



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

**DIPARTIMENTO DI PRINCIPI E IMPIANTI
DI INGEGNERIA CHIMICA "I. SORGATO"**

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN
INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI**

**INDAGINE SPERIMENTALE SULLA COPIROLISI
A BASSA TEMPERATURA DI POLIPROPILENE E CAFFE'**

Relatore: Prof. Paolo Canu

Correlatore: Ing. Micol Della Zassa

Laureanda: Elena Zanella

ANNO ACCADEMICO 2010-2011

Alla mia famiglia

Riassunto

La volontà di valutare l'impiego di capsule di caffè usate in polipropilene come materiale da cui ottenere prodotti utili, ha indotto la società illycaffè S.p.A. a proporre uno studio sperimentale presso il Dipartimento di Principi e Impianti di Ingegneria Chimica "I. Sorgato" dell'Università di Padova, per approfondire le conoscenze sulla copiolisi di materiale organico e di polipropilene.

Poiché sempre più beni di uso comune al termine del loro utilizzo vanno ad incrementare la grande quantità di rifiuti prodotta nella società europea, interessa indagare la possibilità di ricavare da questo materiale di scarto, un prodotto nuovamente utilizzabile, ad esempio un olio combustibile.

Per questo, è stato realizzato un impianto sperimentale per la copiolisi a bassa temperatura di polipropilene e caffè, con l'intento di valutare l'influenza di alcune variabili operative sulla frazione di prodotti liquidi ottenuta, successivamente analizzata tramite un gascromatografo – spettrometro di massa.

Dalle prove sperimentali emerge che la percentuale di poliolefina presente nella miscela iniziale influisce negativamente sul livello di degradazione raggiungibile. Intervendo sulla temperatura di pirolisi, invece, si può ottenere una degradazione spinta della massa caricata nel reattore, anche laddove la quantità di polipropilene iniziale sia rilevante. Le analisi dei prodotti indicano che per ottenere un prodotto comparabile con un olio combustibile è necessario impiegare temperature sufficientemente elevate, per massimizzare la resa dei composti di interesse.

Lo studio ha evidenziato inoltre il verificarsi di una degradazione anticipata del caffè rispetto al polipropilene, per cui si suggerisce di valutare la possibilità di condurre una copiolisi in serie dei due materiali.

Indice

INTRODUZIONE	1
Capitolo 1	3
PIROLISI	3
1.1. Pirolisi di polipropilene	5
<i>1.1.1. Meccanismo di degradazione del polipropilene e prodotti</i>	6
<i>1.1.2. Tecniche di pirolisi non tradizionale</i>	11
1.2. Pirolisi di biomassa e caffè	12
<i>1.2.1. Meccanismo di degradazione della biomassa e prodotti</i>	14
1.3. Copirolisi	17
Capitolo 2	21
OBIETTIVI E METODI	21
Capitolo 3	23
IMPIANTO SPERIMENTALE E STRUMENTAZIONE ANALITICA	23
3.1. L'impianto sperimentale	23
<i>3.1.1. Il reattore: il forno di pirolisi</i>	23
<i>3.1.2. Lo stadio di condensazione</i>	27

3.2. Gli strumenti analitici	28
3.2.1. <i>Calorimetria differenziale a scansione (DSC)</i>	28
3.2.2. <i>Gascromatografo e spettrometro di massa (GC-MS)</i>	31
Capitolo 4	35
PROVE SPERIMENTALI E ANALISI DEI RISULTATI	35
4.1 Test sperimentali DSC	36
4.1.1. <i>Test DSC in atmosfera ossidante</i>	37
4.1.2. <i>Test DSC in atmosfera inerte</i>	41
4.2. Pirolisi nel reattore	43
4.2.1. <i>Pirolisi a composizione variabile</i>	47
4.2.2. <i>Pirolisi a temperatura variabile</i>	50
Capitolo 5	55
ANALISI DEI PRODOTTI OTTENUTI DALLA COPIROLISI	55
5.1. Analisi dei prodotti di pirolisi: test a diversa composizione con due stadi di condensazione	59
5.1.1. <i>Primo stadio di condensazione</i>	59
5.1.2. <i>Secondo stadio di condensazione</i>	62
5.1.3. <i>Distribuzione globale dei prodotti</i>	63
5.2. Analisi dei prodotti di pirolisi: test a diversa temperatura con tre stadi di condensazione	66
5.2.1. <i>Primo stadio di condensazione</i>	66
5.2.2. <i>Secondo stadio di condensazione</i>	69
5.2.3. <i>Terzo stadio di condensazione</i>	70
5.2.4. <i>Distribuzione globale dei prodotti</i>	72

5.3. Analisi dei prodotti di pirolisi: confronto con la letteratura scientifica	74
CONCLUSIONI	77
APPENDICE A	83
APPENDICE B	105
APPENDICE C	115
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	139
RINGRAZIAMENTI	143

Introduzione

La condizione di crescente benessere sociale ha portato ad una grande produzione di rifiuti, che necessitano di essere smaltiti o riciclati. Tra i prodotti di scarto una notevole percentuale è costituita dai materiali plastici, sempre più diffusi nelle componenti dei beni di consumo. Oltre al riciclo meccanico, molto diffuso per il recupero e la trasformazione di questi scarti in nuovi prodotti, esiste un metodo termico, che consente di ottenere una grande varietà di prodotti, la pirolisi. Questa tecnica, già usata da alcune società per il riciclo delle poliolefine, consente di ottenere, a seconda della temperatura impiegata, un gas costituito soprattutto di metano, idrogeno e olefine a basso peso molecolare, o un liquido, utilizzabile come olio combustibile. La pirolisi è una tecnica applicabile anche allo smaltimento di biomassa di scarto, soprattutto per i residui delle lavorazioni agricole e forestali.

Nell'ottica dell'utilizzo di capsule di caffè usate, con involucro esterno in polipropilene, come materiale da cui ottenere prodotti utili, illycaffè S.p.A. ha proposto uno studio sulla degradazione termica di questo prodotto. L'idea nasce proprio dalla possibilità di ottenere dal polimero, tramite pirolisi, un olio combustibile, o altri prodotti ad alto valore aggiunto.

In questo caso è stato necessario trattare due materiali di diversa natura, il caffè e il polipropilene: a questo proposito si è creato un modello che riproduce la capsula, miscelando nelle giuste proporzioni il polipropilene granulato puro e il caffè. È stato possibile valutare come i due materiali interagissero durante la degradazione. Si è scelto di condurre una copirolisi a bassa temperatura sia per massimizzare la resa in prodotti liquidi, sia per limitare, nell'ipotesi di una futura applicazione industriale, la richiesta energetica dell'impianto

La possibilità di lavorare a temperature moderate è stata verificata tramite una serie di test calorimetrici, che hanno permesso di identificare il comportamento termico dei due materiali.

Nella progettazione dell'impianto si è cercato di scegliere per il reattore una configurazione che permettesse di ottenere un buon profilo termico all'interno e assicurasse, nel contempo, la rimozione dall'ambiente di reazione di tutti i prodotti sviluppati dalla pirolisi, grazie al flusso di gas inerte. Oltre allo stadio di reazione si è realizzato anche lo stadio di condensazione, diviso in più moduli. si sono così potuti

recuperare soltanto i prodotti liquidi che successivamente sono stati analizzati tramite gascromatografia - spettrometria di massa.

Le prove di pirolisi sono state condotte con l'intento di verificare quale fosse l'influenza di due variabili operative sui prodotti ottenuti. Inizialmente si è studiato come al variare delle percentuali di polipropilene e caffè caricate nel reattore, si modificasse il livello di degradazione raggiunto e conseguentemente la distribuzione dei prodotti. In seguito, fissata la composizione della miscela di partenza pari a quella della capsula originaria, si sono eseguite più prove a diversa temperatura di pirolisi.

Dall'analisi delle varie frazioni di condensato, è stato possibile identificare il tipo di composti presenti nella miscela di prodotti. Si è poi calcolata la loro distribuzione al variare della composizione di partenza e della temperatura di pirolisi.

Dai risultati ottenuti sia nei test calorimetrici, sia nelle prove di pirolisi nel reattore è stato possibile anche ipotizzare un meccanismo di reazione e formulare di conseguenza suggerimenti per il miglioramento del processo, con l'obiettivo di massimizzare la degradazione dei due prodotti.

Capitolo 1

Pirolisi

Negli ultimi decenni il continuo aumento del livello di benessere nella popolazione della società europea e la conseguente mentalità consumistica hanno contribuito a creare sempre maggiori quantità di rifiuti. Ogni anno, negli stati membri, vengono prodotti circa 3 miliardi di tonnellate di rifiuti di cui circa 90 milioni di tonnellate sono rifiuti definiti pericolosi [1]. Lo stoccaggio dell'intera quantità di questi rifiuti non è una soluzione sostenibile e il loro trattamento e/o distruzione non risulta ecosostenibile a causa delle emissioni prodotte e dei residui altamente concentrati e inquinanti.

Il 49% dei rifiuti urbani dell'Unione Europea è stoccato in discarica, soluzione che però non risulta sostenibile né dal punto di vista economico, per il loro continuo espandersi, né dal punto di vista ambientale, perché rilascia CO₂, CH₄ nell'aria, inquinanti e pesticidi nel terreno e nelle acque sotterranee. Il 18% è incenerito mentre il restante 33% riciclato o usato per la creazione di compost [2]. La OECD (Organization for Economic Co-operation and Development) stima per il 2020 un aumento nella produzione dei rifiuti fino al 45% rispetto alle quantità attuali. Tutto questo materiale di rifiuto dovrà di conseguenza essere trattato e smaltito nel miglior modo possibile. La soluzione ottimale sarebbe quella di evitare la produzione massiccia di rifiuti, ma risulta di difficile attuazione poiché prevederebbe il coinvolgimento dell'intera popolazione nel cambiamento dello stile di vita. Rimangono quindi da sfruttare e approfondire soluzioni ecologicamente ed economicamente sostenibili, che consentano il riciclaggio dei prodotti o delle loro componenti [1]: proprio in questa direzione va il Sesto Programma Comunitario di azione per l'ambiente, che identifica tra le sue priorità la prevenzione e il trattamento dei rifiuti. La strategia sulla prevenzione ed il riciclo dei rifiuti è contenuta nella Comunicazione della Commissione del 21 dicembre 2005 COM(2005) 666, dal titolo "Portare avanti l'utilizzo sostenibile delle risorse. Una strategia tematica sulla prevenzione e il riciclo dei rifiuti". La strategia è volta a diminuire gli impatti ambientali negativi generati dai rifiuti durante tutto il loro ciclo di vita. Particolare attenzione viene posta al riciclo, considerando quindi i rifiuti non solo come una fonte di inquinamento, ma anche come una potenziale risorsa da sfruttare. Restano comunque validi gli obiettivi della normativa comunitaria già fissati

precedentemente, sulla base dell'approccio dell'impatto ambientale e del ciclo di vita: limitazione nella produzione dei rifiuti, promozione del loro riutilizzo, riciclaggio e recupero.

Questa strategia, oltre ad auspicare una riduzione della produzione dei rifiuti, incoraggia fortemente il settore del riciclo, col fine di reintrodurre i rifiuti nel ciclo economico come prodotti di qualità e contemporaneamente minimizzando l'impatto ambientale di tale reintroduzione. Promuovendo, tramite una diminuzione dei costi e degli ostacoli, le attività di riciclaggio, si mira a diminuire le quantità smaltite in discarica e recuperare una maggiore quantità di compost ed energia dai rifiuti e a migliorare il riciclaggio stesso.

In quest'ottica si inquadra il lavoro di tesi svolto, che parte dall'idea di recuperare materiale di scarto, costituito da capsule di caffè usate in polipropilene. Il materiale è sottoposto ad un trattamento termico in assenza di ossigeno, per ottenere la scissione delle catene polimeriche e organiche. Questo trattamento prende il nome di pirolisi o piroscissione.

La pirolisi è una delle tecniche principali per il riciclo e il recupero delle materie plastiche e dei materiali di scarto in generale. È una degradazione termica in atmosfera non ossidante, da cui si ottengono prodotti gassosi, liquidi e solidi. Variando la temperatura e la velocità di riscaldamento si possono spostare i prodotti verso la forma gassosa o verso la forma liquida [3]. I prodotti che si ottengono dalla pirolisi di materie plastiche sono catene idrocarburiche di lunghezza variabile, a seconda del materiale di partenza utilizzato. Più complessa è la struttura delle molecole di partenza (in presenza di anelli aromatici, composti policiclici...), maggiore sarà la complessità nella struttura dei prodotti. Se si conduce la pirolisi contemporanea di materiali di diversa natura, si verifica una ricombinazione dei prodotti derivanti dalla pirolisi dei singoli materiali, che genera una miscela di prodotti di struttura più complessa.

La pirolisi come metodo per la produzione di carburante è molto usata, e viene applicata a materie prime di diversa natura, per esempio pneumatici di scarto [4,5,6], ma anche miscele di plastiche [7,8], biomassa come legno e suoi derivati [9,10,11], residui della lavorazione del riso [12], residui di vendemmia [13], rifiuti solidi urbani [14]. Il combustibile ottenuto con questa tecnica presenta caratteristiche sensibilmente diverse da quelle di un combustibile tradizionale, soprattutto nel caso in cui la materia prima non sia di origine fossile, ma di origine vegetale. Infatti, la matrice dei composti di partenza è costituita anche di acqua e ossigeno, che danno origine, nei prodotti, a composti ossidati, non presenti invece nei combustibili fossili, diminuendo il potere calorifico della miscela. Una descrizione più dettagliata sui prodotti di pirolisi è presentata nei successivi paragrafi.

1.1. Pirolisi di polipropilene

La pirolisi di materiali polimerici è stata a lungo oggetto di studi e attualmente risulta di grande interesse nel recupero di prodotti ad alto valore aggiunto o di combustibile da polimeri di scarto. Le materie plastiche al momento sono circa il 10% in peso dei rifiuti urbani, il 30% in volume. Di questa quantità, quasi il 90% è costituito da poliolefine [15]. Il polipropilene è uno dei polimeri più diffusi tra le *commodity plastics* e contribuisce per il 22% al totale dei polimeri termoplastici prodotti nel mondo. Non essendo biodegradabile, crea un problema di smaltimento. I polimeri termoplastici possono essere fonte di energia e di prodotti liquidi e gassosi, se sottoposti ad una decomposizione termica.

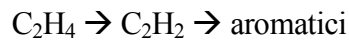
La bibliografia riguardante la pirolisi del polipropilene è molto vasta e varia. Sostanzialmente si distinguono due tecniche per la degradazione termica dei polimeri:

- la pirolisi propriamente detta, che opera a bassa temperatura, i cui prodotti principali sono oli e cere e ha solitamente come obiettivo la produzione di prodotti chimici o materiale combustibile;
- il cracking, che lavora a temperature più elevate, da cui si ottengono principalmente gas. Nel caso specifico si mira ad ottenere il monomero di polietilene e polipropilene o prodotti gassosi come syngas.

Nel seguito si tratterà soltanto la pirolisi, poiché si è interessati a indagare fenomeni di degradazione termica a bassa temperatura, intorno ai 400°C.

Il polipropilene è un polimero derivato da olefine semplici e il suo comportamento termico è spesso paragonato a quello del polietilene, da cui differisce per la presenza di ramificazioni, che risultano di fondamentale importanza nel processo di degradazione. Essendo il polipropilene presente sia in forma atattica, sia in forma cristallina, la temperatura a cui inizia la pirolisi varia secondo la struttura del polimero. Nel caso di polimero con struttura cristallina la temperatura è più alta rispetto al polimero in forma atattica [16]. La differenza è comunque ridotta poiché si riporta 360°C per la struttura atattica e 370°C per quella cristallina [16]. Sicuramente bisogna tener conto dell'intervallo di tempo in cui il materiale è sottoposto al trattamento, poiché altri gruppi di ricerca [17] verificano l'inizio della degradazione a 350°C, anche per la forma cristallina. Tramite prove sperimentali, in questa tesi, si mostra che una leggera degradazione si riscontra già a 320°C. La temperatura a cui si rileva il massimo della degradazione è intorno ai 425°C, dove si giunge a pirolizzare il 91% wt della massa iniziale [16]. La velocità di degradazione è già apprezzabile a temperature inferiori a 400°C, per la presenza di carboni terziari sui gruppi metilici [15], che, degradandosi per primi, fanno registrare una maggiore perdita di peso. I prodotti che ne derivano sono principalmente alcheni, alcani e alcadieni, gas contenenti soprattutto idrogeno e idrocarburi leggeri e parte di residuo come char.

Se la degradazione termica è condotta ad una temperatura maggiore, circa 800°C, i prodotti ottenuti in questo caso sono per la maggior parte gassosi 54-66% wt e per il 30-43% wt liquidi [3]. Aumentando quindi la temperatura di pirolisi si sposteranno i prodotti sempre più verso la fase gassosa, a scapito di quella liquida. La temperatura però influenza anche la percentuale di aromatici presenti nei prodotti: maggiore è la temperatura di pirolisi, maggiore la frazione di aromatici [3]. Il meccanismo di formazione di questa classe di composti è il seguente:



La frammentazione delle catene polimeriche in olefine a basso peso molecolare, come l'etilene e il propilene, avviene soprattutto a temperature elevate, quando la scissione delle catene è favorita.

1.1.1. Meccanismo di degradazione del polipropilene e prodotti

Il meccanismo di degradazione termica del polipropilene è un processo radicalico che include gli stadi di iniziazione, propagazione e terminazione.

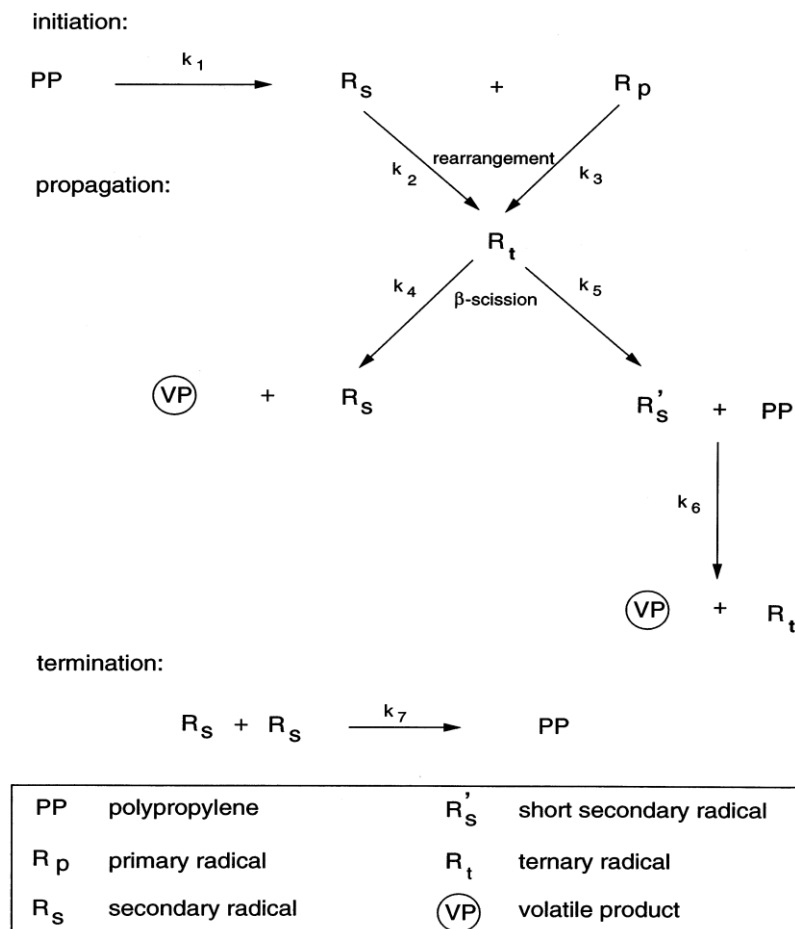


Figura 1.1. Meccanismo di degradazione termica del polipropilene

All'interno della fase di iniziazione nella maggior parte degli studi, si individua la formazione di un radicale secondario (R_s) e di un radicale primario (R_p) dalla scissione della catena polimerica, che si combinano a dare un radicale terziario (R_t) durante la fase di propagazione (Figura 1.1) [18]. Il radicale terziario (R_t) viene degradato per generare o un nuovo radicale secondario, di catena più o meno lunga, o prodotti volatili (VP). Questo passaggio prende il nome di β -*scission* ed è di fondamentale importanza, poiché influenza la distribuzione dei prodotti durante la degradazione del polimero [17]. Maggiore è l'incidenza di questa scissione, maggiore sarà la resa in idrocarburi a due atomi di carbonio. Il radicale secondario così ottenuto funge da iniziatore per la degradazione di una nuova catena di polipropilene. La fase di terminazione prevede la ricombinazione dei radicali per dare nuovamente polipropilene. Per quanto riguarda i prodotti ottenuti, questi si dividono in dieni, alcani ed alcheni, che [18] ritrova in percentuali del 7.6, 7.6 e 84.8% rispettivamente. La grande percentuale di idrocarburi insaturi è una caratteristica della pirolisi di polipropilene: le insaturazioni si originano proprio dal processo di β -*scission*. Si ipotizza che la presenza di gruppi metilici laterali possa favorire il trasferimento intramolecolare di idrogeno, fenomeno che risulta incentivato nella degradazione del polipropilene.

Comparata a quella del polietilene, sebbene i due meccanismi siano molto simili, nella pirolisi del polipropilene si notano alcune differenze :

- la degradazione inizia ad una temperatura minore nonostante il polimero abbia una struttura più complessa;
- si ottiene una frazione più elevata di prodotti liquidi;
- si ottiene una gamma di prodotti molto più ampia e di composizione complessa [16,17,18], a partire dai gas come CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 fino a molecole più pesanti e a più alto peso molecolare, tipo C_{30} . La distribuzione dei prodotti comunque varia secondo le condizioni operative.

Questo si verifica proprio per la struttura delle catene polimeriche di polipropilene, in cui sono molto favoriti gli scambi intramolecolari di idrogeno durante la degradazione, rispetto alle catene di polietilene [19,20,21].

Per la descrizione della cinetica di degradazione del polipropilene, e dei polimeri termoplastici in generale, sono stati usati due modelli: un n^{th} *order model*, con un solo parametro e un modello più complesso, con un numero maggiore di parametri [20]. Il modello con cinetica del primo ordine rispetto alla massa, è usato molto frequentemente e, nonostante la sua semplicità, si riscontra una buona aderenza sperimentale [15,16]. D'altro canto, essendo la pirolisi una degradazione random, non può essere rigorosamente descritta da una cinetica del primo ordine. Quest'affermazione è supportata da uno studio sperimentale [20] in cui si confrontano i due modelli cinetici. I dati sperimentali di conversione di due test di pirolisi, uno dinamico (a temperatura variabile) e uno isoterma,

sono regrediti con le due espressioni cinetiche. Entrambi i test di pirolisi sono ben descritti da una cinetica con ordine di reazione 0.35, mentre l'aderenza del modello cinetico ai dati sperimentali è scadente nel caso l'ordine di reazione sia unitario.

L'ordine di reazione frazionario (0.35) descrive in modo soddisfacente tutto il processo di pirolisi, mentre il modello con cinetica del primo ordine fornisce una descrizione accurata soltanto con riferimento ai dati sperimentali ad elevati gradi di conversione [20 (Fig. 3)]. I dati descrivibili con questo modello non riguardano i prodotti, ma soltanto i valori di perdite di peso.

Ricavare un'espressione che leghi la velocità di reazione alla conversione, nel caso di degradazione dei polimeri, può risultare complesso e l'utilizzo di un n^{th} order model può portare, in alcuni casi, a dati non significativi. Pertanto nella valutazione di una cinetica di pirolisi si applica spesso una *model-free kinetics analysis*, basata sul calcolo dell'energia di attivazione effettiva come funzione della conversione, $E = f(\alpha)$ (detta teoria di Vyazovkin) [10,15,16,17,22]. È evidente come questi tentativi di descrizione conducano fuori dalla traccia marcata dalla teoria cinetica e siano solo metodi correlativi con sembianze teoriche. Una variabile che spesso è presa in considerazione è la velocità di riscaldamento: in numerosi studi [3,15,17,20,23], si confrontano la temperatura di pirolisi e la velocità di degradazione in funzione della rampa termica utilizzata. I testi citati riportano quasi esclusivamente prove dinamiche (dove $T = f(t)$), ma convergono nel constatare che riscaldando lentamente, la pirolisi inizi a temperature minori (Figura 1.2a), sebbene la velocità di degradazione (DTG) con riscaldamenti più rapidi sia nettamente maggiore (Figura 1.2b).

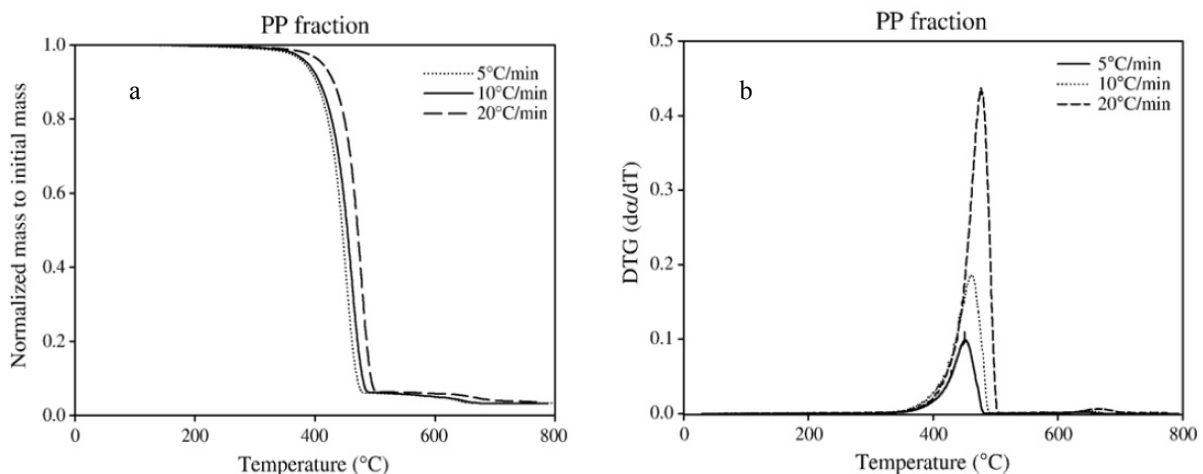


Figura 1.2. a) Curva TGA del PP, a diverse velocità di riscaldamento. b) Curva DTG del PP che riporta la velocità di conversione rispetto alla temperatura, parametrica nella velocità di riscaldamento[3]

Poiché la distribuzione dei prodotti tra gas, liquidi e solidi, varia in funzione della velocità di riscaldamento, si può ipotizzare che la diversa velocità di decomposizione sia dovuta al diverso tipo di prodotti ottenuti. In particolare, a velocità di riscaldamento elevate si

ottengono prodotti a minor peso molecolare (i.e. prodotti gassosi), perciò la variazione nella massa residua registrata dallo strumento sarà più rapida rispetto ad un test condotto con una minor velocità di riscaldamento, in cui si favorisce la formazione di prodotti liquidi e solidi che più difficilmente si allontanano dal reattore. Inoltre a seconda della velocità di riscaldamento si determina probabilmente una distribuzione di temperatura non uniforme nel materiale solido in decomposizione, che porta di conseguenza ad un diverso avanzamento della reazione nelle varie zone, giustificando i diversi prodotti ottenibili.

Uno studio che risulta interessante per comprendere meglio il meccanismo di degradazione e il riarrangiamento dei prodotti è quello di Lattimer [21], che dalla pirolisi del polipropilene isotattico ritrova, tra i prodotti, sei serie ricorrenti di oligomeri (42 Da è il peso molecolare del monomero di polipropilene, n è il numero di ripetizioni, variabile tra 2 e 20 circa):

- Serie A: $42n$
- Serie B: $42n + 14$
- Serie C: $42n + 28$
- Serie D: $42n + 30$
- Serie E: $42n + 12$
- Serie F: $42n + 40$.

Il meccanismo che [21] assume valido per la degradazione termica è il seguente:

- trasferimento interno di idrogeno
- scissione della catena
- formazione dei vari oligomeri con processo radicalico

Lo studio risulta interessante perché osserva che i prodotti ottenuti dalla scissione delle catene polimeriche, si possono suddividere principalmente in due classi, secondo il peso molecolare.

Nel dettaglio, tra i prodotti fino a 500 Da si ritrovano soprattutto molecole riconducibili alla serie A, mentre sopra i 500 Da i prodotti appartengono in gran parte alla serie E.

La formazione di prodotti riconducibili alla serie A è dominata da trasferimenti interni di idrogeno, pertanto l'abbondanza di questi oligomeri diminuisce se il peso molecolare delle catene da cui si originano aumenta [21].

