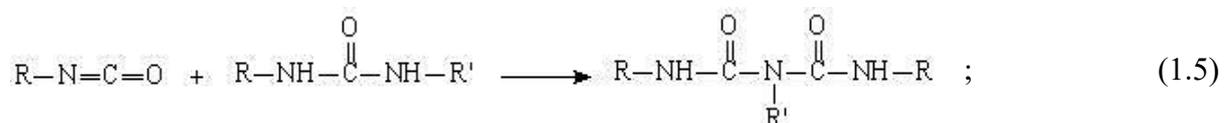
Questa reazione è più esotermica della (1.1) e produce 42 [kcal/mol]. La formazione di CO_2 nella reazione (1.3) permette l'espansione della schiuma poliuretanicca rendendo l'acqua un espandente chimico.

Dalla reazione tra isocianato e un'ammina si ottiene l'urea disostituita secondo la reazione (1.4):

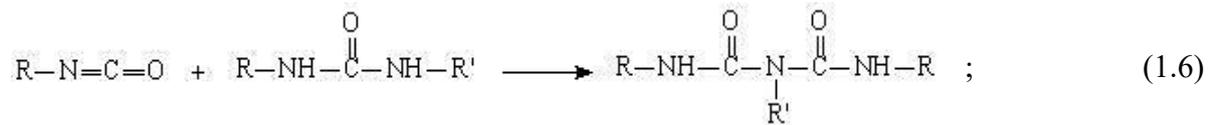


Ulteriori reazioni secondarie (1.5-1.8) tra isocianato e altri gruppi si verificano:

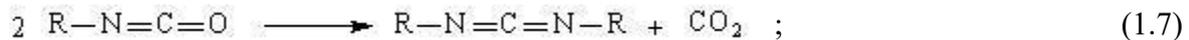
-reazione tra isocianato e uretano a dare allofanato:



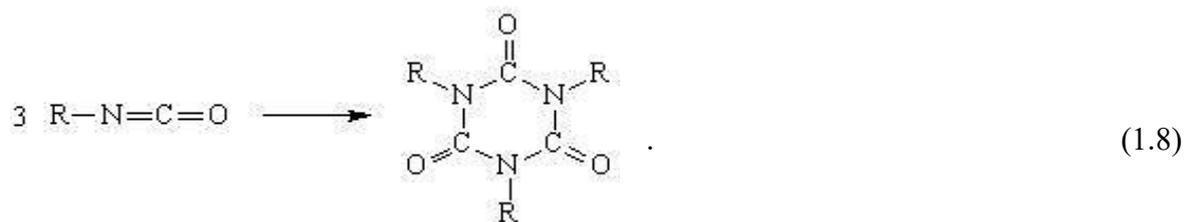
- reazione tra isocianato e urea disostituita a dare biuriato:



- reazione di dimerizzazione a dare carbodimide:



- reazione di ciclotrimerizzazione a dare isocianurato:



I gruppi risultanti da queste reazioni non hanno la stessa resistenza a termo-degradazione; gli allofanati e i buriati si decompongono a 106°C e a 135°C, rispettivamente, mentre il legame uretano si decompone a temperature più alte, 200°C⁽³⁾.

L'isocianurato, grazie alla sua elevata temperatura di decomposizione di 270°C, è utilizzato per migliorare le proprietà di stabilità termica delle schiume ed è quindi favorita la sua reazione quando sono richieste queste proprietà.

1.2 Materie prime per la produzione di espansi poliuretatici.

Questo paragrafo contiene la descrizione e la funzione delle principali materie prime utilizzate nella sintesi di espansi poliuretatici rigidi. Le materie prime sono principalmente ricavate da componenti leggeri del petrolio, mentre solo in piccola parte si utilizzano materiali da fonte rinnovabile.

1.2.1 Polioli

I polioli sono la materia prima principale nella produzione di espansi poliuretatici poiché la loro composizione chimica e il loro peso molecolare determinano le proprietà del prodotto finale.

Tutti i polioli contengono un gruppo ossidrilico reattivo (-OH) la cui concentrazione per unità di peso è definita attraverso il numero di ossidrilico (nOH). Note la funzionalità e il peso molecolare del poliolo è possibile calcolare il numero di ossidrilico tramite la relazione (1.9)⁽⁴⁾:

$$nOH = \frac{56100 \times \text{Funzionalità}}{\text{Peso molecolare}} \quad (1.9)$$

I polioli sono principalmente di due categorie:

- *Polieteri* che si ottengono dalla poliaddizione di epossidi, solitamente di etilene o propilene, a iniziatori polifunzionali come glicoli o ammine. Sono quelli più utilizzati nella produzione degli espansi e hanno viscosità bassa (40–15000 [mPa·s]) e buon comportamento a basse temperature. Il problema principale è che, esposti a UV e a ossigeno, subiscono la degradazione termo-ossidativa. Si possono distinguere due classi di polieteri, quelli a catena lunga, utilizzati solitamente nella sintesi di schiume flessibili, e quelli a catena corta, applicati nella produzione di schiume rigide.
- *Poliesteri* che sono prodotti per policondensazione tra glicoli e acidi bicarbossilici. Hanno maggiore viscosità rispetto ai polieteri e una stabilità agli UV discreta. In passato il loro costo li ha resi meno competitivi dei polieteri ma di recente sono stati rivalutati grazie al fatto che possono essere ottenuti da alcuni diacidi di recupero, ad esempio del PET.

1.2.2 Isocianati

La maggior parte degli espansi poliuretanicici è prodotta utilizzando isocianati aromatici poiché mostrano una maggiore reattività con i composti contenenti ossidrili rispetto agli isocianati alifatici o cicloalifatici.

A tale scopo l'isocianato polifunzionale più impiegato è il metano-difenil-diisocianato, l'MDI; in particolare l'MDI oligomerico si preferisce a quello monomerico a causa del minor costo e della migliore processabilità legata al fatto che l'oligomero è liquido a temperatura ambiente mentre il monomero è solido.

La struttura dell'MDI oligomerico è rappresentata in Figura 1.2 dove l'indice n è compreso tra 1 e 3.

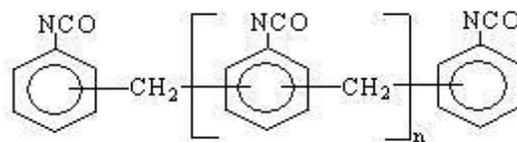


Figura 1.2. Struttura MDI oligomerico.

Negli isocianati è possibile determinare l'indice di isocianato, cioè la concentrazione per unità di peso dei gruppi –NCO reattivi, attraverso l'equazione (1.10) (4):

$$\% - \text{NCO} = \frac{42 \times \text{Funzionalità}}{\text{Peso molecolare}} \times 100 \quad (1.10)$$

Grazie all'indice di isocianato e noti i numeri di ossidrilici dei polioli utilizzati e la quantità di acqua da mettere nel formulato si può definire la quantità stechiometrica in grammi di isocianato necessaria per la reazione di polimerizzazione (1.11).

$$g(\text{NCO}) = \left(\frac{g_{\text{pol}_1}}{100} \times n_{\text{OH}_1} + \frac{g_{\text{pol}_2}}{100} \times n_{\text{OH}_2} + \dots + \frac{g_{\text{H}_2\text{O}}}{100} \times 6220 \right) \times \frac{7.5}{\% - \text{NCO}} \quad (1.11)$$

Solitamente si utilizza un eccesso di isocianato per consentire che i polioli reagiscano completamente e, talvolta, per permettere la formazione di isocianurato.

Per quantificare dunque i grammi di isocianato da aggiungere al formulato si moltiplica la (1.11) per l'indice di isocianato (I), riportato nell'equazione (1.12), che considera la differenza tra quantità stechiometrica e quella reale.

$$I = \frac{\text{quantità reale di isocianato}}{\text{quantità stechiometrica di isocianato}} \quad (1.12)$$

1.2.3 Catalizzatori

I catalizzatori sono impiegati per regolare i tempi e per permettere il completamento delle diverse reazioni che hanno luogo nella produzione degli espansi poliuretani.

Esistono differenti tipologie di catalizzatore che agiscono o sui diversi tempi caratteristici delle schiume (tempo di crema, di filo e di fuori impronta) e quindi sulla velocità di reazione tra isocianato e acqua e tra isocianato e poliolo o che favoriscono la reazione di trimerizzazione per la formazione di isocianurato nei PIR. I primi sono solitamente ammine terziarie come, ad esempio, la pentametildietilentriammina; i secondi sono più comunemente sali di potassio come acetato e ottoato.

Si possono dunque distinguere le seguenti tipologie di catalizzatore:

- Catalizzatore di *blow*, che accelerano la formazione di anidride carbonica, andando quindi ad agire sul tempo di crema.
- Catalizzatore di *gel*, che riducono sia il tempo di filo che il tempo di fuori impronta perché favoriscono la costruzione della struttura polimerica; hanno una piccola influenza anche sul tempo di crema.
- Catalizzatore di trimerizzazione, utilizzato solo con indice di isocianato maggiore di 1.3.

È molto importante ottimizzare i tempi caratteristici perché a questi sono legati le proprietà del prodotto finale.

1.2.4 Agenti espandenti

Gli agenti espandenti definiscono la particolare struttura cellulare dell'espanso dato che danno origine a bolle di gas durante la polimerizzazione che rigonfiano la miscela e portano alla formazione di celle.

La formazione delle bolle si ha per due meccanismi differenti in base ai quali si distinguono due categorie di agenti espandenti:

- *espandenti fisici*: sono sostanze che evaporano durante la polimerizzazione per il calore liberato da questa. Sono composti volatili, liquidi bassobollenti o gas liquefacibili a bassa temperatura e/o pressione. Oggigiorno si usano come espandenti fisici gli idrofluorocarburi (HFC) e gli idrocarburi (HC) dato che i clorofluorocarburi (CFC) e gli idroclorofluorocarburi (HCFC) non sono più utilizzabili a causa dell'elevato impatto di distruzione dell'ozono atmosferico (ODP);
- *espandenti chimici*: sono sostanze che reagiscono con uno dei composti della miscela dando origine a un gas. L'espandente chimico più utilizzato è l'acqua (reazione (1.3)), mentre altri espandenti chimici sono gli acidi carbossili, tra cui l'acido formico.

L'agente espandente è scelto in base a diversi parametri chiave ⁽⁴⁾. Il primo è la sua conducibilità, molto importante per espansi utilizzati come isolanti; il secondo è la facilità di applicazione, alcuni espandenti sono infiammabili e richiedono determinate norme di sicurezza, altri invece richiedono determinate condizioni di temperatura e pressione perché sono bassobollenti; il terzo fattore è la solubilità dell'espandente nella matrice che dovrebbe essere bassa in modo da permettere una pressione sufficientemente elevata del gas nelle celle ed una contenuta plasticizzazione della matrice per evitare problemi strutturali.

1.2.5 Tensioattivi

I tensioattivi sono aggiunti al formulato per ridurre la tensione superficiale del liquido in modo da regolare l'emulsione e la compatibilità tra reagenti e da favorire la formazione delle celle; sono anche impiegati per evitare il collasso dell'espanso.

Si utilizzano surfattanti siliconici per non variare il comportamento a fuoco dell'espanso.

Capitolo 2

Materie prime rinnovabili

La necessità di impiegare fonti rinnovabili nella produzione di polimeri ha portato a rivolgere l'attenzione verso la lignina, per le sue proprietà e la sua disponibilità e grazie al fatto che non compete con il settore alimentare.

Nel Capitolo 2 sono dunque riportati la struttura chimica e i metodi di estrazione della lignina e sono inoltre descritte le caratteristiche principali e il metodo di produzione dei polioli EMEROX® *bio-based*. Questi ultimi sono, infatti, stati utilizzati come solventi nel processo di liquefazione della lignina al fine di ottenere polioli.

2.1 La lignina

La biomassa lignocellulosica è il più abbondante prodotto vegetale sulla terra ed è costituita, in ordine di quantità, da tre elementi principali: cellulosa, emicellulosa e lignina⁵.

La lignina rappresenta il più grande deposito rinnovabile di composti aromatici, in particolare fenolici, ed è per questo, e per la sua grande disponibilità che è considerata un elemento piattaforma nella produzione di polimeri, di composti chimici e di biocombustibili. La lignina si ottiene per la maggior parte come sottoprodotto dell'industria della carta ed è prodotta per un quantitativo annuo di $2 \cdot 10^9$ tonnellate.

Oggigiorno la lignina è principalmente impiegata per produrre energia tramite combustione e solo il 5% della lignina prodotta è venduta commercialmente.

In base ai trattamenti fisici e chimici cui si sottopone la lignina si possono ottenere modifiche in termini di struttura e distribuzione dei pesi molecolari; inoltre anche la presenza di impurità nella materia prima e il metodo di isolamento della lignina dalla biomassa influenzano le caratteristiche dei prodotti finali.

Comunque, nonostante la crescente lavorazione del legno, non è stato ancora trovato un utilizzo integrale degli scarti, in particolare della lignina.

2.1.1 La struttura molecolare della lignina.

Diversi studi⁶ sono stati condotti per la determinazione della struttura chimica della lignina portando a identificarla come un complesso racemico aromatico di biopolimeri eterogenei

contenenti ramificazioni e reticolazioni il cui contenuto dipende dall'origine della lignina e dal metodo di estrazione.

La lignina è un composto macromolecolare a struttura tridimensionale costituito da gruppi ossidrilici fenolici e alifatici, gruppi metossilici ed altri gruppi carbonili legati ad una base fenilpropanoide. In Figura 2.1 è riportato un esempio della struttura chimica della lignina.

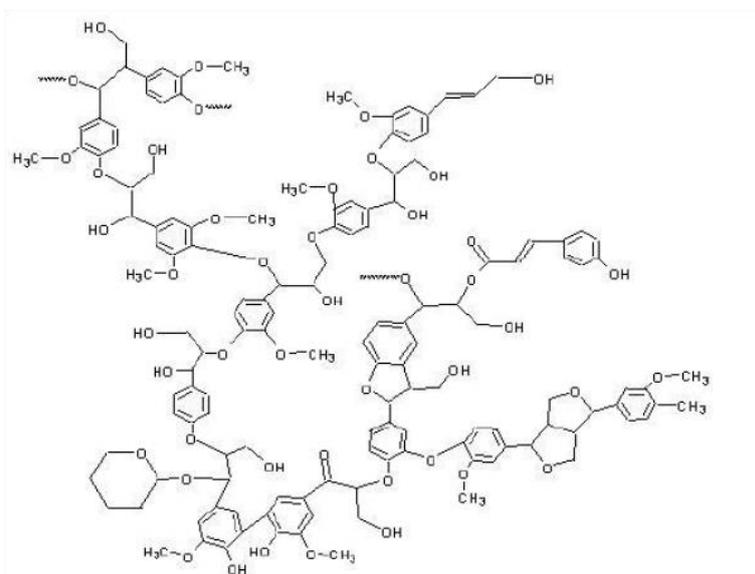


Figura 2.1. Esempio della struttura chimica della lignina⁷.

Le unità strutturali del complesso scheletro della lignina sono legate da legami C-O del tipo β -O-4, α -O-4 e 4-O-5 e da legami C-C del tipo β -5, 5-5, β -1 e β - β , rappresentati in Figura 2.2.

In Tabella 2.1 sono invece riportate le percentuali di frequenza dei legami C-O e C-C nella lignina derivante dalla gimnosperme e dalla angiosperme.

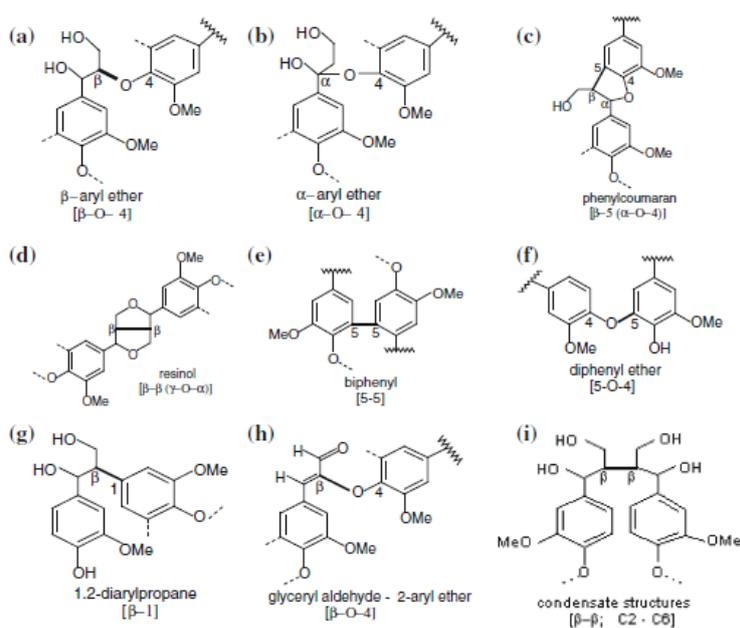


Figura 2.2 Legami caratteristici della lignina tra le diverse unità strutturali⁶.

Tabella 2.1 Frequenza dei legami tra unità strutturali della lignina da gimnosperme and angiosperme⁷

Linkage type	Substructure	% C ₆ -C ₃ units for lignin from	
		Spruce (softwood)	Birch (hardwood)
β -O-4	Phenylpropane β -aryl ether	45-51	60-65
β -5	Phenylcumaran	9-15	6
5-5	Biphenyl	9.5-11	2.3-4.5
α -O-4	Phenylpropane α -aryl ether	6-8	6-8
β -1	1,2-diarylpropane	7-10	7-10
4-O-5	Diphenyl ether	3.5-8	6.5
β -O-4	Glyceryl aldehyde -2-aryl ether	2	2
β - β	Resinol (β - β -linked structures)	3	2-5.5

2.1.2 Metodi di estrazione della lignina.

La lignina può essere separata dalla biomassa lignocellulosica attraverso diverse tecnologie di estrazione. Il metodo di estrazione influenza le caratteristiche della lignina cambiandone la struttura chimica, proprietà e funzionalità.

I metodi più comuni sono riportati e descritti di seguito⁷.

2.1.2.1 Processo Kraft.

Nel processo Kraft avviene la conversione dei gruppi fenolici in gruppi quinonemetide grazie all'idrossido di sodio e successivamente lo ione idrogeno solfuro attacca gli atomi α -carbonio dei legami eteri della lignina, reazione che conduce alla formazione di anioni benziltiolati. Questi ultimi liberano anioni β -fenolati per produrre gruppi fenolici liberi grazie al solfato di sodio. Infine i gruppi fenolici che si sono formati sono ripetutamente sottoposti allo stesso processo in modo da rompere i legami e da ridurre il peso molecolare. I legami carbonio-carbonio si possono formare nell'ultimo stadio del processo.

La maggior parte della lignina si ottiene dal processo Kraft come sottoprodotto dell'industria della carta.

La lignina Kraft è idrofobica e contiene gruppi tiolo-alifatici.

2.1.2.2 Processo di estrazione con solfito.

L'estrazione con solfito avviene a 125-150 °C, per 3-7 ore, ed è catalizzata da acidi, solfati di magnesio o calcio, che permettono la rottura dei legami α -carbonio e β -carbonio. La lignina così ottenuta può essere poi disciolta e separata in soluzione acquosa. Si ottiene una lignina che contiene acidi lignosolfonici, lignosolfonati e gruppi ossidrilici fenolici e alifatici. Suddetta lignina è utilizzata come combustibile a causa dell'elevato contenuto di zolfo.

2.1.2.3 Processo di estrazione con soda.

Il processo con soda si utilizza prevalentemente per separare la lignina che non proviene dal legno. L'estrazione avviene ad alte pressioni ed alte temperature in modo da avere la reazione tra idrossido di sodio e la biomassa e la conseguente rottura dei legami α -carbonio. La rottura dei legami eteri β -O-4 è resa possibile dall'aggiunta di antraidrochinone o antrachinone come catalizzatore. L'assenza di zolfo rende questa lignina un buon precursore chimico.

2.1.2.4 Processo di estrazione Organosolv.

Nel processo Organosolv la lignina è estratta tramite l'utilizzo di solventi organici, come etanolo, metanolo, acido formico e acido acetico, e di catalizzatori acidi o basici. I costi e l'impatto ambientale del processo sono aumentati dall'utilizzo di solventi organici ma si ottiene una lignina priva di zolfo e con un basso peso molecolare.

2.1.2.5 Processo di estrazione con vapore.

Il processo di estrazione con vapore è condotto ad alte temperature e pressioni con tempi brevi, da 1 a 20 minuti; queste condizioni permettono l'idrolisi, la rottura dei gruppi aril eteri e la rottura omolitica. Si ottiene una lignina a basso peso molecolare e con buona solubilità nell'acqua.

Questo processo costituisce la prima fase della produzione di biocombustibile ed ha per questo un elevato potenziale.

2.1.2.6 Processo di estrazione con acidi diluiti.

La lignina può essere isolata utilizzando acido solforico diluito (0.5- 1.4%) e facendo avvenire la reazione per 3-12 minuti; segue un lavaggio con acqua. Si ottiene una lignina ad alta solubilità nell'acqua ma la resa è piuttosto bassa e la lignina contiene impurezze derivanti dallo zucchero.

2.2 L'acido azelaico e gli EMEROX® polyols

L'acido azelaico è un acido dicarbossilico contenente nove atomi di carbonio (C₉), la cui formula chimica è riportata in Figura 2.3, ottenuto per ozonolisi dell'acido oleico derivante da grassi e oli vegetali⁸. L'acido azelaico è usato principalmente nell'ambito farmaceutico ma tramite esterificazione di questo è possibile ottenere polioli *bio-based* applicabili poi in diversi settori quali la produzione di polimeri.

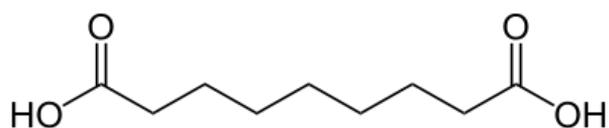


Figura 2.3 Formula chimica dell'acido azelaico.

Su queste reazioni e processi si basano le tecnologie EMEROX® per la sintesi in scala industriale di polioli da fonte rinnovabile venduti commercialmente.

Il processo utilizzato da EMEROX®⁹ è riportato in Figura 2.4 e può essere suddiviso in due fasi: la prima è rappresentata dalla tecnologia *Emery Oleochemicals'ozonolysis* utilizzata dagli anni '50 per produrre acido azelaico da oli naturali; la seconda è il processo di esterificazione per ottenere polioli dall'acido azelaico.

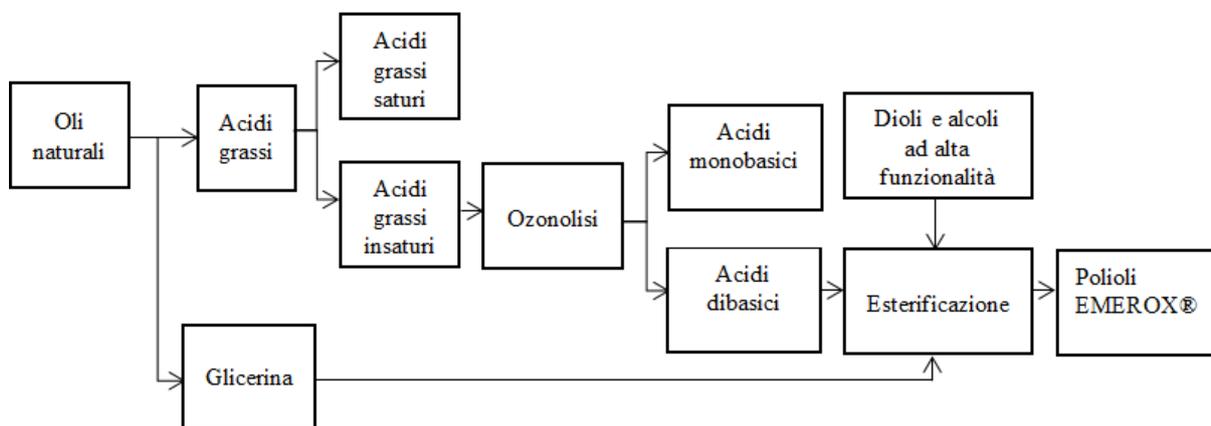


Figura 2.4. Schema a blocchi del processo EMEROX® per la produzione di polioli a partire da acido azelaico⁹.

Dalla Figura 2.4 è possibile osservare che la materia prima, l'olio vegetale, è prima idrolizzato e separato in glicerina e acidi grassi che, a loro volta, sono separati in acidi grassi saturi, ad esempio sterici, e acidi grassi insaturi, ad esempio oleici.

Gli acidi grassi insaturi sono dei C₁₈ monofunzionali con insaturazione al carbonio 9 e al carbonio 10, tramite ozonolisi si ottengono, per rottura del doppio legame, acidi monobasici e dibasici che sono successivamente separati e purificati.

Dall'esterificazione (condotta allo stesso modo di quella fatta nell'industria petrolchimica) degli acidi dibasici con la glicerina, con dioli e con alcoli ad elevata funzionalità si ottengono i polioli EMEROX®, i quali hanno un elevato contenuto da fonte rinnovabile.

Capitolo 3

Riscaldamento a microonde

Le interazioni macroscopiche tra materia e microonde sono state studiate da von Hippel negli anni '50. Le microonde rappresentano una fonte di energia alternativa al riscaldamento convenzionale, che, sebbene ancora non largamente utilizzate nell'industria chimica, presentano notevoli vantaggi.

Nel Capitolo 3 sono descritte le caratteristiche delle microonde, la loro interazione con la materia, i loro effetti principali ed i vantaggi ad esse associati. Sono inoltre riportate le apparecchiature usate nella sintesi chimica.

3.1 Radiazioni microonde.

Le microonde sono radiazioni che fanno parte dello spettro elettromagnetico e hanno una lunghezza d'onda compresa tra 10^{-2} m e 1 m. In Figura 3.1 è possibile osservare lo spettro elettromagnetico e la posizione delle lunghezze d'onda relative alle microonde.

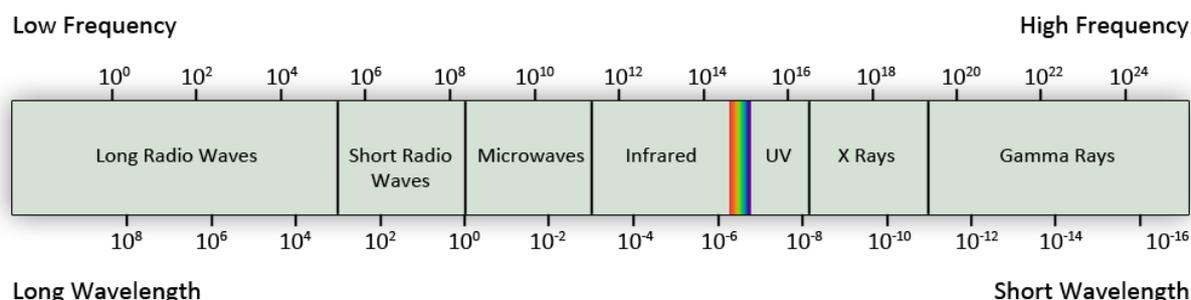


Figura 3.1. Lo spettro elettromagnetico

Dall'equazione (3.1) è possibile ricavare la relazione tra lunghezza d'onda λ [m] e la frequenza ν [sec^{-1}], considerando c , la velocità della luce pari a $3 \cdot 10^8$ [$\text{m} \cdot \text{sec}^{-1}$]:

$$\lambda = c/\nu . \tag{3.1}$$

Si ha, dunque, che le frequenze delle microonde sono comprese tra 0.3 GHz e 300 GHz. Per evitare interferenze con dispositivi radar e delle telecomunicazioni solo alcune frequenze sono consentite nelle applicazioni industriali e casalinghe che solitamente corrispondono a 2.45 GHz e 915 MHz. In Tabella 3.1 sono riportate le frequenze che sono consentite in ambito medico, casalingo e industriale.

Tabella 3.1 Frequenze ISM consentite per uso industriale, scientifico e medico secondo accordi internazionali.¹⁰

Frequenza [MHz]	Lunghezza d'onda [cm]
433.92±0.2%	69.14
915±13 ^a	32.75
2450±50	12.24
5800±75	5.17
24125±125	1.36

^aNon consentito in Germania

L'energia trasmessa dalla radiazione è calcolata tramite l'equazione (3.2):

$$E = h * \nu \quad (3.2)$$

In cui l'energia è espressa in Joule e h è la costante di Planck uguale a $6.626 \cdot 10^{-34}$ [J·sec].

Dalla Tabella 3.2 è possibile osservare che l'energia fornita dalle microonde è troppo bassa per permettere la rottura dei legami e per questo le microonde non attivano direttamente la reazione tramite assorbimento dell'energia elettromagnetica.

Tabella 3.2 Confronto tra energie di legame ed energie di alcune radiazioni elettromagnetiche nel campo delle microonde¹⁰.

	Energia [eV]	Energia [KJ mol ⁻¹]
Legame singolo CC	3.61	347
Legame doppio CC	6.35	613
Legame singolo CO	3.74	361
Legame doppio CO	7.71	744
Legame CH	4.28	413
Legame OH	4.80	463
Legame idrogeno	0.04-0.44	4-42
MW 0.3 GHz	$1.2 \cdot 10^{-6}$	0.00011
MW 2.45 GHz	$1.0 \cdot 10^{-5}$	0.00096
MW 30 GHz	$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.11

3.2 Riscaldamento dielettrico a microonde.

Le microonde sono onde elettromagnetiche che, come si può vedere in Figura 3.2 hanno sia una componente elettrica, che, nella maggior parte dei casi, è la più importante nell'interazione materia-onde, e una componente magnetica, che risulta rilevante solo in alcune applicazioni, come con ossidi di metalli di transizione.¹¹

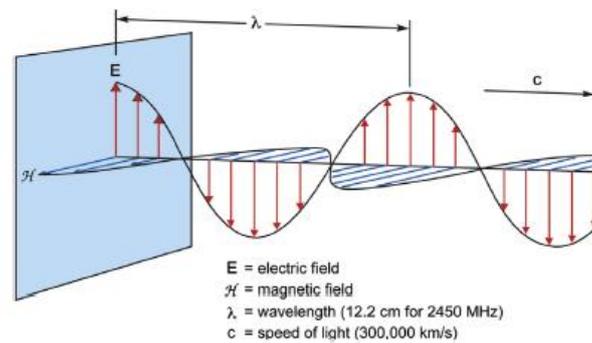


Figura 3.2 *Componente elettrica e componente magnetica delle microonde.*

La materia sottoposta a microonde si riscalda grazie al riscaldamento dielettrico, in base alla capacità del materiale di assorbire e convertire in calore l'energia delle microonde. Il riscaldamento dielettrico è dovuto alla componente elettrica del campo elettromagnetico e alla presenza di dipoli in molecole polari.¹²

I meccanismi coinvolti nel riscaldamento dielettrico sono principalmente due: la polarizzazione dipolare e la conduzione ionica.

La polarizzazione è il meccanismo più importante e il riscaldamento si verifica a causa delle perdite dielettriche del materiale e all'attrito tra le molecole.

Il dipolo quando è sottoposto alle microonde si allinea al campo elettrico applicato e, poiché il campo oscilla, il dipolo tenta di allinearsi al campo elettrico alternato generando una differenza di fase tra l'orientamento del campo e quella del dipolo. A causa di collisioni si genera attrito tra le molecole e il dipolo perde energia che è poi trasformata in calore¹³.

Questo fenomeno ha luogo in sostanze liquide polari ma non in quelle gassose a causa della distanza interposta tra le molecole. Se si vuole invece utilizzare il riscaldamento a microonde in sostanze apolari è necessario aggiungere un piccolo quantitativo di liquido polare miscibile. La velocità di riscaldamento dipende dalla frequenza delle onde elettromagnetiche, poiché è correlata alla velocità di rotazione: se la frequenza delle radiazioni è troppo elevata, l'allineamento è troppo lento e il riscaldamento non si verifica, ma allo stesso modo, non si hanno perdite di calore quando la frequenza è troppo bassa e l'allineamento troppo veloce¹⁴.

Il secondo meccanismo tramite cui avviene il riscaldamento dielettrico è la conduzione ionica che si ha in presenza di cariche libere. Le cariche sottoposte alle microonde si muovono, in particolare gli ioni positivi si spostano nella direzione del campo, mentre quelli negativi nella direzione opposta generando un momento di dipolo apparente. Poiché il campo elettrico oscilla gli ioni si spostano avanti e indietro creando agitazione e movimento e collisioni frequenti tra gli ioni; in questo modo l'energia è dissipata e trasformata in calore.

La conduzione ionica, rispetto alla polarizzazione dipolare, ha una maggiore capacità di generazione del calore.

3.3 Proprietà dielettriche.

Le proprietà dielettriche di una sostanza influenzano le sue caratteristiche di riscaldamento quando è sottoposta a irraggiamento a microonde.

Al fine di descrivere la capacità della materia di convertire l'energia elettromagnetica in calore, a una data temperatura e frequenza, si utilizza la tangente di perdita $\tan \delta$, definita come (3.3):

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}. \quad (3.3)$$

La tangente di perdita è dunque il rapporto tra la perdita dielettrica, ϵ'' , relativa all'efficienza con cui la radiazione elettromagnetica è convertita in calore, e la costante dielettrica ϵ' che è indice della polarizzabilità delle molecole nel campo elettrico¹⁴.

In Tabella 3.3 sono riportate le tangenti di perdita di alcuni solventi organici comunemente impiegati¹⁴.

Tabella 3.3 Tangenti di perdita ($\tan \delta$) di solventi organici a 2.45 GHz e 20°C¹⁴.

Solvent	$\tan \delta$	Solvent	$\tan \delta$
ethylene glycol	1.350	DMF	0.161
ethanol	0.941	1,2-dichloroethane	0.127
DMSO	0.825	water	0.123
2-propanol	0.799	chlorobenzene	0.101
formic acid	0.722	chloroform	0.091
methanol	0.659	acetonitrile	0.062
nitrobenzene	0.589	ethyl acetate	0.059
1-butanol	0.571	acetone	0.054
2-butanol	0.447	tetrahydrofuran	0.047
1,2-dichlorobenzene	0.280	dichloromethane	0.042
NMP	0.275	toluene	0.040
acetic acid	0.174	hexane	0.020

Le radiazioni sono assorbite in modo efficace, e di conseguenza si ha un riscaldamento più rapido, quando la $\tan \delta$ della sostanza è elevata. Secondo questo principio si possono classificare i mezzi di reazione come a basso ($\tan \delta < 0.1$), a medio ($\tan \delta 0.1-0.5$) e alto ($\tan \delta > 0.5$) assorbimento delle microonde.

Grazie al fatto che solitamente alcuni tra catalizzatori e reagenti sono polari, il riscaldamento a microonde è efficace per molte reazioni. Il riscaldamento, che può essere valutato attraverso ϵ'' , raggiunge il suo massimo per circa 18 GHz.

Si definisce, infine, la profondità di penetrazione x , come il punto in cui solo il 37% delle microonde irradiate inizialmente sono presenti. Si può dimostrare che (3.4):

$$x \approx 1/\tan \delta = \varepsilon'/\varepsilon'' \quad (3.4)$$

Questo parametro è utile per quantificare l'efficienza e l'uniformità del riscaldamento a microonde.

3.4 Confronto tra riscaldamento tradizionale e riscaldamento a microonde.

Il riscaldamento convenzionale nella sintesi organica è fatto utilizzando una fonte di calore esterna, come, ad esempio, un bagno a olio. I meccanismi principalmente coinvolti sono tre: la convezione, la conduzione e l'irraggiamento; l'efficienza del riscaldamento dipende da diversi fattori come la conducibilità termica del recipiente e della miscela di reazione e le correnti convettive che si generano nel recipiente. Questo metodo di riscaldamento può quindi risultare lento e non efficiente.

D'altra parte con l'irraggiamento a microonde si ottiene un riscaldamento interno efficiente e veloce grazie all'interazione tra molecole della miscela e le radiazioni.

In Figura 3.3 si può notare che i gradienti di temperatura che si hanno nel riscaldamento a microonde (a sinistra) e nel riscaldamento convenzionale (a destra) sono invertiti.

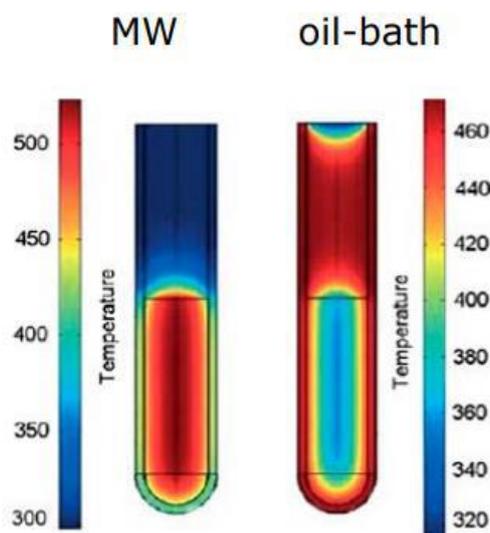


Figura 3.3 Profili di temperatura che si generano dopo un minuto di riscaldamento a microonde (sinistra) e di riscaldamento tradizionale con bagno a olio (destra) (modellazione agli elementi finiti). Gradiente di temperatura invertito: l'irraggiamento aumenta la temperatura in tutto il volume simultaneamente (riscaldamento bulk); nel riscaldamento tradizionale a olio la parete riscalda prima la miscela a contatto con essa. Scala di temperatura in Kelvin¹⁴.

Nel riscaldamento tradizionale il recipiente si trova a temperatura maggiore, mentre il volume interno è più freddo e si può avere un gradiente di temperatura all'interno della miscela di reazione; si possono inoltre verificare surriscaldamenti locali che portano alla decomposizione dei reagenti e del substrato.

Nel riscaldamento a microonde, utilizzando un recipiente in materiale trasparente alle microonde, le radiazioni attraversano il contenitore e riscaldano la miscela interna in modo omogeneo mentre le pareti rimangono fredde. L'irraggiamento a microonde consente dunque di ottenere maggiore resa e purezza.

3.5 Gli effetti delle microonde.

Il riscaldamento a microonde ha tre effetti sulle reazioni chimiche¹⁴: effetto termico (cinetico); effetto specifico delle microonde; effetto microonde non termico (atermico).

3.5.1 Effetto termico (cinetico).

La velocità di reazione aumenta grazie ad un rapido e omogeneo innalzamento della temperatura di reazione in tutto il volume; questo effetto è dunque puramente termico e cinetico.

Considerando quindi la legge di Arrhenius (3.5):

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.5)$$

in cui k è la costante cinetica e R la costante dei gas, solo la temperatura T viene influenzata dall'effetto termico mentre restano inalterati A , il fattore pre-esponenziale e E_a , l'energia di attivazione.

Questo effetto permette di ridurre i tempi di reazione rispetto al riscaldamento convenzionale.

3.5.2 Effetto microonde specifico.

La natura speciale del riscaldamento dielettrico (vedi Sezione §3.2) dà origine a effetti termici che però non riguardano la cinetica. Sono chiamati *effetti microonde specifici* grazie ai quali si hanno accelerazioni e reazioni chimiche che non potrebbero verificarsi tramite riscaldamento convenzionale.

I motivi per cui si ha un aumento della velocità di reazione grazie a questi effetti sono diversi. Un primo effetto è il rapido e omogeneo riscaldamento della miscela, denominato riscaldamento di massa, grazie al quale non si hanno gradienti di temperatura all'interno del reattore.

Grazie al riscaldamento dielettrico si ha, inoltre, il surriscaldamento dei solventi a pressione atmosferica grazie al fatto che la potenza delle microonde è dissipata in tutto il volume di

reazione. È stato infatti dimostrato che i liquidi riscaldati tramite le microonde possono raggiungere temperature superiori di 40°C alla loro temperatura di ebollizione alla stessa pressione¹⁵.

Un altro effetto è legato al fatto che le pareti del reattore non sono riscaldate dalle microonde, poiché, l'energia è dissipata nel solvente in cui ha luogo la reazione e il reattore è progettato in modo da avere le pareti trasparenti alle microonde. In questo modo le pareti si trovano a una temperatura inferiore a quella del liquido e non si hanno fenomeni di degradazione dei catalizzatori, e di altri composti sensibili al calore, in contatto con le superfici calde. Il risultato è un aumento dell'efficienza del catalizzatore e un conseguente aumento delle conversioni.

Un ultimo effetto, molto importante, è il riscaldamento selettivo grazie al quale nella miscela di reazione solo alcuni componenti, quelli polari, assorbono le radiazioni e si riscaldano; gli altri componenti apolari non sono riscaldati direttamente ma solo per conduzione. Questo fenomeno risulta molto vantaggioso nell'attivazione di catalizzatori eterogenei, che assorbono maggiormente le microonde, oppure in presenza reagenti polari in una miscela meno polare in modo da creare *hotspot* microscopici.

Questi effetti appena descritti sono dunque tutti termici ma non legati alla cinetica della reazione.

3.5.3 Effetto microonde atermico.

Alcuni autori¹⁶ ipotizzano l'esistenza di effetti delle microonde non termici, per cui le reazioni chimiche sono accelerate dall'interazione tra le molecole e il campo elettrico e non da effetti unicamente termici e cinetici.

L'ipotesi, per alcuni autori, è che il campo elettrico orienta le molecole dipolari portando ad una variazione del fattore pre-esponenziale A e dell'energia di attivazione E_a dell'equazione (3.5). In particolare quest'ultima potrebbe essere abbassata dall'interazione con il campo magnetico quando è coinvolto nella reazione lo stato di transizione.

Tuttavia alcuni autori¹⁷ non concordano sull'esistenza degli effetti non termici delle microonde che sono ancora argomento di ipotesi e ricerche.

3.6 Reattori a microonde.

I reattori a microonde consentono la sintesi chimica tramite un'efficiente e riproducibile trasformazione dell'energia elettromagnetica in calore.¹⁸

Gli elementi principali che costituiscono un reattore sono un magnetron che genera le microonde; queste sono poi convogliate in tubi metallici, le guide d'onda, e mandate in una cavità metallica in cui il campione è irradiato. Il recipiente in cui avviene la reazione è realizzato in materiali trasparenti alle microonde come borosilicato, quarzo o Teflon®

I reattori a microonde sono attualmente dotati di regolatori di temperatura, di pressione e della potenza delle radiazioni, sonde a fibra ottica e sensori IR.

Le tipologie di reattore a microonde sono sostanzialmente due:

- Reattore multimodale, in cui è possibile la sintesi parallela, ossia nella cavità sono presenti nel rotore più recipienti di reazione irradiati;
- Reattore monomodale, o single-mode, in cui è irradiato un solo recipiente alla volta.

Nella Figura 3.4 è possibile osservare il funzionamento del reattore multimodale: le microonde generate da uno o due magnetron raggiungono la cavità tramite le guide d'onda e un agitatore/antenna le distribuisce nella cavità.

Le pareti metalliche della cavità riflettono le microonde che interagiscono con il campione caoticamente. Nel reattore si possono quindi generare punti caldi e freddi perché si creano nella cavità tasche multiple di energia con diversi livelli d'intensità; per garantire un'omogenea distribuzione dell'energia, i recipienti sono posti in rotazione.

La potenza massima che si può generare con i reattori multimodali è alta, compresa tra i 1000 e i 1400 W, mentre sono basse la densità di potenza e l'uniformità del campo.

I reattori multimodali possono essere utilizzati anche in grande scala grazie al fatto che consentono la sintesi parallela.

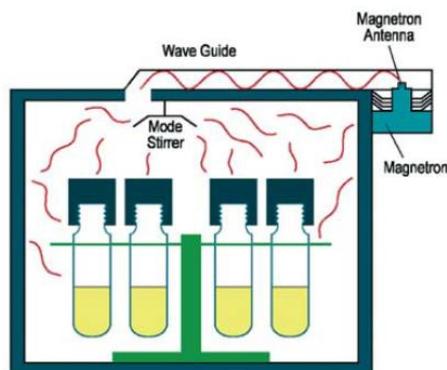


Figura 3.4 Reattore a microonde multimodale¹⁹.

I reattori a microonde per permettere di ottenere un lavoro riproducibile e scientificamente valido dovrebbero: essere agitati magneticamente o meccanicamente; avere un controllo preciso di temperatura e pressione; avere la regolazione della potenza continua, permettere un efficiente raffreddamento, poter essere programmati al computer e avere una cavità a prova di esplosione.

Nel presente lavoro di tesi è stato utilizzato un reattore a microonde *MicroSYNTH*, fornito da *Milestone*, in Figura 3.5, la cui la frequenza delle onde è di 2.45GHz.

La potenza massima erogata dai due magnetron è di 1000 W e le onde sono distribuite all'interno del reattore in modo equo grazie al brevettato diffusore piramidale¹⁹.

Il controllo della temperatura è fatto tramite una sonda a fibra ottica inserita all'interno di un solo reattore di riferimento in cui è regolata anche la pressione tramite un sensore pneumatico. Per avere omogeneità nella produzione, gli altri reattori dovrebbero essere caricati tutti allo stesso modo di quello di riferimento.

Le reazioni possono essere condotte a temperatura, pressione o potenza fissata e possono essere monitorate e controllate tramite un terminale esterno.

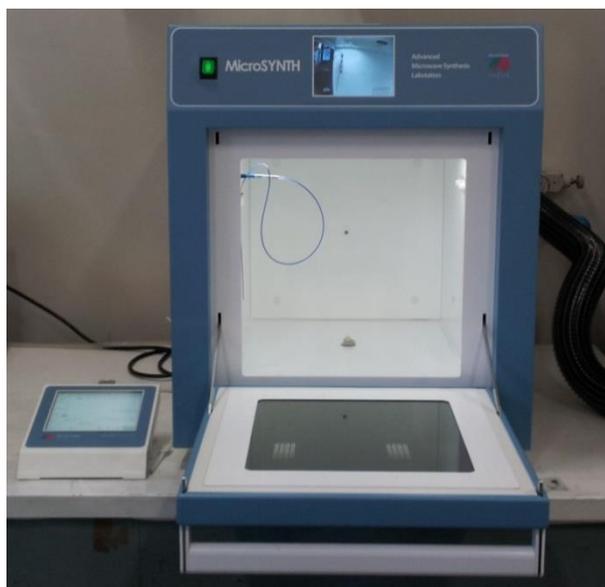


Figura 3.5 Reattore a microonde MicroSYNTH® (Milestone)

Capitolo 4

Processo di liquefazione della lignina

Dalla lignina si possono ottenere prodotti di elevata qualità tramite conversione termochimica attraverso combustione, pirolisi, gasificazione o liquefazione²⁰. Quest'ultima, in particolare, è un processo di depolimerizzazione, condotto in presenza di un solvente, che permette di ottenere come prodotto di liquefazione un poliolo, le cui caratteristiche dipendono dalle condizioni di reazione, e utilizzabile nella produzione di espansi poliuretanic.

Nel Capitolo 4 sono riportate le conoscenze più importanti che sono state acquisite sul processo di liquefazione della lignina. In particolare verrà descritto il meccanismo di reazione, quali fattori influenzano maggiormente il processo e in che modo lo fanno.

4.1 Liquefazione della lignina.

Il processo di liquefazione della biomassa lignocellulosica è una reazione di solvolisi tramite cui si ha la rottura dei legami chimici C-O e C-C per ottenere oligomeri a minor peso molecolare e con una funzionalità maggiore²¹⁻²².

La reazione è solitamente condotta a elevate temperature (150-170°C), utilizzando solventi organici e solitamente in presenza di catalizzatore acido, anche se possono essere impiegati anche catalizzatori basici. I prodotti che si ottengono hanno un numero di ossidrile elevato e possono essere utilizzati nella sintesi di espansi poliuretanic rigidi.

Parallelamente alla depolimerizzazione della biomassa ha luogo la reazione di policondensazione, che diminuisce l'efficienza della reazione aumentando la percentuale di residuo insolubile. Il processo di policondensazione può, però, essere limitato ottimizzando i parametri della liquefazione, come la temperatura e il tempo, la percentuale di catalizzatore impiegato e il rapporto solvente/lignina²². Il tempo di reazione è il parametro chiave nel processo di policondensazione: aumentando il tempo di liquefazione la resa della reazione aumenta fino a quando non si raggiunge il valore appropriato del tempo; se si mantengono gli altri parametri di reazione costanti e si conduce la reazione per un tempo superiore a questo hanno luogo le reazioni di policondensazione e il residuo aumenta nel tempo²³.

Si è dimostrato che il riscaldamento convenzionale risulta lento ed inefficiente nel processo di liquefazione a causa della bassa conduttività termica del volume di reazione²⁰, mentre un modo per ottenere un veloce e omogeneo riscaldamento è l'utilizzo delle microonde. Le

microonde possono, infatti, accelerare la reazione grazie agli effetti termici e agli effetti specifici a esse correlati (vedi Sezione §3.5).

4.1.1 Meccanismo di reazione

La liquefazione della lignina è un processo complesso, non ancora del tutto compreso, di cui non possono essere descritti tutti i passaggi delle reazioni coinvolte²⁴.

La lignina è una sostanza ad alto peso molecolare, con una struttura tridimensionale, contenente gruppi fenil-propano legati tra loro da legami carbonio-carbonio e carbonio-ossigeno (vedi Sezione §2.1).

È stato dimostrato²⁴ che la stabilità dei legami durante il trattamento termico della lignina è il seguente: $\beta-5 > \beta-\beta' > \beta-O-4'$ per cui trattando la lignina ad alte temperature ed utilizzando catalisi acida il legame carbonio-ossigeno può essere rotto più facilmente.

Dalla liquefazione si ottengono fenoli alchilici ed alifatici a basso peso molecolare.

Nei successivi paragrafi si descrivono il processo di liquefazione in cui si utilizza come solvente il fenolo, quello in cui il solvente è etilenglicole e quello in cui si utilizzano alcoli poliossidrilici.

4.1.1.1 Processo con fenolo

I meccanismi del processo di liquefazione, catalizzato con acido e non catalizzato, sono stati studiati utilizzando come composto di riferimento il guaiacilglicerol- β -guaiacil etere (GG), il quale ha una struttura molto simile a quella della lignina^{25,26}.

La reazione condotta in presenza di un catalizzatore acido ha un meccanismo specifico e diverso da quello della reazione non catalizzata e, per questo, si ottengono prodotti diversi.

Utilizzando catalisi acida il prodotto che si ottiene per maggior quantità è il guaiacilglicerol- α -fenil- β -guaiacil etere ma si ottengono anche guaiacolo, trifeniletano, difenilmetano e benzociclobutano²⁵.

È stato inoltre dimostrato che la cinetica della reazione dipende dal tipo di acido utilizzato, in particolare l'utilizzo di acido solforico al 98% accelera la catalisi rispetto all'acido fosforico e all'acido ossalico.

Studiando il comportamento della reazione al variare del tempo e dell'acidità del catalizzatore e analizzando i prodotti della reazione è stato possibile ipotizzare un meccanismo di reazione, schematizzato in Figura 4.1.

Il catalizzatore acido libera uno ione idrogeno H^+ che attacca l'ossidrilico α del GG; da questa reazione si ottiene il catione benzilico che reagisce con il fenolo portando alla formazione di composti fenolati. I deboli legami $\beta-O-4'$ dei composti appena formatosi si rompono portando alla produzione di intermedi reattivi i quali possono essere coinvolti in reazioni di policondensazione reagendo tra loro o con il fenolo.

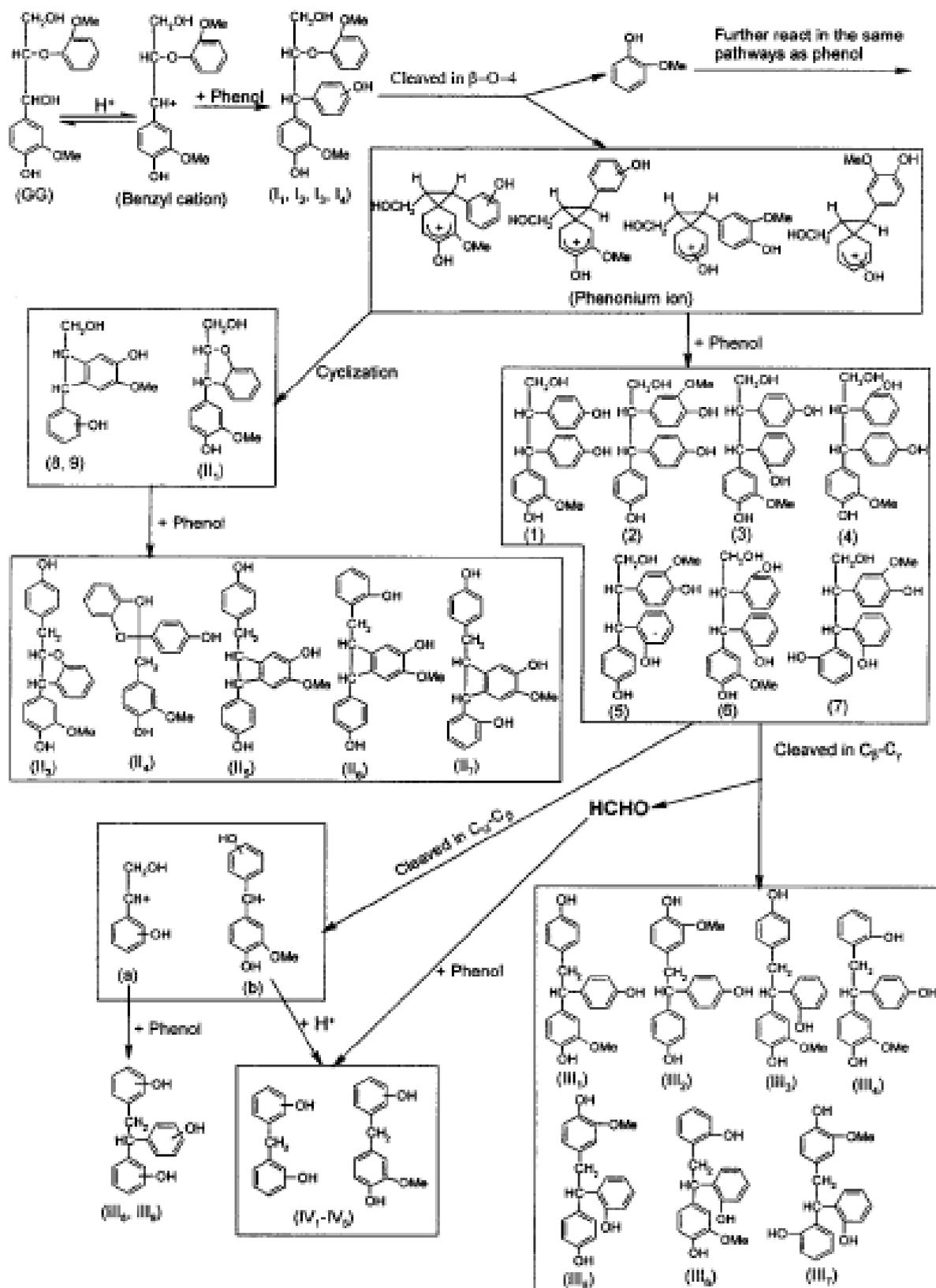


Figura 4.1 Reazioni di depolimerizzazione e policondensazione coinvolte nella liquefazione in presenza di fenolo della lignina con catalisi acida²⁶.

4.1.2 Processo con glicole etilenico

È stato studiato il processo di liquefazione della lignina a 150°C con glicole etilenico²⁷ per individuare i meccanismi in esso coinvolti. Una diminuzione del rapporto tra gli ossidrili alifatici secondari e gli ossidrili alifatici primari permette di ipotizzare che durante il primo stadio della reazione, Figura 4.2, l'EG si lega al gruppo α del fenilpropano della lignina.

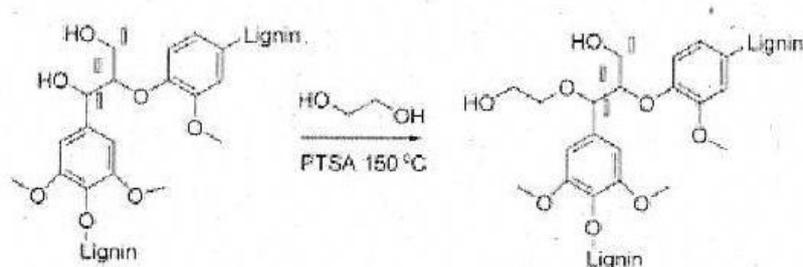


Figura 4.2 Reazione dell'EG con la lignina e conseguente introduzione nella posizione α ²⁷.

Da questa reazione può seguire la depolimerizzazione della lignina grazie alla rottura del legame β -O-4' o si possono verificare le reazioni di policondensazione riportate in Figura 4.3 con successiva formazione di composti a più alto peso moleolare.

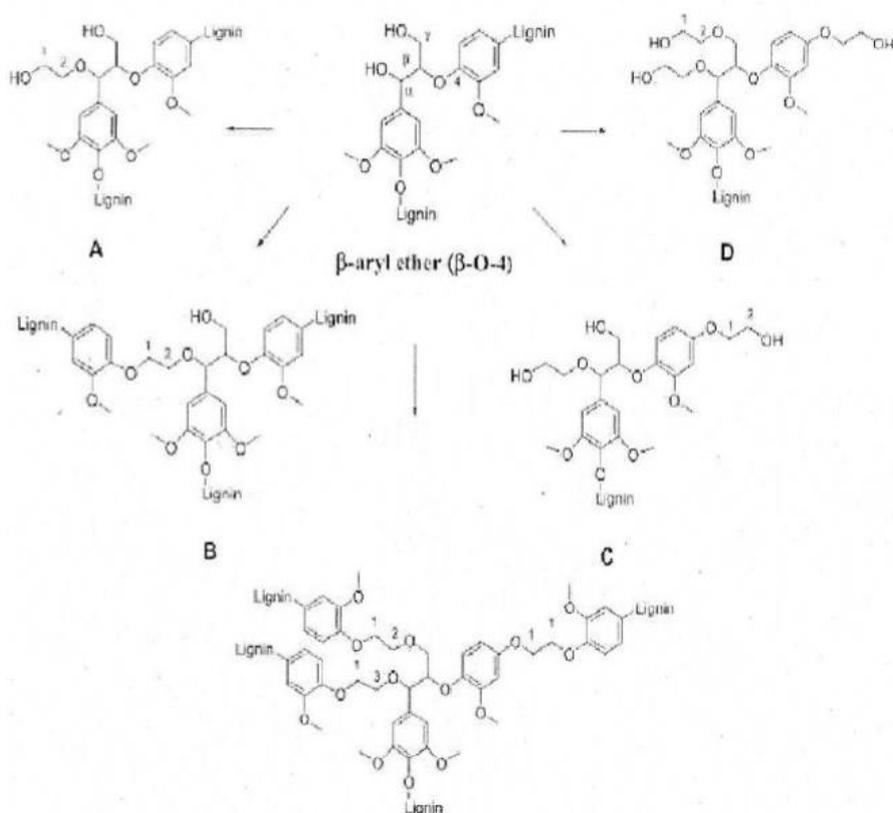


Figura 4.3 Reazioni di policondensazione coinvolte nel processo di liquefazione della lignina con di EG²⁷.

4.1.3 Cinetica di reazione.

L'attenzione di diversi autori^{28,29} si è rivolta verso lo studio della cinetica e del meccanismo della reazione di liquefazione della biomassa lignocellulosica al fine di migliorarne l'efficienza.

Come solventi di liquefazione sono stati utilizzati alcoli poliossidrilici, PEG400, glicerina o una miscela di questi ed è stato osservato che il meccanismo di liquefazione è multilivello²⁷.

L'effetto della temperatura sulla costante cinetica è stato studiato attraverso l'equazione di Arrhenius (3.5) di cui sono stati trovati sperimentalmente l'energia di attivazione E_a e il fattore frequenza A .

Yan et al.²⁹ hanno trovato i valore delle costanti della (3.5) utilizzando una miscela PEG400/glicerina (4/1 w/w), mentre Shi, Y. et al.²⁸ hanno studiato la cinetica usando sia il PEG400 che la glicerina come solventi, dimostrando che la glicerina è un solvente più efficace per la liquefazione.