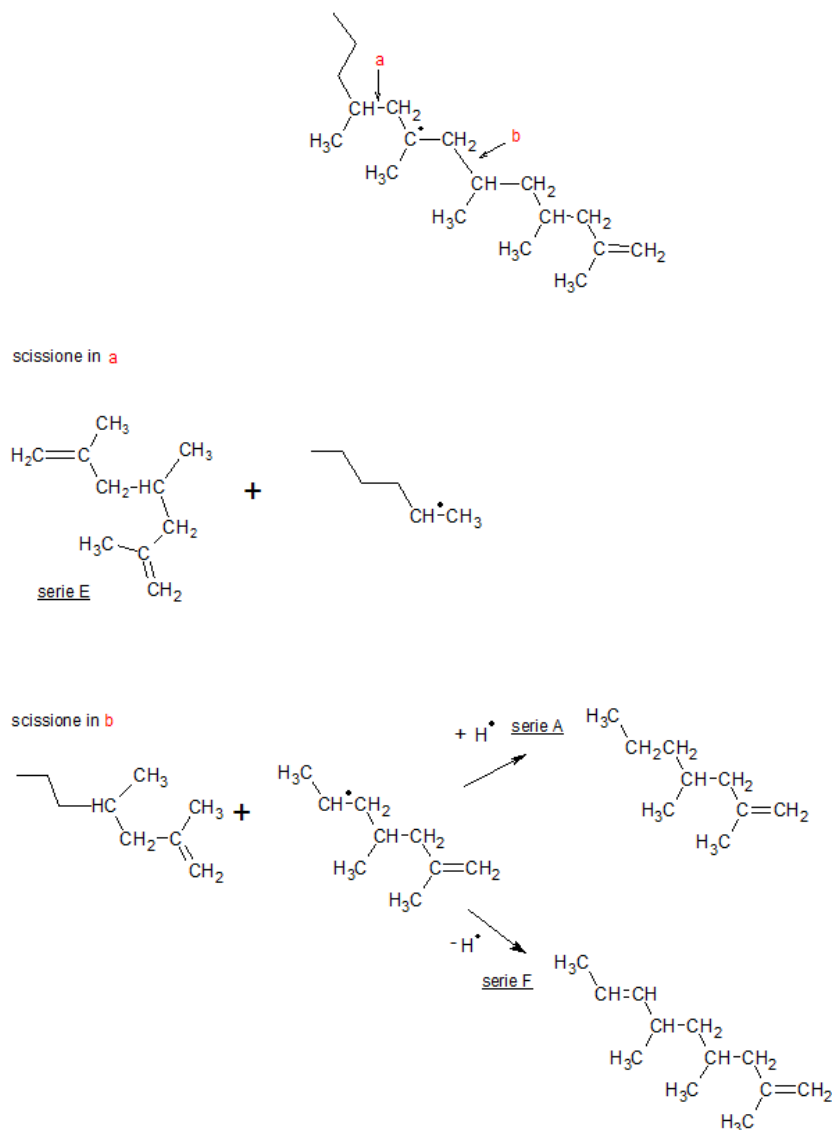


Figura 1.3. Meccanismo di degradazione delle catene di polipropilene proposto da [21].

La serie E, invece, proviene da un processo secondario, e statisticamente, più è alto il numero di carboni in un segmento di catena, maggiore è la probabilità che decomponendosi i segmenti contengano insaturazioni tipo C=C. Quindi catene con alto peso molecolare daranno più probabilmente dialcheni, cioè prodotti appartenenti alla serie E. Evidentemente intorno ai 500 Da si raggiunge un punto di cross-over.

Se dalla degradazione del polietilene frammentazioni con periodicità di due atomi di carbonio erano prevedibili, nel caso del polipropilene i prodotti sono costituiti da catene con gruppi di tre atomi di carbonio. Questa struttura si origina dal trasferimento di

idrogeno e dalla β -scission: il radicale secondario che si origina risulta poi nella formazione di oligomeri monoinsaturi con periodicità a tre atomi di carbonio [38].

1.1.2. Tecniche di pirolisi non tradizionale

Oltre alla pirolisi condotta in atmosfera inerte, è possibile intervenire sulle condizioni e sull'ambiente di reazione per modificare la distribuzione e la composizione dei prodotti. Una possibilità è sfruttare il meccanismo radicalico di degradazione, aggiungendo al gas inerte un promotore di radicali, per esempio l'idrogeno. In questo modo si esegue una idropirolisi: si favorisce il frazionamento delle macromolecole in radicali, che, stabilizzati dall'idrogeno, originano composti saturi a basso peso molecolare. Quello che si osserva [24] è che, in presenza di idrogeno, la conversione totale non è funzione della temperatura, ma rimane pressoché costante. Cambia invece la distribuzione dei prodotti: l'idropirolisi favorisce la formazione di prodotti liquidi, di aromatici e di composti saturi. Se alla presenza di idrogeno si aggiunge l'azione catalitica [24,25], aumenta la quantità di gas tra i prodotti e si modifica la loro composizione. Come catalizzatori si usano soprattutto zeoliti, o composti del ferro supportati su carboni attivi [24,25,26].

L'hydrocracking è una tecnica largamente usata nel settore petrolchimico, per la frammentazione di catene idrocarburiche, simile al cracking catalitico, da cui si differenzia per l'elevata presenza di idrogeno nell'atmosfera di reazione. Le temperature di esercizio, solitamente elevate, sopra i 600°C, variano a seconda del tipo di prodotti che si vuole ottenere. I prodotti sono di solito idrocarburi saturi, come etano e propano, ma anche prodotti liquidi come gasolio e benzine.

Per incentivare ancor più l'azione catalitica, [26,27] riportano la pirolisi catalitica di polipropilene irradiato con raggi γ (^{60}Co), a diverse temperature e con diverse quantità di catalizzatore. L'irraggiamento induce modifiche strutturali sulla catena del polimero che accelerano la degradazione termica, quali:

- la ramificazione delle molecole, con conseguente aumento del peso molecolare,
- la scissione delle catene con una riduzione del peso molecolare,
- la formazione di insaturazioni, con conseguente rilascio di idrogeno e metano,
- se in presenza di ossigeno, la formazione di perossidi e gruppi carbonili.

L'effetto principale dell'esposizione del polipropilene alle radiazioni ionizzanti è la formazione di radicali liberi, i quali possono portare a ulteriori reazioni sulla catena principale. Nonostante questo, se sul polipropilene così pretrattato si conduce pirolisi non catalitica, non si osservano grandi differenze rispetto alla pirolisi tradizionale. Combinando l'irraggiamento e la pirolisi catalitica la conversione del polipropilene è nettamente anticipata: già a 250°C si può registrare una degradazione del 50% [26]. Questo tipo di

trattamento termico influenza leggermente anche la composizione dei prodotti: se con la pirolisi catalitica intorno ai 350°C la miscela è ricca in C₆ – C₉, l'irraggiamento sposta i prodotti verso idrocarburi a più alto peso molecolare, a scapito di C₃ – C₅, con maggiore selettività per i C₇ – C₁₀. Trattando polipropilene con diverso grado di irraggiamento si nota che già una piccola esposizione a radiazioni ionizzanti (10 kGy) è sufficiente a determinare un notevole incremento nella degradazione. Si può inoltre supporre che lo step di reazione più influenzato da questo trattamento sia la fase di *β-scission*, per l'elevato numero di insaturazioni introdotte nella catena.

1.2. Pirolisi di biomassa e caffè

I metodi più comuni applicati alla biomassa, per sfruttarne il potenziale energetico, sono la conversione biochimica e quella termochimica. Le tecniche di trattamento biochimico si basano sulla conversione della biomassa in alcoli e prodotti ossigenati, tramite l'attività biologica. I processi termochimici, invece, comprendono, oltre la pirolisi, la liquefazione, la gassificazione e l'estrazione con fluidi supercritici [33]. La pirolisi, in particolare, consente di ottenere molto combustibile a parità di massa iniziale. Questo la rende il processo più efficiente per la conversione della biomassa, potendo così competere, ed eventualmente sostituire, le risorse fossili non rinnovabili [9].

Con biomassa si intende un materiale di origine vegetale che non abbia subito alcun trattamento o condizionamento chimico [28]. È composta principalmente di cellulosa, emicellulosa, lignina e lipidi, e in minor parte di proteine, zuccheri semplici, amido, acqua, idrocarburi e ceneri. I rapporti percentuali dei diversi componenti variano a seconda della natura del materiale [9].

Questa materia prima potrebbe diventare un'importante fonte di energia rinnovabile pulita nei prossimi anni, grazie alla sua natura CO₂-neutral. Nonostante la ricerca sia attiva in questo ambito, sono ancora molti i problemi da affrontare che limitano la diffusione dell'applicazione della biomassa nella produzione di energia. Alcuni esempi possono essere il grande contenuto di acqua, la bassa densità energetica, ma anche la domanda di terreni per le attività agricole, che ripropone la questione etica del *food for fuel*, come già successe, negli anni passati, nel caso della produzione di bioetanolo da mais e di biodiesel da soia, colza e olio di palma [29,30]. Una soluzione è l'utilizzo di biomassa di scarto, come i residui dalla lavorazione del legno, della carta, delle attività agricole e forestali, ma anche gli scarti delle industrie alimentari.

Un esempio ne sono anche i fondi di caffè e le foglie del tè, ottenuti dai processi produttivi. Sicuramente le quantità non sono sufficienti per applicazioni su larga scala, ma possono essere usati come fonte di energia su piccola e media scala.

I fondi di caffè, in particolare, costituiscono quasi la totalità dei rifiuti di un'industria di caffè, con una produzione annua mondiale stimata intorno ai 6 milioni di tonnellate [31]. Sia che provengano dall'utilizzo domestico, sia che derivino dalla produzione industriale di caffè solubile, i fondi di caffè costituiscono una buona biomassa di partenza per la pirolisi. Questo materiale, infatti, è molto inquinante a causa dell'elevata presenza di materiale organico, che richiede una grande quantità di ossigeno per la degradazione. Se si considera il caffè esausto come un materiale combustibile, il suo potere calorifico stimato (5960 kcal/kg dry) è sì inferiore a quello del carbone, ma superiore a quello del legno e di altre biomasse [32].

Dato il limitato numero di informazioni disponibili riguardo la pirolisi di fondi di caffè (di seguito indicati come SGS, *Spent Coffee Grounds*), si fa riferimento alla letteratura pertinente, più genericamente, la pirolisi di biomassa. Per ipotizzarne il comportamento durante la degradazione, il caffè è assimilato ad una biomassa generica. Quest'approssimazione è giustificata dai risultati di una *proximate analysis* che stima la composizione degli SGS principalmente in lipidi, cellulosa, lignina, proteine e ceneri (Tabella 1.1) [9,31].

Tabella 1.1. Composizione chimica di SGS – proximate analysis [31]

Table 3
Chemical composition of spent coffee grounds.

Components	Dry weight (g/100 g)
Cellulose (glucan)	8.6
Hemicellulose	36.7
Arabinan	1.7
Galactan	13.8
Mannan	21.2
Proteins ($N \times 6.25$)	13.6
Acetyl groups	2.2
Ashes	1.6
Minerals	(mg/kg)
Potassium	3549.0
Phosphorus	1475.1
Magnesium	1293.3
Calcium	777.4
Aluminum	279.3
Iron	118.7
Manganese	40.1
Copper	32.3
Zinc	15.1
Sulfur	nd
Chromium	nd

nd: not detected.

Dai risultati di un *ultimate analysis* (Tabella 1.2) si può affermare che il contenuto in carbonio è di circa il 55%, cui segue l'ossigeno al 35%, mentre il restante 10% è composto da idrogeno e azoto [19,33].

Tabella 1.2. *Composizione chimica di SGS: ultimate analysis [19]*

Table 1 - Elemental analysis of UCG							
	C (wt% d.b.)	H (wt% d.b.)	N (wt% d.b.)	S (wt% d.b.)	O (by diff.) (wt% d.b.)	Ash (wt% d.b.)	Moisture (wt%)
UCG	54.2	7.3	2.0	< 0.1	35.6	0.8	6.7

Le frazioni relative dei vari elementi possono essere diverse secondo la provenienza e la lavorazione subita dalla biomassa. Le categorie di costituenti rimangono però le stesse, nelle varie fonti bibliografiche. Dalle informazioni appena presentate si può quindi assumere che il comportamento degli SGS, durante la degradazione, sia simile a quello di un qualsiasi tipo di biomassa vegetale.

1.2.1. *Meccanismo di degradazione della biomassa e prodotti*

L'intervallo di temperatura ottimale per la pirolisi della biomassa è posto tra i 300 e 500°C, mentre, se si vuole massimizzare la resa in prodotti liquidi, conviene abbassare il limite superiore a 450°C. Modificando la temperatura e il tempo di reazione, si può modulare la distribuzione dei prodotti: basse temperature ed elevati tempi di permanenza favoriscono la formazione di biochar a scapito dei prodotti liquidi (tar e oli leggeri), mentre tempi di permanenza ridotti e temperature elevate consentono una maggiore conversione a liquidi [9,10,19].

Ogni intervallo di temperatura di pirolisi è caratterizzato da diverse reazioni. A basse temperature, inferiori a 300°C, si formano radicali, si libera acqua e inizia la depolimerizzazione dei carboidrati, che libera carbonili, CO e CO₂. Aumentando la temperatura, fino a circa 450°C, si verifica la scissione dei legami glicosidici dei polisaccaridi, la disidratazione e la ricombinazione degli zuccheri semplici, per produrre soprattutto anidridi e oligosaccaridi. Sopra i 500°C le reazioni coinvolte sono tutte quelle appena elencate [9].

A seconda della temperatura, del tempo di permanenza del solido e della velocità di riscaldamento si possono distinguere tre tipologie di pirolisi:

- la pirolisi convenzionale, che consiste in un riscaldamento lento, da cui si ottengono prodotti solidi, liquidi e gassosi in quantità significative, e soprattutto un elevato contenuto di char;
- la *fast pyrolysis*, raccomandata specialmente per la produzione di liquidi e gas, che prevede riscaldamenti veloci del solido e rapidi raffreddamenti sui prodotti, tali da massimizzare la resa in prodotti liquidi;
- la *flash pyrolysis*, condotta a temperature molto elevate (700-1000°C) e con tempi di permanenza del solido inferiori al secondo, da cui si può ottenere fino al 70% di olio. Per contro però questa tecnica è quella da cui si ottiene il maggior quantitativo di acqua di pirolisi.

Il prodotto liquido che si ottiene, detto bio-oil, è un olio viscoso di colore marrone scuro. I componenti principali sono acidi organici, aldeidi, chetoni, fenoli, carboidrati e zuccheri anidri, frammenti di lignina ed un'importante frazione di acqua, circa il 25% [9]. È una miscela molto polare che può assorbire fino al 35% in volume di acqua. I tar, che costituiscono la parte più pesante del bio oil, contengono soprattutto resine, carboidrati a media catena, fenoli, aromatici, aldeidi e loro prodotti di condensazione a più alto peso molecolare. La composizione dei prodotti risulta abbastanza simile alla biomassa di partenza e sensibilmente diversa dalla composizione dei combustibili di origine fossile, da cui si distingue per il gran numero di composti ossigenati e per la presenza di acqua. Nel bio oil però, mancano tutte le impurità della biomassa originaria, come metalli e minerali, che vengono lasciate nel residuo solido [34].

Rispetto ad un combustibile di origine fossile, il bio-oil risulta più biodegradabile: se per il diesel in 30 giorni si registra una biodegradabilità del 25%, il bio-oil, nello stesso periodo di tempo, può arrivare fino al 50-60%. Le misure sono eseguite secondo l'OECD 301B Modified Sturm Test, che prevede di aggiungere ad un campione di olio un medium liquido inoculato con microrganismi presenti nelle acque di scarico, e aerare la miscela a 20-25°C. A seconda della tecnica di pirolisi con cui è stato ottenuto si può avere un valore più o meno elevato di biodegradabilità. Questo perché la tecnica di pirolisi influenza la distribuzione dei prodotti; una *fast pyrolysis* porta ad una produzione maggiore di composti idrofili, a cui i batteri sono maggiormente affini. La *slow pyrolysis*, invece, favorisce la ricombinazione delle molecole prodotte, formando prodotti organici in grande quantità e a lunga catena. Da uno studio [35] emerge che la presenza di composti ad alto peso molecolare, con anelli aromatici e bassa solubilità in acqua, aumenta la resistenza alla biodegradazione. Questo è confermato dalla misura della biodegradabilità del diesel, composto principalmente da alcani ramificati, cicloalcani e idrocarburi aromatici. Altre caratteristiche rilevanti del bio-oil sono il pH, che risulta molto acido (2.5 – 3.0), e il potere calorifico inferiore pari a 16 MJ/kg (per il diesel si raggiungono valori intorno ai 43 MJ/kg) [36].

Il limitato valore del potere calorifico del bio-oil è dato dalla presenza di molti composti ossigenati e soprattutto dalla grande presenza di acqua, ottenuta sia dalla reazione di pirolisi, ma anche derivante dalla biomassa iniziale. Il valore del potere calorifico è funzione della composizione della biomassa di partenza.

Tabella 1.3. *Confronto tra le proprietà di un bio oil dalla pirolisi del legno e di un combustibile fossile [9]*

Table 7
Typical properties of wood pyrolysis bio-oil and of No 2. Diesel fuel.

	Bio-oil	No 2. Diesel fuel
Moisture content	15–30	n.a.
pH	2.5	1
Specific gravity	1.20	0.847
Elemental analysis C (wt.%)	55–58	86
H	5.5–7.0	11.1
O	35–40	0
N	0–0.2	1
S	n.d.	0.8
HHV (MJ/kg) as produces	16–19	44.7
Viscosity	40–100 cp (315 K, 25% water)	<2.39 (325 K)

L'applicazione diretta di quest'olio come combustibile è poco raccomandata a causa della grande presenza di acqua. Per incrementare il potere calorifico del bio-oil è necessario quindi un processo di raffinazione che elimini l'acqua e i composti ossidati presenti. Non sempre risulta economico, nonostante esistano varie alternative:

- idrodeossigenazione con catalizzatore di idrogenazione,
- zeolite upgrading, per la riduzione dei composti ossigenati,
- emulsionare il bio oil al diesel,
- steam reforming, per ottenere idrogeno o syngas.

Oltre alla presenza di acqua, altre problematiche sono rappresentate dalla presenza di acidi organici, che danno corrosività, e dalla reattività di alcuni componenti, che possono formare composti a lunga catena, con un conseguente aumento di viscosità ed una combustione più lenta [9]. La raffinazione, per produrre un combustibile di buona qualità, comporta costi elevati e utilizzo di energia. Pertanto, si potrebbe pensare ad un utilizzo alternativo di questo prodotto, per esempio isolando alcune molecole di interesse, potenziali materie prime per la sintesi di prodotti chimici, come adesivi, fertilizzanti e pesticidi, e conseguentemente spingere la reazione di pirolisi alla massima resa nella direzione scelta [10,37]. Un esempio di utilizzo alternativo di bio-oil è discusso in [37], dove si fraziona l'olio di pirolisi derivante da fondi di caffè in diversi solventi, secondo la solubilità, per indagarne la capacità insetticida e battericida.

La grande presenza di aromatici e di derivati del fenolo conferisce alla miscela di prodotti la caratteristica pesticida. Inoltre, poiché non si ritrova caffeina residua nell'olio di pirolisi,

e data la capacità biocida di questa sostanza e la sua struttura ciclica, è ragionevole pensare che possa fungere da precursore ai composti aromatici che si ritrovano nei prodotti, che presentano simili proprietà biocide.

Qualora interessi modificare la composizione finale dei prodotti, si possono inserire nell'ambiente di reazione dei generatori di radicali [24], o valutare l'impiego di un catalizzatore, così come era stato proposto anche per la pirolisi di polipropilene (§1.1.1). Le modifiche che conseguono a queste soluzioni sono simili a quelle precedentemente riportate (§1.1.1): maggior presenza di composti saturi, minore quantità di composti ossigenati, frazionamento più spinto.

Oltre ai prodotti liquidi, dalla pirolisi si ottiene un residuo solido, che per la grande porosità può essere impiegato come carbone attivo: il char ricavato dalla pirolisi di materiale organico presenta una superficie idrofila, che ne consente l'utilizzo per la rimozione di ioni metallici e altri inquinanti dall'acqua [10]. Da uno studio sulla reattività del char ottenuto dalla pirolisi di biomassa, si è rilevato che questa varia sensibilmente in base alle condizioni di pirolisi con le quali è stato ottenuto: per incrementarne la reattività si consiglia quindi di pirolizzare con riscaldamenti veloci, piccole dimensioni delle particelle di biomassa e tempi di residenza limitati, ad elevate temperature.

1.3. Copirolisi

Individuato il meccanismo di degradazione del polipropilene, della biomassa e le classi di prodotti ottenute dalla loro pirolisi separata, in questa tesi interessa indagare il comportamento combinato dei due materiali, se sottoposti a copirolisi.

Sebbene vari autori abbiano condotto studi di copirolisi di materiale organico e polipropilene [15,23,24,38], questo rimane ancora un argomento poco noto, soprattutto per quanto riguarda i meccanismi di reazione e di interazione tra le diverse molecole reagenti. Volendo indagare l'influenza che i due materiali esercitano reciprocamente durante la degradazione, è necessario organizzare in una scala temporale le trasformazioni fisiche e chimiche che avvengono durante la pirolisi. Il legno, i suoi derivati e in generale la biomassa, si degradano a temperature molto inferiori rispetto a quelle considerate per il polipropilene, cioè intorno ai 200°C [38,39], quando inizia la decomposizione della lignina e dell'emicellulosa, che rilasciano acqua e formaldeide. La fusione del polipropilene, a circa 160 – 170°C, anticipa se pur di poco, la degradazione del materiale organico. Indagando l'effetto del polipropilene fuso sulla pirolisi della biomassa, non si è riscontrata alcuna modifica nel comportamento di quest'ultima, durante la pirolisi [38]. La degradazione del polipropilene e la formazione di char dal caffè avvengono nello stesso

intervallo di temperatura. Ci si aspetta di registrare qualche interazione tra i due processi in parallelo. La fase carboniosa (char) rilascia solo CO₂ e acqua, e questi due prodotti non possono influenzare in alcun modo la pirolisi del polipropilene, poiché si liberano a temperature leggermente inferiori a quella di decomposizione del materiale plastico. La presenza del char però influenza la distribuzione dei prodotti del polipropilene, che cala, secondo quanto evidenziato da [38], del 15% per quanto riguarda gli oligomeri, promuovendo la formazione di composti a basso peso molecolare come monomeri e dimeri. In definitiva il carbone attivato che si ottiene come residuo, modifica sensibilmente la distribuzione dei prodotti e il meccanismo di degradazione del polipropilene. Il meccanismo di reazione sulla superficie del char non è noto, ma l'evidenza sperimentale [38] indica un anticipo nella degradazione del polimero e una maggiore conversione in gas, se è presente char durante la pirolisi di polipropilene. Questo come già riportato per la pirolisi della sola biomassa, favorisce la conversione dei tar in prodotti gassosi. Osservando invece l'influenza del PP sulla degradazione della biomassa, in [15,23,38] si riporta una diminuzione del char prodotto nel caso di pirolisi di biomassa additivata con polipropilene. Si ipotizza che, dato l'elevato contenuto di idrogeno nel polimero, questo ne rappresenti una fonte naturale, e che il suo rilascio, durante la reazione, incentivi la dissoluzione del carbone, intaccandone la struttura molecolare. Le reazioni coinvolte sono principalmente aperture di anelli aromatici e scissione di macromolecole, con l'aggiunta di idrogeno per la stabilizzazione dei prodotti. Il risultato di quest'azione sinergica tra il polipropilene e la biomassa, durante la degradazione si riflette sui prodotti, in un minor contenuto di paraffine C₁ – C₄ e di C₁₆₊, e in un incremento nella quantità totale di olefine, rispetto alla pirolisi dei due composti separati [23].

Anche nella copirolisi la velocità di riscaldamento ha un'incidenza sulla cinetica di degradazione del materiale. L'espressione che descrive la cinetica di degradazione è la seguente:

$$\frac{dX}{dt} = k * (1 - X)^n = A * e^{\frac{-E}{RT}} * (1 - X)^n \quad (1)$$

Si riporta in Figura 1.4 l'andamento dei parametri di Arrhenius al variare della temperatura e in funzione della velocità di riscaldamento. Si può notare come l'andamento delle tre curve sia simile, quindi la dipendenza dei parametri cinetici dalla temperatura è uguale nei tre casi.

Al variare della velocità di riscaldamento però, si modificano i valori dei parametri cinetici, come si evidenzia dalla netta separazione delle tre curve in Figura 1.4. Modificando le condizioni operative quindi, si interviene anche sui parametri cinetici che descrivono la reazione. Questo perché se il modello utilizzato è un modello correlativo, cambiano anche i parametri che dovrebbero essere delle costanti in un modello cinetico corretto, al variare delle condizioni operative.

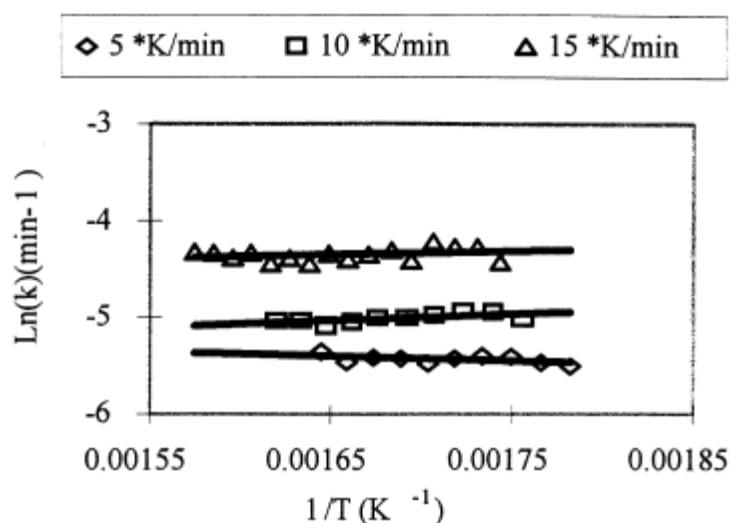


Figura 1.4. Andamento dei parametri di Arrhenius (in ordinata) con l'inverso della temperatura per la copiolisi di polipropilene e oil shale [15]

Nel suo studio, [15] segnala inoltre l'aumento della temperatura di inizio della degradazione, all'aumentare della velocità di riscaldamento: aumenta di circa 15 K, in corrispondenza ad un incremento di 5 K/min nella velocità di riscaldamento. Questo fenomeno si ripropone anche nella copiolisi, come già prima nella pirolisi di solo polipropilene. L'ipotesi è che il meccanismo di degradazione sia analogo e pertanto l'influenza delle condizioni di reazione sul processo sia simile nei due casi.

Volendo dare uno sguardo ai prodotti di reazione ottenuti dai processi di copiolisi menzionati, ci si accorge che le classi di composti sono analoghe tra loro, sebbene il materiale di partenza sia diverso. Confrontando i prodotti ottenuti in [38 (Table 2)] e in [23 (Table 3)], si nota che i composti più ricorrenti sono in entrambi i casi degli idrocarburi insaturi ramificati. Alcuni composti, inoltre, si ritrovano anche della pirolisi di solo materiale organico. La presenza di prodotti simili, se non coincidenti, in diversi test di pirolisi e con diverse materie organiche di partenza, dà valore all'ipotesi di assimilare il comportamento della miscela polipropilene e caffè analizzata in questa tesi, ad una qualsiasi miscela di polipropilene con un materiale di derivazione vegetale. Non sono però disponibili dati sperimentali sulla pirolisi dei due materiali separati, nelle stesse condizioni, per verificare se i prodotti risultanti siano effettivamente una combinazione di quelli ottenuti separatamente, o se ci siano delle interazioni tra i composti.

Capitolo 2

Obiettivi e metodi

La società illycaffè SpA, azienda leader nella lavorazione e distribuzione del caffè, ha proposto l'avvio di un'indagine sperimentale sulla copiolisi di polipropilene e caffè. L'idea nasce dalla volontà di valutare l'impiego di capsule di caffè usate, costituite da un involucro esterno in polipropilene, per la produzione di prodotti utili. La capsula usata è normalmente smaltita con la raccolta indifferenziata, sebbene tutte le sue componenti possano essere effettivamente smaltite in modo differenziato.

Lo scopo finale di questo lavoro di ricerca è ricavare dal materiale di scarto, un prodotto di valore, che giustifichi l'eventuale energia utilizzata per la trasformazione. Eventualmente, in mancanza di prodotti chimici di più elevato pregio, prodotti combustibili sono certamente ottenibili. In tal caso, si tratterebbe di caratterizzarli in rapporto a prodotti commerciali comparabili. Per poter raggiungere questo obiettivo è necessario indagare il comportamento dei due materiali quando vengono sottoposti a degradazione termica, poiché nella letteratura scientifica si trovano solo poche informazioni riguardanti questo particolare ambito di ricerca.

Il lavoro di tesi si è articolato in quattro fasi:

1. inizialmente è stata effettuata una ricerca bibliografica, indispensabile al reperimento di tutte le informazioni riguardanti gli studi già eseguiti sulla pirolisi di materiale plastico, e nel dettaglio di polipropilene, sia da solo, sia accoppiato a materiale organico (biomassa in generale e caffè). Alla base della ricerca c'è l'obiettivo di approfondire la conoscenza sui processi già sviluppati in quest'ambito e in seguito elaborare le informazioni ottenute e applicarle allo studio per la realizzazione dell'impianto sperimentale.
2. Per caratterizzare dal punto di vista termico il materiale in esame, sono state eseguite delle analisi di calorimetria differenziale a scansione (DSC), tramite le quali si sono determinati il punto di fusione, l'entalpia di fusione e il grado di cristallinità. Questi test hanno anche permesso di indagare il comportamento del materiale in atmosfera inerte: questa fase del lavoro è stata propedeutica alle sperimentazioni, per la determinazione delle condizioni operative dei primi test di pirolisi nel reattore.
3. Il reattore di pirolisi è stato realizzato cercando la configurazione migliore che consentisse di garantire un buon profilo termico all'interno e la rimozione da parte del

gas inerte di tutti i prodotti sviluppati dalla pirolisi. Prima di iniziare le prove di pirolisi, si sono eseguiti numerosi test termici per verificare il profilo di temperatura assiale e radiale realizzato nel reattore.

4. Si è deciso di condurre la pirolisi a bassa temperatura ($360^{\circ}\text{C} - 420^{\circ}\text{C}$) e in modo isoterma, a differenza di quanto riportato in molti studi di letteratura [3,15,24] dove si opera a temperature maggiori (fino a 900°C) e con tecniche dinamiche, cioè variando la temperatura nel tempo. La scelta della temperatura di pirolisi è dettata dalla volontà di massimizzare la frazione liquida dei prodotti. La tecnica isoterma a basse temperature di esercizio consente inoltre un notevole risparmio energetico e di non dover utilizzare apparecchiature di riscaldamento eccessivamente dispendiose e sofisticate, poiché la temperatura massima adottata nei test sperimentali non supera i 420°C .

Per raggiungere l'obiettivo prefissato, si è scelto di indagare quale influenza abbiano sul processo di pirolisi due variabili operative: la composizione della miscela di reazione e la temperatura di pirolisi. Si suppone che queste due variabili influenzino la distribuzione e la natura dei prodotti di reazione.

Per verificare quest'ipotesi, si è resa necessaria una tecnica analitica di identificazione: si è scelto di adottare come strumento di analisi dei prodotti condensati il gascromatografo – spettrometro di massa. Data la grande complessità della miscela di prodotti ottenuti, il GC-MS è lo strumento che meglio si adatta all'identificazione dei vari composti. La combinazione delle due tecniche analitiche consente infatti una buona caratterizzazione della miscela dei prodotti di pirolisi.

Capitolo 3

Impianto sperimentale e strumentazione analitica

In questo capitolo sono descritti nel dettaglio il reattore di pirolisi e gli strumenti analitici impiegati durante lo svolgimento della tesi: la Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC) e il Gascromatografo e Spettrometro di massa (GC-MS). Questo consente di comprendere meglio la successiva descrizione della fase sperimentale.

3.1. L'impianto sperimentale

L'apparato sperimentale è costituito da uno stadio di pirolisi e da uno di condensazione. Lo stadio di reazione una volta installato non ha subito modifiche strutturali, se non qualche piccolo accorgimento che è descritto nel seguito. La fase condensazione invece è stata modificata rispetto alla configurazione iniziale per migliorarne l'efficienza e per migliorare la qualità delle successive analisi sui prodotti.

3.1.1. Il reattore: il forno di pirolisi

La pirolisi è condotta in un reattore cilindrico di rame, con due flange in acciaio alle estremità. La scelta del materiale è stata fatta in funzione della sua grande conducibilità termica (390 W/mK) e della resistenza alla temperatura (fino a 1000°C). Il reattore ha diametro interno di 38 mm, uno spessore di 2 mm e un'altezza di 120 mm. La tenuta è assicurata da due guarnizioni in alluminio Helicoflex® che si deformano con la chiusura delle due flange tramite due clamps tipo QDS® Cefilac. I due tappi alle estremità sono in acciaio e presentano ciascuno un tubo saldato che permette l'ingresso e l'uscita dei gas. Su uno dei due tappi sono presenti anche due fori per il posizionamento delle termocoppie all'interno del reattore (Figura 3.1).

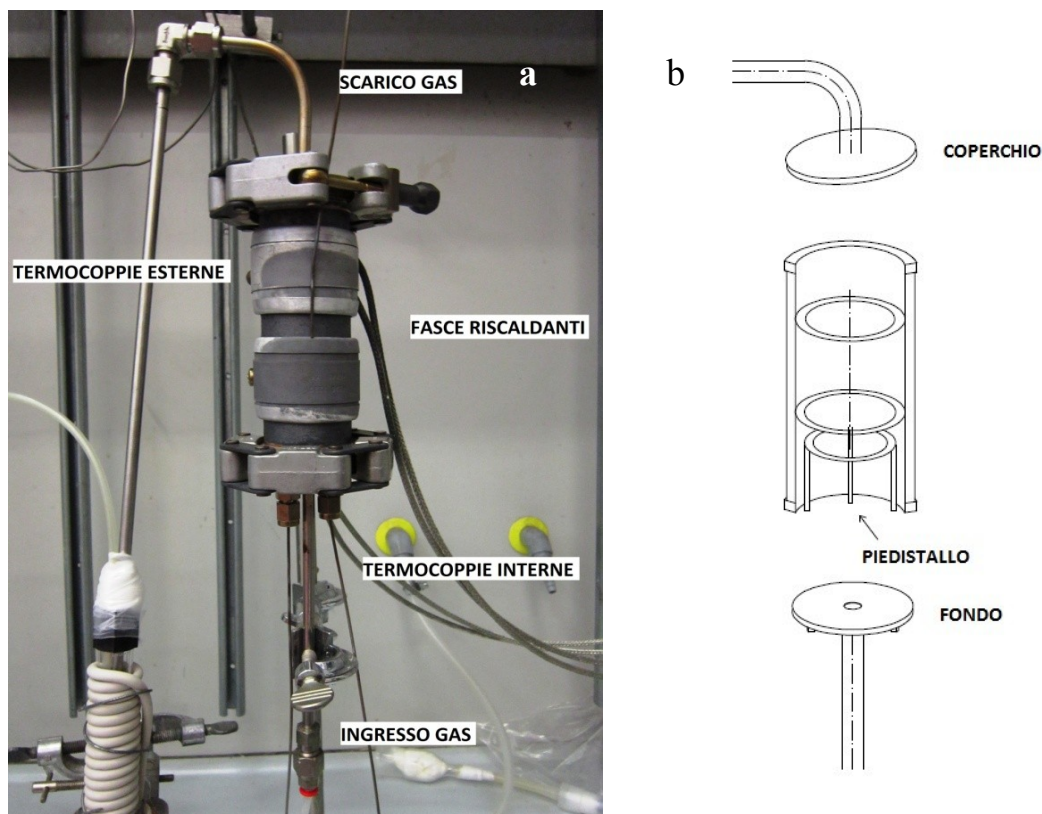


Figura 3.1. Reattore di pirolisi: a) immagine in cui sono indicate le principali componenti esterne; b) sezione del reattore in cui sono riportate le componenti interne.

All'interno del reattore è alloggiato un piedistallo di acciaio che supporta due griglie metalliche appositamente forate per permettere il passaggio delle termocoppie. Questo consente di misurare la temperatura all'interno della massa reagente. Si usano due griglie sovrapposte per garantire che il materiale in polvere, che viene caricato nel reattore, non cada sul fondo.

Sopra le griglie è collocato un cilindro in acciaio, le cui pareti interne sono svasate, necessario per adattare la forma tronco-conica della capsula alla parete cilindrica del reattore, oltre ad evitare il deposito di materiale sulle pareti. In questo modo risulta più agevole caricare e scaricare il materiale nel reattore. Per far aderire perfettamente il cilindro alle pareti interne del reattore, è necessario rivestirlo con dei fogli di alluminio. In questo modo si evita che il gas possa trovare un percorso preferenziale e non attraversare il letto di reagenti. Sopra il cilindro è posizionata un'altra griglia metallica che impedisce il trascinarsi delle polveri nelle sezioni a valle ad opera del gas (Figura 3.2).



Figura 3.2. Componenti interne del reattore

Il riscaldamento è assicurato da due fasce riscaldanti di tipo resistivo TC Direct, in acciaio, poste a contatto con la parete esterna del reattore, ciascuna con diametro interno pari a 40 mm, altezza 40 mm e potenza 275 W. La temperatura di lavoro è variabile tra 360 - 420°C. Il produttore delle fasce riscaldanti indica come temperatura di massimo utilizzo 350°C. È stato però verificato che nonostante il limite indicato, le fasce lavorano in sicurezza fino a 500°C. Il reattore è coibentato con lana di roccia per ridurre al minimo le dispersioni di calore verso l'esterno. Il reattore è costantemente attraversato da una corrente di gas inerte, argon o azoto, che assicura le condizioni anaerobiche necessarie alla pirolisi. Il gas proviene dalla linea asservita al laboratorio e la portata è regolata mediante un flussimetro analogico Brooks con un intervallo di portata 0 – 2000 ml/min. L'inerte è alimentato dal fondo del reattore e attraversa il letto di materiale da pirolizzare, portando con sé, allo scarico, i prodotti di pirolisi. Questa configurazione è stata scelta dopo aver riscontrato in alcuni test, a flusso invertito, la presenza di materiale plastico sulla guarnizione di fondo e il coperchio inferiore. Con il flusso di gas dal basso verso l'alto questo problema è in parte risolto: si è notato infatti che il flusso di gas dall'alto verso il basso favorisce la colata di polipropilene fuso attraverso la griglia metallica sul fondo del reattore, ostruendo parzialmente anche il canale di scarico. Il controllo della temperatura è eseguito mediante una termocoppia inserita all'interno del reattore a metà altezza, dentro la massa reagente, cui è affiancata una seconda termocoppia, detta termocoppia di lettura, per la registrazione dei dati. Sono inoltre presenti due termocoppie esterne a contatto con la parete, di cui una asservita ad

un sistema di allarme. Questo assicura che, al raggiungimento di una temperatura massima di funzionamento delle fasce resistive, il circuito di riscaldamento si apra interrompendo la fornitura di tensione all'intero sistema. Il sistema di sicurezza è stato progettato ed installato per permettere l'esecuzione di prove di lunga durata, eventualmente anche non presidiate. Il ripristino non è automatico bensì manuale, per maggiore sicurezza. La seconda termocoppia esterna è necessaria per la registrazione dei dati.

Il reattore presenta un canale di ingresso e uno di uscita da cui si scarica il gas che veicola i prodotti della pirolisi. Questi sono convogliati in un sistema di condensazione per raccogliere i prodotti e spurgare l'inerte.

La procedura per l'avvio di un test di pirolisi prevede le seguenti operazioni:

- Pesare tutti i componenti smontabili e rimovibili del reattore; nello specifico, piedistallo, cilindro in acciaio, griglia di fondo, griglia di testa, guarnizioni metalliche, provette in pyrex dei condensatori, filtri di cotone dei condensatori;
- Pesare i reagenti separatamente;
- Pesare le tubazioni in polietilene di collegamento tra gli stadi di condensazione;
- Riportare tutte le misure di peso nella scheda precompilata, indicando anche il giorno, il numero progressivo della prova, le condizioni di reazione;
- Chiusura del fondo del reattore e collegamento del tubo di ingresso del gas inerte;
- Inserimento di piedistallo, griglia di fondo, inserimento termocoppie dal fondo del reattore;
- Inserire nel reattore il cilindro rivestito di alluminio;
- Caricare i reagenti nell'ordine sabbia, caffè, polipropilene (a seconda del tipo di test saranno tutti presenti o solo alcuni);
- Inserire la griglia di testa e chiudere il reattore assicurando le tenute alle estremità;
- Allestimento sistema di condensazione: collegare le tubazioni alle provette in pyrex e fissarle sugli appositi supporti;
- Allestimento sistema di condensazione: assicurare la tenuta delle provette in pyrex con un filtro di cotone e parafilm;
- Coibentare il reattore con rivestimenti di lana di roccia e carta di alluminio;
- Accendere il flussimetro per il gas inerte e inserire il valore di set point desiderato;

- Accendere il sistema di allarme per elevata temperatura e, dopo aver impostato il set point per la temperatura e la rampa di riscaldamento, accendere le fasce riscaldanti.

È importante seguire la procedura nell'ordine indicato per assicurare la completa riproducibilità della prova e ottimizzare il tempo di allestimento del test.

3.1.2. Lo stadio di condensazione

Nella prima fase di sperimentazione il sistema di condensazione è costituito da una provetta in polietilene con due fori sulla sommità per consentire l'ingresso dei gas, e la fuoriuscita del materiale non condensato. La tubazione di ingresso arriva fino sul fondo della provetta, mentre la tubazione di scarico fuoriesce di poco dal tappo, questo per evitare costose circuitazioni dei prodotti gassosi. Il materiale non condensato che non viene convogliato nella tubazione di scarico, attraversa un filtro in cotone necessario a trattenere la maggior parte dei prodotti pesanti non condensati. Data la temperatura di esercizio del sistema, gran parte dei prodotti sono persi come gas allo scarico. In seguito, si è aggiunto un secondo stadio di condensazione, di configurazione simile al primo, posizionando la provetta in un dewar contenente ghiaccio e sale. Rimanendo quindi termostata a -20°C , consente di trattenere anche i prodotti più leggeri.

In una seconda fase della sperimentazione, il sistema di condensazione è modificato per raggiungere un frazionamento maggiore (Figura 3.3).



Figura 3.3. Sistema di condensazione a tre stadi

Per far questo si è prolungato il tubo di scarico in acciaio della chiusura superiore: tramite una giunzione a gomito, è ripiegato verso il basso ed inserito all'interno della coibentazione del reattore. In questo modo lo scarico è riscaldato, ad una temperatura variabile secondo la temperatura del reattore, ma sempre superiore ai 120°C, valore misurato nel corso di un test di pirolisi a 360°C. Questo accorgimento consente di evitare l'intasamento della tubazione di uscita, causato dalla condensazione allo scarico dei prodotti più pesanti.

La tubazione è poi convogliata in una provetta in pyrex su cui è avvolto un cavo riscaldante EDEN 145 da 50W, che la mantiene a 65°C. In uscita, i gas vengono convogliati attraverso un tubo di PE al secondo stadio di condensazione a 25°C e successivamente al terzo stadio di condensazione in dewar a -20°C. Nel collegamento tra il primo e il secondo stadio, data l'esposizione della tubazione a temperatura ambiente e la grande superficie specifica, parte dei prodotti, seppur in quantità minime, condensa all'interno della tubazione. Le tenute delle provette sono assicurate da filtri di cotone e parafilm per gli ultimi due stadi di condensazione, mentre, per lo stadio a caldo, la tenuta consiste in un filtro di cotone e teflon, data l'alta temperatura della tubazione che si inserisce nella provetta.

3.2. Gli strumenti analitici

3.2.1. Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

L'analisi termica del materiale utilizzato nei test di pirolisi è condotta tramite la calorimetria a differenziale a scansione (DSC, acronimo dall'inglese *Differential Scanning Calorimetry*). Questa tecnica consente di studiare termicamente le trasformazioni indotte dal calore in un materiale, siano esse chimiche o fisiche. I grafici ottenuti da un'analisi DSC (termogrammi) riportano, in generale, la temperatura sull'asse delle ascisse, e il flusso di calore su quello delle ordinate.

Lo strumento utilizzato è una DSC Q10 della TA INSTRUMENTS, del tipo a flusso di calore (Figura 3.4). La cella DSC utilizzata è una Q Series DSC Pressure Cell. La cella è inserita all'interno di un cilindro di acciaio e può essere pressurizzata fino a 7 MPa.

Per lo svolgimento delle analisi è stata utilizzata a pressione ambiente.

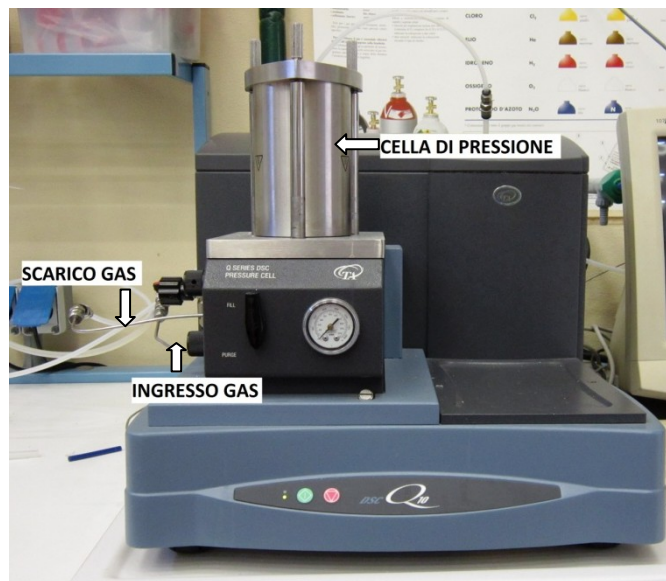


Figura 3.4. DSC utilizzata per le i test sperimentali

Il campione desiderato e il riferimento inerte, posizionati in capsule di alluminio, sono collocati all'interno di un'apposita cella. Il calore è trasferito alle capsule tramite due resistenze posizionate sotto il disco di supporto dove si trovano anche le due termocoppie necessarie a monitorare la temperatura del campione e del riferimento (Figura 3.5).

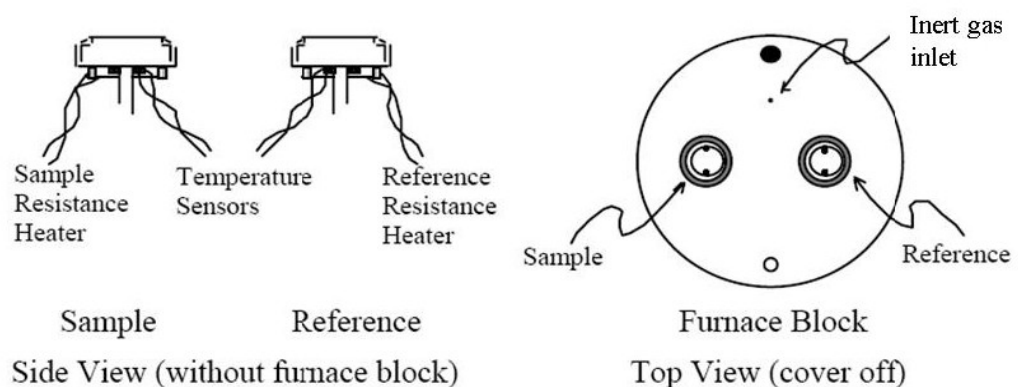


Figura 3.5. Schema della cella DSC in cui vengono caricate le capsule

Le temperature sono misurate e controllate rispetto ad un programma di variazione delle temperature in funzione del tempo. All'interno della cella viene fatto fluire un gas inerte, che serve per mantenere un'atmosfera controllata.

Il gas è preriscaldato prima dell'ingresso nella camera contenente il campione ed esce attraverso un foro di spurgo.

Si riporta la procedura da seguire per l'analisi DSC di un campione di materiale:

- Pesare il crogiolo in alluminio vuoto, sia la base, sia il coperchio;
- Verificare la presenza del riferimento all'interno della cella dello strumento;
- Pesare il campione, in quantità di 5 – 10 mg e inserirlo nel crogiolo che deve essere chiuso con l'apposito coperchio;
- Riporre il crogiolo sulla termocoppia libera nella cella verso l'operatore;
- Chiudere con accuratezza la cella e assicurarne la tenuta tramite le apposite viti da stringere a mano;
- Attraverso il software che interfaccia lo strumento (TA Instrument Explorer) impostare la rampa di temperatura desiderata, inserire la massa e il nome del campione inserito, misurare la portata di gas (aria o inerte) e riportare tutte le annotazioni che possono risultare utili in un tempo successivo nell'apposito box note. Fatto ciò è possibile avviare l'analisi;
- Il grafico riportante l'andamento della temperatura e del ΔH è visibile tramite il software TA Universal Analysis. Questo riporta il calore registrato in funzione della temperatura o del tempo.

Le curve prodotte dalla DSC riflettono le variazioni energetiche del campione esaminato, perché è misurata la differenza tra i flussi di calore nella sostanza e nel provino di riferimento, mentre entrambi sono sottoposti al programma controllato di temperatura.

Poiché l'analisi DSC viene condotta a pressione costante, il flusso di calore è equivalente alla variazione di entalpia: $dQ/dt = dH/dt$. In un processo endotermico, come può essere una transizione di fase, il calore è assorbito e quindi il flusso di calore al campione è maggiore di quello del riferimento, perciò la variazione del flusso di calore registrato è positiva. In un processo esotermico invece come la cristallizzazione o reazioni di ossidazione, si verifica il fenomeno opposto, per cui la variazione registrata è negativa.

A seconda del sistema di riferimento scelto i picchi endotermici saranno verso l'alto o verso il basso.

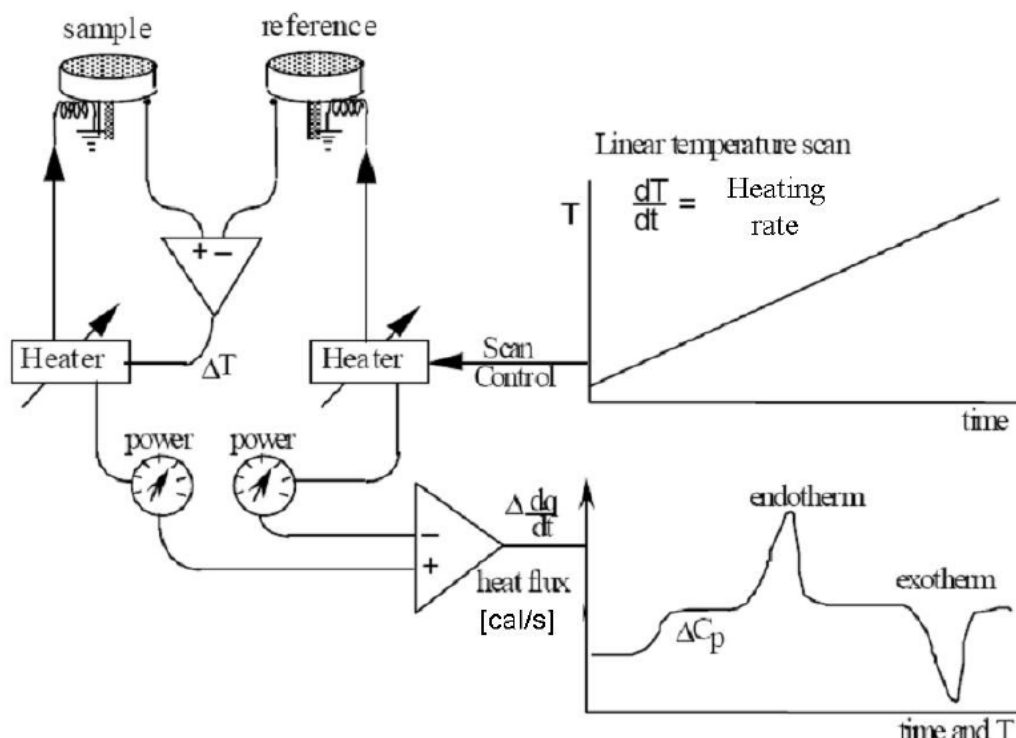


Figura 3.6. Schema di funzionamento della calorimetria a scansione differenziale

Da questo tipo di analisi è possibile ricavare la temperatura e il calore di fusione e la temperatura e il calore di cristallizzazione, oltre al grado di purezza e al calore specifico. Lo strumento fornisce i valori relativi al flusso di calore (Q), al tempo (t) e alla temperatura (T). Noti questi valori è possibile caratterizzare il materiale utilizzato.

3.2.2. Gascromatografo e spettrometro di massa (GC-MS)

Il GC-MS è composto di due unità, un gascromatografo Carlo Erba Instruments HRGC 5300 ed uno spettrometro di massa Carlo Erba Instruments QMD 1000. Lo strumento ha un controllo analogico che regola la programmata di temperatura del gascromatografo, l'eventuale split del campione e le condizioni del gas carrier (Figura 3.7).

Il controllo dello spettrometro di massa avviene tramite computer, attraverso il software Masslab.

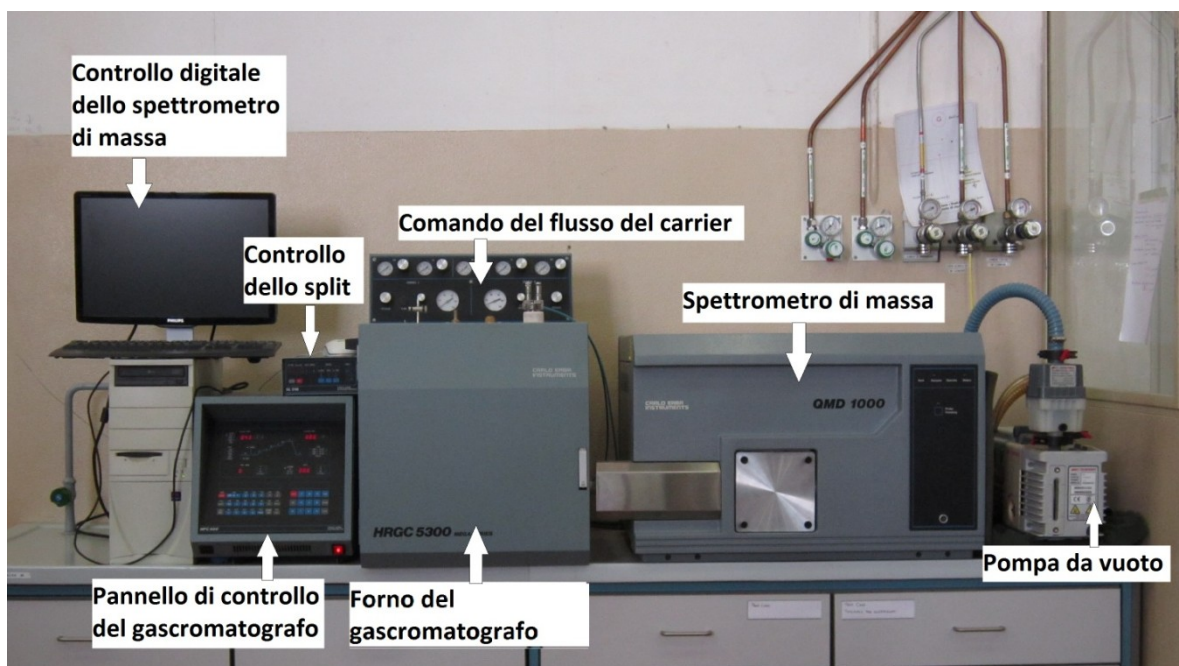


Figura 3.7. Il gascromatografo – spettrometro di massa utilizzato per le analisi

L'accoppiamento di queste due tecniche analitiche fa sì che il gascromatografo venga usato per la separazione dei composti, mentre lo spettrometro funziona da rivelatore. Il gascromatografo separa i composti di una miscela iniettata in volume noto, in base alla diversa ripartizione delle sostanze tra una fase mobile ed una stazionaria, secondo l'affinità di ogni sostanza per la fase stazionaria. La fase mobile è costituita dal gas carrier, in questo caso He. La gascromatografia richiede che tutti i componenti del campione iniettato vengano volatilizzati, per questo l'iniettore si trova ad una temperatura elevata, in modo che tutti i composti possano essere trascinati dal gas di trasporto. La fase stazionaria è composta da un liquido non volatile impregnato su una polvere che costituisce il riempimento della colonna capillare (se il materiale è depositato solo sulle pareti), o della colonna impaccata (se il materiale riempie completamente la colonna). La colonna utilizzata per le analisi è una colonna capillare Restek Rtx[®] – 5MS, specifica per solventi, pesticidi, idrocarburi, PCB, semivolatili. Si riportano le specifiche della colonna in Tabella 3.1.

Tabella 3.1. *Caratteristiche tecniche della colonna Restek usata nel gascromatografo*

Lunghezza	30 m
ID	0.25 mm
DF	0.25 μm
Fase stazionaria	5% difenilpolisilossani, 95% dimetilpolisilossani
Temperatura di utilizzo	-60° – 380°C

La colonna è collocata in una camera termostata di solito a circolazione di aria calda per assicurare una buona stabilità termica. Quando lo si ritiene necessario, la temperatura può essere fatta variare secondo un gradiente desiderato, per migliorare la separazione dei composti. Il campione iniettato è quindi separato nei suoi componenti sulla base della diversa affinità di ciascuno per la fase stazionaria. Quando il campione giunge all'uscita della colonna viene raccolto da un rivelatore. Per ogni tipo di sostanza rilevata si otterrà sul cromatogramma un picco più o meno alto secondo la quantità di sostanza presente. Le molecole possono essere identificate grazie al tempo di ritenzione, cioè l'intervallo di tempo dopo cui vengono eluite dal carrier.

Il cromatogramma ottenuto è analizzato mediante il software MassLynx, che consente di isolare i singoli picchi e di ricavarne, per ognuno, lo spettro di massa corrispondente. L'altezza di ogni picco sta ad indicare la quantità di sostanza presente nella miscela. Per un'analisi quantitativa delle sostanze è però necessario eseguire la calibrazione dello strumento. In questo caso, data la molteplicità delle molecole presenti, non è possibile al momento eseguire questo tipo di analisi: sarebbero necessari, infatti, un numero consistente di campioni standard per la calibrazione completa del gascromatografo.

Lo spettrometro di massa invece si basa sul principio della separazione in funzione del rapporto massa/carica di uno ione. La miscela di ioni è ottenuta facendo passare le molecole attraverso un fascio di elettroni ed energia nota. Le molecole ionizzate risultano più fragili e quindi si frammentano in ioni più piccoli, secondo la loro struttura chimica. Gli ioni una volta separati, raggiungono il rivelatore dove l'energia ricevuta è convertita in segnale elettrico opportunamente amplificato per produrre lo spettro di massa.

La ionizzazione delle molecole avviene ad opera di un fascio di elettroni prodotto da una sorgente ionica che varia secondo la tecnica usata. Le tecniche più comuni sono l'impatto elettronico, la ionizzazione chimica e l'elettrospray. Dal sistema di ionizzazione dipende il numero e la natura dei frammenti molecolari che compaiono nello spettro. La tecnica impiegata nello strumento è l'impatto elettronico, in cui un filamento di tungsteno incandescente emette un fascio di elettroni che vengono accelerati e entrando in contatto con una molecola le trasmettono energia, causando la

formazione di un radical catione (ione molecolare M^+). Questo tipo di ionizzazione, data l'elevata energia posseduta dagli elettroni rispetto a quella necessaria per la formazione dello ione molecolare, causa una frammentazione spinta della molecola originaria. La frazione di elettroni che non urta le molecole e la frazione di molecole non ionizzate vengono allontanate mediante una pompa ad alto vuoto. Gli ioni rimanenti invece sono convogliati all'analizzatore. L'analizzatore a quadrupolo è costituito da quattro barre cilindriche in metallo che delimitano il percorso degli ioni provenienti dallo ionizzatore (Figura 3.8).