In Tabella 4.1 sono riportati i valori di E_a e A trovati nei diversi esperimenti che si riferiscono alla liquefazione della lignina.

Tabella 4.1 Energia di attivazione, E_a , e fattore di frequenza, A , della reazione di liquefazione della lignina condotta utilizzando diversi solventi di liquefazione: una miscela PEG400/glicerina, PEG400 e glicerina^{28,29}

Solvente	E_a [kJ mol ⁻¹]	A [s ⁻¹]
PEG400/glicerina (4/1 w/w)	73.6	$8.8 \cdot 10^5$
PEG400	107.36	$7.41 \cdot 10^7$
Glicerina	89.10	$5,75 \cdot 10^8$

4.2 Parametri che influenzano il processo di liquefazione.

Grazie a molti studi effettuati sulla liquefazione della lignina, è emerso che la resa e l'efficienza della reazione di liquefazione sono legate a diversi fattori, come temperatura, tempo, tipo di solvente impiegato e il suo rapporto rispetto alla lignina, tipo e quantità di catalizzatore.

4.2.1 Effetto del solvente di liquefazione

Il processo di liquefazione può essere condotto in diversi solventi, con diverse caratteristiche, come fenolo, carbonati ciclici, liquidi ionici e alcoli poliossidrilici²⁸.

Sebbene non sia ancora ben noto il meccanismo di liquefazione che ha luogo in presenza di alcoli poliossidrilici è stato osservato che molti di questi risultano efficienti nella reazione di liquefazione. Gli alcoli hanno, infatti, un elevato momento di dipolo e la polarità del solvente favorisce le reazioni radicaliche e ioniche che si hanno nel processo di liquefazione²⁸.

Diversi studi sono stati condotti utilizzando come principale solvente di liquefazione polietilenglicole^{30,31,32} con il quale è possibile ottenere rese elevate grazie alla limitazione delle reazioni di policondensazione.

L'aggiunta del 10-20% di glicerina alla miscela di reazione riduce il contenuto di residuo e limita le reazioni di condensazione oltre ad accelerare il processo. Si è inoltre osservato che aumentando il contenuto di glicerina nella miscela di partenza il numero di ossidrile del prodotto aumenta^{30,31}. È stato però studiato³⁰ che una quantità troppo elevata di glicerina riduce l'efficienza della liquefazione per deidratazione.

È stato inoltre indagato l'effetto del peso molecolare del PEG³² in una miscela PEG/glicerina (80/20). Gli esperimenti sono stati condotti utilizzando PEG400, PEG600 e PEG1000 ed è stato osservato che la maggiore resa di reazione, 97%, si raggiunge utilizzando il solvente con minore peso molecolare; aumentando il peso molecolare la resa diminuisce all'89%. Parallelamente decresce il numero di ossidrile all'aumentare del peso molecolare: con il PEG400 si ottiene un prodotto avente un numero di ossidrile di 410 mgKOH/g, con il PEG600 di 320 mgKOH/g e con il PEG1000 di 190 mgKOH/g.

Kamila G. et al.²⁰ hanno studiato la liquefazione della lignina usando una miscela di glicerina e 1,4-butandiolo, senza catalizzatore, con il 15% di biomassa. Alle condizioni ottimali di 150°C e per un tempo di 5 minuti è stata ottenuta una resa del 93% e un numero di ossidrile di 670 mgKOH/g.

4.2.2 Effetto del catalizzatore

La catalisi della liquefazione può essere sia acida sia basica, sebbene la maggior parte degli studi riguarda la prima. Generalmente la catalisi basica richiede temperature maggiori (250°C) ma è meno corrosiva per le apparecchiature utilizzate²².

4.2.2.1 Catalizzatore acido

Diversi acidi possono catalizzare il processo di liquefazione agendo sui meccanismi di degradazione e condensazione; la loro presenza è molto importante perché permettono di condurre la reazione a temperature e tempi inferiori e di migliorarne la resa.

Il catalizzatore più utilizzato è l'acido solforico la cui concentrazione rispetto al solvente di reazione deve essere ottimizzata al fine di non favorire le reazioni di condensazione³³.

Aumentando la concentrazione dall'1% (w/w) al 3-4% (w/w) il residuo solido diminuisce, quindi la resa aumenta, ma un ulteriore aumento della concentrazione di acido non influenza la resa³³. Il numero di ossidrile, invece, diminuisce all'aumentare della percentuale in peso dell'acido³².

4.2.2.2 Catalizzatore basico

Alma M.H & N. Shiraishi³⁴ hanno utilizzato come catalizzatore idrossido di sodio, più economico, meno corrosivo e meno inquinante rispetto all'acido solforico.

La reazione è stata condotta a 250°C per 2 ore, utilizzando PEG400 come solvente in rapporto 4/6 con la biomassa e usando diverse concentrazioni di NaOH (0%, 2.5%, 5%).

All'aumentare della quantità di catalizzatore il residuo solido diminuisce passando dal 4.85% allo 0.35%. Il numero di ossidrilico del prodotto ottenuto utilizzando il 5% di soda è di 169.9 mgKOH/g. Il pH del prodotto aumenta all'aumentare del contenuto di soda, rimanendo però sempre prossimo al pH neutro.

4.2.3 *Effetto della temperatura*

Un aumento della temperatura, in generale, accelera la cinetica delle reazioni ed è dunque necessario trovare il valore ottimale della temperatura per cui la velocità di reazione della condensazione non superi quella di decomposizione.

È stato indagato come variano la resa e il numero di ossidrilico del prodotto al variare della temperatura nell'intervallo compreso tra 130°C e 170°C³².

La massima resa si ha a 150°C, poi decresce all'aumentare della temperatura a causa del prevalere delle reazioni di policondensazione. Il numero di ossidrilico, invece, diminuisce all'aumentare della temperatura.

4.2.4 *Effetto del tempo*

Condurre la reazione di liquefazione per un tempo molto prolungato potrebbe comportare il manifestarsi delle reazioni di condensazione, per questo il tempo di reazione è un parametro molto importante nella liquefazione.

Dato che la liquefazione è un processo veloce i tempi considerati sono compresi tra i 5-30 minuti³⁵. Passando dai 5 ai 20 minuti la resa aumenta ma dopo questo valore hanno luogo le reazioni di policondensazione e a 30 minuti si osserva una piccola diminuzione della resa.

Il numero di ossidrilico, invece, continua a decrescere all'aumentare del tempo³²

4.2.5 *Effetto del rapporto lignina-solvente*

Modificando il rapporto tra liquido e solido s'influenza l'andamento della liquefazione comportando una variazione del numero di ossidrilico del prodotto e della resa del processo.

Se il contenuto di lignina è elevato aumenta il numero degli intermedi di reazione favorendo la condensazione e si ha una diminuzione della resa. Il numero di ossidrilico, d'altra parte, diminuisce all'aumentare del contenuto di lignina per reazione di questa con il solvente³².

Si utilizza quindi un eccesso di solvente. Considerando una miscela PEG400/glicerina un rapporto solvente/lignina ottimale è di 1/5-1/6.

Capitolo 5

Materiali e metodi per la liquefazione

Nel Capitolo 5 sono descritti i materiali e i metodi utilizzati per la sintesi dei polioli a partire da lignina. Sono poi descritte le metodologie utilizzate per la caratterizzazione dei prodotti di liquefazione.

5.1 Materiali

5.1.1 Tipi di lignina

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati due tipi diversi di lignina caratterizzati da un diverso grado di purezza: INDULIN® AT e J-LIGNIN®

L'INDULIN® AT è una lignina kraft proveniente da pino, altamente purificata in cui non sono presenti materiali emicellulosici e solfuri, per questo motivo è solitamente usata nella produzione di polimeri. Il contenuto di lignina è pari al 97%.

È insolubile in benzene ed esano mentre è completamente solubile in diossano ed etilene glicole.

La J-LIGNIN® è ottenuta dal guscio dei semi di Jatropha. Ha un contenuto di lignina del 60%, circa.

5.1.2 Solventi di liquefazione

La liquefazione è stata condotta utilizzando come solventi i polioli EMEROX® la cui caratteristica comune è quella di derivare da acido azelaico secondo il processo descritto nel Capitolo 2 (vedi Sezione §2.2).

In alcune prove è stata utilizzata una miscela poliolo/glicerina variando il rapporto da 50/50 a 90/10 (w/w). Il rapporto solvente/lignina è stato invece tenuto costante a 5/1 (w/w), il valore maggiormente utilizzato in letteratura³⁶.

Viscosità, funzionalità, numero di ossidrile, peso molecolare medio e percentuale di contenuto da fonte rinnovabile dei polioli utilizzati sono riportati in Tabella 5.1.

Tabella 5.1 Principali proprietà dei poliolo EMEROX®

Solvente	Numero di ossidrilico [mg KOH/g]	Funzionalità	Peso molecolare	Viscosità [cps]	Contenuto bio-based (%)
EMEROX® 14270	356	2.7	425	2133	98
EMEROX® 14280	274	2.7	502	4000	99
EMEROX® 14511	107	2.0	1043	1680	78
EMEROX® 14535xp	352	2.0	318	250	69
EMEROX® 14737xp	371	2.3	347	4380	45
EMEROX® 14730	295	2.3	437	7553	48

5.1.3 Catalizzatori

Nel processo di liquefazione possono essere utilizzati sia catalizzatori acidi che catalizzatori basici; in questa tesi è stato studiato l'effetto di entrambe le tipologie di catalisi e sono state utilizzate diverse concentrazioni di catalizzatore espresse in percentuale rispetto al peso del solvente di liquefazione.

Il catalizzatore acido è acido solforico al 98% mentre per la catalisi basica si è utilizzata soda caustica anidra.

5.1.4 Solventi di estrazione

Una volta terminata la reazione di liquefazione il poliolo è sciolto in un solvente per favorire l'estrazione dello stesso dalla miscela di reazione.

I solventi utilizzati sono acetone per il processo con catalizzatore acido e una miscela diossano/acqua 4/1 (w/w) per il processo con catalizzatore basico.

5.2 Liquefazione della lignina a microonde

Nel presente lavoro è stato utilizzato come metodo di riscaldamento quello a microonde, i cui meccanismi sono stati descritti nel Capitolo 3. La reazione è stata dunque condotta in un reattore a microonde multimodale MicroSYNTH® il cui fornitore è Milestone (Figura 5.1a). Il rotore contiene più reattori, uno dei quali è controllato in temperatura con un sensore a fibra ottica e in pressione (figura 5.1b).

Tramite regolazione automatica della potenza delle microonde, è possibile controllare la temperatura di reazione, raggiunta in 5 minuti, e mantenuta costante per tempi compresi tra i 20 e i 30 minuti. Le impostazioni riguardanti tempo e temperatura di reazione sono inserite attraverso il software.

La miscela di reazione è agitata grazie alla presenza di agitatori magnetici. Il reattore è inoltre fornito di sistema di raffreddamento.

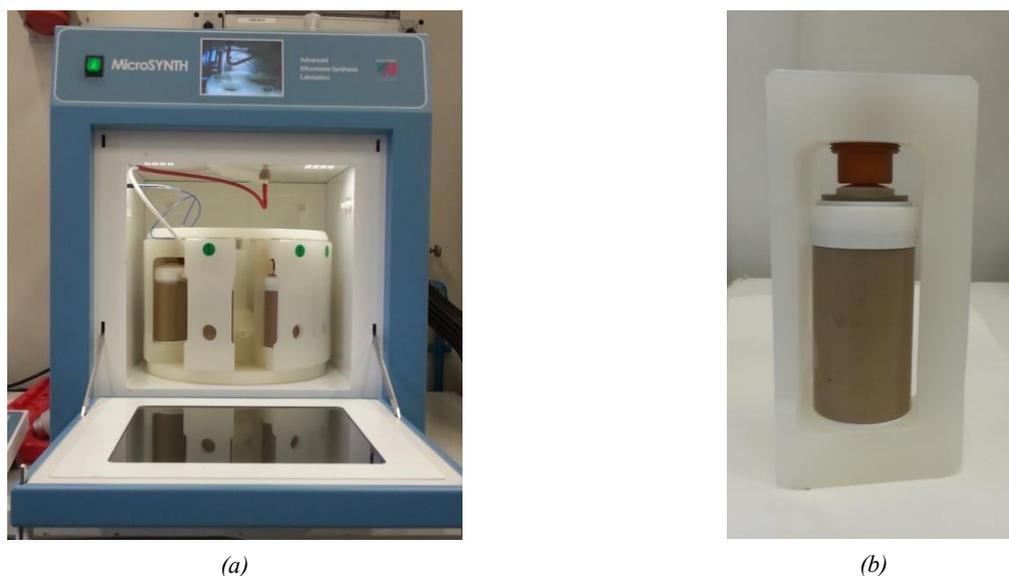


Figura 5.2 (a) Reattore a microonde MicroSYNTH®, fornitore Milestone, (b) reattore per microonde multimodale

La procedura seguita prevede che come prima cosa siano caricati nel reattore la lignina, il solvente (o la miscela di solventi) e il catalizzatore. Il rapporto lignina/solvente è tenuto costante a 1/5 (w/w) mentre la percentuale di catalizzatore varia dall'1% al 5%.

Al termine della reazione il reattore è fatto raffreddare tramite il sistema di raffreddamento del microonde fino alla temperatura ambiente. Al prodotto di liquefazione è poi aggiunto il solvente di estrazione, acetone o una miscela diossano-acqua, per la catalisi acida e la catalisi basica, rispettivamente. Il solvente è lasciato agire per un'ora e la miscela è poi centrifugata per 30 minuti a 3000 rpm in modo che il residuo solido sia separato.

In seguito il solido è filtrato tramite un filtro di carta (Whatman 589/1 12-25 μ m) e utilizzando il flusso di acqua per creare il vuoto e accelerare il processo di filtrazione (Figura 5.3).

Il filtro è essiccato in stufa a 80°C fino a quando la massa non è costante e utilizzato per il calcolo della resa del processo.

Il poliolo prodotto nella reazione si ottiene facendo evaporare il solvente utilizzato nell'estrazione con evaporatore rotante.

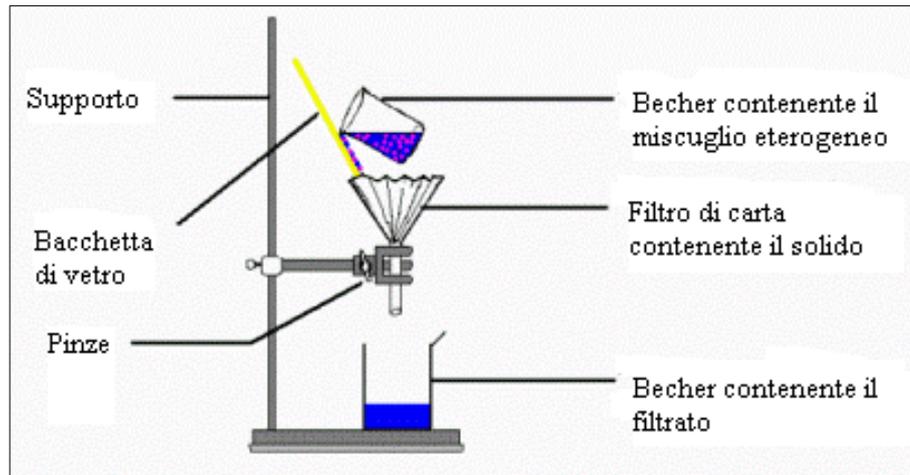


Figura 5.3 Processo di filtrazione.

5.3 Calcolo della resa

La resa del processo di liquefazione è calcolata considerando la massa non reagita della lignina, secondo la seguente formula (5.1):

$$\eta = 1 - \frac{M}{M_0} \quad (5.1)$$

dove M_0 è la massa della lignina caricata nel reattore ed M è la massa di lignina non depolimerizzata ed insolubile nel solvente di diluizione che resta sul filtro.

La resa permette, dunque, di valutare l'efficienza della liquefazione considerando la percentuale di lignina reagita.

5.4 Metodi di caratterizzazione dei polioli

Il poliolo ottenuto dal processo di liquefazione è caratterizzato tramite titolazione, per determinare il numero di ossidrilico, e tramite Cromatografia a permeazione di gel (GPC) per la determinazione del peso molecolare.

5.4.3 Numero di ossidrilico

Insieme alla resa di liquefazione, il numero di ossidrilico serve a valutare l'efficienza della liquefazione ed è inoltre necessario per calcolare la formulazione degli espansi poliuretani secondo l'equazione (1.11).

La determinazione del numero di ossidrilico è fatta tramite titolazione potenziometrica, secondo lo standard DIN 53240-2:2007-11.

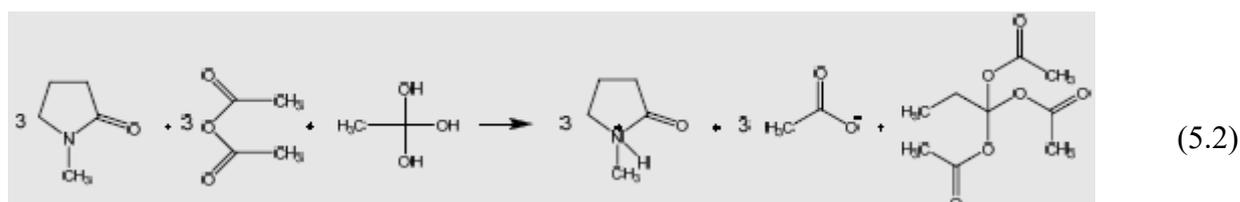
La titolazione si basa sull'analisi volumetrica, cioè una tecnica per cui una soluzione di un reagente il cui titolo è noto (titolante) è fatta reagire, fino a completamento della reazione, con un volume noto di una soluzione di cui non si conosce il titolo che contiene l'analita.

La concentrazione dell'analita è poi calcolata in modo semplice sapendo il volume del titolante e considerando la stechiometria della reazione.

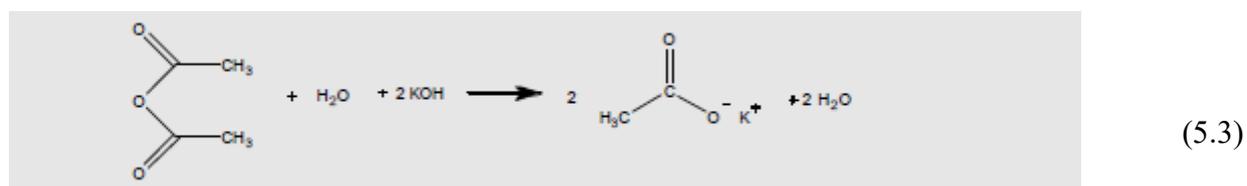
Nella determinazione del numero di ossidrilici, secondo la norma appena citata, si fa reagire per un'ora a 55°C il campione di poliolo di peso noto, compreso tra 0.2 e 0.5 g, con una soluzione acetilante e una soluzione catalitica; la soluzione è agitata in modo continuo per tutta la durata della reazione.

La soluzione acetilante è composta da 100 ml di anidride acetica in 1 litro di N-metilpirrolidone (NMP) mentre la soluzione catalitica da 10g di 4-N-dimetilamminopiridina (DMAP).

In questa prima fase ha luogo la reazione di acetilazione dei gruppi ossidrilici dei polioli utilizzando un eccesso di anidride acetica (5.2):



La soluzione è poi fatta raffreddare mantenendola in agitazione e in seguito si aggiungono 3 ml di acqua distillata che è lasciata reagire per 15 minuti a temperatura ambiente in modo che l'eccesso di anidride acetica che non ha reagito con il poliolo idrolizzi formando acido acetico; quest'ultima è titolata aggiungendo in modo graduale una soluzione a titolo noto di KOH (0.5M in glicole) secondo l'equazione (5.3):



La titolazione è fatta fino a completezza della reazione che può essere determinata in diversi modi: o tramite un indicatore, che cambia colore in base all'ambiente chimico in cui si trova, o, in modo più preciso, utilizzando un elettrodo che misura il pH della soluzione e la sua variazione.

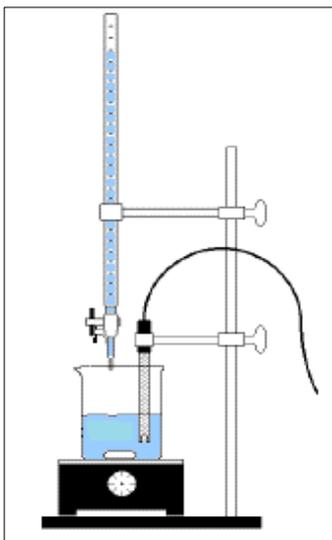


Figura 5.4 Titolazione potenziometrica

In Figura 5.4 è rappresentato il sistema che si usa per titolare: un becher contenente la soluzione posta in agitazione in cui è immerso un elettrodo e una buretta in cui è inserita la soluzione titolante aggiunta in modo graduale.

Per quantificare il numero di ossidrile, misurato in mgKOH/g, si utilizza la seguente equazione:

$$nOH = \frac{(A - B) \cdot 5.6 \cdot M}{w} \quad (5.4)$$

in cui A è il volume di titolante utilizzato per titolare il campione, B è il volume del titolante usato per titolare il bianco, determinato con la stessa procedura appena descritta senza però aggiungere il campione alla soluzione catalitica e alla soluzione acetilante, M è la molarità del titolante, nel caso in questione KOH 0.5 molare, e w è il peso del campione analizzato.

Per determinare il volume del titolante necessario per portare a completamento la reazione si utilizza la curva potenziometrica, cioè il grafico rappresentate il valore del pH in funzione del volume di titolante (Figura 5.5).

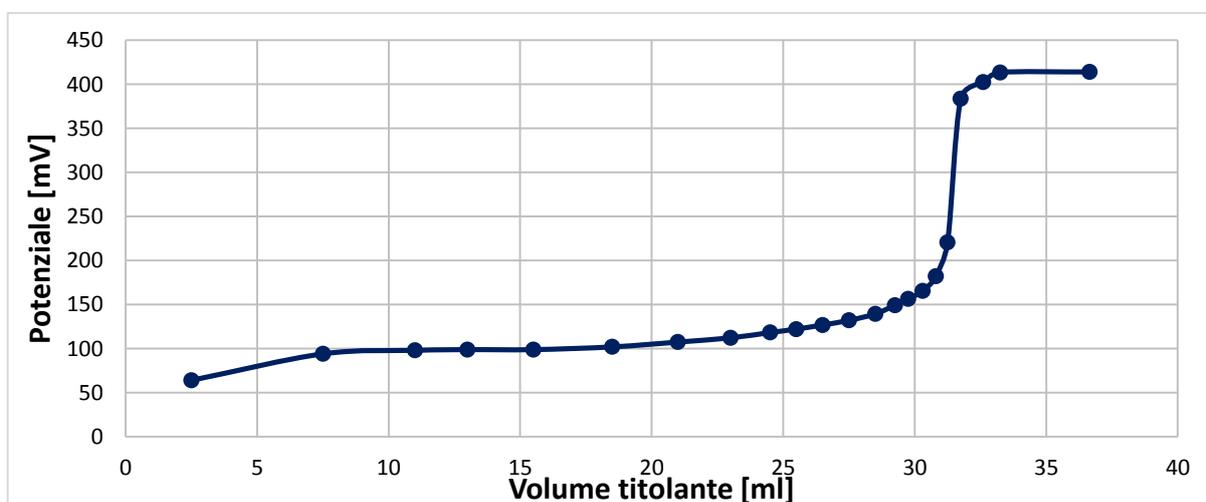


Figura 5.5 Curva potenziometrica.

Tramite i grafici della derivata prima (Figura 5.6) e della derivata seconda (Figura 5.7) della curva potenziometrica è possibile individuare con precisione il punto di equivalenza, ossia il punto in cui si ha il flesso della curva potenziometrica. La derivata prima (dE/dV) presenta un massimo in corrispondenza del punto di equivalenza, mentre la derivata seconda (d^2E/dV^2) si annulla quando la reazione è completata.

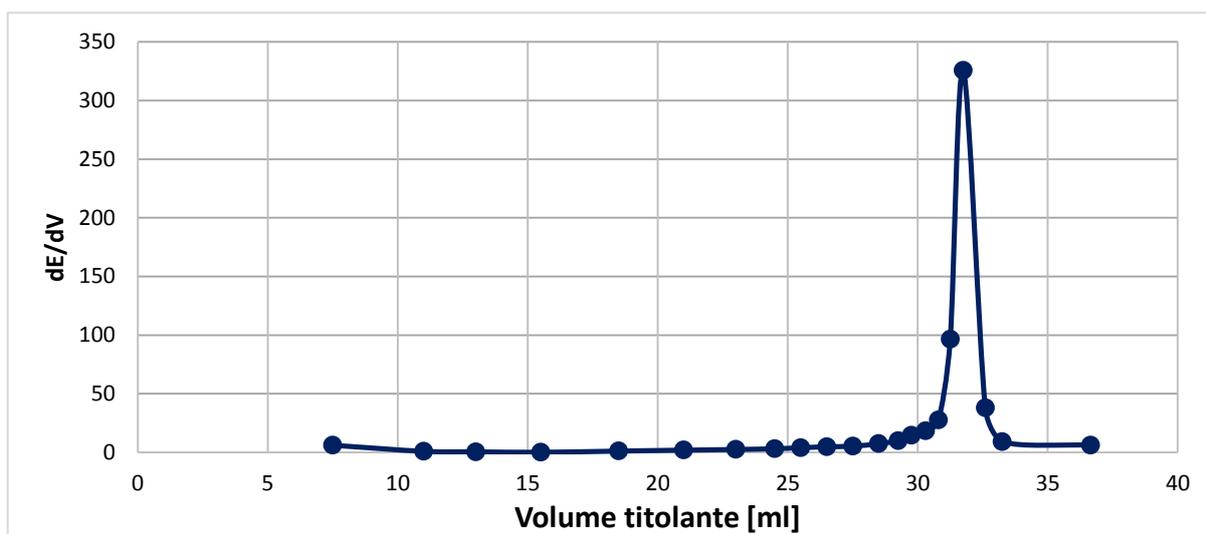


Figura 5.6 Derivata prima della curva potenziometrica

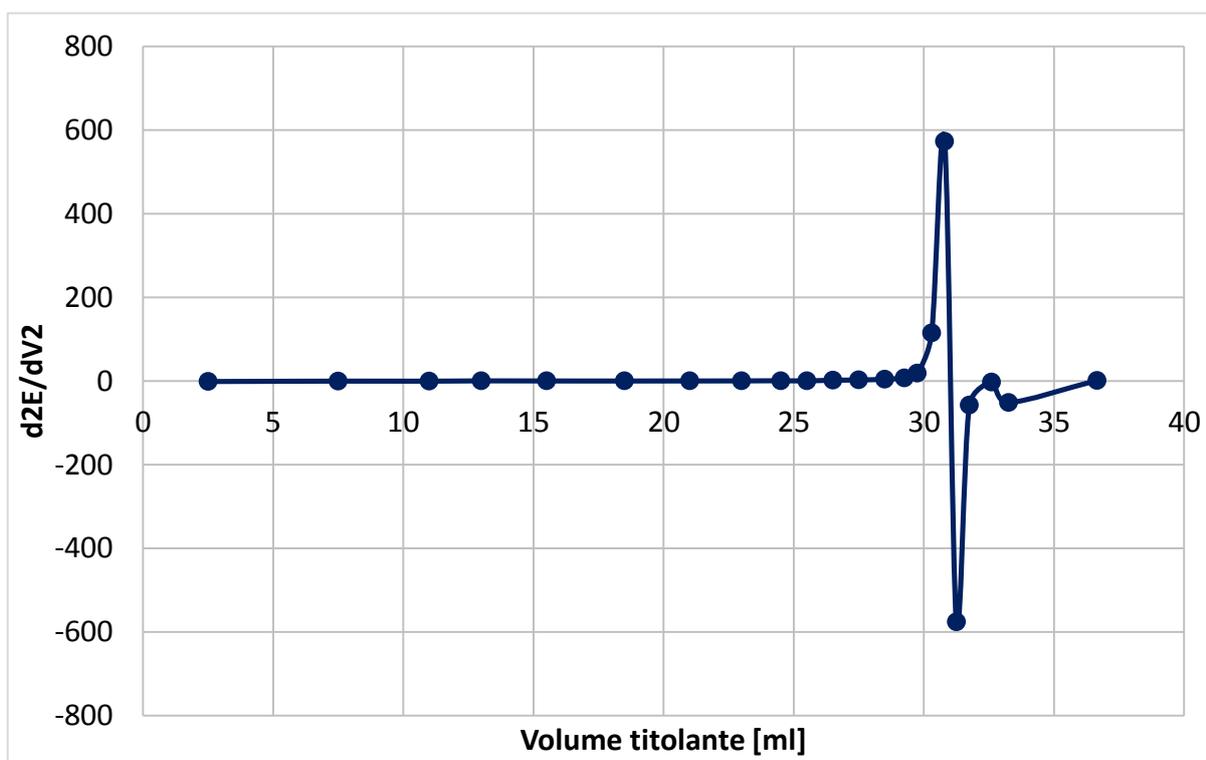


Figura 5.7 Derivata seconda della curva potenziometrica.

5.4.4 Cromatografia a permeazione di gel (GPC)

Il peso molecolare dei polimeri prodotti della liquefazione è misurato tramite la cromatografia a permeazione de gel (GPC). È molto importante conoscere il peso molecolare del polimero poiché questo è correlato alle sue proprietà tecniche.

La tecnica GPC è utilizzata sin dagli anni sessanta ed è un metodo di separazione che permette la suddivisione del campione in base alle dimensioni della catena polimerica.

Il principio alla base del GPC è l'eluizione di una soluzione polimerica in una o più colonne in cui è presente un impacchettamento poroso, composto da piccole particelle di un polimero altamente reticolato. In base alla loro dimensione le particelle attraversano la colonna in tempi diversi: le particelle con volumi idrodinamici maggiori della dimensione dei pori passano negli interstizi tra i grani e fuoriescono più velocemente; le particelle più piccole penetrano nei pori e minore è la loro dimensione più tempo passano all'interno dei pori rallentando l'attraversamento della colonna.