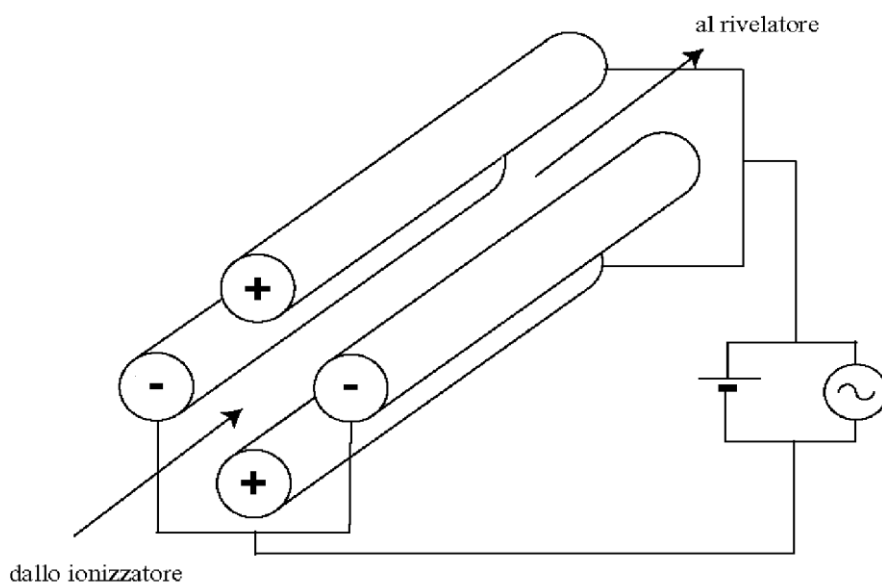


Figura 3.8. Schema dell'analizzatore a quadrupolo dello spettrometro di massa

Le barre hanno un potenziale elettromagnetico oscillante. In questo modo gli ioni compiono una traiettoria sinusoidale, che consente solo agli ioni con una data frequenza di oscillazione e una data energia cinetica di arrivare al rivelatore. Il rivelatore è costituito da dinodi, cioè dei moltiplicatori elettronici che amplificano la corrente prodotta dagli ioni che hanno superato l'analizzatore.

I segnali ottenuti vengono trasmessi ad un calcolatore in grado di rappresentare la quantità di ogni ione in funzione della sua massa, restituendo lo spettro di massa totale. L'utilizzo del software consente una veloce ricerca bibliografica nelle librerie di spettri in formato elettronico (la libreria usata è Wiley 6), e quindi di velocizzare l'identificazione dei composti.

Capitolo 4

Prove sperimentali e analisi dei risultati

La sperimentazione si è articolata su tre fronti distinti, mediante i quali si vuole indagare il processo di copiolisi di polipropilene e caffè attraverso varie tecniche, osservando e analizzando l'influenza di alcune variabili operative sui prodotti di reazione.

1. Si sono eseguite delle analisi tramite test DSC, per caratterizzare termicamente il materiale e quindi determinarne il punto di fusione, il grado di cristallinità, sia in atmosfera inerte, sia in atmosfera ossidante. Questa fase del lavoro è propedeutica alle sperimentazioni successive perché consente la determinazione delle condizioni operative dei primi test di pirolisi nel reattore. (§4.1)
2. Successivamente si sono condotti due set di prove nel reattore di pirolisi, variando:
 - a. le percentuali di materiale caricato a temperatura di pirolisi costante (§4.2.1);
 - b. la temperatura di pirolisi mantenendo la composizione del materiale caricato costante (§4.2.2).
3. Infine è seguita l'analisi al GC-MS dei prodotti di condensazione ottenuti dalla reazione, necessaria per l'identificazione e la classificazione dei composti (§5.1 e §5.2).

4.1 Test sperimentali DSC

I campioni di materiale esaminato mediante i test DSC sono prelevati da capsule di caffè composte di:

- un involucro esterno di polipropilene trasparente, (detto corpo della capsula),
- un coperchio superiore in polipropilene colorato,
- un coprisetto inferiore in polipropilene colorato a seconda del tipo di caffè contenuto,
- un filtro in polipropilene di colore marrone e un filtro di carta interni al corpo della capsula (Figura 4.1).

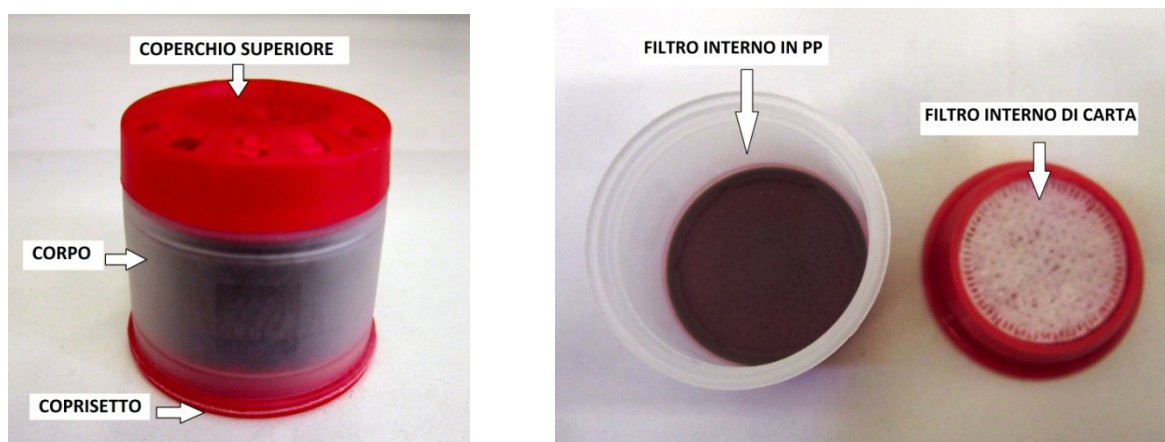


Figura 4.1. Capsula di caffè con indicate le varie componenti

Il polipropilene di cui è costituita la capsula è un polimero cristallino commerciale. La capsula ha una forma troncoconica, con diametro minore di 32 mm, diametro maggiore di 37 mm e altezza 33.5 mm. Ha un peso medio di 16 g, di cui il 59% in peso è costituito da polipropilene e il restante 41% da caffè, mentre le frazioni volumetriche dei due componenti sono al 50%. Per quantificare il grado di secco del caffè si è eseguito un test sia sul campione di caffè fresco, sia sul campione di caffè usato. Come metodica standardizzata per la valutazione del grado di secco, il campione, una volta pesato, è posto in stufa a 105°C per 24 ore. Terminata la prova, si pesa nuovamente il campione e la differenza in peso costituisce l'acqua evaporata. Il grado di secco risulta pari al 99.3% per il caffè vergine e 81.7% per il caffè usato.

La caratterizzazione termica in DSC delle diverse frazioni di materiale si ottiene riscaldando e raffreddando il campione, con storie termiche prestabilite: sui termogrammi si evidenziano i picchi corrispondenti ai cambiamenti di fase e alle reazioni a cui è soggetto il campione.

Per questo tipo di test si sono utilizzate delle capsule vuote, da cui sono stati prelevati dei campioni di pochi milligrammi ciascuno, dalle parti esterne della capsula: corpo trasparente, coperchio superiore e coprisetto, mediante scalfittura.

4.1.1. Test DSC in atmosfera ossidante

Il primo gruppo di test DSC è condotto in corrente ossidante. Per valutare la cristallinità del polimero ed il suo punto di fusione si sono eseguite delle prove sulle varie parti della capsula (Tabella 4.1):

Tabella 4.1. Prove DSC eseguite in corrente d'aria sulle varie componenti in polipropilene della capsula. Si riporta la percentuale di materiale degradato(3°colonna).

#	Materiale caricato	% degradata
1	Coprisetto rosso	0.0
2	Coprisetto rosso (riproducibilità)	0.0
3	Corpo trasparente	0.0
4	Corpo trasparente	3.7
5	Coperchio nero	6.1

La prima prova è stata condotta su un campione di coprisetto rosso. La programmata di temperatura prevede un riscaldamento di 2°C/min fino a 200°C, e un successivo raffreddamento fino a 40°C di 0.5°C/min. La velocità di raffreddamento è molto ridotta poiché lo strumento non è dotato di un fluido frigorifero ed il raffreddamento avviene per semplice scambio di calore con l'ambiente esterno. Utilizzando velocità di raffreddamento superiori ad 1°C/min si genera instabilità nello strumento, interrompendo inoltre l'acquisizione dei dati.

Per verificare la riproducibilità dello strumento si è eseguito nuovamente il test (Figura 4.2), che ha confermato il corretto funzionamento della DSC. Analogamente al primo sono stati condotti poi i test sul corpo della capsula e sul coperchio nero. I dati che si possono ricavare da un tracciato DSC (che in generale per un polimero cristallino presenta un picco di fusione nella curva di riscaldamento ed un picco di ricristallizzazione nella curva di raffreddamento, Figura 4.2) sono: temperatura di fusione, entalpia di fusione e grado di

cristallinità. La temperatura di fusione del campione si può leggere sull'asse delle ascisse, in corrispondenza al picco negativo (verso il basso) sulla curva di riscaldamento: essa si registra in media attorno ai 167°C. L'entalpia di fusione si calcola come l'integrale del picco di fusione, pari a 76.09 J/g, moltiplicato per la costante di cella, che è un numero adimensionale caratteristico dello strumento (in questo caso vale 0.9101).

Piccoli scostamenti dal valore medio sono dovuti a variazioni nella composizione del materiale.

Nota il valore di entalpia di fusione si è potuto calcolare il grado di cristallinità. Il grado di cristallinità si ottiene dai valori di entalpia di fusione sperimentale e di letteratura del polimero:

$$\Delta H_m(\text{exp}) = 76.09 \text{ J/g}$$

$$\Delta H_m(\text{th}) = 8.70 \text{ kJ/mol}$$

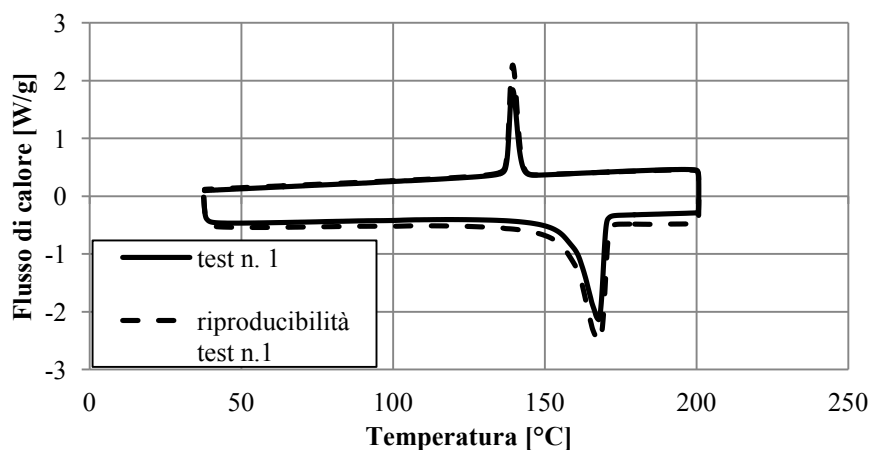


Figura 4.2. Tracciato DSC relativo al test n. 1 e n. 2 (riproducibilità), eseguiti su un campione di coprisetto rosso, riscaldando a 2°C/min fino a 200°C e successivamente raffreddando a 0.5°C/min fino a 40°C.

Per riportare entrambi i valori alla stessa unità di misura è necessario tener conto della costante di cella e del peso molecolare del monomero di polipropilene. Il peso molecolare del monomero è pari a 42 g/mol. Moltiplicando il valore di $\Delta H_m(\text{exp})$ per il peso molecolare e la costante di cella si ottiene:

$$\Delta H_m(\text{exp}) = 2.91 \text{ kJ/mol}$$

da cui si può calcolare il grado di cristallinità α come:

$$\alpha = \Delta H_m(\text{exp}) / \Delta H_m(\text{th}) = 33.43\%.$$

Analizzando e confrontando i tracciati relativi alle diverse parti della capsula, si nota che pur in atmosfera ossidante a 200°C non si rilevano degradazioni. Si riscontra invece una differenza sostanziale nel comportamento ad alta temperatura (Figura 4.3) del corpo della capsula e del coperchio rispetto al coprisetto.

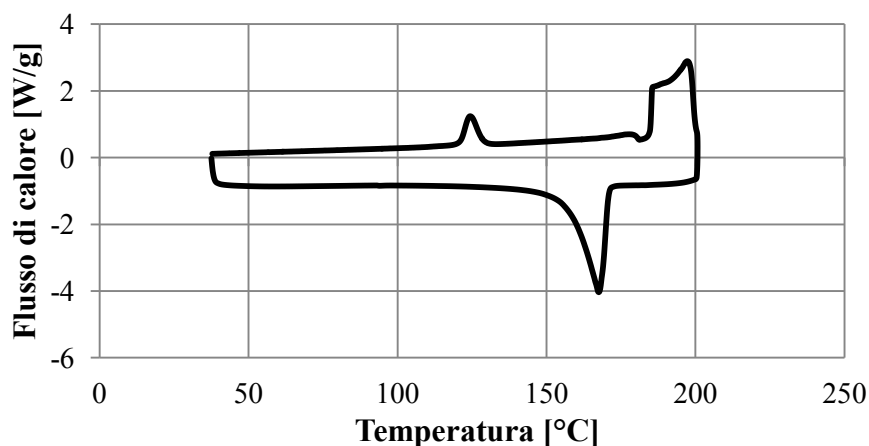


Figura 4.3. Tracciato DSC relativo al test n. 3 eseguito su un campione prelevato dal corpo della capsula, riscaldando a 3°C/min fino a 200°C e raffreddando poi a 1°C/min fino a 40°C.

La differenza si rileva nella presenza di picchi esotermici nella parte destra del tracciato, ad alte temperature, che possono riflettere la diversa colorazione dei prodotti.

Altri test DSC in atmosfera ossidante sono stati eseguiti anche sul caffè, sia da solo, sia miscelato al polipropilene (Tabella 4.2), per studiarne il comportamento termico. Tutti i termogrammi sono riportati in Appendice A.

Tabella 4.2 Prove DSC, in atmosfera ossidante, sul caffè e sulla miscela polipropilene-caffè

#	Materiale caricato	% degradata	#	Materiale caricato	% degradata
6	Caffè	4.5	12	Caffè	56.9
7	Caffè	55.4	13	Corpo trasparente e coperchio	2.8
8	Caffè + coprisetto e corpo capsula	74.6	14	Coprisetto e corpo trasparente	6.6
9	Coprisetto e corpo capsula	91.1	15	Coprisetto e corpo trasparente	32.6
10	Coprisetto rosso	0.0	16	Coprisetto e corpo trasparente	98.2
11	Caffè	27.5	17	Coprisetto rosso e corpo trasparente	90.5

Il caffè (test 7 in Figura 4.4) se sottoposto a riscaldamento in aria, evidenzia l'inizio di un processo esotermico a temperature poco superiori ai 200°C, fino a registrare un picco fortemente esotermico intorno ai 300°C.

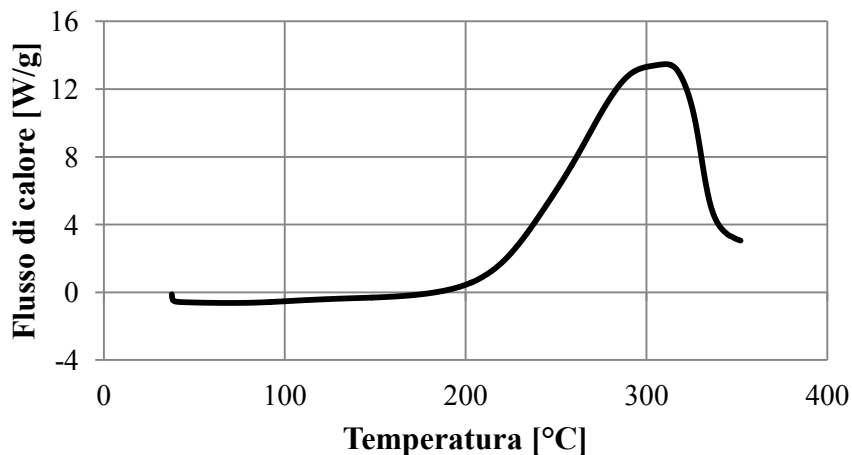


Figura 4.4. Tracciato DSC relativo al test n. 7 eseguito sul caffè, riscaldando fino a 350°C a 2°C/min.

Il grafico in Figura 4.4 mostra che la degradazione in aria del caffè avviene a temperatura inferiore a quella del polipropilene, poiché è stato mostrato nelle prove precedenti che a 200°C il polipropilene non subiva degradazioni. Con il test successivo, si vuole conferma di questa ipotesi. Il test 8 quindi è ripetuto, nelle stesse condizioni termiche del test 7, miscelando il caffè al polipropilene, in proporzioni tali da riprodurre le percentuali di una capsula su piccola scala.

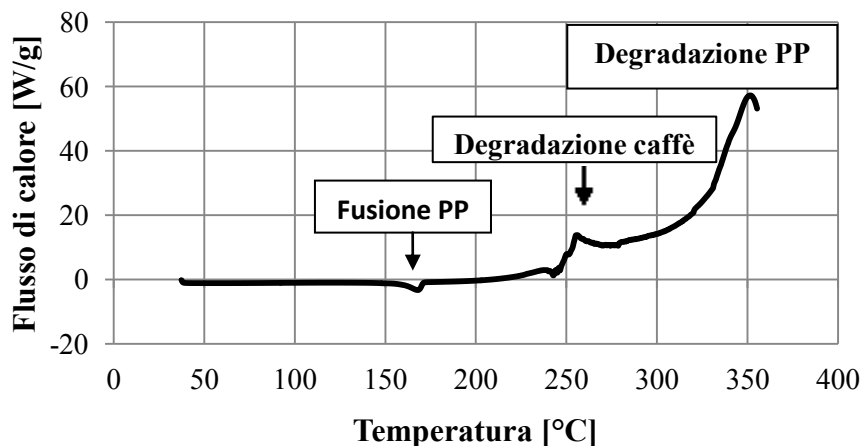


Figura 4.5. Tracciato DSC relativo al test n. 8 eseguito su caffè e polipropilene, riscaldando a 2°C/min fino a 350°C.

Il tracciato DSC di Figura 4.5 evidenzia due picchi separati, uno a 260°C circa e uno a 350°C. Il primo indica la degradazione del caffè ed il secondo la degradazione del polipropilene.

Si nota inoltre dalla Figura 4.5 con riferimento all'entità del flusso di calore, si evidenzia un valore del flusso termico maggiore rispetto al test n. 7: questo può far supporre che l'ossidazione del materiale polimerico sia più esotermica di quella della sola biomassa.

Sebbene il metodo di degradazione scelto per questo lavoro di tesi sia la pirolisi, i test DSC in atmosfera ossidante forniscono in ogni caso un'indicazione del comportamento termico del materiale in esame.

4.1.2. Test DSC in atmosfera inerte

Terminati i test DSC in aria, si esegue un set di prove in atmosfera inerte, utilizzando elio, per verificare il comportamento termico del materiale plastico, proprio simulando una pirolisi. La programmata di temperatura consiste in una rampa di riscaldamento di 5°C/min fino alla temperatura finale di pirolisi desiderata, cui segue un tratto isoterma per un intervallo di tempo variabile. La temperatura della prima prova di questo nuovo set è stata scelta da dati di letteratura che riportano prove sperimentali a 320°C a cui si verifica la degradazione del polimero [17]. Con il prosieguo delle prove la temperatura è stata aumentata, sulla base di considerazioni sul livello di degradazione raggiunto: si vuole raggiungere una percentuale di degradazione sufficientemente significativa, corrispondente ad almeno il 25% in peso. Le prove sono state condotte soprattutto su polipropilene, per trovare la temperatura di pirolisi ideale a cui la degradazione del polimero sia significativa.

Tabella 4.3. Dettaglio delle prove DSC eseguite in atmosfera inerte (He).

#	Materiale caricato	% degradata
18	Corpo trasparente e coperchio rosso	8.7
19	Corpo trasparente e coperchio rosso	17.1
20	Corpo trasparente e coperchio rosso	37.8
21	Caffè usato	76.5
22	Corpo trasparente e coperchio rosso	31.4

Con questo set di prove, si è interessati ad indagare la temperatura minima di pirolisi, così da riuscire a massimizzare la degradazione, una volta trasferito il processo su scala di laboratorio, nel reattore di pirolisi. Il primo test (n. 18) è condotto riscaldando fino a 320°C, cui segue un'isoterma di 300 minuti, che realizza una degradazione solo dell'8.7%. Alzando la temperatura nelle prove successive, eseguite a 350°C (n. 19) e 360°C (n. 20), si giunge a ottenere una degradazione del 38%. Il tempo di permanenza a 360°C nel test n. 20 è stato ridotto a 180 minuti poiché, nei test n. 18 e n. 19, si era rilevato un valore costante del flusso di calore oltre i 100 minuti dall'inizio della prova (Figura 4.6), segno che gran parte della degradazione avviene prima. La temperatura massima, è raggiunta dopo 60 minuti e viene mantenuta per 300 minuti, così da dare il tempo alla degradazione di completarsi. In realtà osservando il tracciato in Figura 4.6, si nota che il flusso di calore rimane costante dopo un breve intervallo, di circa 50 minuti. Per sicurezza però l'intervallo isoterma della prova seguente non è stato ridotto in modo eccessivo. Il tempo di permanenza ad alta temperatura non è quindi una variabile molto significativa per quanto riguarda il livello di degradazione raggiungibile.

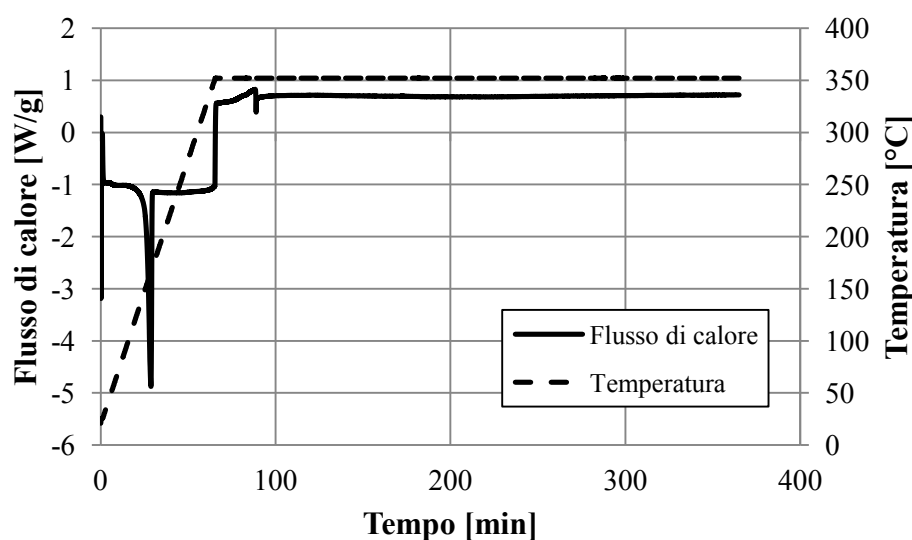


Figura 4.6. Tracciato DSC relativo al test n. 19, eseguito su polipropilene in atmosfera inerte, riscaldando a 5°C/min fino a 350°C, con un intervallo isoterma a 350°C di 300 minuti.

Per conferma sperimentale, è stato eseguito anche a 360°C il test della durata di 300 minuti sul campione di polipropilene (n. 22). Il valore di degradazione che si ottiene in questo caso appare piuttosto basso ed è pari al 31%. Questa anomalia è dovuta alla fuoriuscita di materiale plastico dal crogiolo di alluminio, verificatasi nel corso del test n.20, che ha portato ad un'errata valutazione del peso finale del campione. Questo probabilmente è dovuto allo sviluppo di liquidi ad alto peso molecolare che evaporando sollevano il coperchio del crogiolo. Nelle prove DSC a più alta temperatura, sono stati riscontrati residui di

materiale fuoriuscito dal crogiolo di alluminio. Questo non permette di avere risultati accurati sulla percentuale degradata, poiché le misure di peso al termine della prova potrebbero risultare falsate.

Dalla letteratura [38] è noto che il caffè è soggetto a pirolisi a temperature inferiori a quelle del polimero. Per quanto riguarda le prove DSC in atmosfera inerte quindi, sul caffè si è eseguita solo una prova a 360°C per 300 minuti (n. 21), poiché essendo questa la temperatura minima per una pirolisi sensibile del materiale plastico, non si reputa necessario al momento, indagare il comportamento del caffè a temperature inferiori. Ne risulta una degradazione del 76% in peso.

Terminato quest'ultimo set di prove, si passa alla fase successiva della sperimentazione, eseguendo i test non più su campioni di pochi milligrammi nel crogiolo dello strumento DSC, ma su campioni più significativi all'interno del pirolizzatore: i dati raccolti sono sufficienti per la caratterizzazione del materiale e per l'impostazione delle prove di pirolisi nel reattore.

In conclusione, dai test DSC eseguiti si sono ricavate, oltre alle caratteristiche del polimero in esame, informazioni sul comportamento termico dei due materiali oggetto dello studio: in particolare si segnala che la percentuale di degradazione raggiunta dai due materiali, nelle stesse condizioni di pirolisi, è sensibilmente diversa, e risulta maggiore quella del caffè rispetto al polipropilene. Questo conferma il dato riscontrato in studi di letteratura [38], riguardante la degradazione anticipata del materiale organico rispetto a quello polimerico.

4.2. Pirolisi nel reattore

Prima di iniziare i test di pirolisi nel reattore, i cui dettagli tecnici sono discussi nel capitolo precedente, si sono resi necessari dei test per la valutazione del profilo termico all'interno del reattore stesso. Per indagare il profilo di temperatura in un'apparecchiatura, se ne riempie l'intero volume con materiale inerte. Questo garantisce l'uniformità della conducibilità termica. In questo caso il volume del reattore è riempito con sabbia ed è opportunamente isolato esternamente con lana di roccia. Il riscaldamento è ottenuto tramite le due resistenze a fascia esterne. Il reattore è attraversato da una corrente di gas inerte, argon, pari a 100 ml/min. Nella fase iniziale, si sono riscontrati problemi di riscaldamento, evidenziati da una grande differenza di temperatura tra il valore del set point impostato alla parete esterna e l'interno del reattore.

Questi problemi sono stati risolti dopo molti tentativi di miglioramento dello scambio termico, con la sostituzione e la messa a punto delle fasce riscaldanti e dell'isolamento

termico. Una delle due fasce riscaldanti aveva un diametro leggermente maggiore delle dimensioni del reattore e dato che procedendo con il riscaldamento, le pareti esterne di rame si ossidavano e diminuivano seppur di frazioni di millimetri il diametro del reattore, veniva a mancare il contatto tra la fascia riscaldante e il reattore. Inoltre si è aumentato lo strato di materiale isolante per limitare ulteriormente il verificarsi di dissipazioni di calore verso l'esterno.

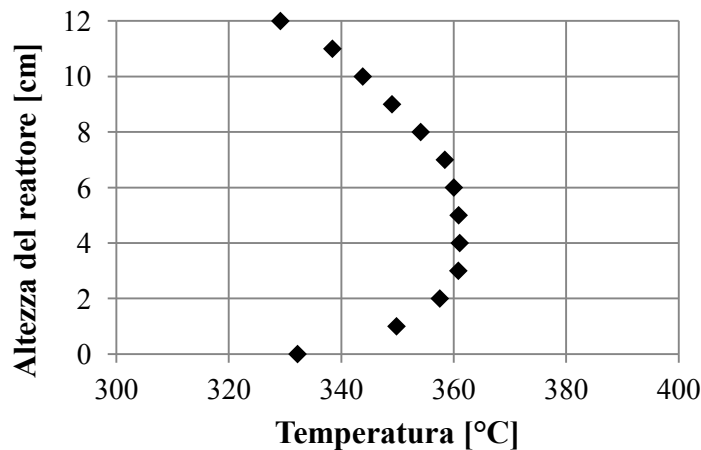


Figura 4.7. Profilo di temperatura assiale nel reattore. Il set point per la temperatura è impostato a 360°C.

Il profilo termico infine ottenuto risulta più omogeneo lungo l'asse verticale (Figura 4.7), soprattutto nella zona del reattore che si trova tra i 3 e i 7 centimetri la temperatura è pressoché costante e coincide con il valore di set point (360°C). Questo è importante poiché proprio a quell'altezza viene posizionato il materiale reagente.

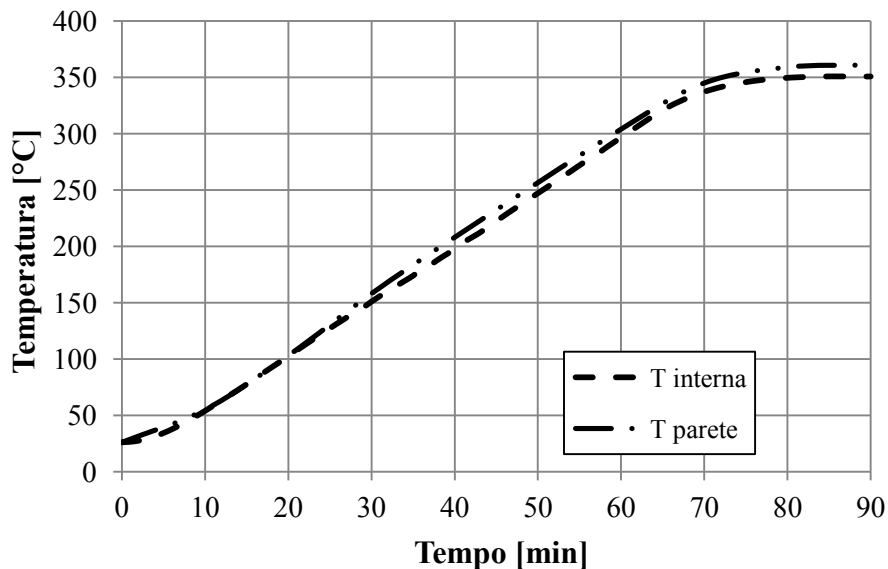


Figura 4.8. Confronto tra il profilo di temperatura della parete del reattore e l'interno, durante la rampa di riscaldamento e nel tratto isoterma. Il set point per la temperatura finale è impostato a 360°C, a cui si giunge con una velocità di 5°C/min.