Il volume totale della colonna è (5.5):

$$V_c = V_m + V_0 + V_p \quad (5.5)$$

dove V_m è il volume della matrice solida che forma l'impacchettamento poroso; V_0 è il volume interstiziale tra le particelle e V_p è il volume dei pori. Le molecole si distribuiscono tra gli interstizi e i pori e il volume di ritenzione V_e è dato da (5.6):

$$V_e = V_0 + K_{SEC} \cdot V_p \quad (5.6)$$

K_{SEC} è il coefficiente di distribuzione del soluto nella fase stazionaria ed è uno per molecole che hanno il volume maggiore delle dimensioni di tutti i pori e zero per le molecole con volume più piccolo delle dimensioni di tutti i pori.

V_e dipende dunque dalle dimensioni delle catene e dalla grandezza dei pori della colonna e dalla sua distribuzione è possibile ricavare quella dei pesi molecolari. Solitamente, però, si misura il tempo di eluizione (t_r).

Il GPC (il cui schema è riportato in Figura 5.8) è costituito da un sistema iniezione/pompa del solvente, colonna di separazione e rilevatori.

Il flusso del solvente è tenuto costante dal sistema di iniezione, mentre la pompa crea pressioni elevate che mantengono costante il flusso di solvente che è eluito.

Le colonne sono costituite da sfere rigide o semi-rigide ad alta porosità impacchettate i cui materiali variano in base ai sistemi considerati: per sistemi acquosi si adoperano gel reticolati di poliacrilammide oppure particelle di silice o vetro rigide; per sistemi organici, invece, si adoperano particelle in polistirene altamente reticolato con o-divinilbenzene (come in questo lavoro).

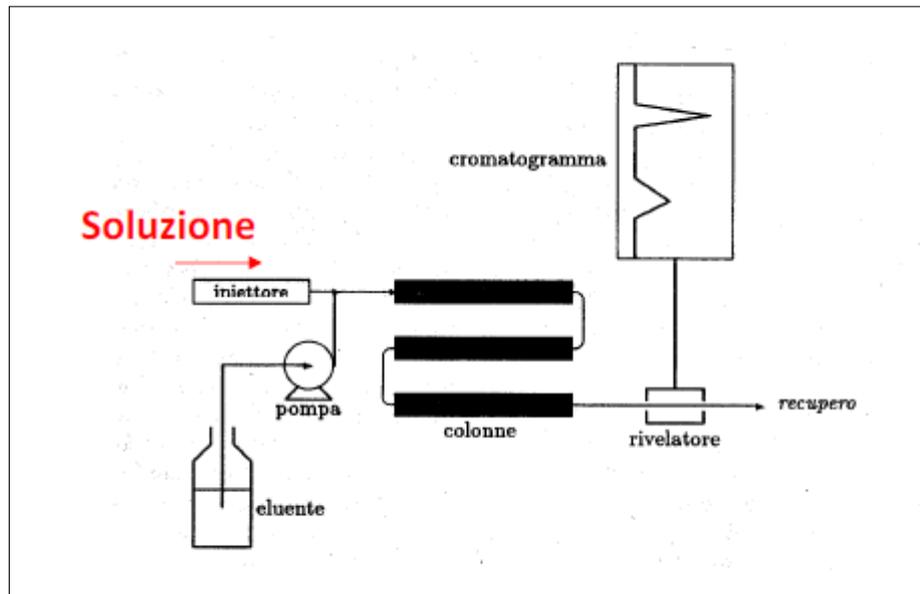


Figura 5.8 Schema del GPC

Un vasto intervallo di pesi molecolari è coperto solo se si usano più colonne (o una colonna lunga) con una distribuzione di porosità, perché una sola colonna può misurare solo un intervallo di pesi molecolari che comprende 1.5-2 ordini di grandezza. Molto importante è la scelta del solvente, in cui il polimero da analizzare deve essere solubile e in cui non si devono verificare modi di separazione secondari. Solitamente si utilizzano:

- THF con polimeri solubilizzati a temperatura ambiente (come in questo lavoro);
- o-diclorobenzene e triclorobenzene a 130°C e 150°C con poliolefine;
- 2-clorofenolo a 90°C con poliammidi e poliesteri. S'inietta un volume di circa 0.05 cc di concentrazione 2 g/L, tipicamente; in questo modo 1 mg di campione è eluito lungo la colonna. In questo lavoro sono stati iniettati 0.02 cc concentrazione di circa 2 g/l. Per costruire il cromatogramma (Figura 5.8), cioè il grafico che riporta il segnale del rivelatore (proporzionale alla concentrazione) al variare del volume o del tempo di ritenzione, si è utilizzato un rivelatore ad indice di rifrazione che misura in continuo la differenza dell'indice di rifrazione tra il solvente puro e la soluzione che attraversa la colonna.

La taratura o calibrazione della colonna è necessaria per determinare la correlazione tra il volume di ritenzione e peso molecolare e trasformare quindi il cromatogramma in una distribuzione di pesi molecolari.

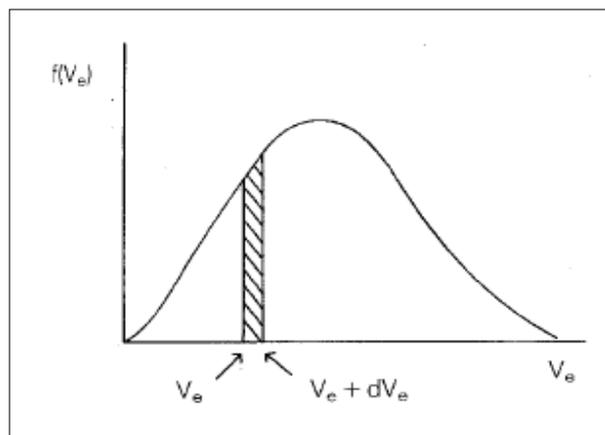


Figura 5.8 Cromatogramma

Per calibrare il GPC si usano campioni standard con peso molecolare (MW) definito e noto, distribuzione stretta dei pesi molecolari e K_{SEC} noto. I campioni disponibili commercialmente sono generalmente con un peso molecolare compreso tra 2.9 milioni e 3000 u.m.a a base di polistirene o polimetilmetacrilato. In questo lavoro si sono usati standard di polistirene.

Il principio della calibrazione è che il volume idrodinamico V_{idro} è proporzionale alla massa molecolare. La procedura della calibrazione è la seguente: si prepara una soluzione allo 0.2% (cioè 2g/L) di campione in tetraidrofurano che è iniettata nella colonna cromatografica; la variazione tra l'indice di rifrazione del solvente puro e della frazione trascinata è poi misurata all'uscita. La curva di taratura è realizzata rappresentando in ascissa il logaritmo del peso molecolare e in ordinata il volume di ritenzione per ciascuna soluzione iniettata.

Capitolo 6

Metodi per la caratterizzazione degli espansi poliuretanic

Il capitolo 6 contiene la descrizione dei metodi e delle apparecchiature utilizzate nella caratterizzazione degli espansi poliuretanic prodotti nel presente lavoro. Sono inoltre delineate le nozioni fondamentali riguardanti la combustione dei poliuretanic.

6.1 Caratterizzazione fisica

6.1.1 Densità apparente

La densità apparente è il rapporto tra la massa e il volume dell'espanso, espressa in $[\text{kg}/\text{m}^3]$ e misurata tramite la norma UNI 6349. Si misurano la massa (m) e le dimensioni lineari del polimero per determinare il volume (V) su un campione omogeneo. La densità è poi calcolata come (6.1):

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (6.1)$$

È molto importante la densità nella determinazione delle proprietà meccaniche dell'espanso perché all'aumentare della densità aumenta la resistenza a compressione secondo la relazione empirica (6.2):

$$\sigma = K\rho^n \quad (6.2)$$

in cui σ è la resistenza a compressione, ρ è la densità ed n è un coefficiente empirico minore di 2.

È anche fondamentale che la densità non sia troppo elevata perché uno dei vantaggi dei materiali polimerici è proprio la loro leggerezza.

6.1.2 Conducibilità termica

Gli espansi poliuretanicici rigidi sono solitamente utilizzati nell'edilizia come isolanti termici, ed è per questo molto importante valutarne la conducibilità termica.

La conducibilità termica è misurata con il metodo dei termoflussimetri, seguendo lo standard UNI 7745, usando un termoconduttimetro (Figura 6.1).

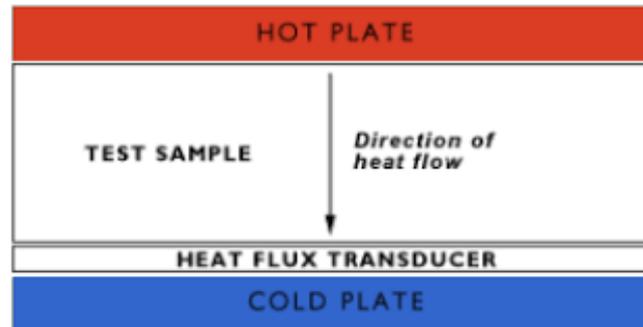


Figura 6.1 Schema di un termoconduttimetro.

Il campione è inserito tra due piastre che, trovandosi a temperatura diversa, generano un gradiente termico e dunque un flusso di calore Q/A [mW/m^2] che passa attraverso il campione. Il flusso è misurato tramite un trasduttore attraverso un'area di 100 cm^2 , minore di quella del campione per evitare l'effetto bordo, ossia che flussi laterali di calore falsino il risultato.

In Figura 6.2 si può osservare il termoconduttimetro *Holometrix* Lambda 2300V con cui è stata misurata la conducibilità degli espansi prodotti.



Figura 6.2 Termoconduttimetro Holometrix

Noto il gradiente di temperatura ΔT [$^{\circ}\text{C}$], lo spessore s [m] e la superficie del campione a contatto con le piastre A [m^2] e misurando il flusso Q è possibile calcolare la conducibilità termica k [$\text{mW}/\text{m}\cdot\text{K}$] invertendo la legge di Fourier (6.3).

$$Q = \frac{k}{s} \cdot A \cdot \Delta T, \quad (6.3)$$

da cui si ottiene (6.4)

$$k = \frac{Q \cdot s}{A \cdot \Delta T} \quad (6.4)$$

La conducibilità termica è quindi il flusso di calore attraverso una superficie di 1 m² in un pannello di spessore 1 m quando il gradiente di temperatura è di 1 K. Si deduce, dunque, che al diminuire della conducibilità diminuisce il flusso di calore tra due zone a temperatura diversa e quindi è più elevato il potere isolante del materiale.

Gli espansi poliuretanici sono largamente applicati come isolanti termici grazie al fatto che sono costituiti prevalentemente da gas e solo in piccola parte, circa il 3% in volume, da materiale solido. I gas hanno, infatti, una conducibilità termica molto inferiore a quella dei solidi e ne risulta un materiale isolante termicamente.

In un materiale a struttura cellulare il trasferimento di calore avviene per conduzione attraverso il gas, per conduzione attraverso il solido, per radiazione e per convezione. Data la dimensione delle celle il contributo convettivo è generalmente trascurabile, per cui la conducibilità termica dell'espanso è determinata dalla somma del contributivo conduttivo del solido, del gas e del contributo radiativo.

La conducibilità è misurata il primo giorno di vita degli espansi, dato che nel tempo può diminuire la capacità isolante del materiale per diffusione del gas espandente verso l'esterno e diffusione dell'aria verso l'interno, che ha conducibilità maggiore. La conducibilità termica può quindi essere utilizzata come indice di invecchiamento della schiuma, ossia la propensione a perdere il potere isolante a seguito di fenomeni diffusivi. La conducibilità termica iniziale è influenzata al numero di celle chiuse, più sono, minore sarà il valore iniziale.

6.2 Caratterizzazione morfologica. SEM (microscopio elettronico a scansione)

La struttura cellulare delle schiume è analizzata utilizzando un microscopio a scansione (SEM).

La principale differenza con i microscopi ottici è che, per raggiungere risoluzioni elevate, la sorgente di radiazione non è la luce ma un fascio di elettroni. Tramite un sistema di lenti magnetiche il fascio di elettroni è accelerato e focalizzato sul campione in più scansioni che consentono di avere molti segnali dall'interazione tra campione ed elettroni. Elaborando i segnali si può caratterizzare il materiale dal punto di vista morfologico e strutturale.

La superficie esterna è analizzata tramite il segnale proveniente dagli elettroni secondari, che si trovano a una profondità di 10 nm, i quali creano un'immagine sullo schermo di un tubo a raggi catodici.

In Figura 6.3 è rappresentata la struttura schematica di SEM. Gli elementi principali sono:

- una colonna elettronica, grazie al quale si genera il fascio di elettroni;
- una camera da vuoto, in cui avviene l'interazione tra campione e fascio elettronico;
- diversi rivelatori, che acquisiscono i segnali dell'interazione tra il fascio e il campione e lo trasferiscono agli elaboratori;
- uno schermo su cui è ricostruita l'immagine del campione attraverso i segnali ricevuti.

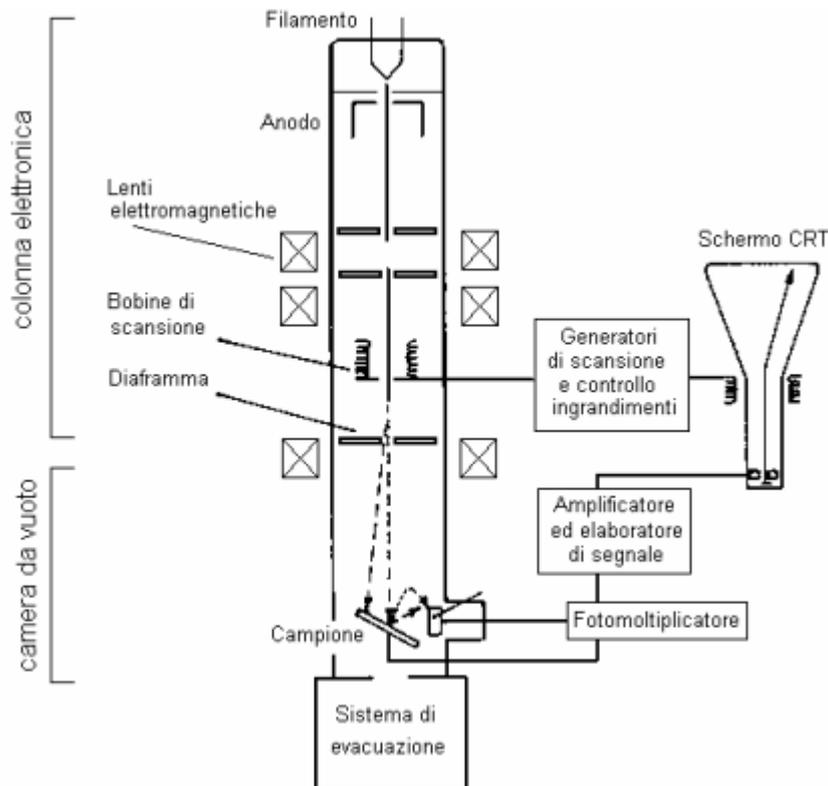


Figura 6.3 Rappresentazione schematica di un microscopio SEM.

Le immagini del campione ricavate al SEM possono essere utilizzate nella determinazione della dimensione media delle celle degli espansi, parametro molto importante dato che influenza la conducibilità termica del materiale.

È possibile seguire la norma ASTM D3576 per valutare il diametro medio delle celle. È, infatti, importante seguire un riferimento poiché le celle hanno dimensioni diverse tra loro. Secondo questo metodo si devono disegnare 5 linee orizzontali sulle immagini SEM degli espansi, che contengano all'incirca almeno 400 celle, e contare le intersezioni tra le linee di riferimento e le pareti della cella. Si ottiene in questo modo un diametro delle celle sottostimato perché il piano di taglio non passa necessariamente per il centro, ma interseca in modo casuale la cella, per cui è aggiunta una correzione.

Dividendo la lunghezza della linea di riferimento per il numero di intersezioni si ottiene la corda z che può essere correlata al diametro medio delle celle tagliate in modo casuale.

Considerando un cerchio generico $x^2+y^2=r^2$ dalla (6.5) si ottiene il valore medio delle ordinate nel primo quadrante:

$$\bar{y} = \frac{1}{r} * \int_0^r \sqrt{r^2 - x^2} dx = \frac{\pi r}{4} \quad (6.5)$$

in cui r è il raggio della cella nel piano di taglio e $\bar{y} = z/2$.

Si ha quindi (6.6):

$$\frac{z}{2} = \frac{\pi r}{4} \quad (6.6)$$

e poiché $r=d'/2$ (6.7):

$$z = \frac{\pi d'}{4} \quad (6.7)$$

Dalla (6.7) si ottiene la (6.8):

$$d = \frac{d'}{0.785} \quad (6.8)$$

ossia (6.9):

$$d = \frac{z}{0.785^2} = \frac{z}{0,616} \quad (6.8)$$

Alternativamente si può usare un software per l'analisi delle immagini per calcolare il diametro medio delle celle. La variazione del tono di grigio nell'immagine permette di individuare la parete della cella. La misurazione è preceduta dalla calibrazione del software tramite tracciatura di una dimensione nota sull'immagine.

6.3 Comportamento al fuoco degli espansi poliuretanic

La bassa conducibilità termica degli espansi poliuretanic comporta che quando la loro superficie è sottoposta a radiazioni il calore è disperso in quantità trascurabile comportando un rapido aumento della temperatura e il raggiungimento della temperatura di degradazione.

6.3.1 Processi di combustione dei polimeri

La combustione dei materiali polimerici^{1-3,37,38,39,40,41} si verifica in modo più complesso rispetto a quella dei gas, poiché il combustibile è prodotto dal materiale via via che si degrada e per questo i gas hanno velocità e composizione variabili. La combustione è dunque legata a diverse condizioni come la temperatura d'inizio decomposizione e cinetica di decomposizione ma anche dall'intensità del riscaldamento interno.

Il meccanismo di combustione, schematizzato in Figura 6.4, comprende quindi diverse fasi.

A causa di una fonte di calore avviene la pirolisi del substrato solido con conseguente sviluppo di calore (ΔH_2) e combustibile. Questo, insieme con l'ossigeno presente nell'aria, può dar luogo alla combustione, se la miscela si trova entro i limiti di infiammabilità, con

conseguente generazione di calore che in parte torna al substrato e alimenta la combustione (ΔH_1), in parte è disperso nell'ambiente (ΔH_3). La combustione avviene, in ogni caso, quando c'è equilibrio tra i processi convolti.

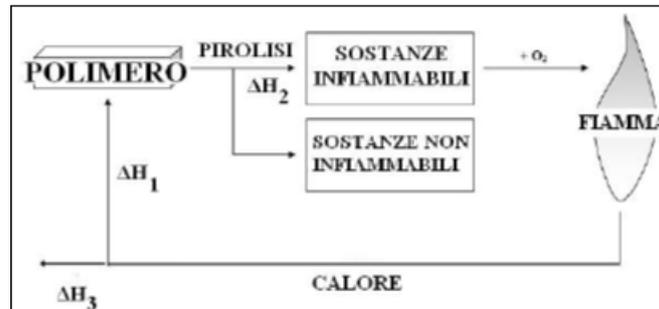


Figura 6.4 Meccanismo di combustione dei polimeri.

Nella combustione di un polimero, nel caso specifico degli espansi poliuretanicici, si distinguono quattro fasi:

1. Preriscaldamento.

A causa di una sorgente esterna il polimero si riscalda in base all'intensità termica della sorgente, alla conducibilità termica del polimero e al suo calore specifico. La modesta conducibilità termica delle schiume poliuretaniciche comporta un aumento veloce della temperatura e si raggiungono velocemente le condizioni critiche. Nel range compreso tra 120-140°C, si ha il rilascio dell'umidità e di altri gas presenti.

2. Decomposizione.

Nelle condizioni critiche appena descritte si ha la rottura dei legami più deboli e il polimero comincia a perdere le sue caratteristiche: ha inizio la degradazione. Ad un'iniziale depolimerizzazione segue la pirolisi, a causa della quale si sviluppano sostanze gassose infiammabili come idrogeno, metano, etano ed etilene e parallelamente si forma sul polimero uno strato carbonioso chiamato *char*. Parallelamente alla pirolisi, si può verificare, in presenza di ossigeno, l'ossidazione del substrato; in tal caso il materiale degrada ad una velocità che dipende anche dalla diffusione dell'ossigeno attraverso la superficie esterna.

3. Ignizione

La quantità di gas infiammabili prodotti aumenta a mano a mano che prosegue la degradazione fino a quando la miscela non rientra nell'intervallo d'infiammabilità. L'ignizione dipende anche dalla temperatura e quindi in base alla presenza o meno di una fonte d'innesco sono importanti il *flash point* e la temperatura di autoignizione.

4. Combustione e propagazione

L'ultima fase è la combustione vera e propria in cui sono riscaldate aree del polimero nuove che raggiungono anch'esse la temperatura di degradazione. Il *char* carbonioso è completamente ossidato quando si raggiungono i 510°C, circa. Una combustione è detta autopropagante se prosegue anche dopo aver rimosso la fonte d'innesco esterno; in questa circostanza il calore che si sviluppa sostiene sia la pirolisi sia la combustione. Se questo non avviene la combustione si estingue se non è fornita una fonte di calore esterna.

Il processo di combustione dipende da diversi fattori come ad esempio dalla velocità di generazione del calore e di trasferimento del calore alla superficie, dalla struttura chimica e geometria della superficie e dalla velocità di decomposizione.

L'estensione della fiamma è legata anche dal calore sviluppato nella combustione del polimero, maggiore è, maggiore è la quantità di calore che libera la fiamma nel sostenere il ciclo di bruciatura.

Il modo con cui si propaga la fiamma lungo la superficie è riportato in Figura 6.5.

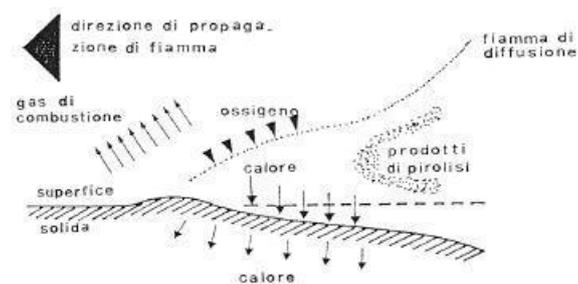


Figura 6.5 Rappresentazione schematica della propagazione della fiamma lungo la superficie del polimero³⁹.

6.3.1 Caratterizzazione della reazione al fuoco degli espansi poliuretatici

I metodi per caratterizzare il comportamento al fuoco dei polimeri sono diversi e permettono di valutare il trasporto di calore e di materia per comprendere il contributo che il materiale solido fornisce all'incendio quando è esposto al fuoco. Le differenti tipologie di prove sono legate al fatto che esistono tre regimi diversi in cui si possono dividere gli scenari d'incendio: l'ignizione, per cui è necessario comprendere l'infiammabilità del materiale; la propagazione in cui i parametri principali sono la diffusione delle fiamme e il calore rilasciato; l'incendio generalizzato in cui sono importanti fattori come il carico e la penetrazione delle fiamme.

I test di piccola scala che sono solitamente usati per caratterizzare i poliuretani sono l'indice di ossigeno (LOI) e il calorimetro a cono che riguardano la fase di ignizione.

La caratterizzazione del comportamento a fuoco degli espansi poliuretatici nel presente lavoro è stato fatto tramite l'indice di ossigeno che è descritto di seguito.

6.3.1.1 Indice di ossigeno.

Secondo la norma ASTM D 2863, applicato per effettuare l'analisi, l'indice di ossigeno (*Limiting Oxygen Index*, LOI) è definito come la quantità minima di ossigeno, in percentuale volumetrica, in una miscela ossigeno azoto che può sostenere la combustione di un materiale in determinate condizioni.

L'indice di ossigeno [%] è calcolato secondo la (6.9):

$$LOI = \frac{100 * O_2}{(O_2 + N_2)} \quad (6.9)$$

In cui N_2 e O_2 sono i flussi volumetrici [cm^3/sec] di azoto e ossigeno, rispettivamente.

I provini utilizzati per calcolare il LOI di polimeri cellulari devono avere lunghezza di 125-150 mm e larghezza e spessore di 12 ± 0.5 mm.

La strumentazione necessaria per eseguire il LOI sono rappresentate in Figura 6.6.

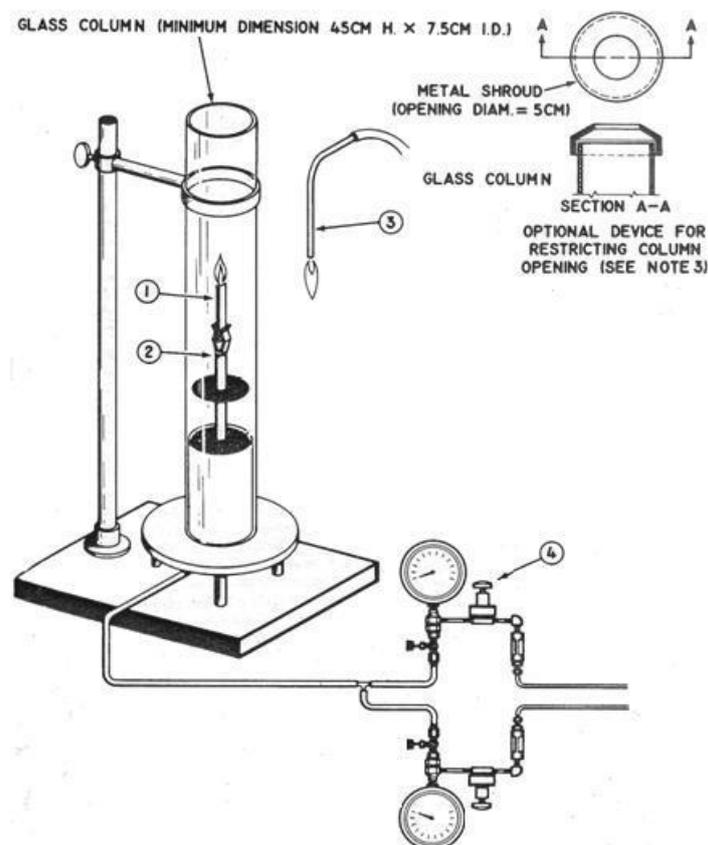


Figura 6.6 Apparato per la misura dell'indice di ossigeno⁴⁶.

Il campione (1) è posto nella ganascia (2) che si trova all'interno di una colonna di vetro. Tramite una torcia (3) alimentata a propano o ad altri gas infiammabili il provino è acceso. L'indice d'ossigeno è trovato cambiando il flusso di ossigeno (4) per tentativi finché non si trova quello in grado di sostenere la combustione. Se l'indice è superiore al 21% implica che la combustione si autosostiene in aria; viceversa se l'indice è inferiore al 21%. I polimeri

possono essere classificati in base al valore dell'indice di ossigeno: quelli il cui valore è compreso tra 21-26% sono detti a *bassa velocità di combustione*; quelli con valore superiore al 27% sono detti *ritardanti di fiamma*; quelli con valore inferiore a 21 sono detti *infiammabili*.

6.4 Analisi Termogravimetrica (TGA) per la caratterizzazione termica

La caratterizzazione termica degli espansi poliuretanici è stata realizzata tramite analisi termogravimetrica (*Thermogravimetric Analysis*) condotta in questo lavoro di tesi con la TGA-SDT Q600, riportata in Figura 6.7.

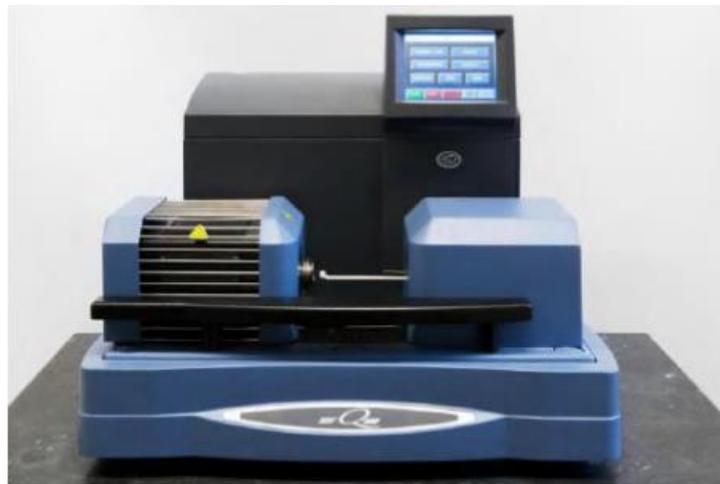


Figura 6.7 TGA Q600

Durante questa analisi il campione è sottoposto a riscaldamento controllato e si valuta attraverso una bilancia di precisione come cambia il peso nel tempo. Il campione si trova all'interno di una fornace ad atmosfera controllata che può essere sia inerte, per cui è mandato azoto, sia ossidante, per cui è mandata aria.

Il campione può essere sottoposto o ad analisi isoterma, per cui la temperatura è mantenuta costante, o ad analisi dinamica, in cui la temperatura è fatta aumentare ad una velocità programmata.

Attraverso la TGA si può caratterizzare il polimero sotto diversi punti di vista; si può quindi valutare il contenuto di sostanze volatili, la temperatura a cui il polimero comincia a decomporsi (*onset*), il contenuto di sostanze inorganiche, l'efficacia dei ritardanti di fiamma, ecc.

È importante fare attenzione a impostare determinati parametri nella realizzazione della curva termogravimetrica, affinché questa non sia falsata:

- la velocità di riscaldamento non deve essere troppo elevata perché in questo caso le temperature di decomposizioni sono maggiori;

- si possono creare problemi riguardanti il trasporto di calore quando la massa e le dimensioni del campione sono troppo grandi, allo stesso tempo questi devono essere sufficientemente grandi per garantire la rappresentatività del campione;
- il flusso del gas di trasporto deve essere abbastanza grande da permettere il trasporto veloce dei prodotti volatili che si sviluppano in modo da evitare reazioni secondarie ma non troppo elevato per evitare di creare disturbi alla degradazione.

Capitolo 7

Risultati della liquefazione della lignina

Nel Capitolo 7 sono riportati e commentati i risultati relativi al processo di liquefazione a microonde della lignina condotto nel presente lavoro di tesi.