Completata la messa a punto del sistema di riscaldamento, si assiste ad un deciso miglioramento nello scambio termico alla parete, come si nota dalla Figura 4.8, tant'è che si registrano solo piccole differenze di temperatura in direzione radiale, tra la parete interna e il centro del reattore. Durante la fase di riscaldamento del reattore le pareti si trovano ad una temperatura superiore di circa 15°C, rispetto all'interno. Questa differenza diminuisce nel tratto isoterma. Si può considerare buono lo scambio termico alla parete e pertanto è possibile iniziare la campagna sperimentale di pirolisi.

L'obiettivo dell'indagine sperimentale è verificare quali prodotti si possano ottenere dalla pirolisi della miscela di polipropilene e caffè, variando le loro percentuali relative e la temperatura di reazione. Si è interessati anche ad eseguire un confronto con i risultati riportati in letteratura, sebbene la comparazione sia possibile solo con studi che considerano polipropilene miscelato a materiale lignocellulosico e in un intervallo di temperatura di pirolisi comparabile [23].

Per verificare il comportamento del materiale nel reattore e trovare le condizioni ottimali a cui operare, si sono condotte alcune prove con solo PP puro caricato nel reattore. Il polipropilene utilizzato è HH450FB-Borealis, un polimero cristallino isotattico, la cui temperatura di fusione è di 161-165°C. Il materiale si presenta in forma di granuli (scheda tecnica in Appendice). Non è stato utilizzato il polipropilene costituente le capsule poiché sarebbe stato necessario macinarle. La configurazione iniziale del reattore prevedeva l'alimentazione del gas di trasporto (*carrier*) dalla testa del reattore. In seguito al rilevamento di un consistente deposito di polipropilene fuso sul fondo e sulle parti interne del reattore, si è deciso di invertire l'alimentazione del gas, inviando l'inerte dal fondo del reattore, per contrastare in parte la forza di gravità, caricando il polipropilene miscelato a sabbia per limitare i depositi sul fondo. Quest'accortezza ha permesso di mantenere il materiale all'interno dell'apposito cilindro durante tutta la prova e di renderlo uniformemente permeabile al gas carrier, assicurando quindi il corretto svolgimento del test. Trovato l'assetto ottimale per la conduzione delle prove sperimentali si passa all'introduzione di modifiche sui parametri di partenza.

La prima variabile che si decide di modificare per verificarne l'influenza sulla reazione, è la velocità di riscaldamento. In letteratura [15,19] si riporta una variazione nella distribuzione dei prodotti, proprio in funzione di questa variabile. Variare la velocità di riscaldamento significa modificare anche la temperatura a cui inizia la pirolisi e la velocità con cui avviene la degradazione [15,17]. Le prove sono organizzate aumentando man mano la velocità di riscaldamento (3, 5, 7 e 10°C/min). La temperatura massima impostata al reattore rimane sempre a 360°C e a questa temperatura si resta per 180 minuti. Le condizioni sono state scelte sulla base delle precedenti prove DSC in cui a 360°C, temperatura compatibile con l'utilizzo delle fasce riscaldanti, si è notato un adeguato livello di degradazione e un intervallo di 180 minuti necessario per ottenere la pirolisi del

materiale. L'ipotesi iniziale è che riscaldando lentamente si dovrebbe assistere ad una degradazione anticipata e quindi, a parità di temperatura, ad una maggiore degradazione. Riscaldando velocemente, invece la degradazione dovrebbe iniziare a temperatura più elevata, ma svilupparsi con maggiore rapidità.

Si attende questo risultato poiché con un riscaldamento più celere, il materiale fonde ma non ha il tempo per colare all'interno del cilindro e formare agglomerati con la sabbia inerte, iniziando subito la fase di degradazione. Questa ipotesi però non trova riscontro nei dati sperimentali che si riportano in Figura 4.9.

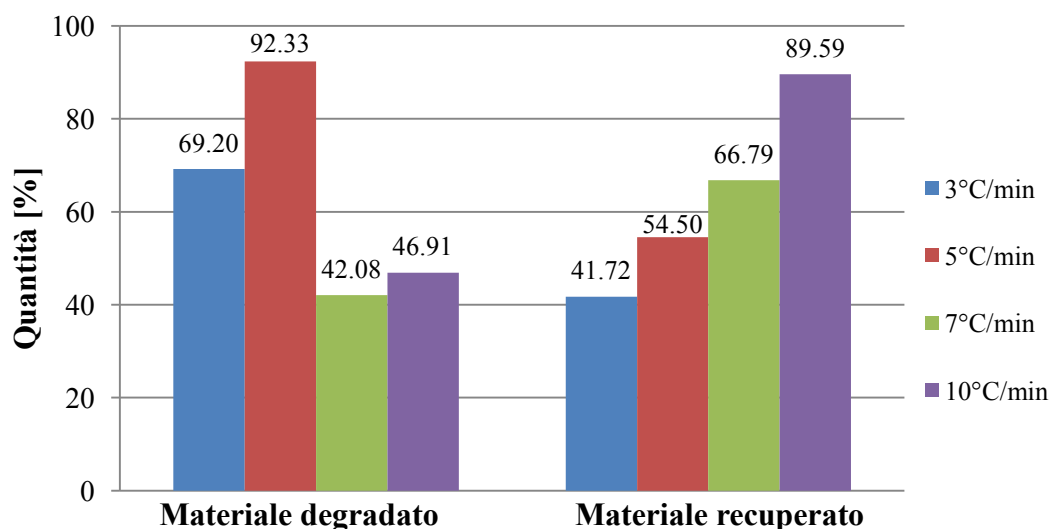


Figura 4.9. Risultati dei test di pirolisi a velocità di riscaldamento variabile: livello di degradazione e percentuale di prodotti raccolta.

Nella parte sinistra del grafico si riporta il livello di degradazione ottenuto, nella parte destra la percentuale di prodotti raccolta, rispetto al totale dei prodotti ottenuti. Si nota come l'andamento del livello di degradazione non sia lineare, ma sia presente un netto distacco tra le prime due prove (3 e 5°C/min) e le ultime due (7 e 10°C/min). Una possibile spiegazione dei risultati ottenuti è l'impreciso posizionamento della termocoppia all'interno del reattore e quindi l'eventualità che la temperatura effettiva di pirolisi sia diversa da quella misurata. La seconda parte del grafico invece conferma l'ipotesi di [19], secondo cui all'aumentare della velocità di riscaldamento si ottengono tra i prodotti specie più pesanti. Infatti riscaldando velocemente, il materiale è sottoposto ad alte temperature per un tempo limitato, e non si decompone in prodotti più leggeri-

È parsa evidente la necessità di eseguire molte prove sperimentali per comprendere esattamente la distribuzione di temperatura nel reattore al variare della velocità di riscaldamento, e quindi poter comprendere appieno il fenomeno. Questo però comporterebbe una digressione che si allontana molto dall'obiettivo iniziale. L'argomento è comunque di grande interesse e potrà essere ripreso in studi successivi.

Prima di iniziare i due set di prove prefissati (a composizione variabile e a temperatura variabile), si vuole determinare un set di condizioni standard a cui eseguire la pirolisi per testare l'affidabilità del reattore. A questo proposito si ripete due volte un test su polipropilene puro, con velocità di riscaldamento pari a 5°C/min e temperatura finale di pirolisi di 360°C, con portata di gas inerte pari a 100 ml/min. Si decide di verificare il grado di riproducibilità con riferimento al livello di degradazione delle due prove. Calcolando la percentuale di materiale degradato si ottiene nel primo caso un valore di 38.79%, nel secondo 36.56%. Si considera quindi buona la riproducibilità dei test di pirolisi, ammettendo sul materiale degradato un errore del 2.5% circa. La Tabella 4.4 riassume il set finale di condizioni operative che sarà usato per le prove successive.

Tabella 4.4. Condizioni operative a cui è condotto il primo set di prove di pirolisi

Temperatura finale di pirolisi	360°C
Velocità di riscaldamento	5°C/min
Tempo di pirolisi	180 min
Portata di gas inerte	100 ml/min

4.2.1. Pirolisi a composizione variabile

Questo set di prove è sviluppato aumentando in modo graduale la frazione volumetrica di polipropilene nella miscela polipropilene-caffè, fino a raggiungere il rapporto volumetrico reale dei due componenti nella capsula: le frazioni volumetriche dei due materiali nella capsula, si calcolano dalle frazioni massive riportate in §4.1. Per il calcolo, è stato necessario determinare sperimentalmente la densità dei materiali, come densità battuta a 1000 colpi, i cui valori sono riportati in tabella 4.5.

Tabella 4.5. Valori di densità battuta a 1000 colpi dei materiali reagenti ed inerti usati nei test di pirolisi

Materiale	Polipropilene	Caffè	Sabbia
Densità [kg/m³]	542.0	383.6	1470.0

Il rapporto volumetrico di polipropilene e caffè nella capsula è pari a 50%-50%. Per queste prove si continua a utilizzare il polipropilene puro granulato HH450FB Borealis, mentre il caffè è prelevato realmente dalle capsule contenenti materiale vergine non ancora utilizzato. La scelta di usare caffè nuovo, e di non prelevarlo da capsule usate, sta nella variabilità

della composizione di SCG: questa risulta diversa a seconda della tecnica di estrazione utilizzata per la preparazione della bevanda. Pertanto, per garantire una composizione quanto più costante del materiale di partenza, si è preferito utilizzare il materiale vergine. La sequenza delle prove è la seguente (Tabella 4.6):

Tabella 4.6. *Primo set di prove di pirolisi a composizione variabile*

# test	% vol PP	% wt PP	Massa PP [g]	% vol caffè	% wt caffè	Massa caffè [g]
1	10	14	0.813	90	86	5.179
2	20	26	1.626	80	74	4.603
3	30	38	2.439	70	62	4.028
4	40	49	3.252	60	51	3.452
5	50	59	4.065	50	41	2.877

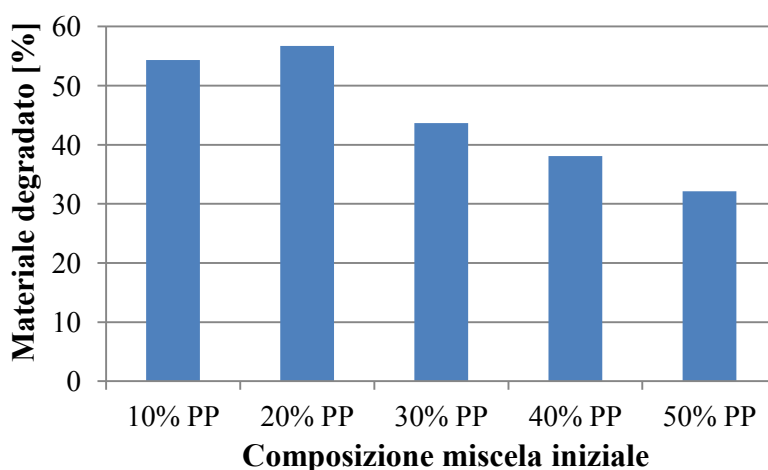
Per determinare le quantità dei due reagenti da caricare nel reattore si è deciso di mantenere costante il volume totale occupato dalla sabbia nei test precedenti (a velocità di riscaldamento variabile). Di conseguenza è variata la massa totale introdotta. Calcolato il volume occupato dalla sabbia, che risulta pari a 0.015 dm^3 , e ricavate le frazioni volumetriche dei reagenti, tramite la densità si sono ottenuti i valori in grammi di ogni reagente, per ogni prova. In questo set di prove non viene utilizzata la sabbia come supporto, ma si sceglie di sfruttare la presenza del caffè per evitare il deposito di polipropilene sul fondo del reattore. Durante l'allestimento della prova quindi si carica prima il caffè e in seguito il polipropilene, in modo da stratificare i componenti.

La Tabella 4.7 riassume i risultati ottenuti in questi primi test di pirolisi. Al termine delle prove si è riscontrata una grande differenza tra i primi tre test e gli ultimi due, dove la quantità di polipropilene diventa importante. Infatti, all'apertura del reattore, si sono notati grandi depositi di polipropilene non degradato sulle griglie di sostegno fondo e sulle pareti del reattore.

Tabella 4.7. Risultati del primo set di prove di pirolisi: livello di degradazione

# test	% materiale degradato
1	54.33
2	56.70
3	43.64
4	38.06
5	32.15

Da questi risultati (Figura 4.10) si può dedurre che la presenza di polipropilene causa una diminuzione nella percentuale totale di materiale degradato.

**Figura 4.10.** Andamento del livello di degradazione al variare della percentuale di polipropilene presente nella miscela iniziale

La letteratura [16] riporta che temperatura minima di pirolisi è di 370°C per il polimero cristallino, anche se dalle prove sperimentali eseguite in laboratorio in DSC, è stata segnalata una degradazione, seppur minima, già a 320°C. Lavorando quindi a temperature ridotte (360°C), la degradazione del polipropilene è risultata parziale.

Eseguendo un test di durata inferiore a quella standard, 100 minuti dopo aver raggiunto i 360°C, e confrontandolo con uno di durata standard 300 minuti, mantenendo costanti tutte le altre condizioni operative, si nota che il livello di degradazione è paragonabile nei due test. In entrambi i test, infatti, la percentuale di materiale degradato è vicina al 43% (test n. 3). Questo indica che la pirolisi avviene in gran parte nel primo periodo del test, già nei primi 100 minuti. Si può affermare inoltre, dall'osservazione dei gas di pirolisi, che avvenga prima la degradazione del caffè, e in seguito del polipropilene. Infatti, i gas che

vanno via via a condensare hanno inizialmente un colore bruno e diventano bianchi o incolori verso la fine della reazione. Quest'ipotesi trova conferme in letteratura [38], dove si riporta un meccanismo di reazione a due stadi nella copiolisi di polipropilene e biomassa. Come è stato mostrato nei precedenti test in DSC, la temperatura a cui la biomassa subisce degradazione è inferiore rispetto a quella del polipropilene, che necessita invece di temperature maggiori per raggiungere la scissione delle catene polimeriche, a causa della sua struttura cristallina.

I prodotti che si ottengono dalla reazione sono raccolti nei due stadi di condensazione: la prima frazione, che contiene i composti più pesanti, ha un colore bruno, mentre nel secondo stadio si raccoglie un liquido trasparente.

La diversa colorazione non significa però che nel primo stadio siano presenti solo i prodotti derivanti dalla degradazione del caffè e nel secondo stadio ci siano solo quelli relativi alla pirolisi del polipropilene, poiché i prodotti si combinano tra loro per dare origine a composti diversi e più complessi.

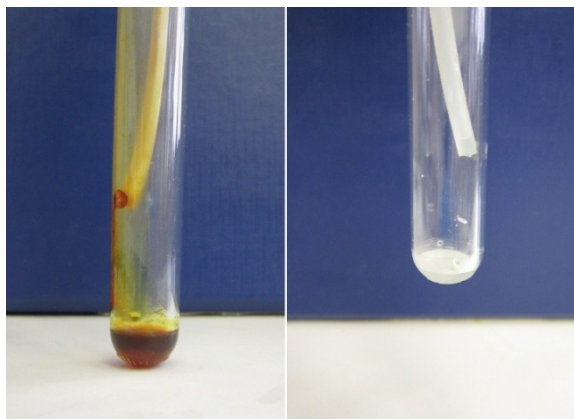


Figura 4.11. *Prodotti di pirolisi: a sinistra il condensato nel primo stadio, a destra il materiale raccolto nel secondo stadio di condensazione.*

Si può notare dalla Figura 4.11 che nel primo stadio i prodotti raccolti sono stratificati, per la presenza di una fase oleosa a minore densità in superficie e di una fase acquosa che si deposita sul fondo.

4.2.2. Pirolisi a temperatura variabile

Come secondo set di prove sperimentali si è scelto di indagare il ruolo della temperatura nella pirolisi della miscela dei due materiali. Per quanto riguarda il rapporto tra i due componenti, polipropilene e caffè, si mantiene quello proprio della capsula intera, quindi 50% vol PP e 50% vol caffè. Dato che nei test precedenti si sono riscontrati problemi a

causa della fusione del polipropilene e del suo successivo deposito sul fondo del reattore quando il quantitativo di polimero è così elevato, si è deciso di reintrodurre come inerte un piccolo quantitativo di sabbia (10 grammi) che funga da ulteriore sostegno al materiale plastico, presente in grande quantità. Per svolgere al meglio la funzione di sostegno, la sabbia deve essere caricata sul fondo del cilindro, sopra di questa si carica il caffè e infine il polipropilene. Si ripete il test a 360°C e si procede aumentando per ogni test la temperatura finale di pirolisi di 20°C. La sequenza delle prove è la seguente (Tabella 4.8):

Tabella 4.8. *Secondo set di prove di pirolisi a temperatura variabile*

# test	Temperatura di pirolisi [°C]
6	360
7	380
8	400
9	420

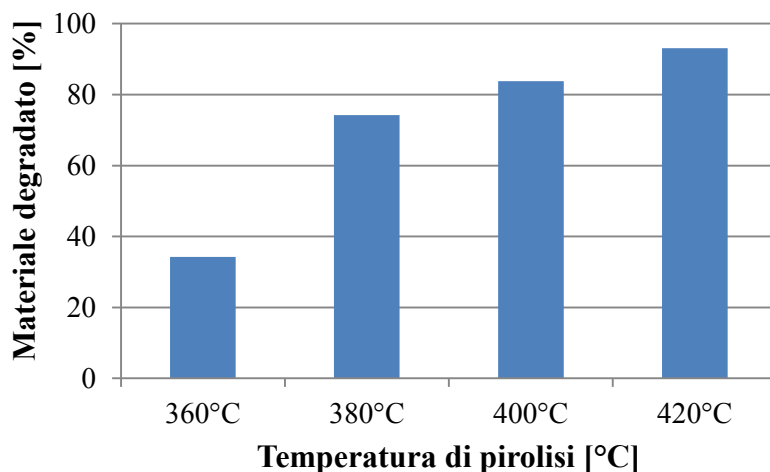
Nel ripetere il test n. 6 si vuole verificare che l'inserimento di sabbia non causi alcuna modifica alla pirolisi, facendo sempre riferimento alla percentuale di materiale degradata. Questo è confermato poiché il livello di degradazione raggiunto è simile al precedente e pari al 34% circa. La prima cosa che si osserva dall'analisi visiva di tutti i prodotti nelle diverse prove è la loro diversa viscosità e densità. In questo set di prove gli stadi di condensazione sono tre, di cui uno, il primo ad alta temperatura, a 65°C. In questo stadio si raccolgono i prodotti più pesanti, come cere e composti idrocarburici a lunga catena. Alla vista, i prodotti raccolti in questo stadio appaiono compatti e di colore bruno. La colorazione risulta più scura sul fondo della provetta e più chiara sulla sommità. Il secondo stadio di condensazione a temperatura ambiente non presenta particolato disperso nel liquido e appare di colore più chiaro rispetto al set di prove precedenti, proprio per la presenza di un precedente stadio di condensazione. I prodotti raccolti nel terzo stadio di condensazione a freddo a -20°C invece risultano incolori e semisolidi alla temperatura di condensazione, liquidi a temperatura ambiente.

Aumentando la temperatura a 380°C (test n. 7) il livello di degradazione del materiale caricato è maggiore rispetto al test condotto a 360°C. Proprio in questo intervallo di temperatura si registra un aumento considerevole del livello di degradazione. Un ulteriore incremento, seppur minore, si ha nei test a seguire. Si riporta in Tabella 4.9 un riassunto dei livelli di degradazione ottenuti nelle varie prove.

Tabella 4.9. Livelli di degradazione del secondo set di test di pirolisi

# test	% materiale degradato
6	34.21
7	74.21
8	83.80
9	93.07

In Figura 4.12 si riportano i risultati ottenuti dai test di pirolisi appena esposti, per un'immediata comprensione.

**Figura 4.12.** Andamento del livello di degradazione al variare della temperatura di pirolisi

All'apertura del reattore si nota che il materiale residuo, costituito da sabbia, polipropilene e caffè non degradati, è tanto più coeso all'interno del cilindro di acciaio, quanto più bassa è la temperatura di pirolisi. Questo fenomeno porta ad ipotizzare che il polipropilene, una volta fuso, si disperda nella matrice solida composta di sabbia e caffè, impregnandola. In questo stato è sottoposto alla degradazione termica.

In Figura 4.13 è ben evidente la differenza tra i residui di due test a diversa temperatura: a sinistra, il residuo della pirolisi condotta a 360°C risulta aggregato per la maggior parte. Anche la sabbia, che era stata inserita con funzione di sostegno, ha formato con il polipropilene degli agglomerati molto compatti. Si può notare la presenza del materiale plastico residuo dalla colorazione biancastra presente sui vari agglomerati di sabbia e di residuo del caffè. Il caffè si è degradato, ma il suo residuo solido (detto char) ha formato un unico agglomerato con il polimero.

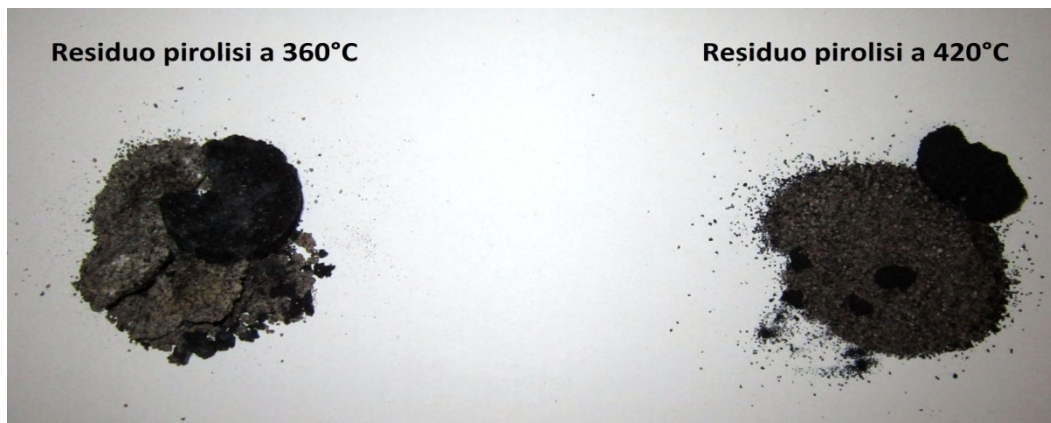


Figura 4.13. *Residui solidi di pirolisi a diverse temperature*

A destra, il residuo del test eseguito a 420°C, invece, mostra un materiale senza blocchi di polveri aggregate. Sono presenti solo pochi agglomerati di char derivato dalla degradazione del caffè, ma, a differenza del caso precedente, risultano molto più fragili. La sabbia non ha formato agglomerati e non sono visibili in questo caso residui di polipropilene, poiché non si osserva la sua caratteristica colorazione biancastra sui residui. Si può quindi affermare che quanto più elevata è la temperatura di pirolisi, maggiore è il livello di degradazione del polipropilene. Di conseguenza si osserva minore compattezza del solido residuo al termine della prova, poiché il polipropilene, che funge da agente di coesione per le polveri, si è degradato.

Capitolo 5

Analisi dei prodotti ottenuti dalla copiolisi

Questo capitolo è dedicato alla presentazione dei risultati derivanti dall'analisi dei prodotti ottenuti per condensazione dei vapori di pirolisi. I prodotti esaminati si trovano tutti in fase liquida o sottoforma di cere, infatti né i gas, né il solido residuo, sono stati analizzati nel corso di questo studio. Per ogni campione di materiale raccolto e conservato, si è eseguita un'analisi al GC-MS. Per la descrizione dello strumento e i principi di funzionamento di questo tipo di analisi si rimanda al §3.2.2.

Per ogni test appartenente al primo set di prove, sono state raccolte una frazione di condensato a 25°C e una a -20°C. Per i test 3 e 4 non è stato però possibile analizzare il materiale ottenuto nel secondo stadio di condensazione, poiché la provetta era vuota. Il materiale condensato raccolto è inizialmente conservato in provette di polietilene a -20°C, per ridurre la possibilità di degradazione dei campioni.

Per i prodotti ottenuti dal secondo set di prove, invece, è stato possibile eseguire l'analisi di tutte le frazioni raccolte. Si ricorda che in questo caso gli stadi di condensazione sono tre (65°C, 25°C, -20°C). Tutti i prodotti raccolti sono stati diluiti in diclorometano per ottenere un campione liquido e omogeneo. La diluizione è stata eseguita portando il volume finale del campione a 4 ml per le frazioni di condensato più pesanti, mentre per le frazioni leggere il volume finale dopo la diluizione è di 2 ml. Tipicamente le frazioni leggere sono costituite di minore materiale rispetto alle frazioni pesanti e, per non ottenere un'eccessiva diluizione, si è scelto di diminuire la quantità di solvente: Questo accorgimento consente una migliore risoluzione del cromatogramma durante l'analisi.

Ogni campione, una volta diluito, è conservato in vials di vetro a -20°C. L'iniezione nello strumento è eseguita, tramite l'apposita siringa, in quantità di 1 µl.

Le analisi sono state condotte con una programmata di temperatura al gascromatografo che è riportata in Figura 5.1.

Dopo un primo tratto isoterma in cui il solvente e l'eventuale acqua escono dalla colonna capillare, inizia una rampa termica di 10°C/min.

Poiché nelle prime analisi si è riscontrata una grande sovrapposizione dei picchi verso la fine del cromatogramma, la programmata di temperatura è stata opportunamente modificata, rallentando l'ultima parte della rampa di riscaldamento a 5°C/min.

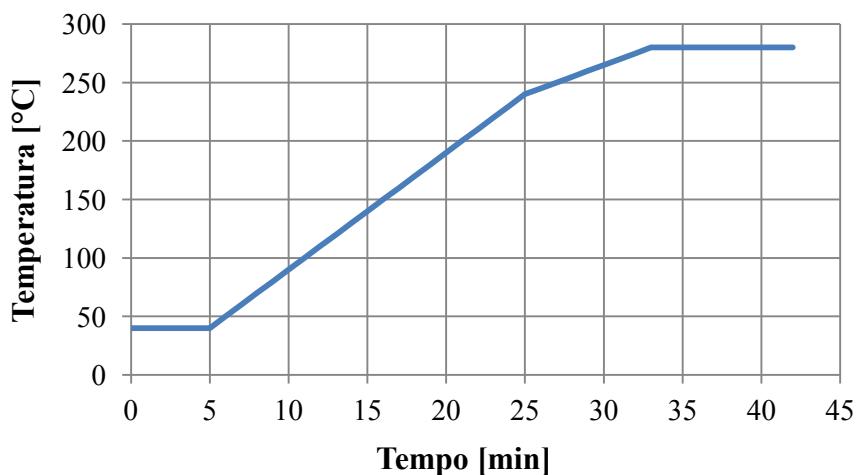


Figura 5.1. Programmata di temperatura impostata per le analisi al gascromatografo.

Questo accorgimento consente di ottenere una migliore separazione dei picchi nel cromatogramma e di poter eseguire un'analisi più accurata. Si riporta a titolo di esempio in Figura 5.2 un cromatogramma ottenuto dall'analisi della prima frazione di condensato ottenuta dalla pirolisi a 420°C. Dal tracciato si può notare la densità di segnali registrati, indice di una miscela di composizione complessa.

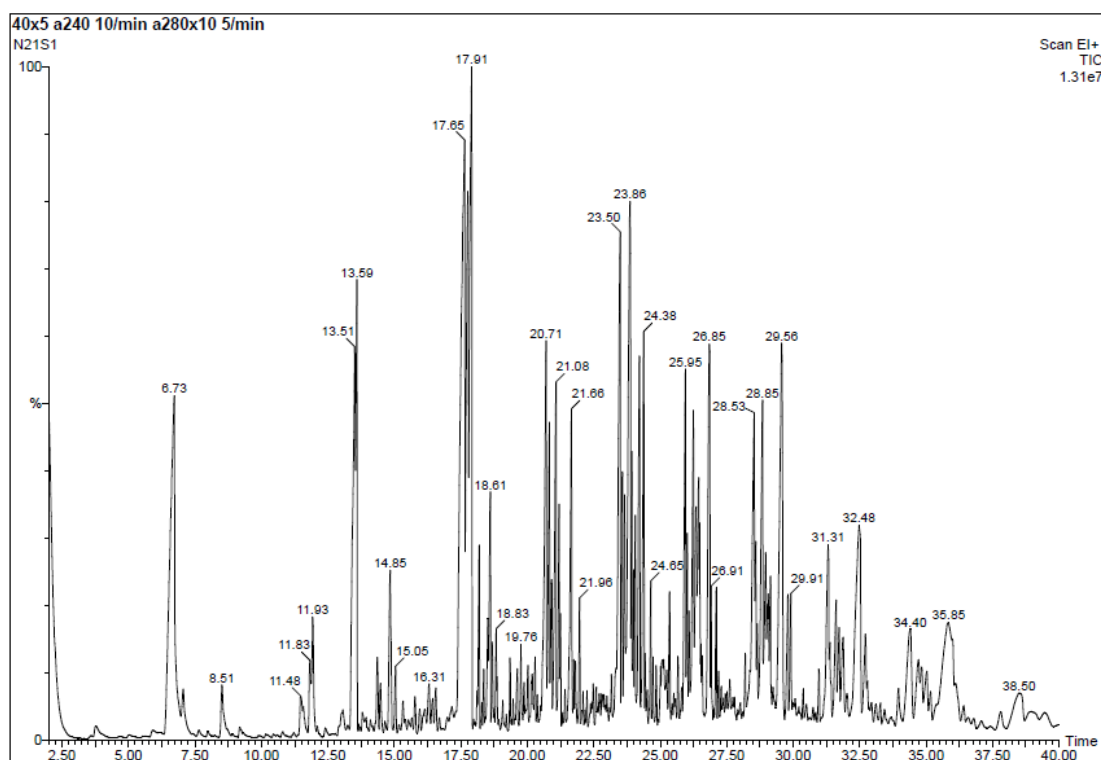


Figura 5.2. Esempio di cromatogramma ottenuto dall'analisi dei prodotti di pirolisi

In uscita dallo spettrometro di massa si sceglie di monitorare le frazioni di molecole a partire da quelle con peso molecolare 18, fino a peso molecolare 1000 (limite massimo dello strumento). La scelta del limite inferiore è dettata dall'ipotesi della presenza di acqua nei prodotti che, pur se dannosa per lo strumento, si è interessati ad identificare. Andando a rilevare anche frazioni così piccole indubbiamente si ottengono degli spettri di massa con molti frammenti, non sempre significativi. Il limite superiore invece, è dovuto alla scarsa conoscenza del processo e dei prodotti che possono originarsi. Non sapendo quali molecole possano essere effettivamente presenti si preferisce eseguire un'analisi generale, che tenga conto di tutte le frazioni molecolari.