Come condizioni operative di riferimento sono state utilizzate quelle ottenute in precedenti studi⁴²: liquefazione è condotta a 150°C per 20 minuti utilizzando come solvente di reazione una miscela PEG400/glicerina (70/30) con un rapporto solvente/lignina 5/1 e il 3% in peso di catalizzatore rispetto alla massa solvente. Attraverso questo processo si ottiene un poliolo il cui numero di ossidrilico è 396 mgKOH/g.

Partendo da queste condizioni, è stato analizzato l'effetto di diversi parametri della liquefazione: del solvente di liquefazione e del rapporto solvente/glicerina; l'influenza della catalisi, sia in termini di percentuale di catalizzatore sia in termini di tipo di catalizzatore (acido o basico); l'efficienza della reazione al variare del tempo di reazione e del tipo di lignina.

7.1 Effetto del solvente di liquefazione.

L'effetto del solvente di liquefazione sull'efficienza della reazione è stato valutato conducendo la reazione con diversi polioli EMEROX® che differiscono per numero di ossidrilico, funzionalità e peso molecolare. Il rapporto solvente/lignina e la percentuale di acido solforico impiegato come catalizzatore sono stati lasciati invariati a 5/1 e 3%, rispettivamente. Tutte le reazioni sono state condotte utilizzando come lignina l'INDULIN® AT. La reazione è stata inoltre condotta a 150°C, per un tempo di 20 minuti poiché è noto da letteratura che queste condizioni limitano le reazioni di policondensazione e favoriscono la depolimerizzazione³². Sono stati utilizzati come solventi nelle diverse prove gli EMEROX®: 14730, 14270, 14280, 14737xp, mentre gli EMEROX® 14535xp e 14511 sono stati usati in miscela con il 30% di glicerina.

Gli EMEROX® 14535xp e 14511 hanno, infatti, funzionalità pari a 2 che è troppo bassa, ed è stato dunque necessario aggiungere la glicerina per ottenere una funzionalità media di 2.3; gli altri polioli hanno, invece, funzionalità maggiore di 2 (compresa tra 2.3 e 2.7, vedi Tabella 5.1) ed è stato possibile utilizzarli da soli.

In Tabella 7.1 sono riportati i valori iniziali del numero di ossidrilici di ciascuno dei solventi impiegati e il numero di ossidrilici del poliolo ottenuto per liquefazione; è stata inoltre calcolata la variazione percentuale al fine di poter confrontare l'efficienza dei singoli solventi.

Tabella 7.1 Confronto della variazione del numero di ossidrilici per diversi solventi prima e dopo la liquefazione della lignina a microonde condotta a 150°C per 20 minuti con 3% di acido solforico e rapporto solvente/lignina 5/1. È inoltre riportato il peso molecolare del solvente.

Nome poliolo	nOH iniziale [mgKOH/g]	nOH finale [mgKOH/g] $\pm 7\%$	Peso molecolare solvente [g/mol]	Variazione % nOH
EMEROX® 14730	305	101	432	-66
EMEROX® 14270	356	62	425	-82
EMEROX® 14280	274	80	552	-70
EMEROX® 14737xp	371	172	363	-53
EMEROX® 14511/glicerina 70/30	623	195	207	-68
EMEROX® 14535xp/glicerina 70/30	794	372	162	-53

Si può osservare che il numero di ossidrilici finale diminuisce per ciascun solvente impiegato ma la percentuale di variazione è diversa in base al tipo di solvente. Una maggiore variazione del numero di ossidrilici è indice di una maggiore efficienza della depolimerizzazione di liquefazione ma insieme con questa deve anche essere valutata la resa.

La resa permette, infatti, di comprendere se parallelamente alla depolimerizzazione hanno luogo le reazioni di policondensazione, giacché si calcola considerando la massa di residuo solido.

Nella Figura 7.1 è possibile osservare le rese relative alle reazioni condotte con i diversi

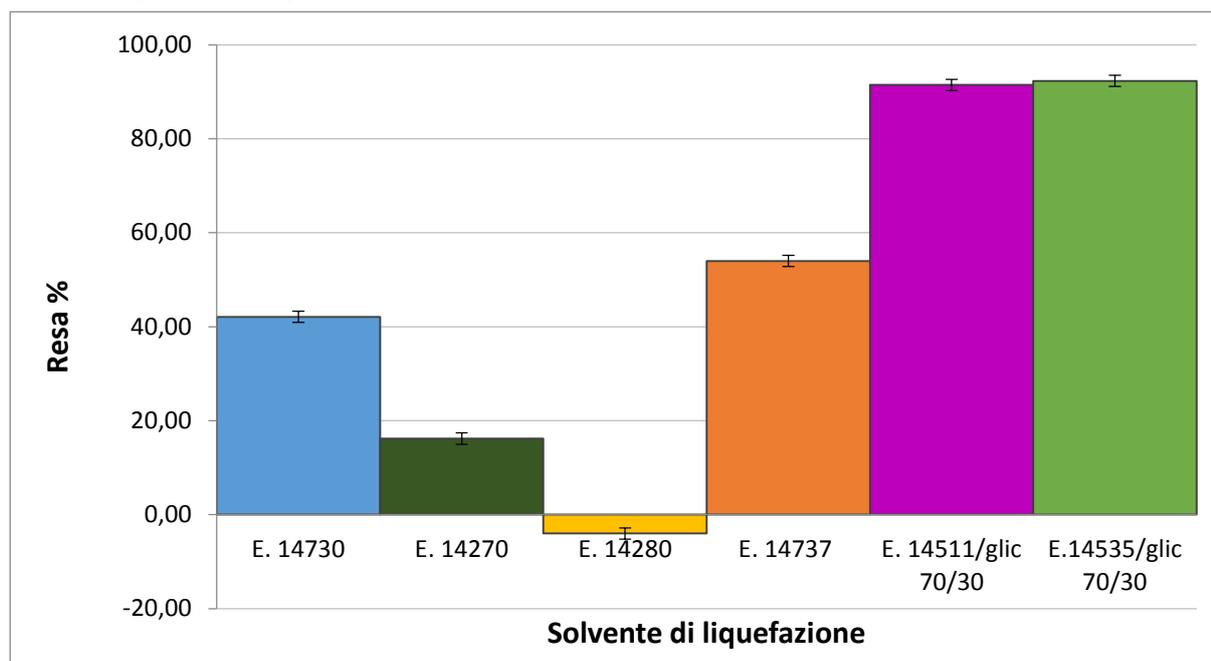


Figura 7.1 Confronto delle rese di reazione ottenute impiegando diversi solventi nella liquefazione della lignina a microonde condotta a 150°C per 20 minuti con 3% di acido solforico e rapporto solvente/lignina 5/1.

polioli.

Si osservi che la resa negativa legata all'utilizzo dell'EMEROX®14280, è dovuta al fatto che questo solvente favorisce le reazioni di policondensazione rispetto alla reazione di depolimerizzazione per cui il residuo solido, su cui si basa il calcolo della resa, è maggiore della lignina alimentata.

Considerando sia la resa che la variazione percentuale del numero di ossidrilici si può dedurre che i solventi migliori, tra quelli considerati, per la liquefazione sono le miscele EMEROX® 14535xp/glicerina ed EMEROX®14511/ glicerina sui quali verranno condotti ulteriori studi.

7.1.1 Effetto del rapporto solvente/glicerina.

Da letteratura è noto che aggiungendo glicerina al solvente di reazione si limitano le reazioni di condensazione, ottenendo quindi un residuo più basso, si accelera il processo e si aumenta il numero di ossidrilici del poliolo prodotto^{30,31}. D'altra parte però, se il contenuto di glicerina è troppo elevato l'efficienza della liquefazione è ridotta³⁰.

È stato dunque studiato l'effetto della glicerina sugli EMEROX®, in particolare sul poliolo 14511, in cui la percentuale di glicerina è stata variata dallo 0% al 50%, e sul poliolo 14535xp cui è stato aggiunto il 30 e il 20% di glicerina. Le altre condizioni, temperatura, tempo, rapporto solvente/lignina, percentuale di catalizzatore, non sono state modificate.

In Figura 7.2 è riportato l'andamento della resa al variare del contenuto di glicerina nella miscela EMEROX® 14511/glicerina.

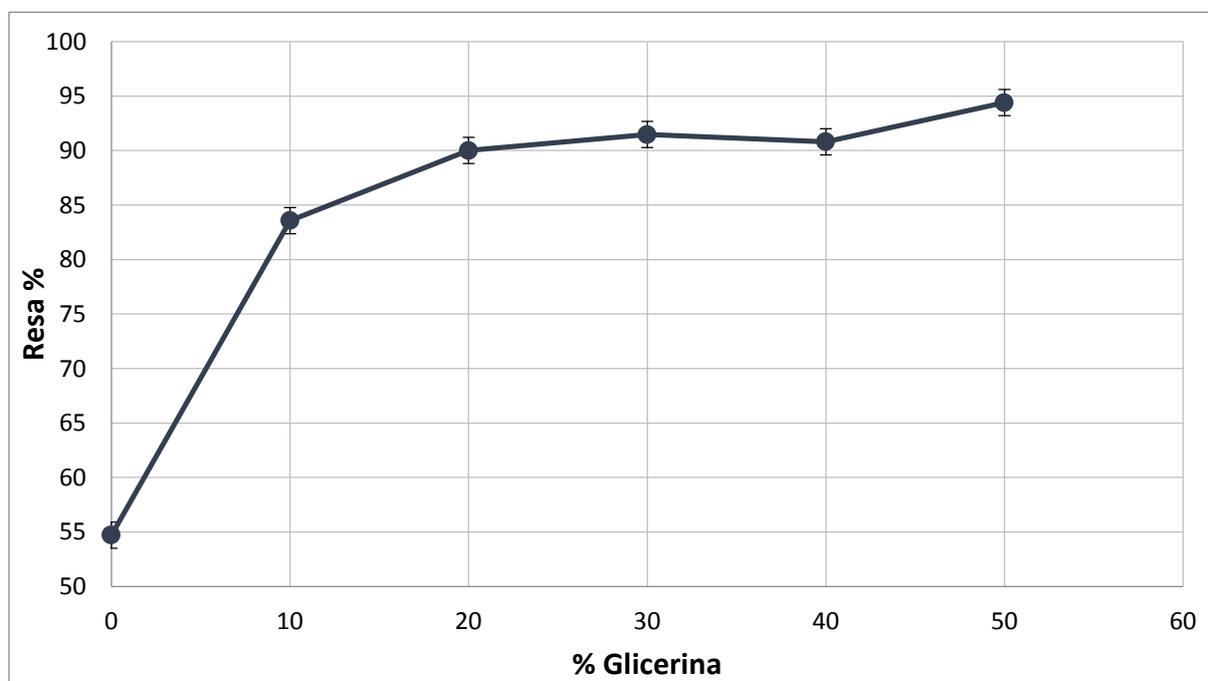


Figura 7.2 Variazione della resa al variare della percentuale di glicerina presente nel solvente di reazione in miscela con l'EMEROX® 14511 nella liquefazione della lignina a microonde condotta a 150°C per 20 minuti con 3% di acido solforico e rapporto solvente/lignina 5/1.

Si può osservare che l'aggiunta del 10% di glicerina comporta un notevole aumento della resa dal 54.5% all'84.5%. Passando al 20% la resa continua ad aumentare fino al 90% per poi rimanere circa stabile intorno a questo valore per contenuto di glicerina compreso tra il 20 e il 40%. Con il 50% di glicerina si ha la resa massima del 94.5%. Visto che buone rese si ottengono già dal 20%; si è deciso di non aumentare il contenuto di glicerina oltre al 50% anche per l'effetto della glicerina sul numero di ossidrile. Infatti, è stato inoltre studiato in che modo varia il numero di ossidrile del poliolo prodotto quando cambia la percentuale di glicerina nella miscela, riportato in Figura 7.3, si può notare che all'aumentare del contenuto di glicerina aumenta il numero di ossidrile perché questo è maggiore nella miscela di partenza, per la presenza della glicerina, come riportato in Tabella 7.2.

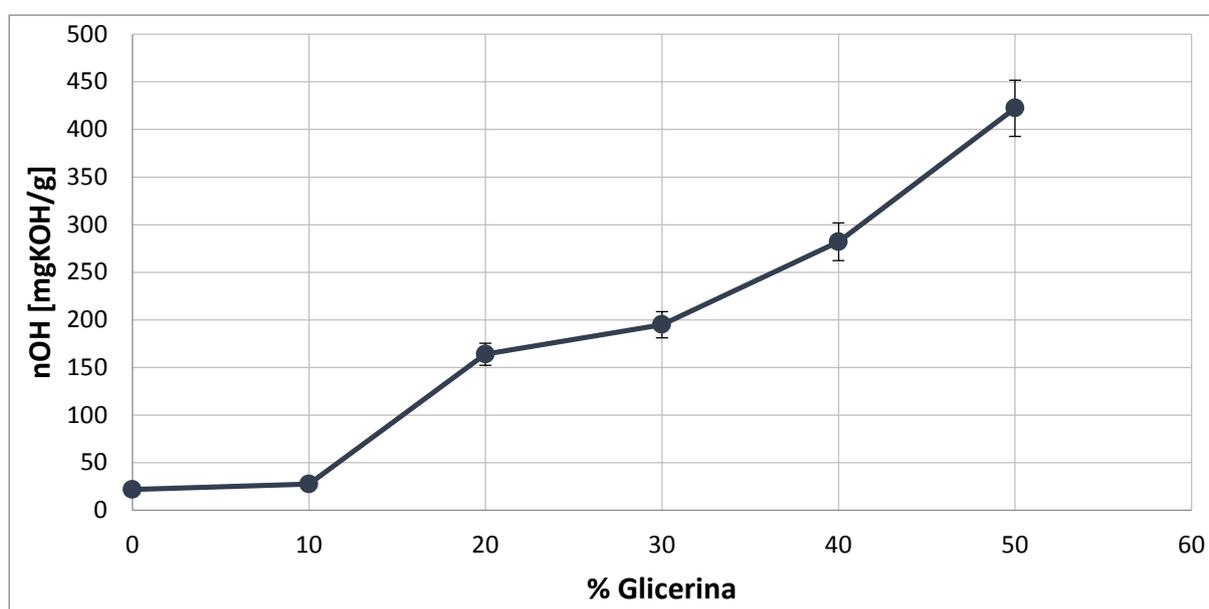


Figura 7.3 Andamento del numero di ossidrile al variare della percentuale di glicerina presente nel solvente di reazione in miscela con l'EMEROX® 14511 nella liquefazione della lignina a microonde condotta a 150°C per 20 minuti con 3% di acido solforico e rapporto solvente/lignina 5/1.

Tabella 7.2 Confronto della variazione del numero di ossidrile per diverse percentuali di glicerina nella miscela di reazione EMEROX® 14511/glicerina prima e dopo la liquefazione della lignina a microonde condotta a 150°C per 20 minuti con 3% di acido solforico e rapporto solvente/lignina 5/1. È inoltre riportato il peso molecolare del solvente.

%Glicerina	nOH iniziale [mgKOH/g]	nOH finale [mgKOH/g] ±7%	Peso molecolare solvente [g/mol]	Variazione % nOH
0	110	22	1020	-80
10	280	28	421	-90
20	451	164	273	-63
30	623	195	207	-68
40	790	282	170	-64
50	960	422	146	-56

La variazione percentuale riportata in Tabella 7.2 mostra che il numero di ossidrile varia maggiormente quando nel solvente è presente un minor contenuto di glicerina ma a questi solventi corrisponde una minore resa della reazione di liquefazione, come visto prima, stando ad indicare che le reazioni di policondensazioni si verificano in modo non trascurabile.

Si può dunque dedurre che il contenuto di glicerina nell'EMEROX® 14511 deve essere compreso tra il 20 e il 50% al fine di ottimizzare l'efficienza di reazione e ottenere un poliolo con numero di ossidrile adatto all'ottenimento di schiume rigide.

È stato inoltre valutato l'effetto della variazione del contenuto di glicerina nell'EMEROX® 14535xp, passando dal 30% di glicerina, già analizzato in precedenza, al 20%.

Dalla Tabella 7.3 si può vedere un andamento della resa e della variazione percentuale del numero di ossidrile analogo a quella che si ha utilizzando come cosolvente l'EMEROX® 14511: la resa aumenta all'aumentare del numero di ossidrile della miscela di partenza ma, al contrario, il numero di ossidrile varia maggiormente con un contenuto di glicerina minore; in ogni caso con maggiore contenuto di glicerina si ottiene un poliolo con numero di ossidrile maggiore come visto per EMEROX® 14511.

Tabella 7.3 Confronto della variazione del numero di ossidrile per diverse percentuali di glicerina nella miscela di reazione EMEROX® 14535XP/glicerina prima e dopo la liquefazione della lignina a microonde condotta a 150°C per 20 minuti con 3% di acido solforico e rapporto solvente/lignina 5/1. È inoltre riportato il peso molecolare del solvente.

%Glicerina	nOH iniziale [mgKOH/g]	nOH finale [mgKOH/g] ±7%	Variazione % nOH	Peso molecolare solvente [g/mol]	Resa%
20	647,4	281	-56	190	92
30	794,85	372	-53	162	92

7.1.2 Correlazione tra peso molecolare e numero di ossidrile

Utilizzando diversi solventi di liquefazione e differenti rapporti solvente/glicerina, è stato possibile valutare una correlazione tra peso molecolare di partenza della miscela di reazione e numero di ossidrile del poliolo prodotto. Questa valutazione è stata condotta facendo riferimento alle prove appena descritte ma esaminando solo le reazioni con una resa superiore all'80%; è stata inoltre considerata anche la miscela di riferimento costituita da PEG400/glicerina in rapporto 70/30.

In Figura 7.4 si può osservare che il numero di ossidrile diminuisce all'aumentare del peso molecolare della miscela e che l'andamento è approssimativamente esponenziale secondo l'equazione (7.1):

$$nOH_{fin} = 1.777 * e^{-0.01PM_{in}} \quad (7.1)$$

Con $R^2=0,9636$.

In questo modo è stato ipotizzato che il numero di ossidrilici del prodotto non dipende solo dal numero di ossidrilici del solvente di liquefazione ma anche dalla sua funzionalità, correlati tra loro tramite il peso molecolare, secondo l'equazione (1.9).

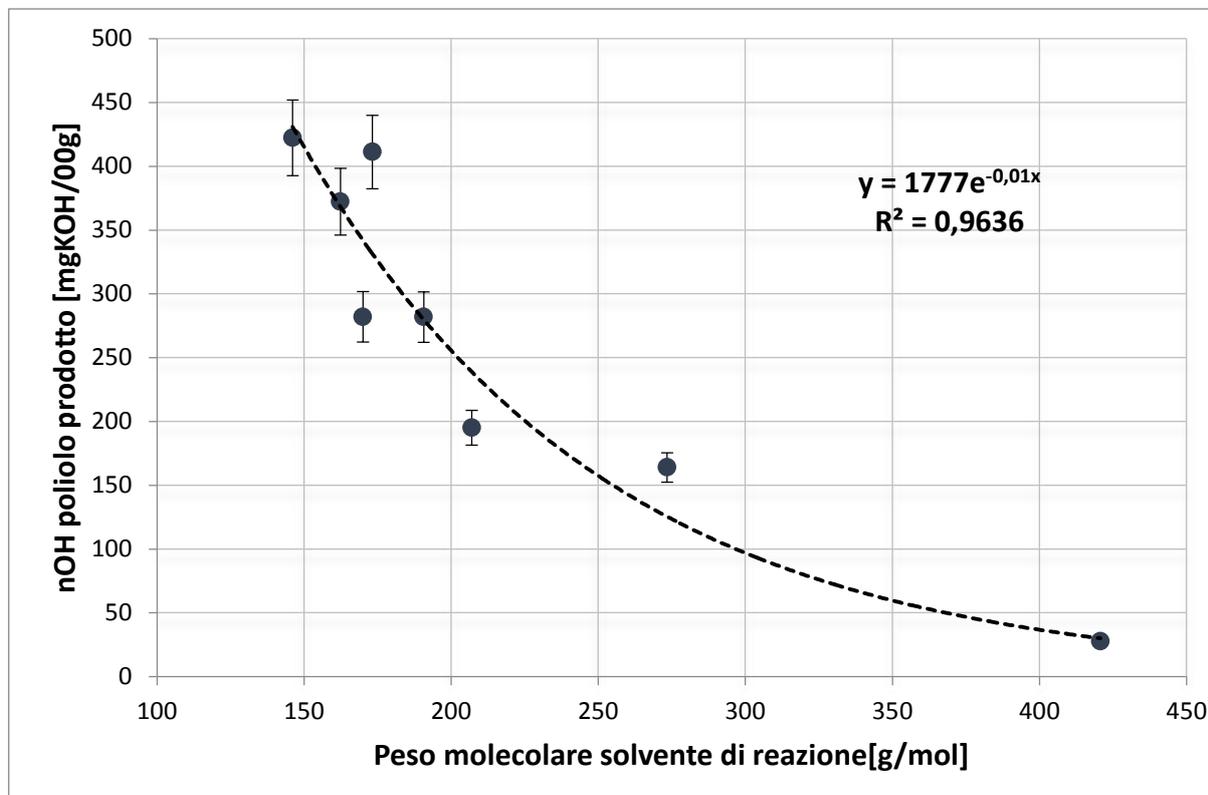


Figura 7.4 Andamento del numero di ossidrilici del poliolo prodotto al variare del peso molecolare del solvente di reazione. La liquefazione a microonde è stata condotta utilizzando diversi solventi di liquefazione a 150°C per 20 minuti con 3% di acido solforico e rapporto solvente/lignina 5/1.

Grazie a queste analisi è stato trovato che i processi condotti utilizzando come solvente di liquefazione la miscela EMEROX®14511/glicerina 50/50 e la miscela EMEROX®14535xp/glicerina 70/30 sono efficienti e che producono un poliolo le cui caratteristiche, in termini di numero di ossidrilici, sono analoghe a quelle del poliolo ottenuto dal processo di riferimento.

7.2 Effetto della catalisi

La catalisi è stata studiata avendo come obiettivo principale la riduzione dell'acidità del poliolo prodotto in presenza di catalizzatore acido, poiché questi hanno un pH molto basso ($pH \approx 1$) che nella sintesi degli espansi poliuretanicici causa problemi nella catalisi, che è basica, e nella stabilità della schiuma stessa. Per questo motivo è stata valutata sia la riduzione nella percentuale di acido solforico rispetto al solvente sia la sostituzione del catalizzatore acido con uno basico, nello specifico la soda.

La temperatura di reazione e il rapporto solvente/lignina sono stati mantenuti costanti rispettivamente a 150°C e 5/1; il solvente di liquefazione utilizzato in tutte le prove è la miscela poliolo EMEROX® 14511/glicerina 50/50 e come lignina è stata usata l'INDULIN® AT.

7.2.1 Catalisi acida

Dalla letteratura è noto che il 3% (w/w) è la concentrazione ottimale di acido solforico nella miscela di reazione perché permette di ottenere rese elevate. Per quanto detto prima la concentrazione è stata ridotta all'1%. Al fine di ottimizzare il valore della resa sono stati confrontati due tempi di reazione, 20 minuti, cioè quello utilizzato nelle prove precedenti con il 3% di acido, e 30 minuti, in modo da valutare se, dal punto di vista della resa, la riduzione del contenuto di catalizzatore potesse essere compensata da un aumento del tempo di reazione.

Nella Figura 7.5 sono raffigurati i valori della resa per i due tempi di reazione.

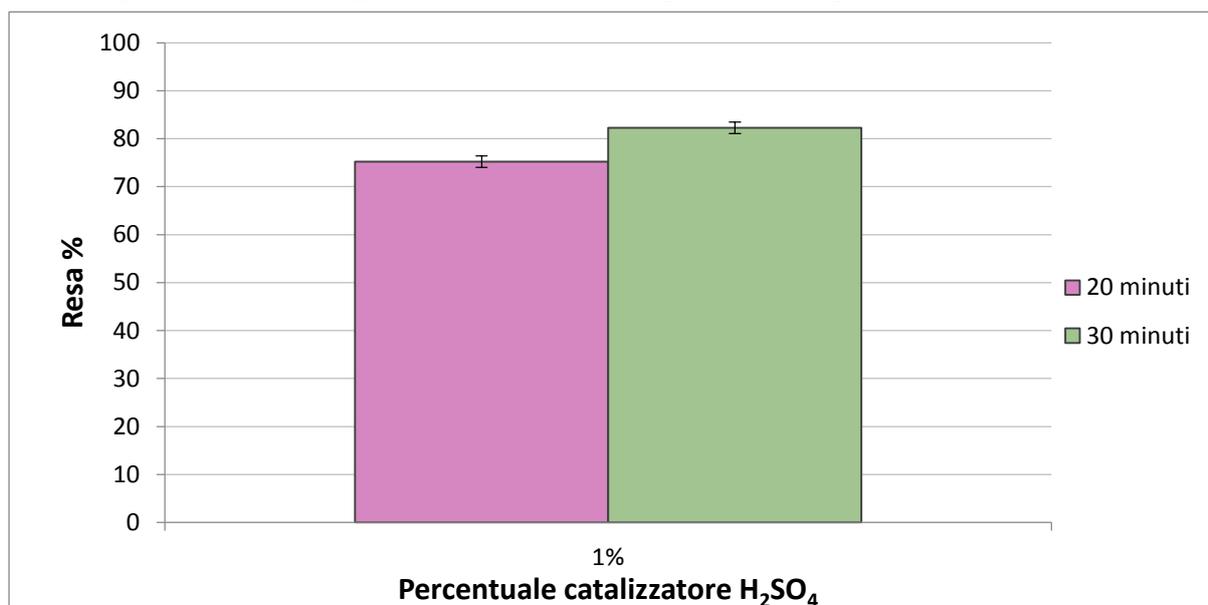


Figura 7.5 Confronto delle rese di reazione ottenute a due tempi di reazione diversi, 20 e 30 minuti. La liquefazione della lignina a microonde è stata condotta a 150°C con l'1% di acido solforico, utilizzando come solvente una miscela EMEROX® 14511/glicerina 50/50 e con rapporto solvente/lignina 5/1.

Confrontandoli con la resa del 94.5% che si ottiene utilizzando lo stesso solvente con il 3% di catalizzatore ed un tempo di reazione di 20 minuti si osserva che la resa diminuisce in entrambi i casi, poiché è diminuita la quantità di catalizzatore; si può anche notare che un aumento del tempo di liquefazione in questo caso comporta un miglioramento della resa favorendo la depolimerizzazione della lignina e portando la resa dal 75% all'82%.

In Tabella 7.4 sono riportati i valori del numero di ossidrilici del poliolo che si ottiene dalla liquefazione considerando sia la variazione della percentuale di catalizzatore che il tempo di reazione. Si tenga presente che il numero di ossidrilici della miscela di partenza è uguale per le tre prove ed è pari a 960 mgKOH/g.

Tabella 7.4 Numero di ossidrile del poliolo prodotto al variare della percentuale di catalizzatore acido dal 3% all'1% e del tempo di reazione da 20 a 30 minuti. La liquefazione della lignina a microonde è stata condotta a 150°C, utilizzando come solvente una miscela EMEROX® 14511/glicerina 50/50 e con rapporto solvente/lignina 5/1.

Percentuale catalizzatore H ₂ SO ₄	Tempo di reazione [minuti]	nOH finale [mgKOH/g] ±7%
3%	20	422
1%	20	676
1%	30	628

Si può notare che il numero di ossidrile è maggiore quando si utilizza una minore percentuale di catalizzatore, indicando che la liquefazione in queste condizioni è meno efficiente. Prolungando il tempo, inoltre, oltre ad avere un aumento della resa si ha una diminuzione del numero di ossidrile, in questo modo si ha dunque un miglioramento dell'efficienza della reazione. Confrontando le distribuzioni dei pesi molecolari (Figura 7.6) ottenute tramite la tecnica di cromatografia a permeazione di gel si osserva che la distribuzione dei pesi molecolari dei polioli ottenuti con una minore percentuale di catalizzatore è analoga, in quanto il picco si verifica per i due allo stesso tempo di ritenzione.

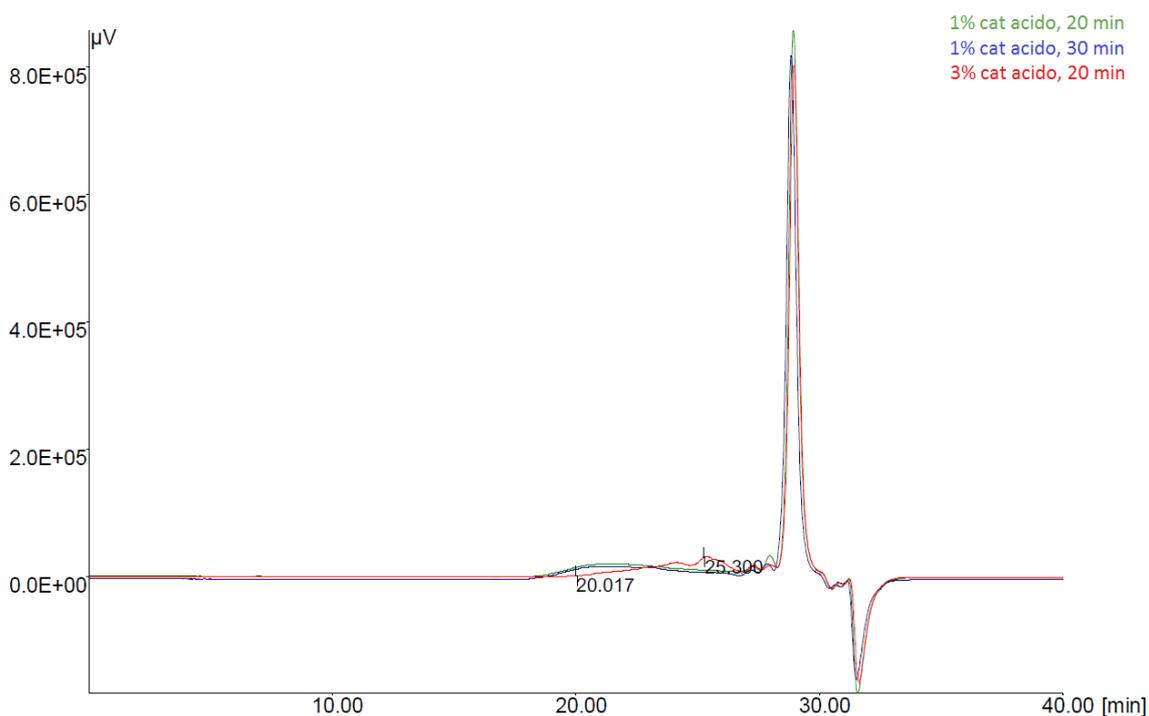


Figura 7.6 Distribuzione dei pesi molecolari del poliolo prodotto, ottenute tramite la tecnica a permeazione gel, al variare della percentuale di catalizzatore acido (dall'1% al 3%) e del tempo di reazione (da 20 minuti a 30 minuti). La liquefazione della lignina a microonde è stata condotta a 150°C, utilizzando come solvente una miscela EMEROX® 14511/glicerina 50/50 e con rapporto solvente/lignina 5/1.

Si noti, inoltre, che il picco per i due polioli si ha a tempi minori rispetto a quello ottenuto con percentuale di catalizzatore al 3%; il peso molecolare medio dei primi è dunque maggiore. Questa

caratteristica è legata alla minore efficienza della liquefazione che, catalizzata da una minore quantità di acido, comporta un grado di depolimerizzazione minore.

È stato inoltre misurato il pH del poliolo ottenuto con una minore percentuale di acido e questo è pari a circa 5, molto superiore rispetto a quelli dei polioli ottenuti con il 3% di acido, e confrontabile con quello dei polioli commercialmente disponibili.

La minore acidità rende questi polioli vantaggiosi rispetto ai polioli ottenuti con una maggiore percentuale di acido, sebbene l'efficienza della liquefazione sia minore.

7.2.2 Catalisi basica

Al fine di aumentare ulteriormente il pH del poliolo, per non avere problemi nella catalisi nella produzione degli espansi e maggiore stabilità degli stessi, è stata impiegata la soda come catalizzatore di liquefazione. Sebbene la catalisi basica è in generale poco utilizzata nei lavori di letteratura nella liquefazione della lignina, presenta numerosi vantaggi come il minor costo e produzione di polioli meno acidi e di conseguenza meno corrosivi per le apparecchiature.

È stato valutato l'effetto della concentrazione di soda rispetto alla massa di solvente di liquefazione (EMEROX® 14551/glicerina 50/50, nOH 960 mgKOH/g) utilizzando tre percentuali diverse di soda, 5%, 3% e 1%, mantenendo le altre condizioni di reazione costanti come indicate prima e con un tempo di reazione di 20 minuti.

Analogamente alla catalisi acida all'aumentare della concentrazione di soda il numero di ossidrilici del poliolo diminuisce, come si può vedere in Figura 7.7, anche se la variazione è molto piccola rispetto alla liquefazione catalizzata con acido.

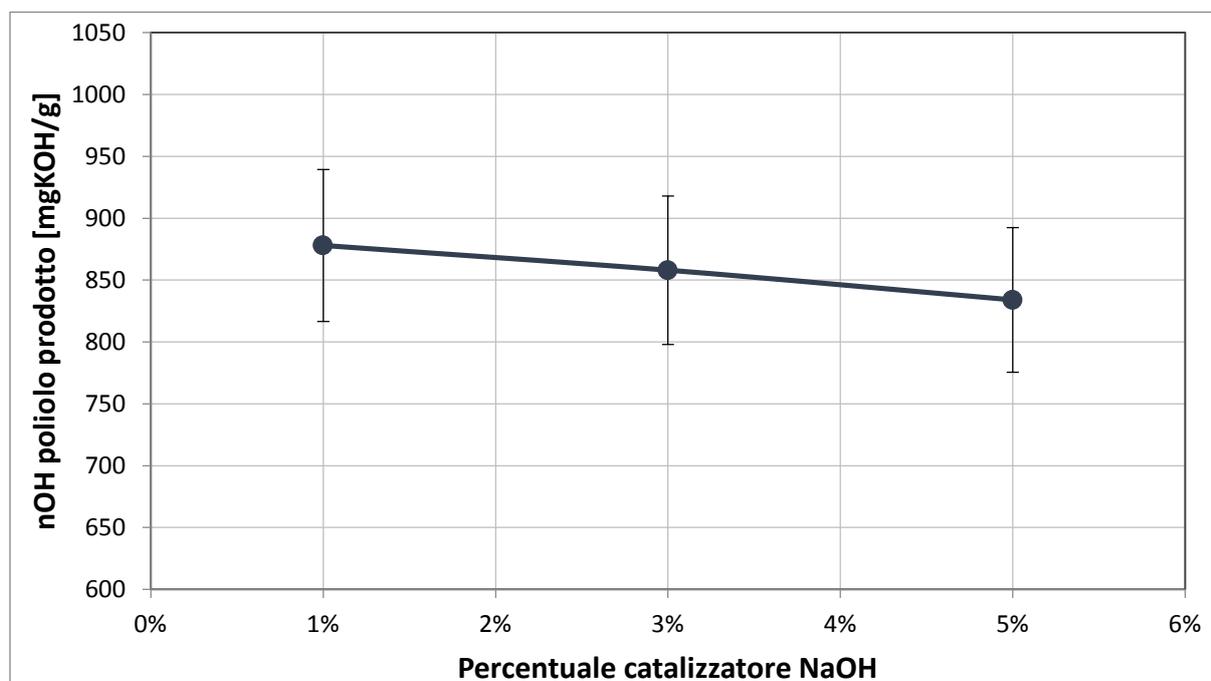


Figura 7.6 Andamento del numero di ossidrilici del poliolo prodotto al variare della percentuale di soda nella miscela di reazione. La liquefazione della lignina a microonde è stata condotta a 150°C per 20 minuti, utilizzando come solvente una miscela EMEROX® 14511/glicerina 50/50 e con rapporto solvente/lignina 5/1.

Si osservi, infatti, che il numero di ossidrilici è superiore a quello che si ottiene per le stesse concentrazioni di acido alle medesime condizioni. Se si considera, ad esempio, una percentuale di catalizzatore del 3% si ottiene con catalisi acida un numero di ossidrilici di 422 mgKOH/g e con catalisi basica di 858 mgKOH/g.

Sebbene la variazione del numero di ossidrilici sia contenuta le rese risultano essere superiori al 95% per concentrazioni di soda dell'1% e si ha un aumento quando la concentrazione raggiunge il 3% (Figura 7.8). Un successivo aumento del contenuto di soda al 5% comporta una diminuzione della resa fino al 69%.

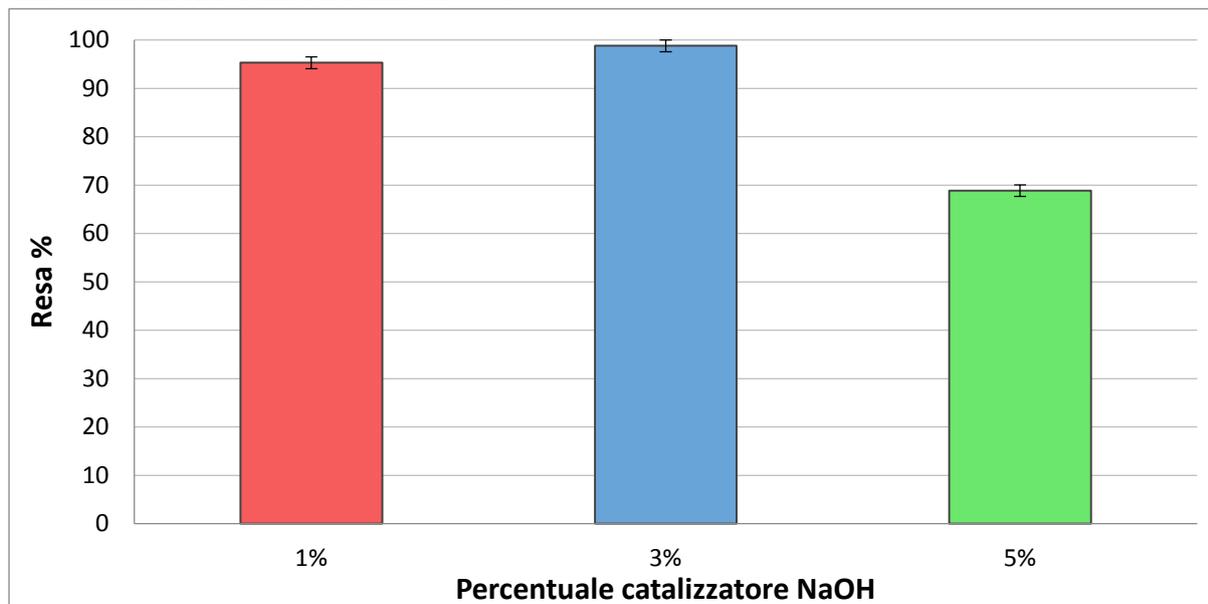


Figura 7.7 Confronto delle rese di reazione ottenute utilizzando diverse concentrazioni di soda, 1%, 3%, 5%. La liquefazione della lignina a microonde è stata condotta a 150°C per 20 minuti, utilizzando come solvente una miscela EMEROX® 14511/glicerina 50/50 e con rapporto solvente/lignina 75/15.

Del poliolo ottenuto con il 3% di catalizzatore basico, poiché ha una maggiore resa, è stata analizzata la distribuzione dei pesi molecolari (Figura 7.9) utilizzando il GPC.

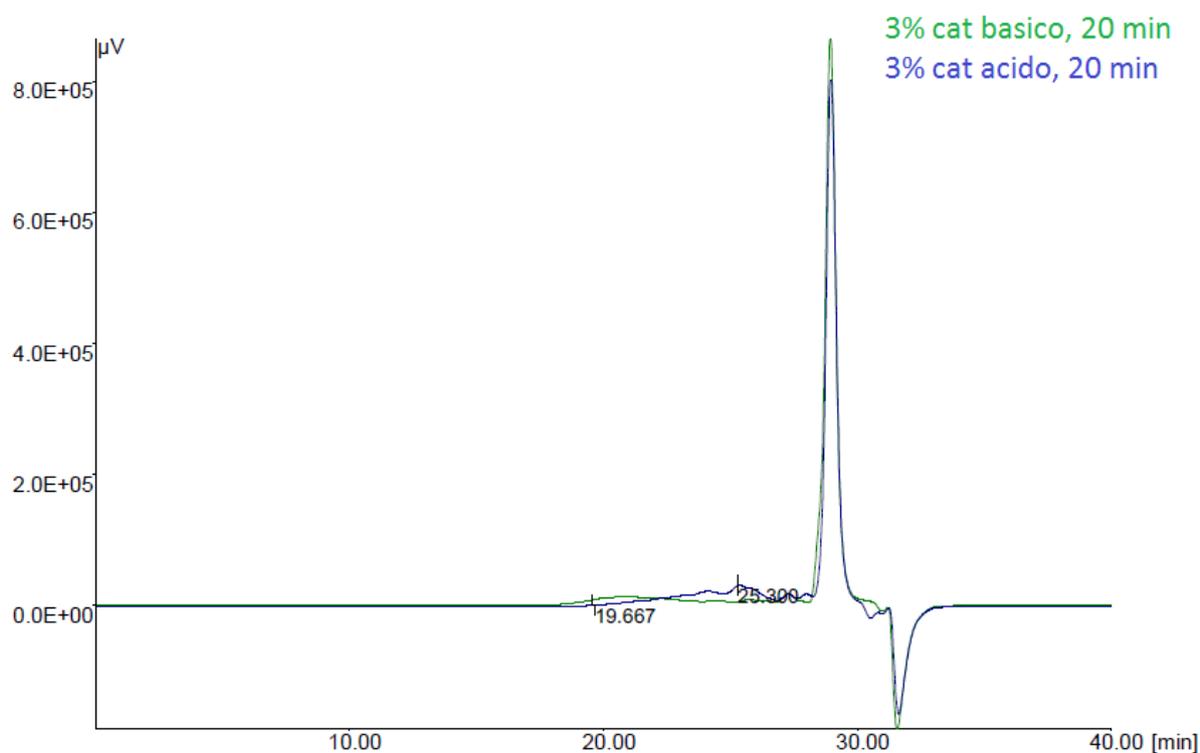


Figura 7.8 Distribuzione dei pesi molecolari del poliolo prodotto, ottenute tramite la tecnica a permeazione gel, utilizzando come catalizzatore acido solforico (blu) e soda (verde). La liquefazione della lignina a microonde è stata condotta a 150°C, per 20 minuti utilizzando come solvente una miscela EMEROX® 14511/glicerina 50/50 e con rapporto solvente/lignina 5/1.

Comparando, dunque, la distribuzione dei pesi molecolari di questo poliolo con quella del poliolo ottenuto alle stesse condizioni con il 3% di acido solforico, si osserva che il peso molecolare medio del primo è maggiore e che quindi la depolimerizzazione avviene in modo meno efficiente utilizzando la soda come catalizzatore.

Da un confronto tra la Figura 7.9 e 7.6 si osserva che il picco nel poliolo prodotto utilizzando soda come catalizzatore si verifica a tempi di poco inferiori a quelli per cui si ha il picco nei polioli prodotti con l'1% di acido solforico. Questo implica che i pesi molecolari dei prodotti appena citati sono simili, sebbene quelli del poliolo realizzato con soda sia di poco superiore.

I polioli ottenuti utilizzando catalizzatore basico hanno, come previsto, pH prossimo a quello neutro.

Dato che è stato riscontrato che il pH acido è un problema nella sintesi degli espansi poliuretanicici, questi polioli, in particolare quello ottenuto con il 3% di soda, sono stati ritenuti una buona materia prima per la produzione delle schiume, anche se il grado di depolimerizzazione è minore e il numero di ossidrilico è elevato.

7.3 Effetto del tipo di lignina

In commercio esistono diversi tipi di lignina che si differenziano sia per processo di estrazione (vedi Sezione §2.1), sia per grado di purezza.

Nel presente studio sono state confrontate l'INDULIN® AT, ricavata da pino con elevato grado di purezza, e la J-LIGNIN, estratta da i gusci di Jatropha, ossia materiale di scarto, e con un grado di purezza inferiore.

Le reazioni sono state condotte a 150°C, per 20 minuti utilizzando come catalizzatore acido solforico al 3% e un rapporto solvente/lignina di 5/1. Sono stati invece considerati tre solventi: una miscela PEG/glicerina (70/30), una miscela EMEROX®14535xp/glicerina (70/30), e una miscela EMEROXEMEROX®14511/glicerina (50/50).

Dal confronto tra i numeri di ossidrilie ottenuti utilizzando i due diversi tipi di lignina (Tabella 7.5) si evince che dalla J-LIGNIN® si ottengono polioli con un numero di ossidrilie inferiore per tutti e tre i solventi.

Tabella 7.5 Numero di ossidrilie del poliolo prodotto considerando due diversi tipi di lignina (l'INDULIN® AT e la J-LIGNIN) al variare del solvente di liquefazione. La liquefazione della lignina a microonde è stata condotta a 150°C, per 20 minuti e con rapporto solvente/lignina 5/1.

		nOH finale [mgKOH/g] ±7%		
Lignina \ Solvente	PEG400/glicerina (70/30)	EMEROX®14535xp/glicerina (70/30)	EMEROX®14511/glicerina (50/50)	
	INDULIN® AT	411	372	422
J-LIGNIN®	340	213	317	

Ad un minore grado di purezza corrisponde una minore resa di reazione, come mostra la Figura 7.10

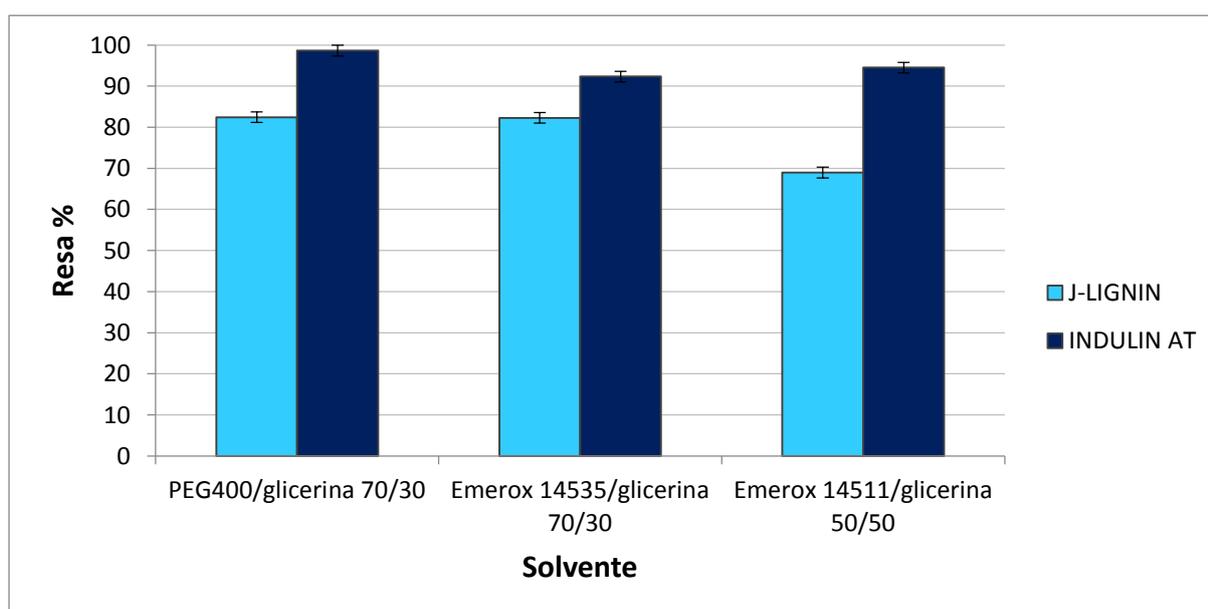


Figura 7.9 Confronto delle rese di reazione ottenute considerando due diversi tipi di lignina (l'INDULIN® AT e la J-LIGNIN) e diversi solventi di liquefazione. La liquefazione della lignina a microonde è stata condotta a 150°C, per 20 minuti e con rapporto solvente/lignina 75/15.

Capitolo 8

Realizzazione e caratterizzazione degli espansi poliuretanici rigidi (PUR)

Oggetto del presente Capitolo è la sintesi di espansi poliuretanici rigidi, i metodi per la realizzazione e le principali caratteristiche dal punto di vista fisico, morfologico e del comportamento termico e al fuoco.

8.1 Materie prime per la sintesi di espansi poliuretanici

8.1.1 Polioli

Nella realizzazione degli espansi poliuretanici sono stati impiegati polioli ottenuti da fonte rinnovabile: i polioli EMEROX®, sintetizzati da acido azelaico e già commercializzati per la produzione di schiume poliuretatiche, e i polioli prodotti nel presente lavoro di tesi tramite liquefazione della lignina usando come solvente di liquefazione gli stessi EMEROX®.

Le caratteristiche principali degli espansi ottenuti dalle due diverse tipologie di poliolo sono state confrontate al fine di valutare l'efficacia dell'utilizzo della lignina come materia prima nella produzione di poliuretani espansi.

8.1.1.1 Polioli EMEROX®

Gli EMEROX® sono una vasta gamma di polioli, che si distinguono tra loro per viscosità, funzionalità e numero di ossidrile.

In Tabella 8.1 sono riportate le caratteristiche chimico-fisiche dell'EMEROX® 14511, un poliolo poco viscoso, con bassa funzionalità e ridotto numero di ossidrile.

Tabella 8.1 *Principali caratteristiche chimico-fisiche dell'EMEROX® 14511*

Numero di ossidrile [mgKOH/g]	110
Viscosità a 25°C [cps]	1500
Funzionalità	2.0
Peso molecolare [g/mol]	1020

Le caratteristiche chimico-fisiche del poliolo poliesteri EMEROX® 14535xp sono invece contenute nella Tabella 8.2. Questo poliolo è sempre a bassa viscosità e funzionalità ma presenta un numero di ossidrilici maggiore, ossia un peso molecolare minore, rispetto all'EMEROX® 14511.

Tabella 8.2 *Principali caratteristiche chimico-fisiche dell'EMEROX® 14535xp*

Numero di ossidrilici [mgKOH/g]	355
Viscosità a 25°C [cps]	400
Funzionalità	2.0
Peso molecolare [g/mol]	316

Questi polioli sono stati utilizzati nella realizzazione degli espansi sia da soli, sia in miscela con la glicerina a causa della loro bassa funzionalità per garantire all'espanso un grado di reticolazione sufficientemente elevato. L'EMEROX® 14511 è stato utilizzato in miscela con il 50% di glicerina, mentre l'EMEROX® 14535xp con il 30% di glicerina.

La glicerina ha numero di ossidrilici pari a 1800 mgKOH/g e funzionalità 3.

8.1.1.2 Polioli dal processo di liquefazione

Nella sintesi degli espansi poliuretani sono stati utilizzati diversi polioli ottenuti da differenti processi di liquefazione. Di seguito si riportano le caratteristiche principali dei polioli utilizzati e le condizioni a cui sono stati realizzati:

- Poliolo prodotto mediante liquefazione a microonde della lignina, in rapporto 1/5 con il solvente, a 150°C per 20 minuti utilizzando come solvente di liquefazione una miscela EMEROX® 14511/glicerina 50/50, come catalizzatore acido solforico al 3% w/w rispetto al solvente. Il numero di ossidrilici del poliolo è di 424 mgKOH/g, pH≈1
- Poliolo prodotto mediante liquefazione a microonde della lignina, in rapporto 1/5 con il solvente, a 150°C per 20 minuti utilizzando come solvente di liquefazione una miscela EMEROX® 14511/glicerina 50/50 e come catalizzatore acido solforico al 1% w/w rispetto al solvente. Il numero di ossidrilici del poliolo è di 676 mgKOH/g, pH≈5.
- Poliolo prodotto mediante liquefazione a microonde della lignina, in rapporto 1/5 con il solvente, a 150°C per 30 minuti utilizzando come solvente di liquefazione una miscela EMEROX® 14511/glicerina 50/50 e come catalizzatore acido solforico al 1% w/w rispetto al solvente. Il numero di ossidrilici del poliolo è di 628 mgKOH/g, pH≈5.
- Poliolo prodotto mediante liquefazione a microonde della lignina, in rapporto 1/5 con il solvente, a 150°C per 20 minuti utilizzando come solvente di liquefazione una miscela EMEROX® 14511/glicerina 50/50 e come catalizzatore soda caustica al 3% w/w rispetto al solvente. Il numero di ossidrilici del poliolo è di 856 mgKOH/g, pH≈6.

È stato considerato che ciascun poliolo contenesse una percentuale in peso di acqua compresa tra il 2.4% e il 2.75%.

Il primo di questi polioli è stato selezionato poiché avente numero di ossidrile simile al poliolo di riferimento⁴², ottenuto alle stesse condizioni operative utilizzando però come solvente di liquefazione una miscela PEG400/glicerina 70/30. Impiegando questo poliolo nella produzione degli espansi poliuretanic si sono tuttavia riscontrati alcuni problemi relativi alla catalisi, legati all'elevata acidità del poliolo che hanno portato al collasso delle schiume in fase di crescita.

Gli altri polioli sono stati dunque sintetizzati con l'intento di ottenere un pH maggiore o uguale a 5, valore su cui solitamente si attesta il pH dei polioli in commercio.

In Figura 8.1 è possibile confrontare la distribuzione dei pesi molecolari dei diversi polioli impiegati, sia EMEROX®, sia ottenuti da lignina. Nella Sezione § 7.2 è stata sottolineata l'analogia tra le distribuzioni dei pesi molecolari ottenuti utilizzando l'1% di catalizzatore acido o il 3% di soda, per questo motivo solo uno di questi, il poliolo prodotto con l'1% di acido solforico per 30 minuti, è posto in paragone con gli altri.

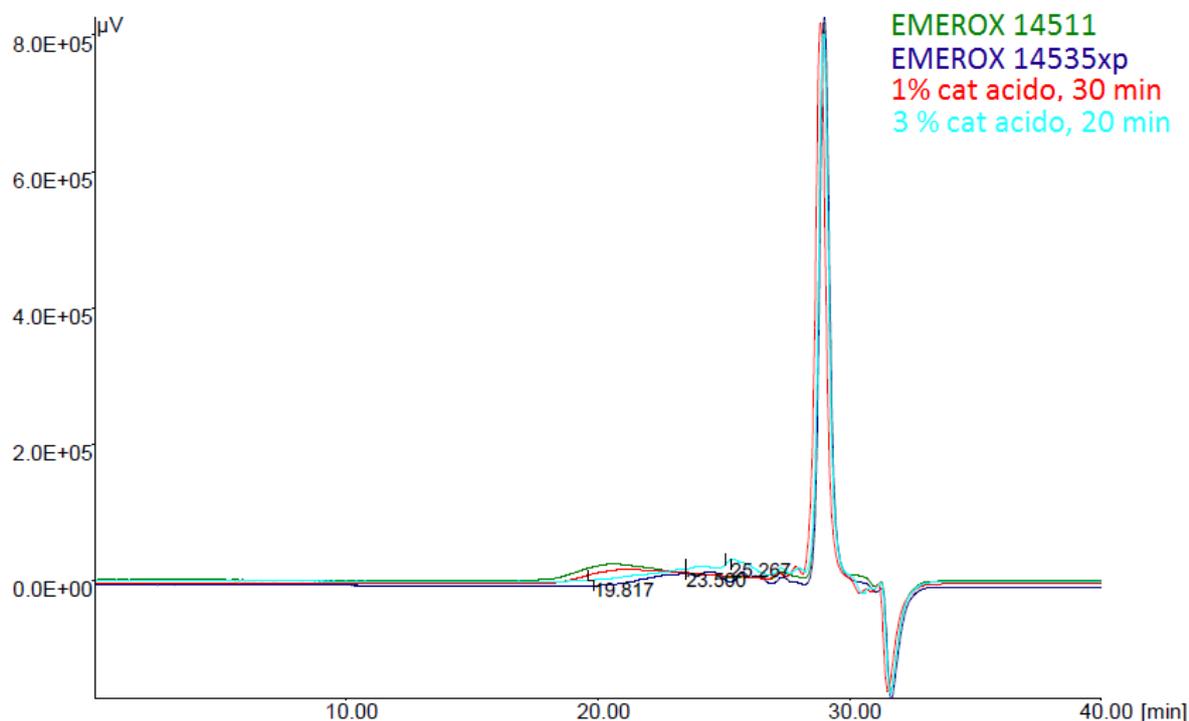


Figura 8.1 Distribuzione dei pesi molecolari ottenuta tramite tecnica di cromatografia a permeazione gel di polioli EMEROX® e polioli ottenuti mediante processo di liquefazione della lignina.

Si osservi che l'EMEROX® 14511 presenta il picco ad un tempo di eluizione simile a quello del poliolo catalizzato con l'1% di catalizzatore acido, mentre l'EMEROX® 14535xp e il poliolo prodotto con il 3% di acido solforico hanno un peso molecolare medio inferiore, in particolare quello di quest'ultimo è il minore tra tutti.

8.1.2 Isocianato

Il *Voranate M 600*, un MDI oligomero fornito da *Dow Chemical* è stato usato nella produzione delle schiume poliuretaniche. Le caratteristiche chimico-fisiche principali dell'isocianato sono riportate in Tabella 8.3.

Tabella 8.3 Principali caratteristiche chimico-fisiche del *Voranate M 600*

% NCO	30.5
Viscosità a 25°C [mPa]	600
Funzionalità	2.85

8.1.3 Catalizzatori

La cinetica della reazione è stata ottimizzata impiegando sia catalizzatori di *blow*, che agiscono sulla reazione tra acqua e isocianato per la formazione dell'espandente, sia di *gel*, che intervengono nella reazione tra isocianato e poliolo.

Nello specifico i catalizzatori utilizzati sono stati:

- *DMCHA* (N,N-dimetilcicloesilammina), che è un catalizzatore di *gel* ma che agisce parzialmente anche sul tempo di *cream*.
- *PMDETA* (pentametildietilentriammina), un catalizzatore di *blow* che favorisce la formazione di anidride carbonica come espandente, riducendo, quindi il tempo di *cream*.

8.1.4 Agenti espandenti

Le schiume poliuretaniche sintetizzate sono state espanse utilizzando l'acqua, un espandente chimico che, reagendo con l'isocianato, porta alla produzione di anidride carbonica, secondo la reazione (1.3).

8.1.5 Tensioattivo

Il surfattante è utilizzato sia per favorire l'emulsione dei reagenti, sia per migliorare la stabilità e la regolarità della struttura cellulare. In questo caso è stato adoperato il silicone *Niax Silicones L-6915*, un copolimero non idrolizzabile adatto alla produzione degli espansi poliuretanic.

8.2 Preparazione dei poliuretani

La formulazione della miscela che è impiegata nella realizzazione degli espansi poliuretanic deve rispettare precisi rapporti stechiometrici.

Dall'equazione (1.1) è noto che un gruppo -OH reagisce con un gruppo -NCO per dare un gruppo uretanico. Per determinare la quantità in grammi di ciascun reagente è quindi necessario conoscere il contenuto dei gruppi funzionali per unità di peso del poliolo e dell'isocianato; questi valori sono solitamente reperibili nella scheda tecnica o ottenuti mediante titolazione.

Considerando che il numero di ossidrilici nOH [mgKOH/g] dei polioli si può ricavare dalla funzionalità f e dal peso molecolare PM [g/mol] secondo la (1.9):

$$nOH = \frac{56100 * f}{PM}, \quad (1.9)$$

e che il peso equivalente, P_{eq} , è uguale a (8.1):

$$P_{eq} = \frac{PM}{f}, \quad (8.1)$$

si ottiene che (8.2):

$$P_{eq,OH} = \frac{56100}{nOH}. \quad (8.2)$$

In modo analogo si può ottenere il peso equivalente (8.3) dei gruppi isocianato utilizzando l'equazione (1.10) e (8.1):

$$P_{eq,NCO} = \frac{42}{\%NCO} \quad (8.3)$$

in cui $\%NCO$ è l'indice percentuale di isocianato.