Il limite superiore così alto, in ogni caso, genera un rumore di fondo contenuto (Figura 5.3), che consente di condurre ugualmente una buona analisi dei tracciati ottenuti.

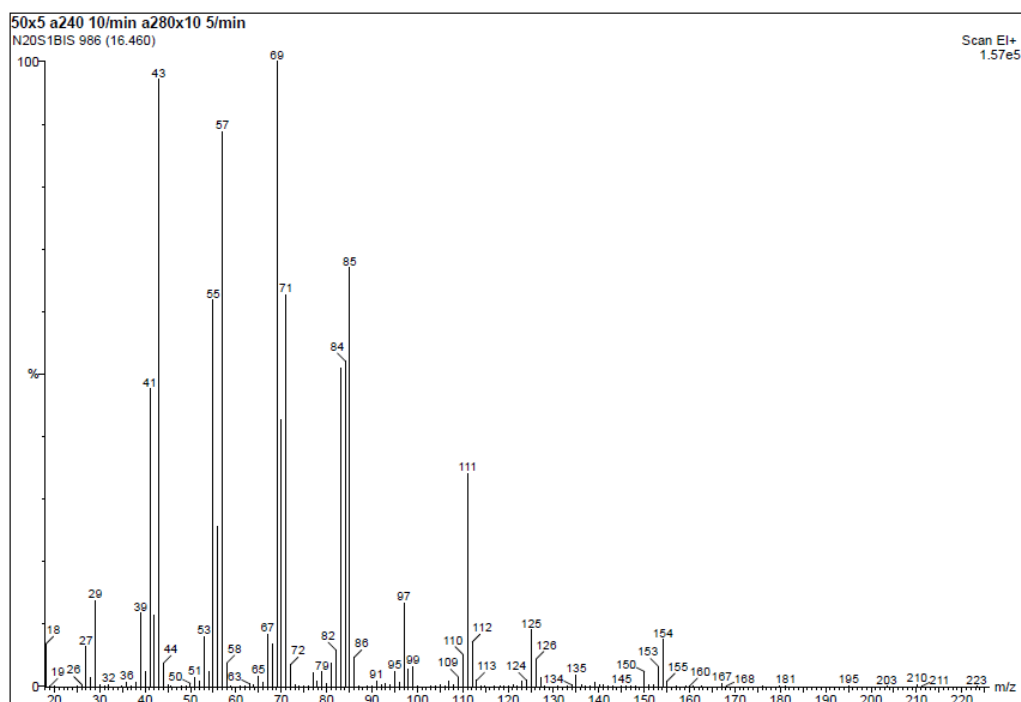


Figura 5.3. Esempio di spetto di massa ottenuto dall'analisi dei prodotti di pirolisi

Ogni cromatogramma ottenuto, con i relativi spettri di massa, è quindi analizzato e confrontato con gli altri, per cercare di comprendere come le modifiche introdotte nei vari test abbiano influenzato la reazione di pirolisi e i suoi prodotti.

I campioni, trattati e conservati come descritto sopra, sono analizzati in ordine progressivo, secondo la sequenza delle prove sperimentali di pirolisi. Tutti i cromatogrammi ottenuti sono riportati in Appendice C, e se ne farà riferimento utilizzando la sigla GC/m/n (dove m indica lo stadio di condensazione, n indica il test di pirolisi, per esempio il primo stadio di condensazione del terzo test sarà identificato come GC/1/3).

Ogni tracciato ottenuto dal GCMS è studiato con l'obiettivo di identificare i picchi principali (quelli con maggiore area sottostante), per avere un'informazione indicativa sulla composizione della miscela dei prodotti. Si fa presente che sono stati scartati dall'elaborazione dei tracciati tutti i picchi con percentuale di area inferiore all'1%.

5.1. Analisi dei prodotti di pirolisi: test a diversa composizione con due stadi di condensazione

Si procede ad analizzare i prodotti di pirolisi raccolti nei due stadi di condensazione (Figura 5.4), ottenuti dai test di pirolisi a diversa composizione.

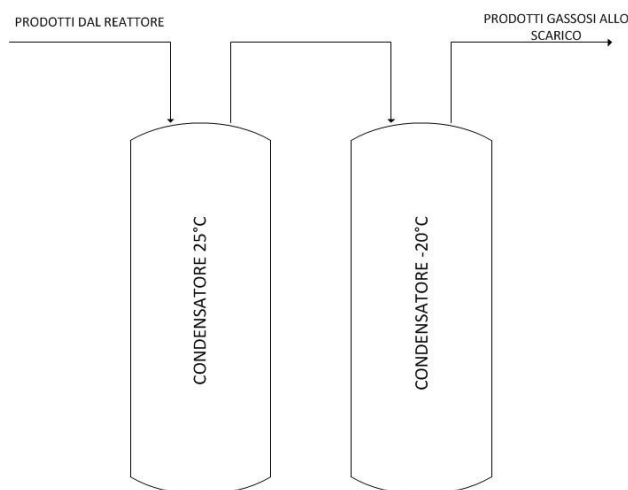


Figura 5.4. Schema del sistema di condensazione nelle prove di pirolisi a diversa composizione.

I condensatori si trovano ad una temperatura di 25°C e -20°C, posti in serie, e consentono di trattenere buona parte dei prodotti condensabili.

5.1.1. Primo stadio di condensazione

Per facilitare il confronto tra i diversi tracciati, si riporta, in Figura 5.5, l'insieme dei cinque cromatogrammi relativi al primo stadio di condensazione. I cromatogrammi sono disposti secondo la percentuale crescente di polipropilene nella miscela di partenza, dall'alto verso il basso (dal 10% in volume di polipropilene fino al 50% in volume).

Si nota subito la differenza tra il primo cromatogramma e i seguenti: mentre negli ultimi quattro cromatogrammi i picchi sono ben definiti e visibili, nel primo tracciato non si rileva la presenza di picchi significativi, pur essendo uno dei cromatogrammi con TIC più elevato. La minore visibilità dei picchi, in questo caso, è dovuta all'eccessiva diluizione eseguita sul campione. Il campione è stato diluito a 10 ml in diclorometano, diversamente dalle altre frazioni, diluite a 4 ml.

Inoltre, si constata la totale mancanza di segnali nella prima parte del tracciato, dal minuto 2 al 17 (si veda in Appendice C GC/1/1). Il campione infatti non è stato conservato correttamente a bassa temperatura (-20°C) e pertanto si pensa possa essersi degradato prima dell'analisi. Nei cromatogrammi successivi, sono invece presenti dei picchi ricorrenti,

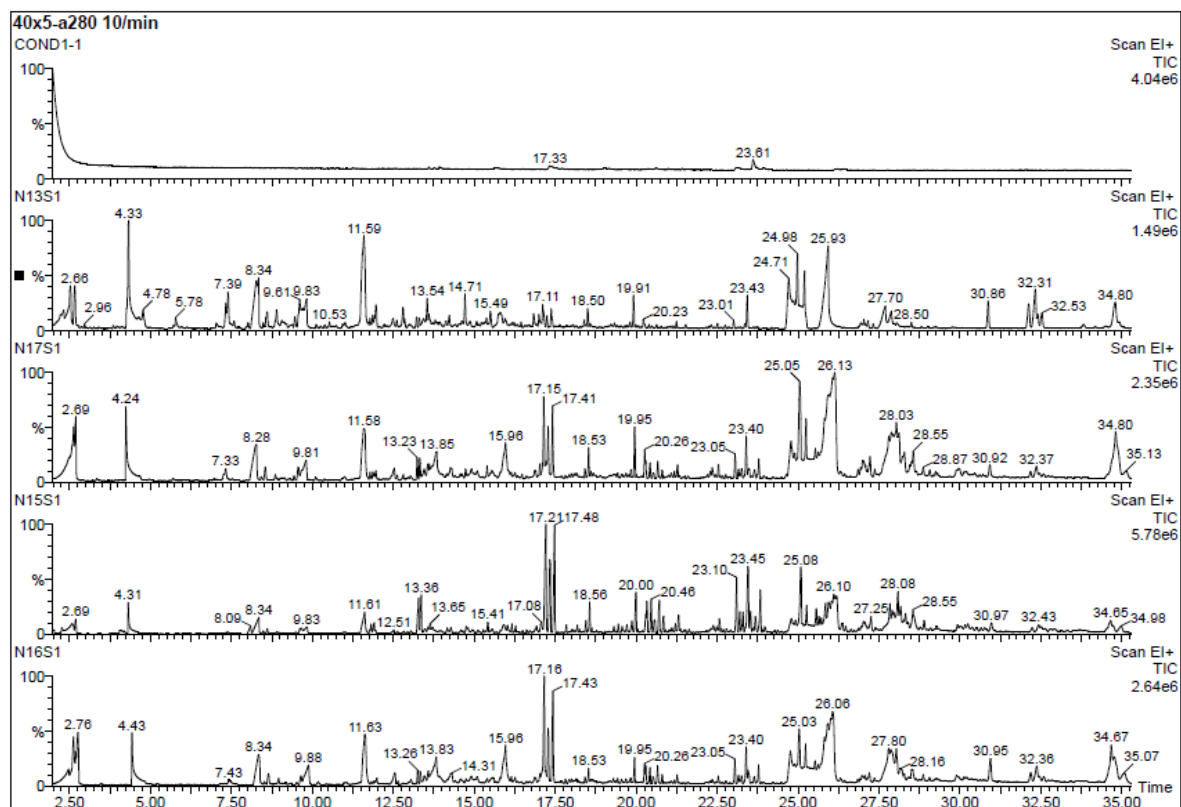


Figura 5.5. Cromatogrammi del primo stadio di condensazione a 25°C del set di prove a composizione variabile

anche se con diverse ampiezze. Tra questi si riportano in Tabella 5.1 i principali:

Tabella 5.1. Composti principali rilevati in tutti i cromatogrammi relativi al primo stadio di condensazione del set di prove a diversa composizione

Tempo di eluizione [min]	Composto rilevato
4.3	piridina
11.6	fenolo
17	tridecanolo
26	acido esadecanoico

Non tutti i composti costituenti la miscela sono stati identificati con sicurezza dal confronto con la libreria Wiley 6, specialmente quelli presenti nella parte centrale del

tracciato, con un tempo di ritenzione tra i 13 e i 25 minuti. Pur essendo stati classificati in base al peso molecolare e al tipo di molecola, non è stato possibile assegnare ad ognuno un nome con un sufficiente grado di affidabilità. In questa parte del tracciato si trovano soprattutto catene idrocarburiche lineari e ramificate, con una o più insaturazioni. Alcune presentano anche un gruppo ossidrilico al termine della catena. Per alcuni composti, la piridina e il fenolo, è stata eseguita un'analisi del composto puro per verificarne il tempo di eluizione e confrontarne lo spettro di massa, così da avere conferma del risultato ottenuto dalla libreria.

La particolarità, che si può facilmente notare da una prima analisi dei cromatogrammi, è la presenza ricorrente di gruppi di 3-4 picchi molto ravvicinati, con ampiezza simile. Questi corrispondono a dei gruppi di isomeri: confrontando gli spettri di massa si ritrova un uguale peso molecolare e le stesse tipologie di frammenti, ma con distribuzioni leggermente diverse, indice della similarità tra i composti. La presenza di isomeri nella miscela dei prodotti è verosimile, in quanto, come già è stato discusso in §1.1.1, la scissione delle catene polimeriche può dar origine a prodotti simili tra loro: si possono infatti ottenere prodotti ramificati, che si differenziano per la disposizione delle ramificazioni. Si spiega così anche la diversa distribuzione dei frammenti riscontrata sugli spettri di massa: a seconda della posizione delle ramificazioni, la ionizzazione delle molecole è diversa. La difficoltà nell'esatta identificazione dei composti presenti nella parte centrale del cromatogramma è dovuta quindi anche alla presenza dei gruppi di isomeri, con peso molecolare pari a 200, 212 e 238 Da rispettivamente per i gruppi a 17, 20 e 23 minuti, che rendono più complesso il confronto con la libreria per la classificazione dei prodotti.

Oltre alla descrizione generale fin qui data dei cromatogrammi ottenuti, si vuole indagare come si modifichi la composizione della miscela al variare delle condizioni di reazione.

Dall'osservazione dei cromatogrammi, si può notare che i picchi relativi ai composti più leggeri, eluiti dal minuto 2 al minuto 12, con peso molecolare tra 74 e 100 Da circa, diminuiscono di intensità all'aumentare della percentuale di polipropilene presente e aumenta invece l'area sotto la curva dei picchi rilevati a partire dal minuto 12.

Si può spiegare questo fenomeno con riferimento al livello di degradazione ottenuto in ogni prova. In §4.2.1 si riporta la percentuale di materiale degradato inversamente proporzionale alla quantità di polipropilene. È noto che i prodotti liquidi leggeri si ottengano da una degradazione spinta [3]. La diminuzione dei picchi di dal minuto 2 al minuto 12, conferma quanto detto.

5.1.2. Secondo stadio di condensazione

Per quanto riguarda il secondo stadio invece il confronto non è possibile tra tutti i test ma solo tra i primi tre, con una percentuale di polipropilene nella miscela variabile tra il 10 e il 30%. Nel caso dei test condotti con una percentuale di polipropilene maggiore, pari al 40 e 50%, invece, non si è raccolto materiale nel secondo stadio di condensazione.

Anche in questo caso, per facilitare il confronto visivo tra i vari cromatogrammi, si riporta in Figura 5.6 l'insieme dei tracciati.

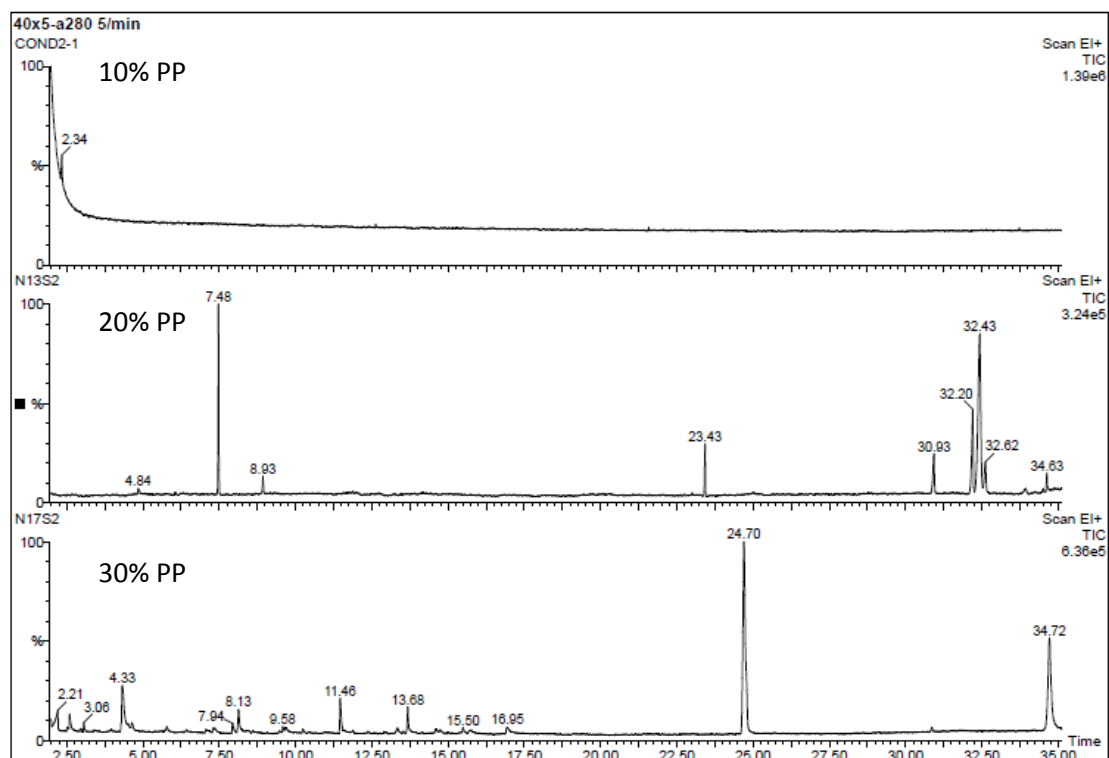


Figura 5.6. Cromatogrammi del secondo stadio di condensazione del set di prove a composizione variabile

Analogamente al caso precedente, si nota che, nel primo cromatogramma in alto, i picchi sono pressoché inesistenti. In realtà, come si può notare nell'ingrandimento riportato in Appendice C (GC/2/1), sono presenti alcuni composti, sebbene in minime quantità.

In questi tracciati il numero di picchi è notevolmente ridotto rispetto al caso precedente, a conferma del fatto che si è eseguita una condensazione frazionata, raccogliendo gran parte dei prodotti nel primo stadio a 25°C, e anche l'intensità del segnale è diminuita di un ordine di grandezza. Date le condizioni di temperatura in cui si raccolgono questi prodotti, la frazione ottenuta risulta molto sensibile ad eventuali imperfezioni del sistema di condensazione. Raccogliendo prodotti molto volatili (il condensatore si trova a -20°C),

è sufficiente che il filtro installato per la chiusura del condensatore sia mal posizionato, per perdere sottoforma di gas buona parte dei prodotti di pirolisi.

Con riferimento alla parte centrale dei cromatogrammi in Figura 5.6, dal minuto 12 al 25, si può affermare che i composti presenti sono pochi e in scarsa quantità. Il picco elevato che si riscontra nell'ultimo cromatogramma a 24,7 minuti, corrisponde alla caffeina. Più fitta di picchi è invece la parte sinistra dei cromatogrammi (tra il minuto 2 e il minuto 12): tra questi si trovano gli stessi prodotti elencati in precedenza, piridina, fenolo, furfurolo, ma anche acqua. Quest'ultima, analogamente a quanto riportato in §5.1.1, non è visibile nei cromatogrammi perché viene rilevata poco dopo l'iniezione del campione e prima dell'uscita del solvente. Le quantità rilevate sono comunque inferiori al 4%. Dopo il minuto 25 invece, soprattutto nel secondo cromatogramma si riscontra un gruppo di picchi, che corrispondono a idrocarburi ad alto peso molecolare. Questi sono rilevati nelle analisi delle frazioni di condensato a -20°C per il limitato tempo di permanenza dei gas nel condensatore a 25°C . Inoltre possono essere residui rimasti nella colonna capillare dall'analisi precedente.

5.1.3. Distribuzione globale dei prodotti

Per verificare l'effettiva distribuzione dei prodotti di pirolisi al variare della composizione della miscela di partenza, si è pensato di suddividere i prodotti in leggeri, medi e pesanti. Poiché è noto per tutti i composti il peso molecolare ma non per tutti si conosce con certezza il nome, si sceglie di classificare i composti in base al numero di atomi di carbonio presenti nella molecola. Questo dato è stato ricavato analizzando i dati disponibili sul peso molecolare e gli spettri di massa. Si è considerato come peso molecolare dei composti il frammento maggiore rilevato sullo spettro di massa. Questo tipo di suddivisione è usato spesso anche in letteratura [22] per riportare i risultati in modo immediatamente comprensibile. È possibile però che questo tipo di classificazione confonda sostanze con proprietà diverse, per esempio un idrocarburo lineare con un idrocarburo aromatico a parità di peso molecolare. Tutti i prodotti quindi sono stati ripartiti in tre classi, come illustrato in Tabella 5.2.

Tabella 5.2. *Classificazione dei prodotti liquidi secondo il numero di atomi di carbonio*

Classificazione	Numero di atomi di C	Tempo di eluizione
Prodotti liquidi leggeri	$< \text{C}_6$;	< 12 minuti
Prodotti liquidi medi	tra C_6 e C_{16} ;	tra 12 e 26 minuti
Prodotti liquidi pesanti	$> \text{C}_{16}$.	> 26 minuti

Non si è tenuto conto del fatto che alcuni composti contenenti ossigeno o azoto, abbiano un peso molecolare più grande di altri composti con maggior numero di atomi di carbonio, quindi due composti con uguale peso molecolare possono ritrovarsi in due classi differenti, qualora il numero di atomi di carbonio sia diverso tra le due molecole. Il peso molecolare è servito quindi per risalire alla lunghezza del composto idrocarburico.

Questa suddivisione in classi consente di evidenziare meglio la distribuzione dei prodotti, riportata in Figura 5.7:

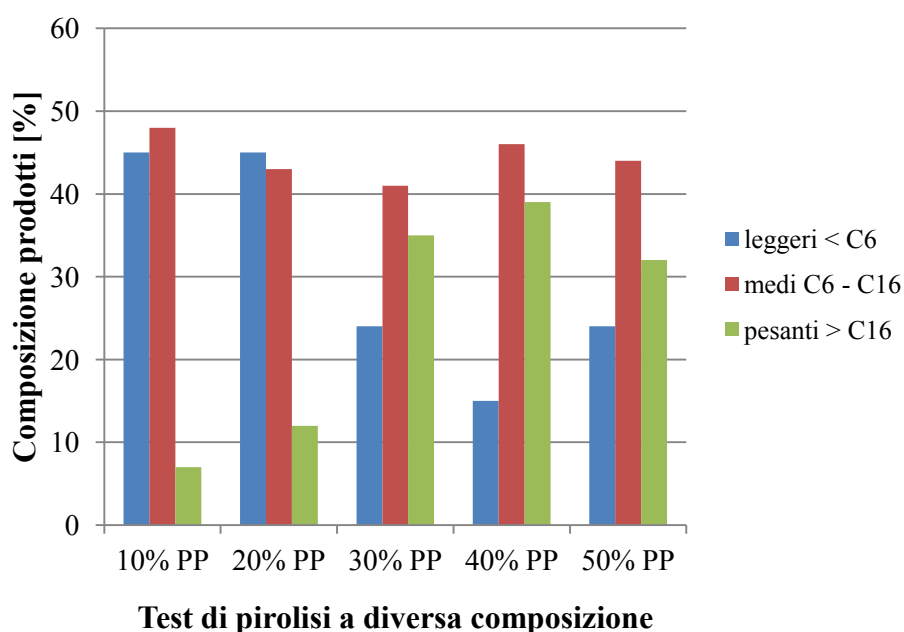


Figura 5.7. Distribuzione dei prodotti di pirolisi al variare della composizione della miscela di partenza

Le tre classi di composti presentano andamenti diversi le une dalle altre.

La quantità di composti leggeri (inferiori a C₆), diminuisce all'aumentare della percentuale di polipropilene caricato insieme al caffè. L'ultima prova si discosta leggermente dall'andamento complessivo dei dati riportati: questa dissonanza è causata dal limitato livello di degradazione raggiunto e dalla conseguente produzione di composti ad alto peso molecolare, la maggior parte dei quali si deposita nella tubazione di scarico del reattore. Questi non potendo essere raccolti, fanno sì che la quantità dei composti pesanti risulti minore, modificando quindi anche le restanti percentuali. Globalmente si può comunque affermare che, come già anticipato dalla prima analisi del cromatogramma, maggiore è la quantità di polimero nella miscela reagente, minore è il livello di degradazione raggiunto che si riflette sulla diminuzione della quantità dei composti a basso peso molecolare. Tra i prodotti leggeri si possono identificare molti eterocicli, come la piridina e alcuni derivati del furano, ma anche il fenolo e idrocarburi lineari con piccole ramificazioni. Un

importante prodotto di pirolisi, che rientra nella classificazione dei prodotti leggeri, è l'acqua. Il suo segnale sul cromatogramma è precedente a quello del solvente e poiché quest'ultimo è stato escluso dai tracciati per migliorarne la leggibilità, il picco dell'acqua non è visibile. Le quantità presenti nella miscela sono comunque dell'ordine di qualche punto percentuale, sempre inferiori al 3%. Questo valore è stato calcolato rapportando l'area sottostante al picco all'area totale dei picchi considerati. Non è noto con certezza se l'acqua rilevata, sia solamente un prodotto di reazione, o derivi anche dal contenuto di acqua del caffè, che presenta un grado di secco superiore al 99%.

Tra i composti a medio peso molecolare (Tabella 5.2), sono presenti soprattutto idrocarburi lineari, ramificati e anelli aromatici legati ad una catena alifatica. Di questa classe di composti fanno parte quasi tutti i gruppi di isomeri. In Figura 5.7 la percentuale di questi composti risulta abbastanza costante rispetto al totale della miscela (circa il 40%). All'interno di questo intervallo, alcuni prodotti aumentano e altri diminuiscono, controbilanciando così le variazioni. Per esempio il gruppo di isomeri rilevato al minuto 17, con peso molecolare pari a 200 Da, aumenta con la percentuale di polipropilene, mentre diminuisce il gruppo eluito al minuto 20 (190°C), con peso molecolare 212 Da.

I prodotti a più alto numero di atomi di carbonio, da C₁₇ fino a C₃₀, si trovano nella parte destra del cromatogramma e sono rilevati a temperature e tempi di eluizione più elevati (superiori a 250°C). La quantità di questa frazione di composti aumenta complessivamente, quando la miscela di partenza è più ricca in polipropilene. Si può ritenere quindi ancora valida l'ipotesi formulata inizialmente: essendo la temperatura relativamente bassa per degradare il polipropilene, quando questo avviene si producono comunque molecole al alto peso molecolare, come risultato di una frammentazione parziale. Aumentando la quantità di polipropilene, a temperatura di pirolisi costante, aumenta la frazione dei composti originati dal polimero, classificati come pesanti. In questa classe di prodotti si ritrovano sia composti lineari non ramificati (1-eicosene), sia molecole con più anelli aromatici innestati sulla catena principale (1,2-difeniletano).

Concludendo, quindi, dall'osservazione dell'istogramma di Figura 5.7, si può ipotizzare che una maggior percentuale di polipropilene nella miscela di partenza comporti una maggior abbondanza di composti pesanti, a discapito dei prodotti liquidi a minor peso molecolare. Si fa inoltre notare che tra i composti a minor numero di atomi di carbonio sono presenti soprattutto eterocicli, che molto probabilmente non derivano direttamente dalla degradazione del polipropilene, bensì da quella del caffè che, si ricorda, presenta una struttura simile a quella lignocellulosica con l'aggiunta di atomi di azoto in composti ciclici. La diminuzione della loro quantità può essere direttamente collegata alla decrescente percentuale di caffè nella miscela caricata nel reattore.

5.2. Analisi dei prodotti di pirolisi: test a diversa temperatura con tre stadi di condensazione

Da ognuno dei test di pirolisi a diversa temperatura si sono raccolte tre frazioni di prodotti e su ogni frazione, opportunamente trattata, si sono eseguite le analisi al GC-MS. I tre condensatori si trovano rispettivamente ad una temperatura di 65°C, 25°C e -20°C (Figura 5.8).

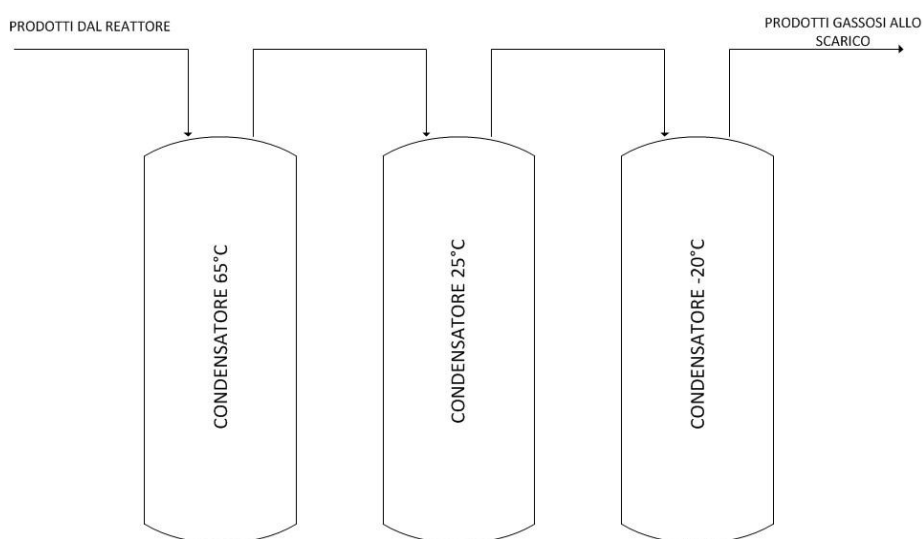


Figura 5.8. Schema del sistema di condensazione nelle prove di pirolisi a diversa temperatura

Per mantenere lo stesso criterio di confronto del §5.1, anche in questo caso i prodotti sono stati divisi in classi, secondo il numero di atomi di carbonio presenti nella molecola.