Il numero di equivalenti (n_{eq}) è definito a partire dal peso in grammi g secondo il rapporto (8.4):

$$n_{eq} = \frac{g}{P_{eq}}. \quad (8.4)$$

I grammi di MDI sono quindi uguali a (8.5):

$$g_{MDI} = n_{eq} * P_{eq,NCO}. \quad (8.5)$$

A questo punto è necessario imporre che i gruppi di isocianato reagiscano in rapporto uno ad uno con i gruppi ossidrilici, per cui si esprime la (8.3) in termini di equivalenti ossidrilici. Riferendosi a un peso di 100 g la (8.3) diventa (8.6):

$$g_{MDI} = \frac{100gOH}{P_{eq,OH}} * \frac{42}{\%NCO}. \quad (8.6)$$

Il contenuto percentuale di -NCO può essere espresso in termini frazionari (8.7):

$$\%_{NCO} = \frac{NCO}{100} \quad (8.7)$$

in cui nello specifico NCO è uguale a 30.5.

Dalla (8.2) si ottiene dunque la (8.8):

$$g_{MDI} = 7.5 * \frac{n_{OH}}{NCO} = \frac{7.5}{30.5} * n_{OH}. \quad (8.8)$$

Si deve tener conto, quando si lavora con una miscela di polioli, che questi hanno un diverso numero di ossidrile e si deve anche considerare l'aggiunta di acqua come espandente poiché ha un proprio numero di ossidrile.

Nella (8.8), quindi, n_{OH} è la media di tutti i numeri di ossidrile dei reagenti e dell'espandente, pesata sulla loro frazione ponderale. Si ottiene quindi (8.9):

$$g_{MDI} = \frac{7.5}{30.5} * \left(\frac{g_1}{100} * n_{OH,1} + \frac{g_2}{100} * n_{OH,2} + \frac{g_{H_2O}}{100} * n_{OH,H_2O} \right) \quad (8.9)$$

in cui n_{OH,H_2O} è pari a 6220 mgKOH/g e $n_{OH,i}$ il numero di ossidrile dei singoli polioli utilizzati.

La quantità d'isocianato da aggiungere al formulato è infine ricavata moltiplicando la (8.9) per l'indice di isocianato I, determinato nell'equazione (1.12). Nel presente lavoro è stato utilizzato un indice di isocianato pari a 1.3; si aggiunge solitamente un eccesso di isocianato per assicurare la completa reazione degli ossidrili.

La quantità di espandente da aggiungere è ricavata a partire dalla densità ρ della schiuma definita come il rapporto tra la massa totale della schiuma m_{TOT} e il volume V. La massa totale è data dalla somma della massa poliuretanicca m_{PU} e della massa dell'espandente $m_{espandente}$; si ottiene quindi (8.10):

$$\rho = \frac{m_{TOT}}{V} = \frac{m_{PU} + m_{espandente}}{V}. \quad (8.10)$$

Il volume V può essere approssimato con quello del gas espandente (CO_2), poiché il grado di vuoto nell'espanso è circa del 97%. Dall'equazione dei gas perfetti si può quindi esprimere il volume come (8.11):

$$V = \frac{mol * R * T}{P} \quad (8.11)$$

in cui mol è il numero di moli, R è la costante universale dei gas, T è la temperatura e P la pressione.

Il volume molare V_0 di un gas in condizioni standard, cioè a temperatura T pari a 0°C e a pressione P di 1 atm, è uguale a (8.12):

$$V_0 = R * T_0 = 22.414 \left[\frac{L}{mol} \right]. \quad (8.12)$$

Il rapporto fra la (8.11) e la (8.12) permette di ricavare V come (8.13):

$$V = V_0 * mol * \frac{T_0}{T} \quad (8.13)$$

dove mol è sono le moli dell'espandente utilizzato, l'acqua in questo caso.

Definendo le moli come il rapporto tra massa e peso molecolare, considerando solo l'acqua come espandente, e sostituendo la (8.13) nella (8.10) segue che:

$$\rho = \frac{m_{TOT}}{V} = \frac{(m_{PU} + m_{H_2O})}{V_0 * \frac{m_{H_2O}}{PM_{H_2O}} * \frac{T}{T_0}} \quad (8.14)$$

dove T/T_0 è compreso tra 1.3÷1.5 e $PM_{H_2O}=18$ [Kg/m³].

Esplicitando m_{H_2O} dalla (8.14) si ottiene la quantità in peso di acqua necessaria nella produzione dell'espanso (8.15):

$$m_{acqua} = \frac{m_{PU}}{\left(\frac{V_0}{PM_{acqua}} * \frac{T}{T_0} * \rho + 1\right)} \quad (8.15)$$

Si noti che il calcolo per la quantità di isocianato e quello per il contenuto di espandente sono iterativi.

Se si ottiene una densità diversa da quella desiderata è allora necessario correggere il valore di T/T_0 che può essere ottenuto come parametro di *fitting* nella formula (8.15) in modo da collegare il valore desiderato della densità a quello effettivo.

Nel presente studio, nel caso di schiume sintetizzate con il poliolo ottenuto da lignina, al valore della quantità di acqua ottenuto dai calcoli, è stato sottratto il valore del quantitativo di acqua contenuto nel poliolo stesso.

La tecnica che è stata utilizzata nella realizzazione degli espansi è una metodologia *one-shot*, schematizzata in Figura 8.2.

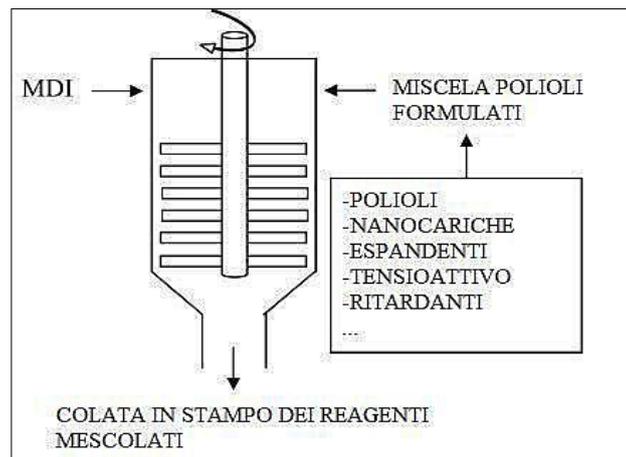


Figura 8.2 Schema della metodologia one-shot⁴⁷.

Le fasi principali nella pratica sono:

1. In una caraffa si pesano i reagenti che costituiscono la miscela di partenza, cioè il poliolo, o una miscela di questi, i catalizzatori, l'acqua e il silicone. Questi sono miscelati ad alta velocità con un agitatore meccanico radiale con otto palette. Si mescola fino a quando non si ottiene un composto omogeneo.
2. Si aggiunge la quantità d'isocianato calcolata e si mescola subito, con lo stesso agitatore utilizzato in precedenza, per 15 secondi. È necessario mescolare per tempi brevi al fine di evitare che la schiuma cominci a reagire prima che sia versata nello stampo.
3. Si versa la miscela di reazione in uno stampo aperto di 30x30x30cm.
4. L'espanso è messo in stufa a 70°C per circa 24 ore affinché sia favorito il completamento delle reazioni.

Nella fase 3 è molto importante monitorare la cinetica della reazione tramite i tre tempi caratteristici di *cream*, di *filo* e di *fuori impronta*^{1,4,43}.

- Il tempo di *cream* corrisponde all'istante in cui si ha uno schiarimento della miscela per opera dell'espandente, a questo tempo ha inizio l'espansione della schiuma.
- Il tempo di *gel* o il tempo di *filo* si ha nel momento in cui si inizia a creare il *network* polimerico, cioè quando il polimero inizia a gelificare. In questa fase si formano i legami uretanici e ureici e si creano reticolazioni e ramificazioni dell'allofanato e del biuriato. In questa fase il contatto della schiuma con un oggetto ne comporta l'adesione per cui quando si allontana l'oggetto si genera un filamento.
- Il *tempo di fuori impronta*: le reazioni sono complete al 70-80% e si raggiunge un grado d'indurimento per cui toccando la schiuma con un oggetto non lascia l'impronta.

Per avere una buona catalisi, i valori di questi tempi devono essere indicativamente inferiori a 30s, 60s e 90s, rispettivamente.

8.3 Formulazione dei poliuretani

In questo paragrafo sono riportate le formulazioni e i tempi caratteristici delle schiume prodotte, sia dagli EMEROX® che dai polioli ottenuti da lignina.

Le formulazioni e i tempi degli espansi poliuretanic ottenuti dagli EMEROX® sono riportati in Tabella 8.4; questi sono denominati in base al poliolo utilizzato:

- *Schiuma A*: da poliolo EMEROX® 14511;
- *Schiuma B*: da poliolo EMEROX® 14535xp;
- *Schiuma C*: da miscela poliolo EMEROX® 14511/ glicerina 50/50;
- *Schiuma D*: da miscela poliolo EMEROX® 14535xp/glicerina 70/30.

Tabella 8.4 Formulazione e tempi caratteristici degli espansi poliuretanic prodotti dai polioli EMEROX®o da una miscela di questi con la glicerina.

	Schiuma A	Schiuma B	Schiuma C	Schiuma D
Formulazione				
EMEROX® 14511 [g]	100	//	50	//
EMEROX® 14535xp [g]	//	100	//	70
Glicerina [g]	//	//	50	30
DMCHA [g]	0.6	0.7	1.6	1.4
PMDETA [g]	0.1	0.2	0.45	0.4
Silicone L-6915 [g]	3	3	3	3
Espandente H ₂ O [g]	2.4	3.75	7	6.2
Isocianato M600 [g]	80	184	440	370
Tempi				
Tempo di <i>cream</i> [sec]	23	22	31	27
Tempo di <i>gel</i> [sec]	52	46	82	41
Tempo di <i>fuori impronta</i> [sec]	72	58	91	49

Le formulazioni degli espansi ottenuti dai polioli sintetizzati da lignina (contenute in Tabella 8.5 insieme ai tempi caratteristici) si identificano in base alla catalisi della reazione di liquefazione e al tempo di reazione:

- *Schiuma 15*: da poliolo con il 3% di acido solforico fatto reagire per 20 minuti;
- *Schiuma 23*: da poliolo con il 1% di acido solforico fatto reagire per 20 minuti;
- *Schiuma 24*: da poliolo con il 1% di acido solforico fatto reagire per 30 minuti;
- *Schiuma 26*: da poliolo con il 3% di soda caustica fatto reagire per 20 minuti;

Tabella 8.5 Formulazione e tempi caratteristici degli espansi poliuretanicici prodotti dai polioli ottenuti mediante processo di liquefazione della lignina.

	Schiuma 15	Schiuma 23	Schiuma 24	Schiuma 26
Formulazione				
Poliolo [g]	100	100	100	100
DMCHA [g]	2.5	1.5	1	2.5
PMDETA [g]	1.75	1	0.7	1.7
Silicone L-6915 [g]	3	3	3	3
Espandente H ₂ O calcolato [g]	4.15	4.8	5.3	6.5
H ₂ O contenuta in 100 g di poliolo	2.75	2.4	2.4	2.5
H ₂ O aggiunta	1.4	2.4	2.9	4
Isocianato M600 [g]	161	314	301	397
Tempi				
Tempo di <i>cream</i> [sec]	64	29	39	23
Tempo di <i>gel</i> [sec]	130	82	118	74
Tempo di <i>fuori impronta</i> [sec]	199	92	204	103

È stato necessario ottimizzare la formulazione degli espansi prodotti dai polioli ottenuti dalla liquefazione della lignina per quanto riguarda sia la catalisi, sia per la quantità di espandente.

Il basso pH dei polioli processati con catalizzatore acido è stato il problema chiave nel miglioramento della catalisi. I catalizzatori impiegati nella realizzazione delle schiume sono,

infatti, ammine che, consumate dalla reazione con i siti acidi della lignina, non svolgono la funzione di catalizzatore. Si ha quindi un notevole aumento dei tempi di *cream*, *gel* e *fuori impronta*.

A tale proposito si osservi in Tabella 8.4 che i tempi caratteristici della *schiuma 15* sono molto più lunghi di quelli di riferimento; si è però verificato che un ulteriore aumento del catalizzatore comporta il collasso della schiuma in fase di crescita e peggioramento notevole della sua struttura cellulare. Successivamente si è provato a neutralizzare il poliolo a pH fortemente acido con soda ma questo non ha portato miglioramenti nella stabilità dell'espanso.

Si è dunque modificato il processo per la produzione dei polioli, sia riducendo il contenuto di acido, sia utilizzando soda come catalizzatore di liquefazione.

Le *schiume 23, 24 e 26* sono quelle che per ciascun tipo di poliolo hanno mostrato migliore catalisi e migliori proprietà fisiche. Infatti, anche in questo caso, si è notato che un contenuto troppo elevato di catalizzatore comporta peggioramenti delle proprietà fisiche dell'espanso.

In Figura 8.3 sono riportate le immagini delle schiume ottenute utilizzando come materia prima la lignina.

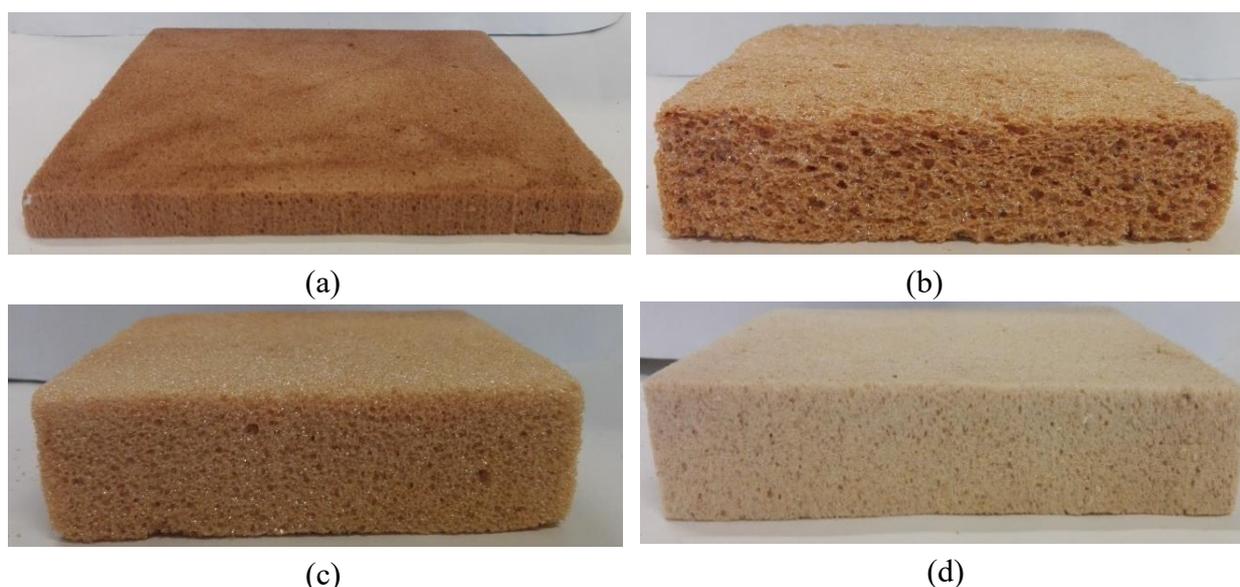


Figura 8.3 (a) Schiuma 15, (b) Schiuma 23, (c) Schiuma 24, (d), Schiuma 26

8.4 Proprietà fisiche

Una caratteristica molto importante degli espansi poliuretanici è la loro bassa densità, ovvero la loro leggerezza, che ne consente l'utilizzo in numerose applicazioni. D'altra parte un aumento della densità comporta il miglioramento delle proprietà meccaniche del polimero; la conducibilità termica presenta un minimo per valori di densità nel range tra 20 e 70 kg/m³. Il

valore della densità per pannelli per isolamento termico dovrebbe quindi essere compreso tra i 35 e 50 kg/m³.

I valori della densità e della conducibilità termica al primo giorno di vita delle schiume prodotte sono riportati in Tabella 8.6. La conducibilità termica è stata valutata alla temperatura media di 10°C con una differenza di temperatura tra le piastre, ΔT , di 20°C.

Tabella 8.6 *Proprietà fisiche, densità e conducibilità, degli espansi realizzati.*

	Densità [kg/m ³]	Conducibilità termica a 10°C [mW/(m·K)] ±0.5
Schiuma A	46.1	26.2
Schiuma B	45.7	26.2
Schiuma C	37.7	28.2
Schiuma D	36.2	25.9
Schiuma 15	52.15	34.0
Schiuma 23	51.66	37.5
Schiuma 24	41.02	28.6
Schiuma 26	31.36	26.8

La conducibilità termica è legata alla dimensione del diametro delle celle che costituiscono la schiuma, minore è questo più il materiale è isolante. I valori ottimali di conducibilità termica di un espanso poliuretano rigido sono compresi tra 19 e 26 [mW/(m·K)]². Per confronto si consideri che i valori di conducibilità termica di un espanso ad acqua ottenuto con polioli da fonte fossile, ottenuto con la stessa metodologia di laboratorio, è dell'ordine di 27 mW/mK⁴⁴. Dalla Tabella 8.6 si può osservare che alcune delle schiume prodotte rispettano questo requisito.

A riguardo si può dire che utilizzando gli EMEROX® senza l'aggiunta di glicerina si ottengono degli espansi che sono degli ottimi isolanti termici; inserendo una ridotta quantità di glicerina, del 30% in miscela, non si hanno variazioni della conducibilità, mentre aggiungendo il 50% di glicerina, la conducibilità diminuisce.

Le schiume ottenute da lignina, invece, hanno dei valori di conducibilità maggiori e questo potrebbe essere legato ai problemi riguardanti la cinetica. I tempi di reazione, infatti, determinano la struttura cellulare delle schiume, da cui dipende, appunto, la conducibilità.

Ovviando le difficoltà legate alla catalisi, è possibile ottenere valori di conducibilità termica prossimi a quelli ottimali, come nel caso della *Schiuma 26*.

In Figura 8.4 è possibile confrontare tramite l'istogramma le conducibilità termiche delle diverse schiume realizzate.

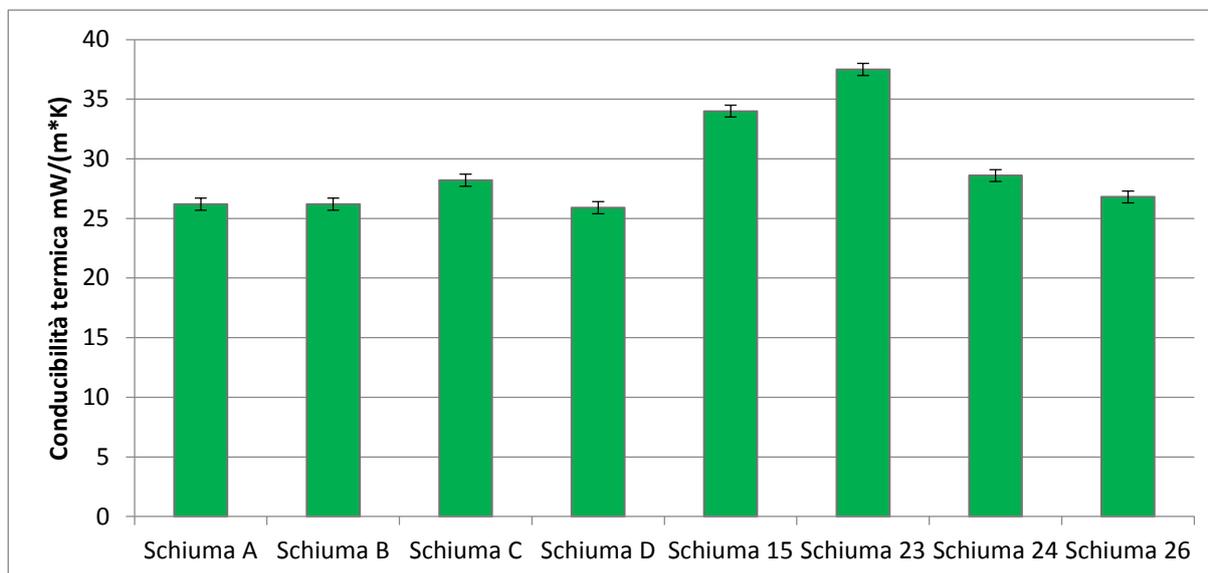


Figura 8.4 Conducibilità termica degli espansi poliuretanic prodotti.

8.5 Caratterizzazione morfologica. Analisi ESEM

Il microscopio elettronico a scansione permette di effettuare l'analisi morfologica degli espansi poliuretanic in modo da determinare la dimensione delle celle e se queste sono prevalentemente chiuse.

L'analisi dei poliuretanic, materiali non conduttivi, è fatta senza necessità di metallizzazione ed è condotta in direzione perpendicolare al verso di crescita della schiuma.

In Figura 8.5 sono riportate le immagini relative alle schiume ottenute da lignina a due ingrandimenti diversi.

Considerando che le linee chiare rappresentano le pareti delle celle, si può osservare che le celle risultano essere prevalentemente chiuse e che le celle della *Schiuma 15* e della *Schiuma 26* hanno dimensioni medie inferiori rispetto a quelle delle *Schiume 23* e *24*. In tutti i campioni la distribuzione delle dimensioni delle celle risulta essere piuttosto omogenea; in alcuni casi, ad esempio nella schiuma 15 e 23, si rileva un numero elevato di celle aperte.

In Figura 8.6 sono invece rappresentate le analisi ESEM a due scale diverse ottenute per i campioni prodotti dai polioli EMEROX®. La *Schiuma A* non è stata analizzata perché, causa della bassa funzionalità del poliolo, è collassata nei giorni seguenti alla sua produzione. Le celle di queste schiume risultano per la maggior parte chiuse; la dimensione delle celle è omogenea nei tre campioni, le dimensioni medie delle celle sono simili per la *Schiuma B* e la *Schiuma D*, mentre è leggermente superiore per la *Schiuma C*.

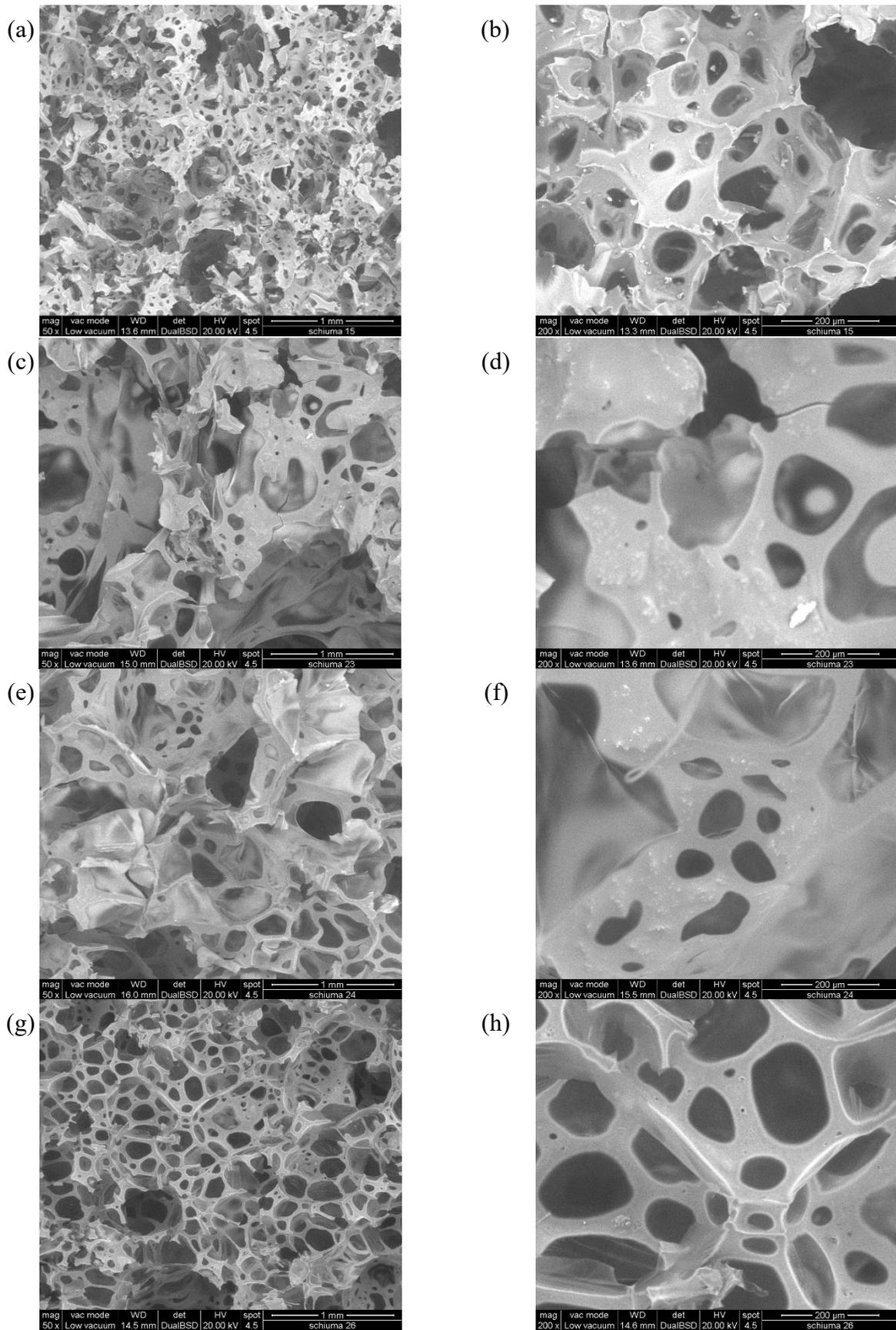


Figura 8.5 Analisi ESEM dei campioni prodotti con polioli da lignina a due scale diverse. (a)-(b) Schiuma 15; (c)-(d) Schiuma 23; (e)-(f) Schiuma 24; (g)-(h) Schiuma 26.

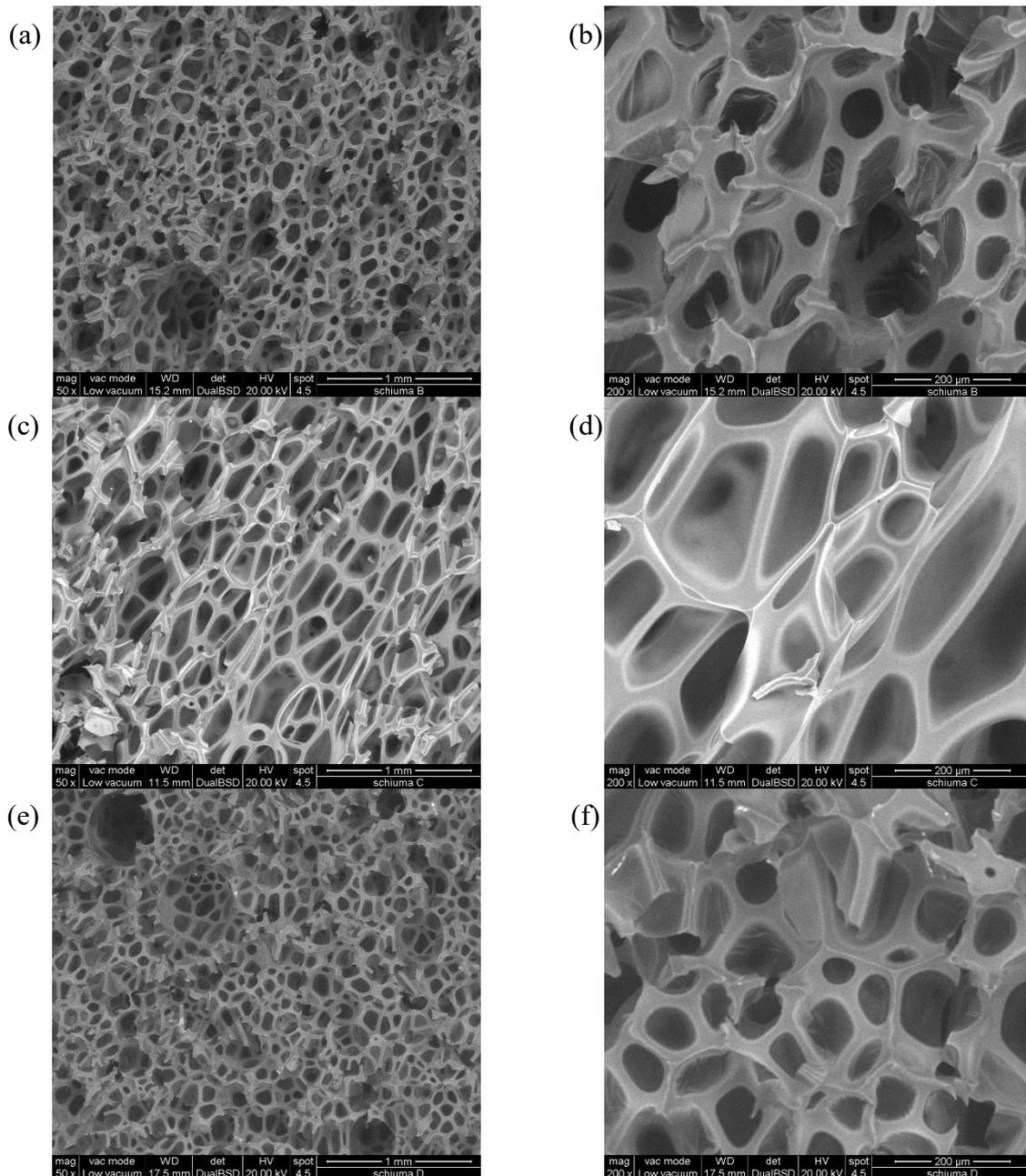


Figura 8.6 Analisi ESEM dei campioni prodotti con polioli EMEROX® a due scale diverse. (a)-(b) Schiuma B; (c)-(d) Schiuma C; (e)-(f) Schiuma D; (g)-(h).

Dal confronto delle immagini provenienti dall'analisi ESEM condotta sulle due tipologie di schiume si può dire che la dimensione media delle celle degli espansi prodotti con gli EMEROX® è inferiore a quella delle celle delle schiume realizzate dai polioli da lignina; inoltre la struttura dei primi risulta essere più regolare ed omogenea.