5.2.1. Primo stadio di condensazione

Per facilitare il confronto tra le varie prove, si riporta in Figura 5.9 l'insieme dei cromatogrammi relativi al primo stadio di condensazione di tutte le quattro prove di pirolisi (condotte a 360°C, 380°C, 400°C, 420°C).

Per migliorare la leggibilità dei tracciati, anche in questo caso è stato escluso dal cromatogramma il picco del solvente.

Piccoli scostamenti nei tempi di eluizione dello stesso composto possono essere dovuti ad un ritardo di qualche secondo nell'inizio dell'acquisizione dei dati.

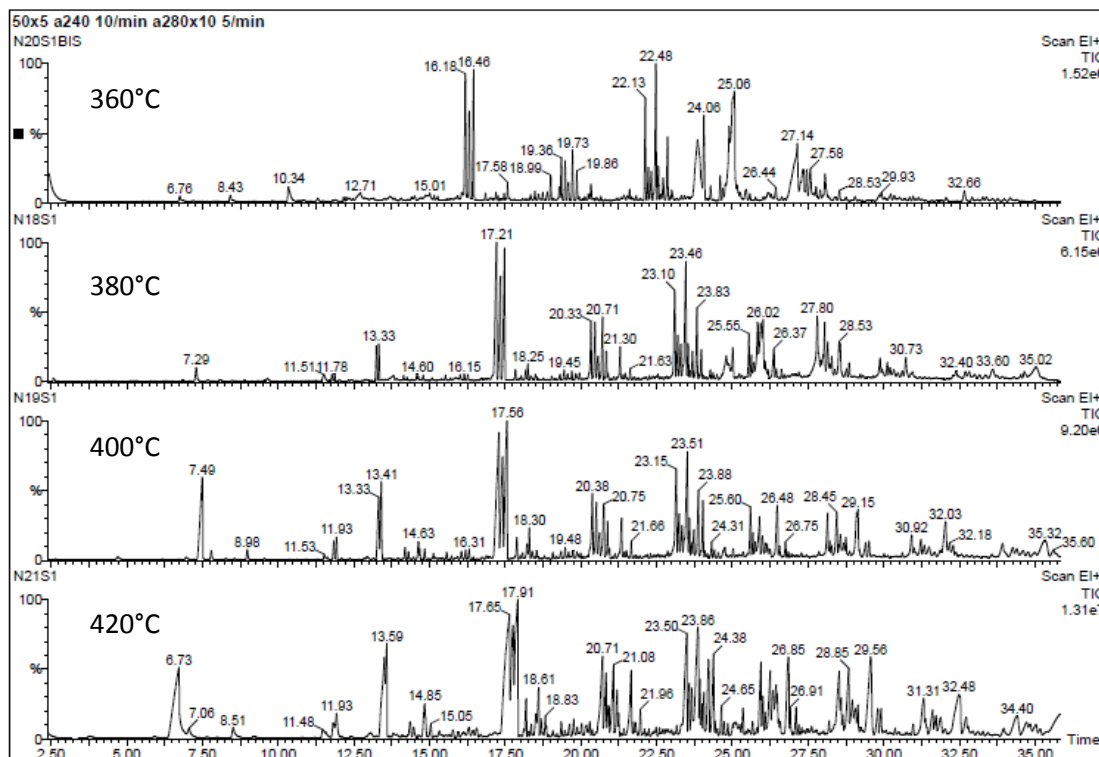


Figura 5.9. Cromatogrammi del primo stadio di condensazione a 65°C del set di prove a diversa temperatura

Nella prima parte del cromatogramma si evidenziano alcuni picchi, di intensità crescente con la temperatura, in particolare al minuto 11 e 13 (peso molecolare pari a 154 e 168 Da rispettivamente). Le caratteristiche del cromatogramma rimangono le stesse del set di prove precedenti: in tutti i campioni di prodotto analizzati, si ritrovano gruppi di isomeri caratterizzati da 3-4 picchi ravvicinati e di altezza simile (al minuto 17, 20 e 23, i cui pesi molecolari sono di 210, 196 e 238 Da rispettivamente).

La gran parte dei prodotti è eluita dopo circa 16 minuti dall'istante dell'iniezione, ed è costituita soprattutto da composti a medio- alto peso molecolare, mentre non sono presenti molti picchi con tempo di ritenzione inferiore a 12 minuti. In questo intervallo i pochi composti presenti appartengono alla classe di molecole a media lunghezza. Si stima che i gas in uscita dal pirolizzatore attraversino il primo condensatore ad una temperatura leggermente superiore a 65°C, pertanto i prodotti più volatili non potranno condensare in questo stadio.

Il test a 360°C, condotto in questo set di prove, è analogo a quello eseguito nel set precedente, poiché le condizioni operative sono le stesse, se non che in queste prove si

carica anche sabbia per evitare depositi di materiale difficili da rimuovere. La differenza sostanziale sta nel numero di condensatori presenti, in questo caso sono tre, mentre in precedenza erano solo due. Per questo si ottengono distribuzioni di prodotti diverse nei singoli stadi di condensazione. Nel primo set di prove di pirolisi manca il condensatore ad alta temperatura (65°C). Gran parte dei prodotti pesanti condensa quindi nelle tubazioni di raccordo tra il reattore e il primo stadio di condensazione (a 25°C) poiché questo tratto di collegamento non è riscaldato. Con le modifiche apportate al reattore nella seconda fase della sperimentazione (si veda §3.1.2), il tratto di tubazione che collega il reattore al primo condensatore è riscaldato e la condensazione dei prodotti a più alto peso molecolare non avviene più all'interno della tubazione ma nel primo condensatore. Questo serve a spiegare la differenza che si riscontra nei prodotti condensati nel primo stadio ottenuti nelle due prove omologhe: nel secondo test è presente una maggiore percentuale di composti pesanti. In Figura 5.10 si riporta la distribuzione dei prodotti liquidi per tutti i test eseguiti, con riferimento al primo stadio di condensazione.

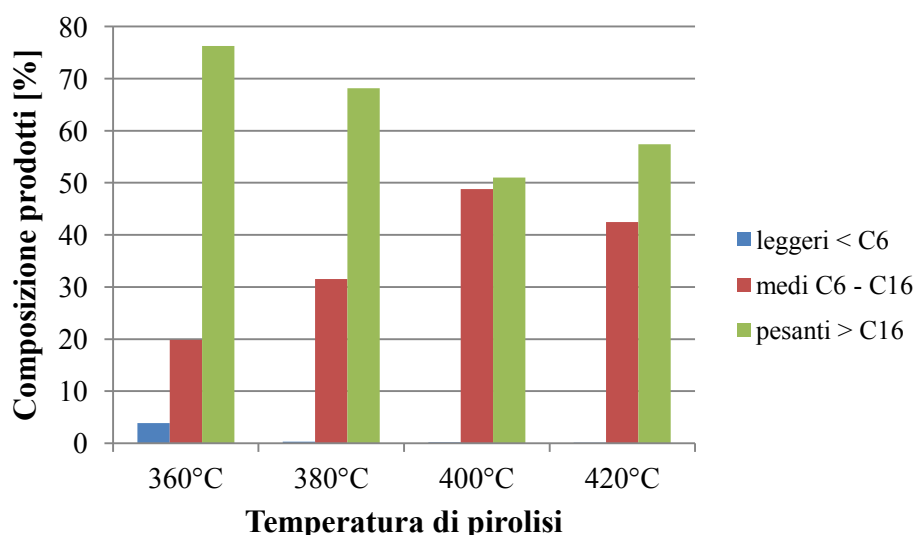


Figura 5.10. Distribuzione dei prodotti di pirolisi raccolti nel primo stadio di condensazione a 65°C nei test a diversa temperatura

Aumentando la temperatura di pirolisi, diminuisce la quantità di composti leggeri raccolti al primo stadio. Si favorisce infatti la formazione di prodotti liquidi più leggeri, che non riescono a condensare in questo stadio.

Le molecole a peso molecolare medio - alto costituiscono la gran parte dei prodotti ottenuti e il loro rapporto è variabile. Gli istogrammi mostrano una somiglianza tra i primi due test (360°C e 380°C) e gli ultimi due (400°C e 420°C). Non è però ben chiaro il motivo che porta a questo tipo di distribuzione nei prodotti: probabilmente intorno ai 400°C si incrementa la frammentazione delle catene più lunghe, aumentando di conseguenza la

percentuale di composti a medio peso molecolare, che passa dal 30% circa a quasi il 50%, mentre la quantità di prodotti a più alto peso molecolare registra complessivamente una diminuzione.

5.2.2. Secondo stadio di condensazione

Si riporta in Figura 5.11 il confronto tra i cromatogrammi del secondo stadio di condensazione:

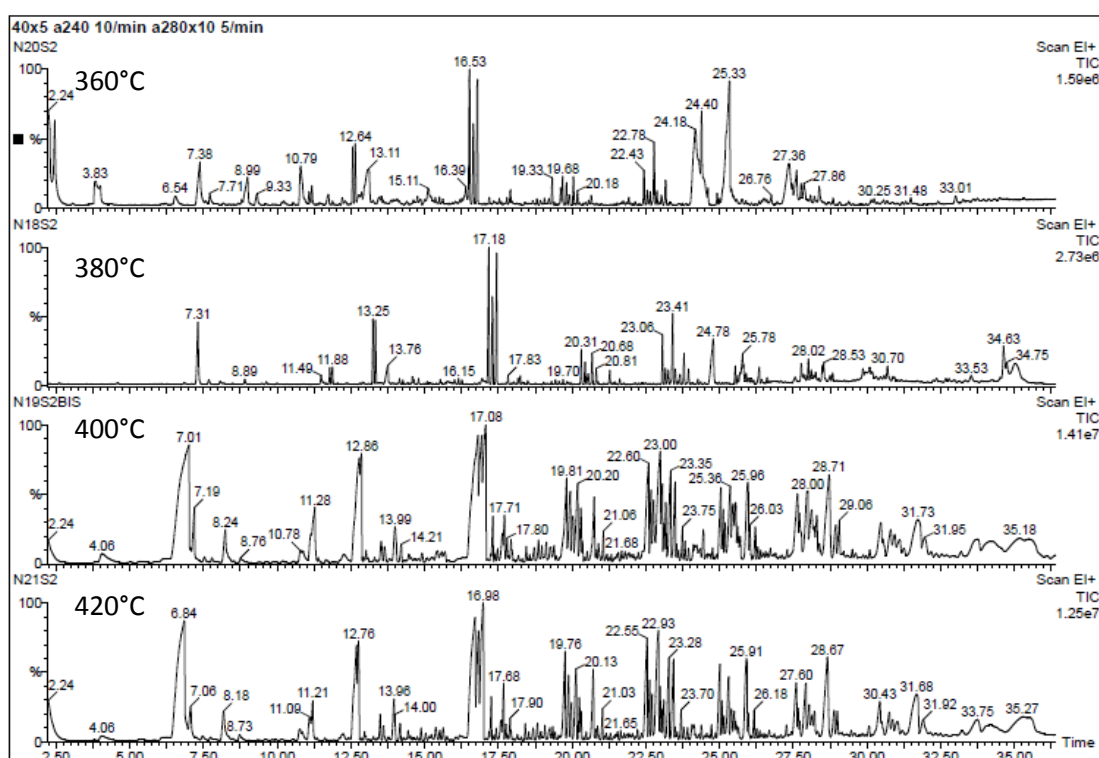


Figura 5.11. Cromatogrammi del secondo stadio di condensazione a 25°C del set di prove a diversa temperatura

Si nota che i composti a basso peso molecolare, con tempo di ritenzione inferiore ai 10 minuti sono presenti in maggiore quantità in questo secondo stadio di condensazione, rispetto al primo stadio. Trovandosi il condensatore a temperatura minore, questi riesce a trattenere anche i liquidi più volatili. Spostando invece l'attenzione sulla parte destra dei cromatogrammi, a partire dal minuto 22, si evidenzia che, con l'aumento della temperatura di pirolisi, la quantità di picchi aumenta e il cromatogramma si infittisce di segnali.

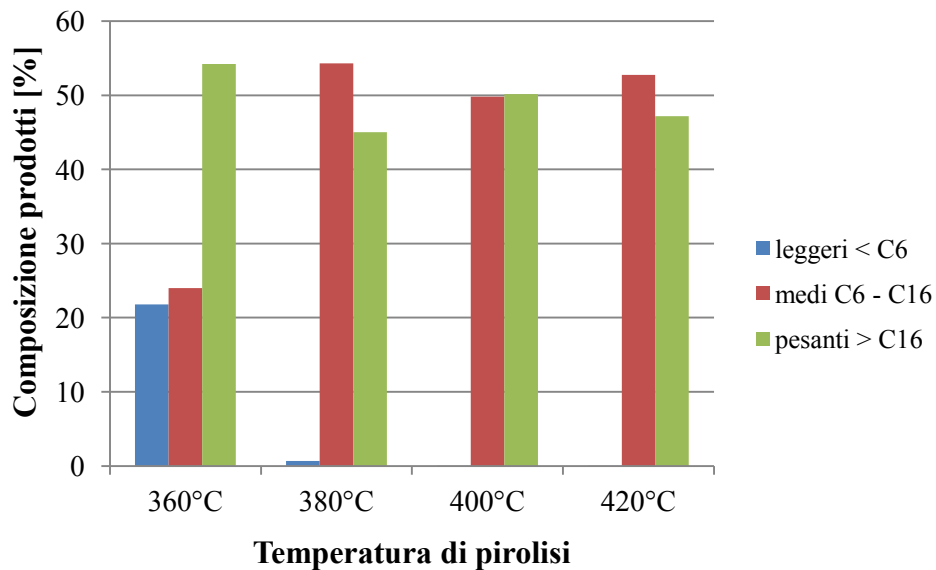


Figura 5.12. *Distribuzione dei prodotti di pirolisi raccolti nel secondo stadio di condensazione al variare della temperatura di pirolisi*

Osservando la Figura 5.12, la differenza sostanziale nella distribuzione dei prodotti nel secondo stadio di condensazione si rileva nel primo test, a 360°C: la frazione di composti leggeri, infatti, è presente in quantità significativa (circa 22%), mentre nei test a temperatura di pirolisi maggiore, questa frazione resta sempre molto bassa, inferiore all'1%. I prodotti più pesanti sono presenti in quantità più o meno costanti nelle prove ad alta temperatura (sopra i 380°C). È possibile ipotizzare che conducendo la degradazione termica ad una temperatura sempre maggiore, la frazione di prodotti leggeri venga ulteriormente degradata e vada ad accrescere la frazione gassosa che viene persa allo scarico. Se si segue il meccanismo di reazione illustrato in §1.3, si può ipotizzare che aumentando la temperatura di pirolisi si formi una maggiore quantità di char all'interno del pirolizzatore come residuo solido dalla degradazione del caffè. Sulla superficie del char sono favorite le reazioni che convertono i prodotti liquidi più pesanti, tar (maggiori di C₁₆), in prodotti gassosi e a minor peso molecolare (C₆ - C₁₆). Complessivamente, all'aumentare della temperatura di pirolisi, i composti liquidi classificati come medi aumentano di quantità (si parte dal 24% fino ad arrivare al 50% circa).

5.2.3. Terzo stadio di condensazione

In Figura 5.13 si riporta l'insieme dei tracciati relativi al terzo stadio di condensazione. Queste analisi sono state complicate dal rilevamento di composti ad elevato peso

molecolare che, si suppone, non possano essere presenti in queste frazioni di condensato a -20°C . Le analisi sono state quindi ripetute dopo un'accurata pulizia dello strumento. Questo ha causato la presenza, sui successivi tracciati cromatografici, di picchi caratteristici del riempimento della colonna capillare.

Per una migliore comprensione dei cromatogrammi si è preferito riportare comunque i tracciati ottenuti nelle prime analisi, facendo notare che la parte finale di tutti i cromatogrammi, contenente i picchi non verosimilmente appartenenti al campione iniettato, è stata omessa.

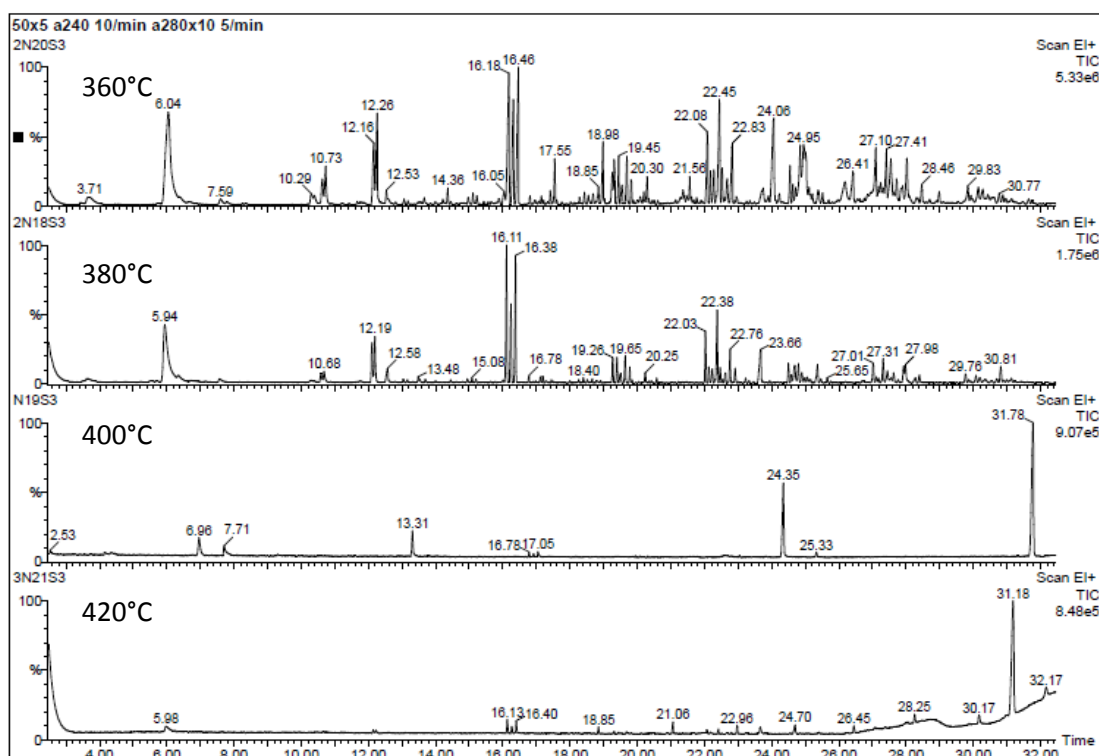


Figura 5.13. *Insieme dei cromatogrammi del terzo stadio di condensazione del set di prove a diversa temperatura*

Si nota la marcata differenza tra i primi due cromatogrammi e gli ultimi due, relativi ai test di pirolisi a più alta temperatura.

I picchi presenti nei primi tracciati sono simili a quelli ottenuti dall'analisi delle precedenti frazioni di prodotto e presentano segnali ricorrenti, come il gruppo al minuto 16 o al minuto 22. Sia il numero, sia l'intensità dei picchi, diminuiscono con l'aumentare della temperatura di pirolisi. Negli ultimi due tracciati è dubbia l'attribuzione del composto con tempo di ritenzione di 31 minuti, e si pensa possa essere anch'esso un residuo delle analisi precedenti. Il suo peso molecolare, 320 Da, è da ritenersi troppo elevato per poter essere presente in una frazione di condensato ottenuta a -20°C .

Si riporta, in Figura 5.14, l'istogramma relativo a quest'ultimo stadio di condensazione.

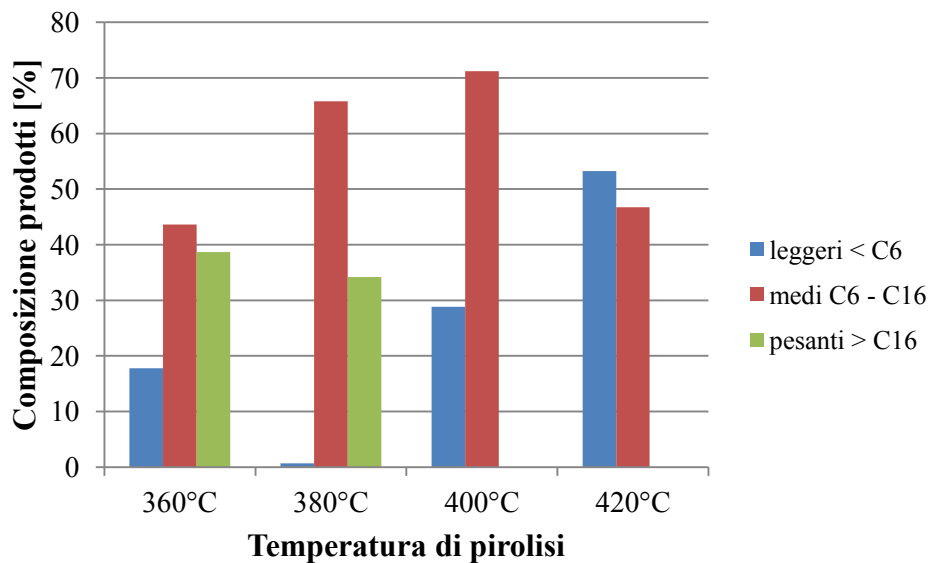


Figura 5.14. Distribuzione dei prodotti di pirolisi raccolti nel terzo stadio di condensazione al variare della temperatura di pirolisi

La composizione del terzo stadio di condensazione conferma l'ipotesi sul meccanismo di degradazione assunto come riferimento: aumentando la temperatura di pirolisi si registra una diminuzione netta dei prodotti condensati ad elevato peso molecolare (maggiore di C_{16}), a fronte di un complessivo aumento dei prodotti intermedi (C_6 - C_{16}), per l'azione del char residuo nel reattore. Il dato relativo al test a 380°C non è ritenuto affidabile per quanto riguarda la frazione di liquidi leggeri.

5.2.4. Distribuzione globale dei prodotti

Tutti i dati presentati, suddivisi per stadio di condensazione, sono stati raggruppati e riportati nel grafico di Figura 5.15.

Da questo grafico si evidenzia una netta diminuzione dei prodotti a più basso peso molecolare: all'aumentare della temperatura è maggiore la loro percentuale convertita in prodotti gassosi.

L'incremento della temperatura di pirolisi consente di raggiungere un livello di degradazione sempre maggiore, fino ad ottenere nel test a 420°C, un valore pari al 93% in peso.

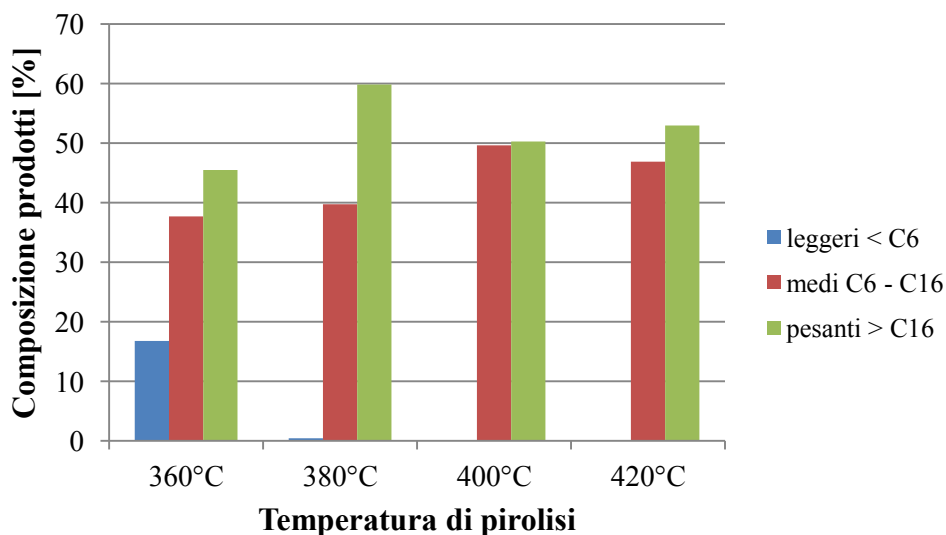


Figura 5.15. Distribuzione complessiva dei prodotti di pirolisi al variare della temperatura di reazione

Aumentando la percentuale di materiale degradato, aumenta la frazione a medio peso molecolare (C_6 - C_{16}) dei prodotti ottenuti, perché le catene polimeriche e di carboidrati si frammentano maggiormente. La presenza contemporanea di prodotti liquidi ad alto peso molecolare e del char residuo, ad alte temperature, innesca un processo di ulteriore frammentazione e conversione delle catene più lunghe in molecole più piccole ed in prodotti gassosi. Questi ultimi non sono trattenuti negli stadi di condensazione, pertanto la frazione globale di leggeri raccolta è quasi nulla.

La maggior parte dei prodotti ottenuti dalla copiolisi è costituita da catene idrocarburiche con peso molecolare intorno ai 200 Da, quindi approssimativamente circa 14 atomi di carbonio, con una o più insaturazioni e ramificazioni. I condensati ottenuti sono soprattutto idrocarburi C_9 , C_{15} , e alcoli con un numero intermedio di atomi di carbonio. Tra i vari gruppi di composti si rileva una distribuzione di prodotti con periodicità a tre atomi di carbonio. Dai test condotti a temperatura più bassa (360°C), si ricava una grande quantità di molecole a più alto peso molecolare, oltre i 300 Da. Aumentando la temperatura di pirolisi, questi prodotti si trovano in quantità sempre minori, mentre si incrementano le frazioni di idrocarburi lineari intermedi, comprese tra C_9 e C_{15} . Questi composti fanno parte dei gruppi di isomeri rilevati sui vari tracciati cromatografici, motivo per cui non si sono riportati i nomi esatti delle molecole, ma solo il numero di atomi di carbonio presenti. Si

consideri che i composti C₉ e C₁₅ da soli costituiscono fino al 30% della miscela di prodotti, per cui si può affermare che dalla copiolisi di polipropilene e caffè, nelle condizioni di pirolisi impiegate in questo studio, si ottengono prevalentemente questi due tipi di prodotti. Tra le molecole presenti, una molto ricorrente è la caffeina. La si ritrova in tutte le miscele di prodotti ottenute alle diverse temperature e la sua identificazione, tramite la spettrometria di massa, è univoca per la presenza di due frammenti caratteristici di massa 109 e 194. Da notare che l'utilizzo di SCG non avrebbe dato modo di rilevare la presenza di tale molecola, in quanto estratta nelle condizioni di preparazione della bevanda. Un prodotto molto importante nella pirolisi di biomassa, ma di difficile identificazione, è l'acqua. In molti casi il suo picco nel cromatogramma è sovrapposto o molto vicino a quello del solvente e risulta difficile, talvolta impossibile, determinarne la frazione presente. Laddove è stato possibile calcolarne la percentuale nella miscela dei prodotti ottenuti, è risultata pari a circa lo 0.1% sul totale dei prodotti raccolti. Si ricorda che il grado di secco del caffè, misurato sperimentalmente è molto elevato (§4.1). La si ritrova soprattutto nel terzo stadio di condensazione dove costituisce una percentuale variabile dal 10 al 50% dei prodotti. Sul totale resta però una quantità minima e trascurabile.

5.3. Analisi dei prodotti di pirolisi: confronto con la letteratura scientifica

Nella letteratura scientifica non si è trovato uno studio riguardante la copiolisi di polipropilene e caffè, ma soltanto riferimenti a copiolisi di materiale lignocellulosico con poliolefine. Il confronto sui prodotti ottenuti quindi non può essere diretto, ma devono essere considerati più riferimenti, ricercando congruenze e somiglianze. Dalla comparazione dei prodotti ottenuti nei vari test di copiolisi, condotti nel corso di quest'indagine sperimentale, con le informazioni riportate in letteratura [22,37,38], si rilevano alcune corrispondenze. I prodotti a minor peso molecolare come l'acido acetico, l'1-idrossi-2-propanone e i composti del furano derivano dalla decomposizione del caffè, in particolare dalle strutture di cellulosa ed emicellulosa. Tutte le prove dovrebbero riportare prodotti derivanti dalla decomposizione del caffè, sia perché questo è sempre presente nella miscela iniziale caricata nel reattore, sia perché si decompone intorno ai 250°C e, conducendo i test a temperature superiori, si riesce sempre a degradarlo. I composti sopraccitati si ritrovano anche in [22], dove la pirolisi è condotta solo su cellulosa ed emicellulosa. In aggiunta a questi composti, trattando la pirolisi di caffè, si rilevano anche prodotti azotati, come la piridina e la caffeina non degradata. Osservando i cromatogrammi ottenuti, emerge la complessità della miscela di prodotti che comprende

catene alifatiche e composti ciclici ossigenati, strutture semplici, come l'acido acetico, e più complesse, come la caffeina.

Tra i prodotti che [38] riporta dalla pirolisi del solo polipropilene, nella miscela ottenuta in questo studio dalla copiolisi, si trovano il fenolo, in quantità significative a bassa temperatura, e soprattutto una grande varietà di prodotti alifatici ramificati. Le ramificazioni sono costituite da gruppi metile, etile o butile, posizionati lungo la catena principale. Sulla stessa catena possono essere presenti più ramificazioni. Il grado di ramificazione rilevato nei prodotti è simile a quello riscontrato in letteratura, mentre il tipo di catena principale varia secondo la temperatura di pirolisi. Lavorando a temperature inferiori infatti, la catena principale è costituita da idrocarburi come undecene ed esadecene, mentre nei riferimenti citati si trovano soprattutto pentene ed eptene.