8.6 Reazione al fuoco e stabilità termica degli espansi

Sugli espansi poliuretanic prodotti sono stati condotti il test per valutare l'indice di ossigeno e l'analisi termogravimetrica (TGA); i risultati sono riportati di seguito.

8.6.1 Indice di ossigeno (LOI)

L'indice di ossigeno (LOI, *Limiting Oxygen Index*) è stato calcolato secondo la norma ASTM D2863. Questo indice è definito come la minima quantità di ossigeno, in termini di percentuale in volume, in una miscela ossigeno azoto, a cui la combustione del polimero si autosostiene sotto determinate condizioni.

Il LOI fornisce, quindi, informazioni sull'ignizione, la fase iniziale dell'incendio: un maggiore indice di ossigeno implica una minore probabilità che la schiuma sia l'elemento scatenante dell'incendio.

In Tabella 8.7 sono riportati i valori dell'indice di ossigeno degli espansi studiati.

Tabella 8.7 *Indice di ossigeno (LOI) degli espansi prodotti.*

Nome espanso	LOI [%] $\pm 0.2\%$
Schiuma A	//
Schiuma B	21.8
Schiuma C	22.4
Schiuma D	22.4
Schiuma 15	22.1
Schiuma 23	21.5
Schiuma 24	21.1
Schiuma 26	23.0

Per confronto si consideri che i valori di indice di ossigeno di un espanso ad acqua ottenuto con polioli da fonte fossile, ottenuto con la stessa metodologia di laboratorio, è del 21%⁴⁴

Si osservi, come prima cosa, che il valore dell'indice di ossigeno della *Schiuma A* non è stato misurato poiché la schiuma, a causa della bassa funzionalità del poliolo, è collassata nei giorni seguenti alla sua produzione.

Tenendo presente che la percentuale di ossigeno nell'aria è al 21% tutti gli espansi prodotti possono essere definiti *a bassa velocità di combustione*.

Si può osservare che, nelle schiume prodotte dagli EMEROX®, l'aggiunta di glicerina comporta un leggero miglioramento della reazione a fuoco poiché la *Schiuma D* ha maggiore LOI rispetto alla *Schiuma B* prodotta con lo stesso poliolo, l'EMEROX® 14535xp, senza l'aggiunta di glicerina. Questo può essere legato alla maggior reticolazione del polimero, in

presenza di glicerina, che comporta un leggero beneficio in termini di maggior stabilità alla temperatura.

D'altra parte anche le schiume ottenute a partire da lignina mostrano una buona reazione al fuoco che aumenta all'aumentare del contenuto di lignina. Le *Schiume 23* e *24* hanno infatti un indice di ossigeno inferiore rispetto alle altre che potrebbe essere correlato ad una minore resa della reazione di liquefazione e quindi ad un minore contenuto di lignina nel poliolo.

All'aumentare della resa di liquefazione aumenta l'indice di ossigeno, che ha il suo valore massimo per la *Schiurma 26*.

Quest'ultima è stata prodotta utilizzando un poliolo con un peso molecolare e un numero di ossidrilie maggiori del poliolo utilizzato per realizzare la *Schiurma 15*. La *Schiurma 26* ha, quindi, una funzionalità maggiore, secondo l'equazione (1.8) dato che sia il numero di ossidrilie che il peso molecolare sono più grandi, permettendo una maggiore reticolazione dell'espanso e un conseguente miglioramento della reazione a fuoco. Il maggior contenuto di lignina, inoltre, grazie alla presenza delle strutture aromatiche della lignina, favorisce ulteriormente il miglioramento della stabilità termica.

In Figura 8.7 è rappresentato l'istogramma del LOI, in modo da poter confrontare la reazione al fuoco delle schiume che sono state prodotte.

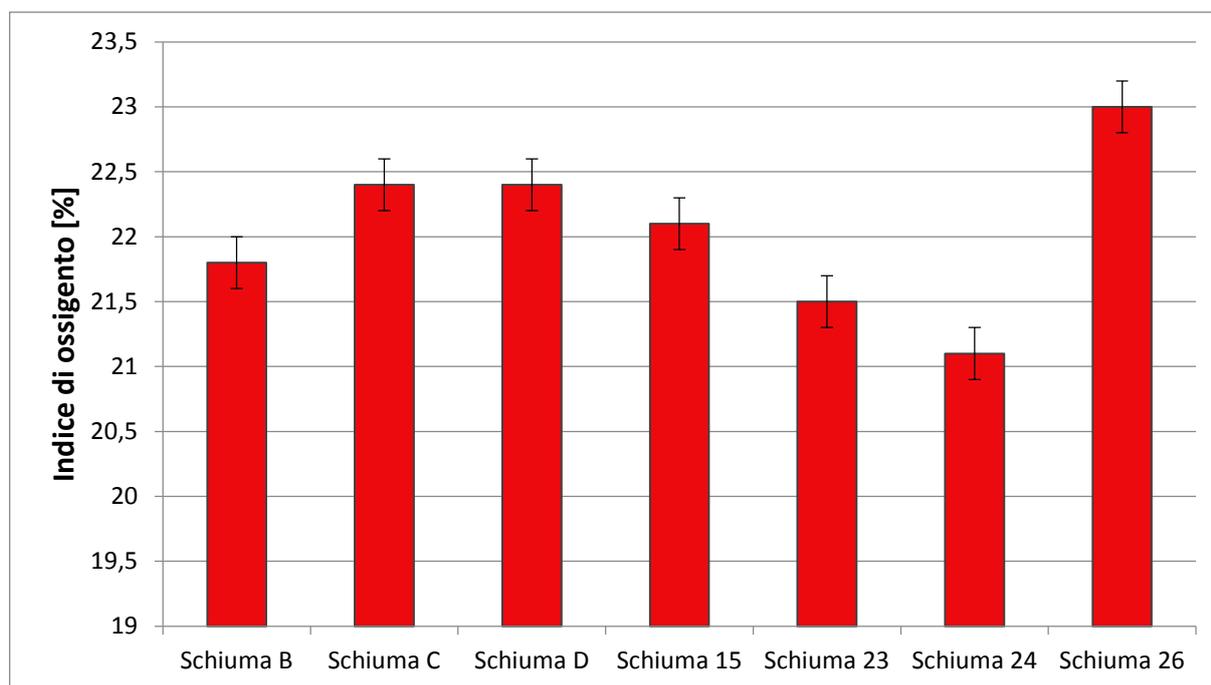


Figura 8.7 Istogramma dell'indice di ossigeno per le diverse schiume poliuretaniciche prodotte.

8.6.2 Caratterizzazione termica. Analisi termogravimetrica (TGA).

L'analisi termogravimetrica è stata condotta utilizzando lo strumento TA Instrument SDT Q600. Pochi milligrammi di campione sono posti all'interno di una capsula di alluminio in una fornace in atmosfera ossidante, aria. La fornace è riscaldata a velocità costante di 20°C/min, da temperatura ambiente fino a 800°C. In questo modo si può valutare la temperatura di inizio degradazione del polimero, che si considera essere quella in cui si ha una perdita in peso del 5%⁴⁵ e il residuo su cui c'è un errore del $\pm 1\%$.

In Figura 8.8 è possibile osservare le analisi a confronto di tutti gli espansi poliuretanicci prodotti.

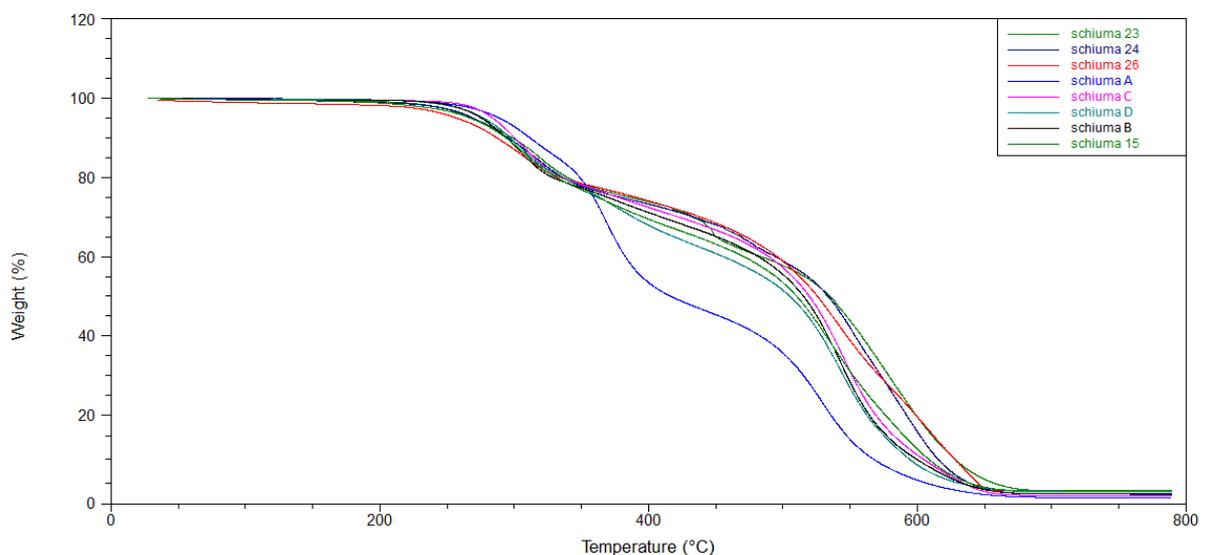


Figura 8.8 Confronto delle TGA delle Schiume A,B,C,D e delle Schiume 15,23,24,26.

Si osservi che tutte le schiume hanno due stadi di decomposizione differenti, uno che inizia a temperatura prossima a 250°C e uno oltre ai 400°C.

Nel primo stadio ha inizio la depolimerizzazione della catena, con rottura dei legami uretanici delle catene dei polioli, con conseguente formazione di frammenti derivanti dall'isocianato e dall'urea, composti amminici e frammenti derivanti dalla degradazione del poliolo.

Nel secondo stadio si decompongono per ossidazione prodotti più stabili come gli anelli aromatici contenuti nell'MDI e nei polioli, questi costituiscono il *char* carbonioso che è poi completamente ossidato a temperature più alte. A 600°C la degradazione è completa dato che i componenti organici sono stati completamente ossidati.

In Figura 8.9 è possibile confrontare le TGA delle schiume ottenute dai polioli EMEROX®. La temperatura d'inizio degradazione delle quattro schiume è simile, sebbene quella della *Schiuma A* e della *Schiuma C* sia di poco superiore. La degradazione della *Schiuma A* avviene più velocemente rispetto a quella di altre schiume con inizio del secondo stadio a temperature inferiori; tale schiuma è quella che presenta un grado di reticolazione insufficiente, come dimostrato anche dal collasso della struttura a pochi giorni dalla produzione. Gli altri espansi, invece, mostrano un comportamento analogo tra loro.

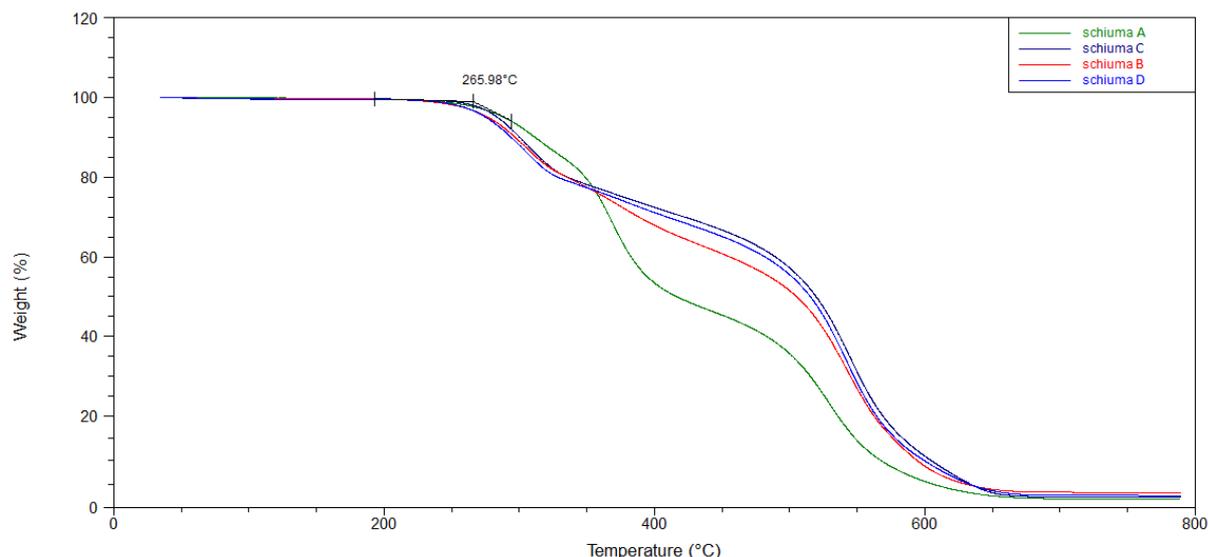


Figura 8.9 Confronto delle TGA delle Schiume A,B,C,D

Le TGA degli espansi ottenuti da polioli provenienti dal processo di liquefazione della lignina sono riportate in Figura 8.10.

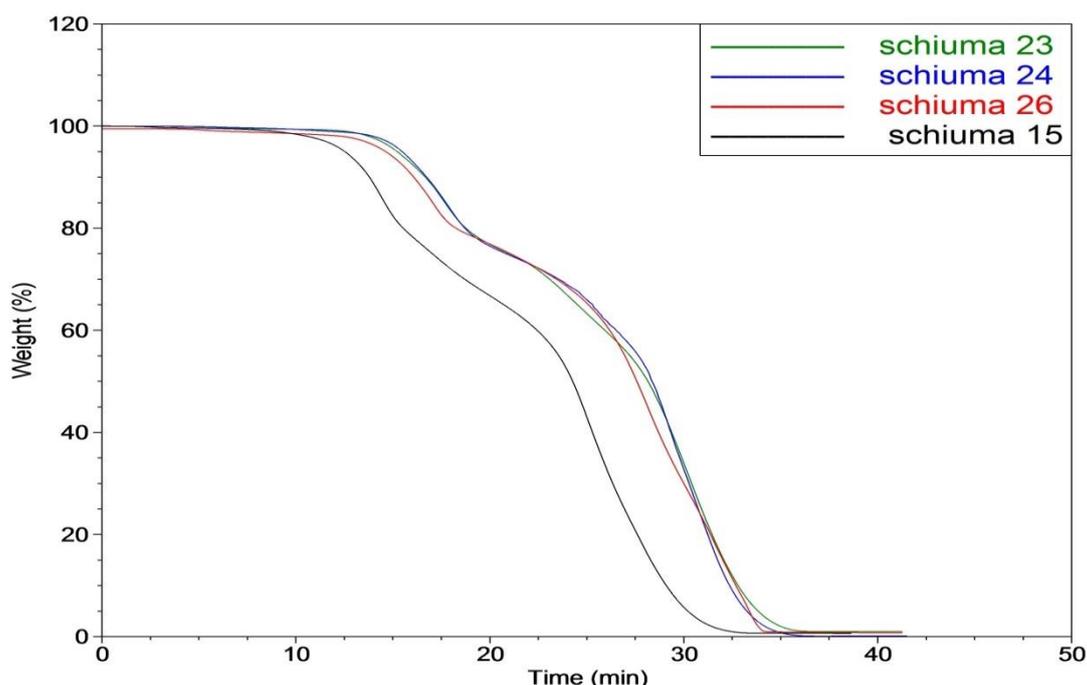


Figura 8.10 Confronto delle TGA delle Schiume 15,23,24,26

Gli espansi hanno una temperatura d'inizio degradazione simile, sebbene quella della *Schiuma 26* sia leggermente inferiore. La degradazione avviene con meccanismi analoghi nelle *Schiume 23, 24 e 26*, mentre nella *Schiuma 15* il secondo stadio della degradazione ha inizio a temperature più basse.

In conclusione, le TGA di tutti gli espansi poliuretanici hanno un andamento simile, ad eccezione della *Schiuma A*. Le schiume ottenute da lignina, sebbene comincino a degradarsi a temperature leggermente inferiori, presentano una migliore stabilità termica a temperature più elevate. In particolare confrontando in Figura 8.11 le due schiume D e 26, che hanno mostrato le migliori proprietà fisiche e di reazione al fuoco, si osserva che, a partire da 400 °C la *Schiuma 26* presenta peso residuo più elevato rispetto alla schiuma D, grazie alla maggiore aromaticità del poliolo impiegato.

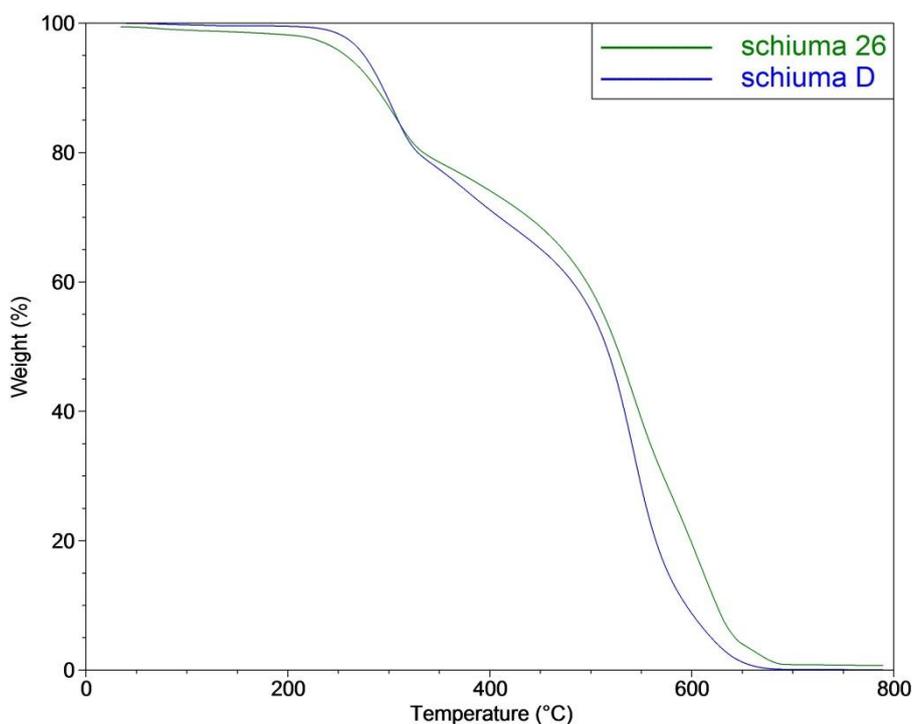


Figura 8.10 Confronto delle TGA delle Schiume D e 26.

Conclusioni

L'obiettivo principale del presente lavoro di Tesi è la sintesi di bio-polioli attraverso la liquefazione della lignina per produzione di espansi poliuretanic rigidi.

I parametri del processo di liquefazione sono stati ottimizzati per ottenere polioli con caratteristiche adatte alla produzione delle schiume; particolare attenzione è stata rivolta al solvente di liquefazione e alla catalisi.

Inizialmente è stato indagato l'effetto del solvente sul processo di liquefazione catalizzato da acido solforico al 3%. Sono stati utilizzati diversi polioli da fonte rinnovabile (i.e. acido azelaico, commercialmente noti come EMEROX®), che differiscono tra loro per numero di ossidrile, peso molecolare e funzionalità; è stata valutata l'efficienza della reazione in termini di resa e di variazione del numero di ossidrile. In seguito è stato determinato l'effetto del contenuto di glicerina nel solvente di liquefazione sulla reazione.

È risultato che aggiungendo al solvente un contenuto di glicerina compreso tra il 30 e il 50% la resa della liquefazione aumenta. Sono state, dunque, individuate le miscele che consentono di ottenere una buona efficienza e polioli con caratteristiche ottimali: una miscela EMEROX®14511/glicerina 50/50 e una miscela EMEROX®14535xp/glicerina 70/30.

Utilizzando i polioli sintetizzati con tali solventi nella sintesi di espansi poliuretanic si sono riscontrati problemi correlati alla forte acidità degli stessi, per questo motivo è stato necessario modificare la catalisi del processo di liquefazione.

Dapprima si è ridotto il contenuto di catalizzatore acido nella miscela di reazione, passando dal 3% all'1%, causando una riduzione della resa ed un aumento del numero di ossidrile finale. Successivamente è stato utilizzato come catalizzatore soda caustica, ottenendo rese di reazione elevate, ma un numero di ossidrile del prodotto maggiore. In entrambi i casi si è ottenuto, come desiderato, un aumento del pH fino a valori di 5 o superiori, ossia analogo a quello di polioli commerciali.

I polioli prodotti alle condizioni ottimizzate e con diverse catalisi, sono stati utilizzati per la produzione di espansi poliuretanic. Le proprietà di questi sono state confrontate con quelle delle schiume prodotte dagli EMEROX® e con quelle di espansi ottenuti da fonte fossile.

Il confronto è stato fatto considerando sia la conducibilità termica, parametro chiave degli espansi, sia la stabilità termica e al fuoco.

È risultato che riducendo l'acidità del poliolo si ottengono schiume con potere isolante confrontabile con quello delle schiume prodotte con gli EMEROX® e con polioli da fonte fossile. Con l'utilizzo di soda come catalizzatore, grazie all'ottenimento di una struttura cellulare di buona qualità, è stato anche possibile osservare un miglioramento della reazione al fuoco correlata alla maggior aromaticità dei polioli derivanti da lignina. Anche la stabilità

termica risulta, sopra i 400°C, leggermente migliorata per le schiume con polioli da lignina sempre per lo stesso motivo.

Si può dunque concludere che si possono produrre espansi poliuretanicici con buone prestazioni, utilizzando nella liquefazione della lignina solventi da fonte rinnovabile.

Bibliografia

1. Hrelja, D. Studio ed ottimizzazione di sistemi polimerici nanocompositi con migliorata reazione al fuoco. *DPCL, Università degli Studi di Padova*. (2006).
2. Levchik, S. V. & Weil, E. D. Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes—a review of the recent literature. *Polym. Int.* **53**, 1585–1610 (2004).
3. Chattopadhyay, D. K. & Webster, D. . Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Prog. Polym. Sci.* **34**, 1068–1133 (2009).
4. Randall, D. & Lee, S. *The Polyurethanes Book*. Wiley & Sons Ltd.,. (2002).
5. Li, T. & Takkellapati, S. The current and emerging sources of technical lignins and their applications. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* 1–32 (2018).
6. Cazacu, G., Capraru, M. & Popa, V. I. *Advances in Natural Polymers*. **18**, (2013).
7. Chung, H. & Washburn, N. R. Chemistry of lignin-based materials. *Green Mater.* **1**, 137–160 (2013).
8. Mohd Noor, N. *et al.* Comparison of Adipic Versus Renewable Azelaic Acid Polyester Polyols as Building Blocks in Soft Thermoplastic Polyurethanes. *JAACS, J. Am. Oil Chem. Soc.* **93**, 1529–1540 (2016).
9. Emery Oleochemicals. Recycled Content Polyols. (2016).
10. Nüchter, M., Ondruschka, B., Bonrath, W. & Gum, A. Microwave assisted synthesis – a critical technology overview. *Green Chem.* **6**, 128–141 (2004).
11. Falciglia, P. P. *et al.* A review on the microwave heating as a sustainable technique for environmental remediation/detoxification applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **95**, 147–170 (2018).
12. Sun, J., Wang, W. & Yue, Q. Review on microwave-matter interaction fundamentals and efficient microwave-associated heating strategies. *Materials (Basel)*. **9**, (2016).
13. Gabriel, C., Gabriel, S Grant, E. H. Halsad, S. J., Michael, D. P., Grant, E. H. & Halstead, B. S. J. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. *Chem. Soc. Rev.* **27**, 213–223 (1998).
14. Kappe, C. O. & Dallinger, D. Controlled microwave heating in modern organic synthesis: Highlights from the 2004-2008 literature. *Mol. Divers.* **13**, 71–193 (2009).
15. Chemat, F., Esveld, E. & . Microwave super-heated boiling of organic liquids: origin, effect and application. *Chem. Eng. Technol.* **24**, 735–744 (2001).
16. Perreux, L. & Loupy, A. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. *Tetrahedron* **57**, 9199–9223 (2001).
17. Kuhnert, N. Microwave-Assisted Reactions in Organic Synthesis—Are There Any Nonthermal Microwave Effects? *Highlights* 1863–1866 (2002).
18. Leonelli, C. & Veronesi, P. Production of Biofuels and Chemicals with Microwave. *Springer Sci.* **3**, (2015).
19. Favretto, L. Milestone’s microwave labstation. *Mol. Divers.* **7**, 287–291 (2003).
20. Gosz, K., Kosmela, P., Hejna, A., Gajowiec, G. & Piszczyk, Ł. Biopolyols obtained via microwave-assisted liquefaction of lignin: structure, rheological, physical and thermal properties. *Wood Sci. Technol.* **52**, 599–617 (2018).
21. Mahmood, N., Yuan, Z., Schmidt, J. & Xu, C. Depolymerization of lignins and their applications for the preparation of polyols and rigid polyurethane foams: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **60**, 317–329 (2016).
22. Hu, S., Luo, X. & Li, Y. Polyols and polyurethanes from the liquefaction of lignocellulosic biomass. *ChemSusChem* **7**, 66–72 (2014).
23. Niu, M., Zhao, G. jie & Alma, M. H. Polycondensation reaction and its mechanism during lignocellulosic liquefaction by an acid catalyst: A review. *For. Stud. China* **13**, 71–79 (2011).
24. Liu, H. M. & Liu, Y. L. Characterization of milled solid residue from cypress liquefaction in sub- and super ethanol. *Bioresour. Technol.* **151**, 424–427 (2014).

25. Lin, L., Nakagame, S., Yao, Y., Yoshioka, M. & Shiraishi, N. Liquefaction Mechanism of b -O-4 Lignin Model Compound in the Presence of Phenol under Acid Catalysis Part 1 Identification of the Reaction Products. *Holzforschung* **55**, 625–630 (2001).
26. Lin, L., Nakagame, S., Yao, Y., Yoshioka, M. & Shiraishi, N. Liquefaction Mechanism of b -O-4 Lignin Model Compound in the Presence of Phenol under Acid Catalysis Part 2 Reaction behavior and pathways. *Holzforschung* **55**, 625–630 (2001).
27. Jasiukaitytė-Grojzdek, E., Kunaver, M. & Crestini, C. Lignin Structural Changes During Liquefaction in Acidified Ethylene Glycol. *J. Wood Chem. Technol.* **32**, 342–360 (2012).
28. Shi, Y. *et al.* Solvolysis kinetics of three components of biomass using polyhydric alcohols as solvents. *Bioresour. Technol.* **221**, 102–110 (2016).
29. Yan, Y., Hu, M. & Wang, Z. Kinetic study on the liquefaction of cornstalk in polyhydric alcohols. *Ind. Crops Prod.* **32**, 349–352 (2010).
30. Palle, I., Hori, N., Iwata, T. & Takemura, A. Optimization of polyol production via liquefaction from Acacia mangium and analysis of the polyols by traditional methods and two-dimensional correlation spectroscopy. *Holzforschung* **72**, 451–458 (2018).
31. Zhao, Y., Yan, N. & Feng, M. Polyurethane Foams Derived from Liquefied Mountain Pine Beetle-Infested Barks. *Wiley Online Libr.* (2011).
32. Jin, Y., Ruan, X., Cheng, X. & Lü, Q. Liquefaction of lignin by polyethyleneglycol and glycerol. *Bioresour. Technol.* **102**, 3581–3583 (2011).
33. Hassan, E. M. & Shukry, N. Polyhydric alcohol liquefaction of some lignocellulosic agricultural residues. *Elsevier* **7**, 33–38 (2007).
34. Alma, M. H. & Shiraishi, N. Preparation of polyurethane-like foams from NaOH-catalyzed liquefied wood. *Holz Als Roh-Und Werkst.* **56**, 245–246 (1998).
35. Xue, B. L., Wen, J. L. & Sun, R. C. Producing lignin-based polyols through microwave-assisted liquefaction for rigid polyurethane foam production. *Materials (Basel)*. **8**, 586–599 (2015).
36. Sequeiros, A., Serrano, L., Briones, R. & Labidi, J. Lignin liquefaction under microwave heating. *J. Appl. Polym. Sci.* **130**, 3292–3298 (2013).
37. Kiliaris, P. & Papaspyrides, C. D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Prog. Polym. Sci.* **35**, 902–958 (2010).
38. Lorenzetti, A. Sintesi di polimeri espansi modificati: valutazione di espandenti alternativi in relazione alle caratteristiche termoisolanti e di comportamento al fuoco. (Università degli Studi di Padova, 2002).
39. Modesti, M. *Dispense del corso di “Ingegneria dei Polimeri”*. (Facoltà di Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali, Università di Padova.)
40. Sengupta, R., Bhattacharya, M., Bandyopadhyay, S. & Bhowmick, A. K. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. *Prog. Polym. Sci.* **36**, 638–670 (2011).
41. Santarpia, L. *Dispense del corso di “Sistemi e Impianti Antincendio”*. (Facoltà di Ingegneria per l’Ambiente ed il Territorio, Università di Roma “La Sapienza”, 2005).
42. Galletti, V. Sintesi di espansi poliuretanicici da polioli ottenuti mediante processo di liquefazione a microonde. *Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali* (Università degli Studi di Padova, 2014).
43. Cui, L. *et al.* Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 1: Surfactant degradation. *Polymer (Guildf)*. **49**, 3751–3761 (2008).
44. Lorenzini, M. SINTESI DI ESPANSI POLIURETANICI CONTENENTI LA NANOCELLULOSA. (Università degli Studi di Padova, 2018).
45. Modesti, M. *et al.* Synergism between flame retardant and modified layered silicate on thermal stability and fire behaviour of polyurethane nanocomposite foams. *Polym. Degrad. Stab.* **93**, 2166–2171 (2008).
46. American Society for testing and materials. *Annual Book of ASTM Standards – Volume 08.02 Plastics (II): D1601-D3099*. (American Society for testing and materials, Philadelphia (U.S.A.), 1984).
47. Schedin, F. *et al.* Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature* **6**, 652 (2007).