La miscela ottenuta dalla copiolisi si differenzia inoltre per la maggior presenza di aromatici, soprattutto nei composti ramificati. Si ritrova frequentemente un gruppo di aromatici ramificati nella zona centrale dei cromatogrammi, comprendente, tra le altre molecole, il trimetilcicloesano, prodotto non riscontrato nel confronto con le informazioni di letteratura. A questo proposito si sottolinea la differenza fondamentale tra gli studi di letteratura e le prove sperimentali condotte: oltre alla temperatura di pirolisi adottata e alle altre condizioni di reazione, la diversità principale sta nella miscela di reagenti iniziale. Da questo deriva la presenza di composti originati dalla combinazione dei prodotti di pirolisi dei due materiali separatamente, come gli idrocarburi con ramificazioni aromatiche e le catene alifatiche con gruppi ossidrilici. Inoltre al variare della temperatura di pirolisi il caffè svolge un ruolo importante nella pirolisi del polimero: degradandosi per primo e producendo char come residuo solido, costituisce la superficie su cui si verifica la conversione di prodotti a più alto peso molecolare in composti leggeri, come evidenziato nei test a 400 e 420°C. La presenza del caffè e dei suoi prodotti di pirolisi nell'ambiente di reazione, modifica quindi la composizione dei prodotti ottenuti dalla degradazione del polipropilene, sia per la ricombinazione delle due famiglie di composti, sia per le reazioni di conversione che possono avvenire sulla superficie del residuo carbonioso che funge da carbone attivo.

È interessante presentare qualche considerazione di tipo energetico sulla miscela ottenuta, valutandone la possibilità di un eventuale impiego come olio combustibile.

Se comparata con un olio combustibile di origine fossile, la miscela ottenuta presenta molte analogie ma anche differenze significative. Per quanto riguarda la lunghezza ed il peso molecolare dei prodotti, si può notare una buona somiglianza con il combustibile fossile, che è composto di idrocarburi da C_{14} a C_{30} . Pesi molecolari simili si trovano nella miscela di prodotti di pirolisi e l'analogia è maggiore per i prodotti ottenuti alle temperature più alte di reazione, in particolare sopra i 400°C, come mostrato nella Figura

5.7. Anche il tipo di molecole presenti sono simili tra i due tipi di miscele: entrambe sono composte sia da idrocarburi alifatici, sia da aromatici, sebbene sia presente una maggiore quantità di idrocarburi monoinsaturi nella miscela ottenuta dalla copiolisi. La presenza del polipropilene aggiunto al caffè nel reattore, consente di trasformare il bio-oil in una miscela più simile ad un olio combustibile, poiché la arricchisce di composti idrocarburi a medio-alto peso molecolare, conferendogli anche una maggiore stabilità chimica. La presenza di acqua, seppur in quantità ridotte, e una significativa percentuale di composti acidi (si veda l'acido esadecanoico per esempio), sono i principali fattori che rendono la miscela ottenuta differente da un olio combustibile e possono comportare problemi nella sua applicazione. L'acqua ed i composti ossigenati abbassano il valore del potere calorifico, poiché inseriscono ossigeno tra i reagenti della combustione. Questo composti risultano inoltre molto reattivi e potrebbero causare instabilità nella miscela, degradandola. I composti acidi, invece, costituiscono un freno nelle applicazioni reali, per il verificarsi di fenomeni di corrosione. La presenza di aromatici ed eterocicli può causare inoltre problemi di combustione incompleta, per la grande stabilità di questi composti.

Conclusioni

L'indagine sperimentale ha comportato la realizzazione e la messa a punto di un impianto di pirolisi su scala di laboratorio per studiare la copiolisi di polipropilene e caffè, su proposta di illycaffè S.p.A.. Si è voluta valutare l'influenza di alcune variabili operative sui prodotti di reazione ottenuti.

La realizzazione dell'impianto è stata preceduta da una fase iniziale di studio sul comportamento termico del materiale oggetto dello studio, comprendente numerosi test DSC. I test condotti sia in atmosfera ossidante, sia in atmosfera inerte, hanno permesso di ricavare diverse informazioni. Innanzitutto si è caratterizzato il polimero costituente l'involucro esterno delle capsule di caffè: si sono ricavate la temperatura di fusione, l'entalpia di fusione e il grado di cristallinità. In seguito si è proceduto allo studio del comportamento termico del caffè, prelevato dalle capsule. L'informazione principale, confermata dai dati di letteratura, è che la degradazione del caffè avviene prima di quella del polipropilene. Questo risultato è rilevante ai fini del successivo svolgimento delle prove di pirolisi. Come temperatura minima di pirolisi si è considerato il valore di 360°C, poiché, a temperatura inferiore il livello di degradazione del polimero è risultato scarso. Le prove DSC sono servite anche per verificare il tempo di reazione necessario al polimero per degradarsi in quantità significativa, data una certa temperatura di esercizio. Dall'analisi dei termogrammi si è rilevato che, dopo 180 minuti a temperatura costante, non avveniva più alcuna trasformazione, pertanto si è deciso di mantenere lo stesso valore di tempo per le prove di pirolisi nel reattore.

Nella realizzazione del reattore si è tenuto conto di vari aspetti: il materiale reagente deve essere attraversato dal flusso di gas inerte, per poter convogliare e raccogliere i prodotti sviluppati dalla reazione: si è scelto di realizzare un reattore cilindrico e di posizionare all'interno la massa reagente a metà altezza, con l'aiuto di un cilindrico, supportato da due griglie metalliche e da un piedistallo. Il reattore è riscaldato mediante due resistenze a fascia, aderenti alla parete esterna del cilindro.

Nelle prime prove si sono osservati depositi di materiale plastico sul fondo del reattore, che hanno creato difficoltà nell'esercizio del reattore. Questi erano favoriti, oltre che dalla gravità, anche dal flusso di gas inerte, inizialmente introdotto dalla testa del reattore; il problema è stato risolto invertendo la direzione del flusso e aggiungendo uno strato inerte di sabbia sul fondo del crogiuolo. Nella fase di riscaldamento si sono riscontrati alcuni problemi, dovuti ad anomalie nello scambio termico: la differenza di temperatura tra la

parete esterna del reattore ed il suo interno era molto elevata (circa 70°C) per cui non si riusciva a raggiungere la temperatura necessaria alla pirolisi del polimero, se non aumentando molto la temperatura di esercizio delle fasce riscaldanti. In questo caso si è risolto il problema con la sostituzione delle fasce riscaldanti e coibentando il reattore con lana di roccia isolante, limitando le dissipazioni di calore verso l'esterno. Le problematiche appena presentate, e la loro risoluzione, hanno richiesto un notevole dispendio di tempo, ma, al termine di questa fase preparatoria e dopo il collaudo dell'impianto, è stato possibile condurre, senza alcun tipo di inconveniente, le prove sperimentali.

In fase di messa a punto dell'impianto, è stato realizzato inoltre un sistema di allarme, che protegge il sistema di riscaldamento da temperature eccessive. Poiché si è verificato sperimentalmente che si può lavorare in sicurezza con le fasce riscaldanti fino a 500°C, si è ideato un sistema che al raggiungimento della temperatura di allarme (impostata dall'utente), interrompa la fornitura di potenza all'impianto.

Realizzato e completato il sistema di reazione, si sono condotte varie prove di pirolisi, organizzate in due set distinti: il primo variando di volta in volta la composizione della miscela di reagenti, il secondo a diversi valori della temperatura di pirolisi.

Nel primo gruppo di prove, si è partiti da una piccola quantità di polipropilene miscelato al caffè, aumentandola poi gradualmente, fino ad uguagliare i rapporti volumetrici dei due componenti caratteristici della capsula intera.

Il polipropilene utilizzato nei test sperimentali è un materiale puro: si è preferito evitare l'utilizzo del polimero costituente le capsule in quanto più complesso dal punto di vista pratico (difficoltà di campionamento). La copirolisi, condotta con una velocità di riscaldamento di 5°C/min fino a 360°C, e con un tempo di pirolisi a 360°C di 180 minuti, ha fatto registrare livelli di degradazione differenti al variare delle percentuali di reagenti caricati. All'aumentare del volume di polipropilene, si è osservata una diminuzione nel livello di degradazione. Questo risultato indica che la degradazione del polipropilene non è completa ad una temperatura così bassa, mentre il caffè si degrada più facilmente. Inoltre, osservando i prodotti che gradualmente condensano a valle del reattore, si può ipotizzare un meccanismo di pirolisi a due stadi che prevede prima la pirolisi della biomassa (con il rilascio di vapori di colore bruno) e in seguito la degradazione del polipropilene (con vapori biancastri).

Nel secondo gruppo di prove, variando la temperatura di pirolisi, da 360°C a 420°C, il livello di degradazione aumenta sensibilmente, soprattutto nel passaggio da 360°C a 380°C dove la percentuale di materiale degradato raddoppia, fino a raggiungere a 420°C un valore pari al 93% in peso.

La configurazione del sistema di condensazione nel gruppo di prove a diversa composizione prevedeva solo due stadi, a 25 e -20°C, ai quali, nel secondo gruppo di prove,

si è aggiunto uno stadio a 65°C. Si raccolgono così soltanto i prodotti liquidi, o comunque con punto di ebollizione non inferiore a -20°C. La fase gassosa non è quindi quantificabile se non con bilanci di materia sul sistema (sottraendo il valore delle misure di peso finali a quelle iniziali di tutte le componenti removibili dell'impianto), che risultano influenzati dalle eventuali imperfezioni sul sistema di condensazione. Non è stata eseguita un'identificazione analitica sulla fase gassosa. Il residuo solido, presente soprattutto come fase carboniosa nel reattore, mostra una sensibile variazione legata alle modifiche di temperatura: nella prova condotta a più bassa temperatura (360°C), si ottiene un residuo compatto di char, in cui è visibile parte del polipropilene non degradato, mentre nel residuo ottenuto a 420°C, il materiale crea solamente qualche agglomerato fragile ma si ritrova in gran parte come polvere sciolta. L'elevata compattezza del solido a più bassa temperatura è dovuto alla presenza di residui di catene polimeriche che fungono da agente di coesione all'interno del char. Aumentando la temperatura e di conseguenza il livello di degradazione, questo fenomeno si riduce sensibilmente.

I prodotti liquidi raccolti nei condensatori sono stati analizzati tramite il gascromatografo – spettrometro di massa. Poiché non è possibile iniettare tal quale un campione di prodotto condensato, per la presenza di composti pesanti che solidificano a temperatura ambiente, ogni frazione è diluita in diclorometano.

I tracciati cromatografici non mostrano una regolarità nella sequenza dei picchi e non sempre un composto a minor numero di atomi di carbonio è eluito prima di uno che ne ha un maggior numero, per la presenza di composti ossigenati e azotati, derivanti dalla pirolisi del caffè, che ne modificano l'affinità con la fase stazionaria. Si è scelto perciò, di classificare i prodotti ottenuti in base al numero di atomi di carbonio presenti nella molecola, ottenendo tre categorie di prodotti liquidi: composti leggeri (fino a C₆), medi (da C₆ a C₁₆) e pesanti (maggiori di C₁₆). Sebbene l'identificazione dei prodotti non sia sempre certa, si è studiato lo spettro di massa corrispondente a ciascun picco ricavandone il peso molecolare e il numero di atomi di carbonio presenti. Si è potuto notare che al variare della composizione della miscela di partenza, ed in particolare all'aumentare della percentuale di polipropilene, i prodotti liquidi leggeri diminuiscono, mentre aumenta la frazione di liquidi pesanti. Questo fenomeno è collegato al livello di degradazione: si ritiene che alla minore percentuale di materiale degradato, registrata nelle prove con elevato contenuto di polipropilene, corrisponda una maggiore quantità di prodotti pesanti, poiché la pirolisi del polimero è limitata. I prodotti classificati come leggeri sono infatti composti ossigenati e azotati, derivanti dal caffè. Diminuendo la percentuale di materiale organico caricato, è plausibile il calo della quantità di prodotti a basso peso molecolare.

Tra i prodotti ottenuti nel primo set di prove, si segnala la presenza di piridina, fenolo, idrocarburi alifatici a media catena come C₁₂, C₁₃, taluni con gruppi ossidrili, mentre tra i

prodotti a più alto peso molecolare, si rilevano grandi quantità di acido esadecanoico e caffeina derivanti dal caffè, e idrocarburi fino a C₃₀.

Per quanto riguarda invece i prodotti ottenuti nel secondo gruppo di test, a diverse temperature di pirolisi, si nota una progressiva diminuzione dei prodotti liquidi leggeri, e una stabilizzazione delle quantità di prodotti a medio e alto peso molecolare, che si uguagliano a temperature di pirolisi maggiori di 400°C. Si suppone che ad alta temperatura, raggiungendo un livello di degradazione più spinto, la presenza del residuo carbonioso nel reattore favorisca la conversione dei prodotti liquidi più pesanti, tar, in composti gassosi, non condensabili. Questo spiegherebbe sia la diminuzione di prodotti liquidi leggeri, che sono convertiti in gas per l'elevata temperatura, sia la lieve diminuzione di prodotti ad alto peso molecolare. La pirolisi condotta a temperatura superiore a 400°C consente di ottenere una miscela di prodotti liquidi che per vari aspetti, tra cui il peso molecolare e le classi di composti, è comparabile all'olio combustibile di origine fossile. Conviene quindi lavorare alle più alte temperature di pirolisi sperimentate (400 – 420°C), per ottenere dalla pirolisi un prodotto utilizzabile come combustibile. Si è notato che i composti a minor peso molecolare, in gran parte prodotti ossigenati, si ritrovano in quantità minime nei prodotti liquidi derivati da pirolisi ad alta temperatura. Questa costituisce un'ulteriore motivazione all'impiego di temperature elevate, poiché la presenza di composti ossigenati abbassa il potere calorifico della miscela ottenuta. Non è possibile identificare con certezza in quali composti si ritrovi l'ossigeno eseguendo la pirolisi ad alta temperatura, probabilmente è presente come CO e CO₂, ma non essendo stata eseguita alcuna analisi sui prodotti gassosi, non se ne ha la conferma.

Come prospettiva di studio futura, sarebbe interessante verificare eventuali modifiche nella distribuzione dei prodotti di pirolisi, se al gas di trasporto inerte si addizionasse idrogeno. L'ipotesi è che la presenza di un promotore di radicali, qual è appunto l'idrogeno, consenta di operare a temperature minori di 400°C, ottenendo comunque un buon livello di degradazione e allineando verso il basso le temperature di pirolisi di polipropilene e caffè. Inoltre la presenza di questo gas dovrebbe favorire la formazione di idrocarburi saturi e limitare la presenza di composti ossigenati.

Un'ulteriore alternativa d'indagine sarebbe rappresentata dalla pirolisi in serie: con opportuni profili di temperatura nel tempo, si potrebbe separare temporalmente la pirolisi del materiale organico da quella del polipropilene, e con una raccolta frazionata dei prodotti, ottenere un olio, dalla pirolisi del solo polimero, caratterizzato da un maggiore potere calorifico. Questo accorgimento potrebbe anche evitare la formazione di composti secondari, ottenuti dalla ricombinazione dei prodotti di pirolisi dei due materiali. Si potrebbe ricavare una frazione di prodotti ossigenati, dalla pirolisi del caffè, e una frazione

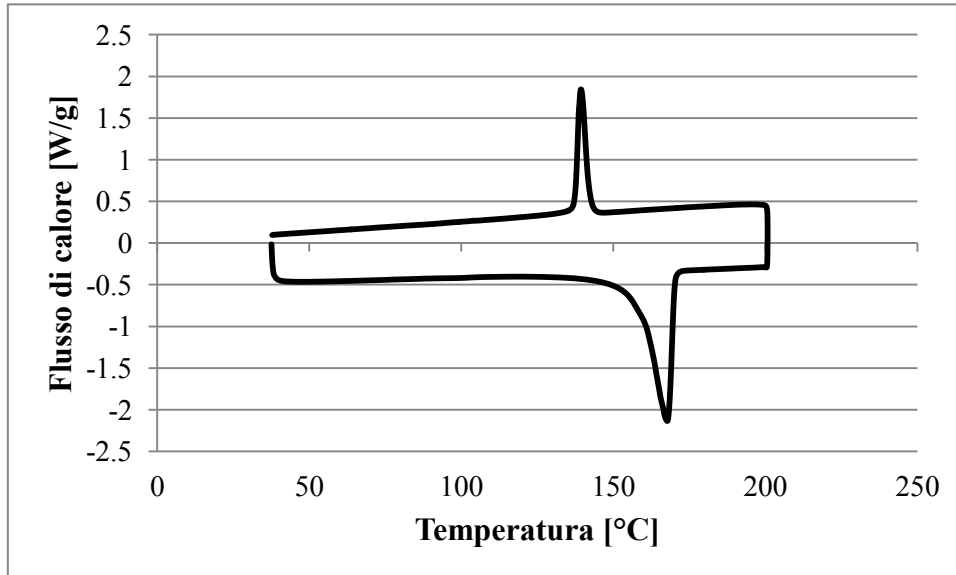
contente solo idrocarburi alifatici e aromatici, derivante dalla pirolisi del polipropilene. Oltre a questo risulterebbe utile ai fini di una migliore comprensione del meccanismo di pirolisi, l'analisi dei prodotti gassosi e la caratterizzazione dei solidi residui.

Si è evidenziata anche la possibilità di sostituire il caffè nuovo con quello usato, per verificare l'influenza del contenuto di acqua durante la copiolisi. Il vapore, liberato dal materiale organico potrebbe modificare la composizione dei prodotti di reazione, favorendo la conversione a prodotti idrocarburici leggeri e idrogeno, riducendo la formazione di residui solidi all'interno del reattore.

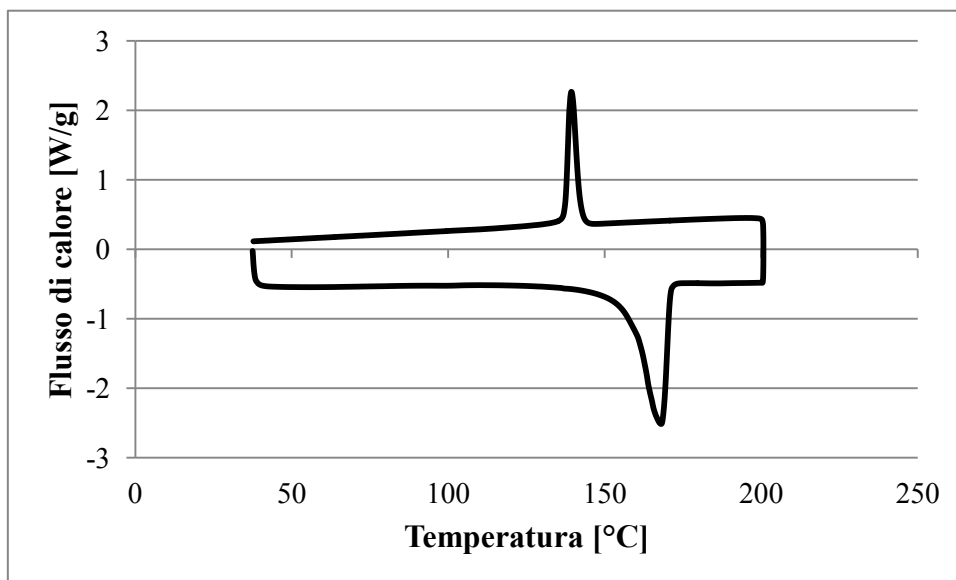
Appendice A

TEST DSC	N. 1
Materiale	Coprisetto polipropilene rosso
Quantità caricata	6.3 mg
Portata di gas	37.5 ml/min - Aria
Programma termico	riscaldamento 2°C/min fino a 200°C, raffreddamento 0.5°C/min fino a 40°C
Quantità evaporata	0.00 %

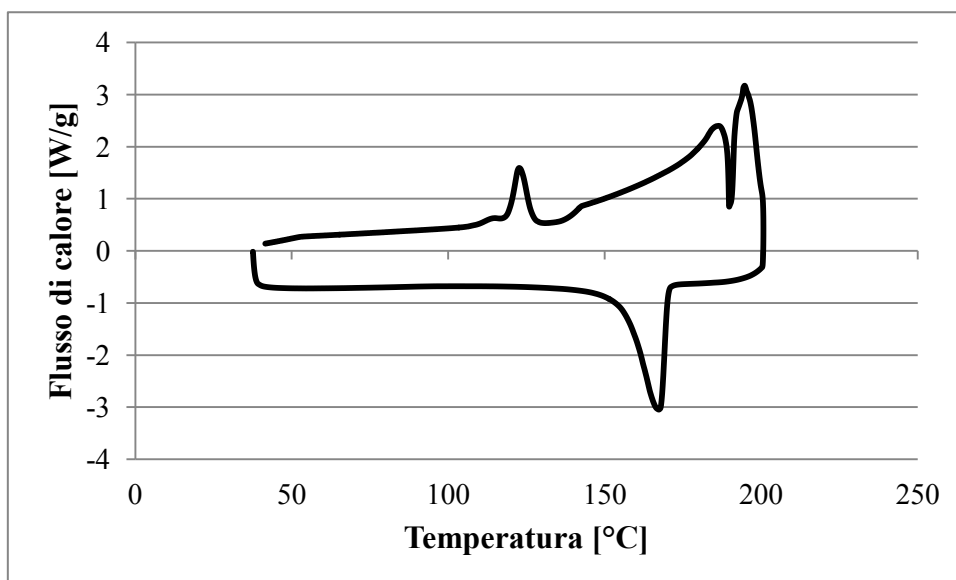
Note: test per la determinazione della temperatura di fusione e della cristallinità del polimero



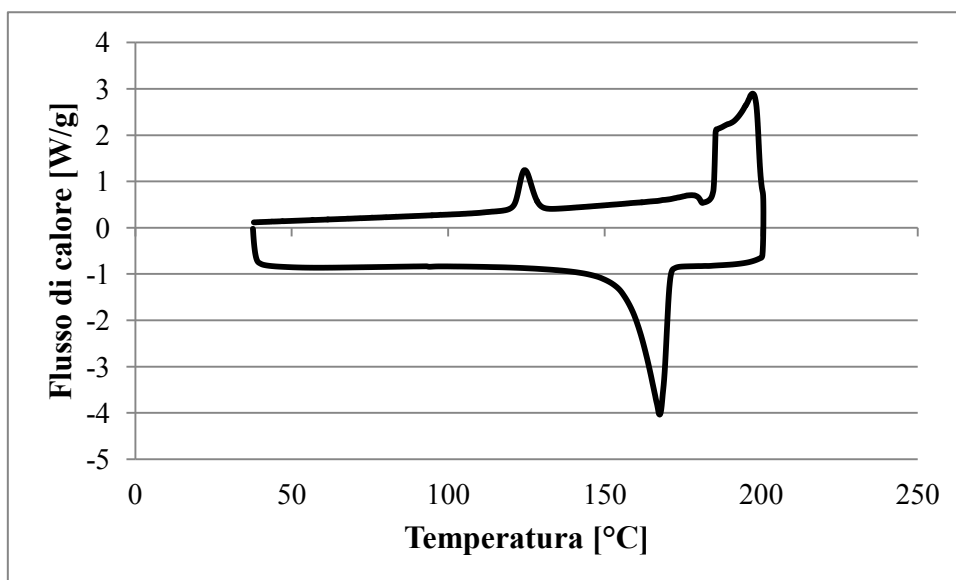
TEST DSC	N. 2
Materiale	Coprisetto polipropilene rosso
Quantità caricata	8.2 mg
Portata di gas	34 ml/min - Aria
Programma termico	riscaldamento 2°C/min fino a 200°C raffreddamento 0.5°C/min fino a 40°C
Quantità evaporata	0.0%



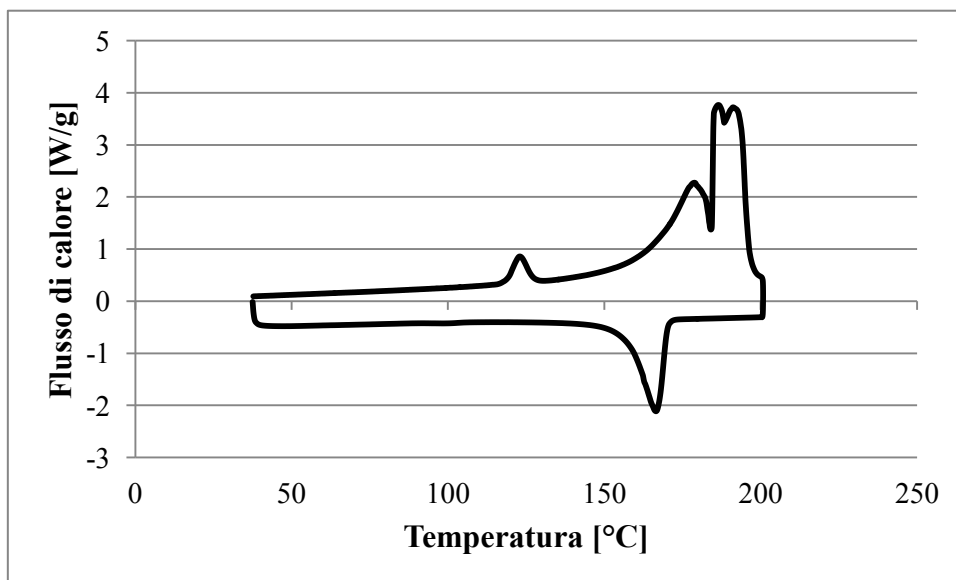
TEST DSC	N. 3
Materiale	Corpo polipropilene trasparente
Quantità caricata	6.3 mg
Portata di gas	34.3 ml/min - Aria
Programma termico	riscaldamento 3°C/min fino a 200°C raffreddamento 1°C/min fino a 40°C
Quantità evaporata	0.0%



TEST DSC	N. 4
Materiale	Corpo polipropilene trasparente
Quantità caricata	8.1 mg
Portata di gas	35.65 ml/min - Aria
Programma termico	riscaldamento 3°C/min fino a 200°C raffreddamento 0.5°C/min fino a 40°C
Quantità evaporata	3.7%

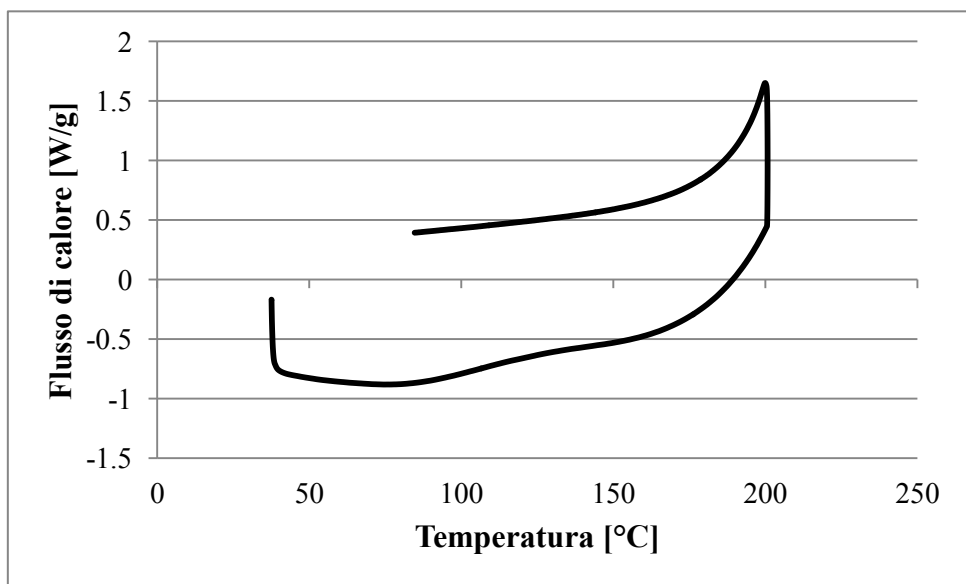


TEST DSC	N. 5
Materiale	Coperchio polipropilene nero
Quantità caricata	6.6 mg
Portata di gas	34 ml/min - Aria
Programma termico	riscaldamento 2°C/min fino a 200°C raffreddamento 0.5°C/min fino a 40°C
Quantità evaporata	6.1%



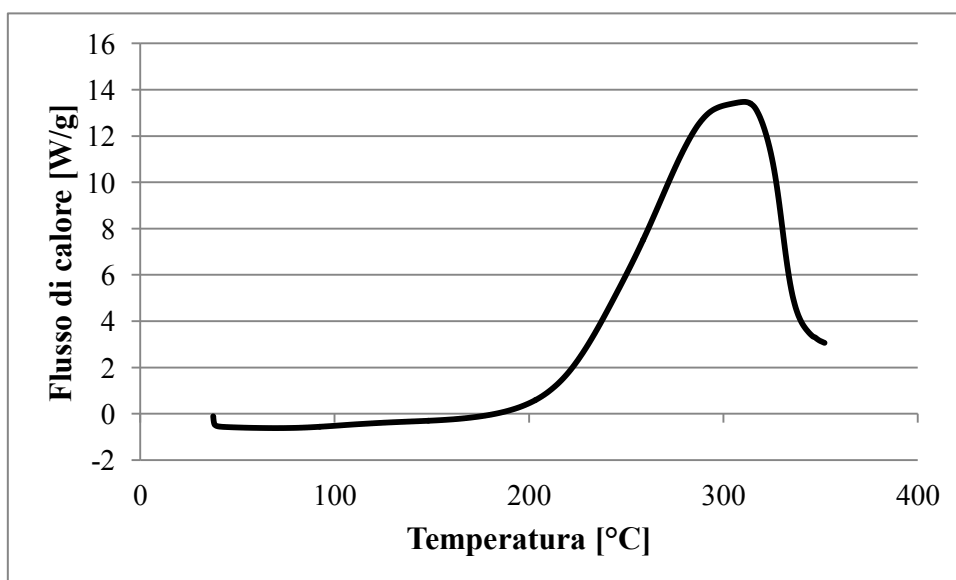
TEST DSC	N. 6
Materiale	Caffè nuovo
Quantità caricata	11.2 mg
Portata di gas	37.5 ml/min - Aria
Programma termico	riscaldamento 2°C/min fino a 200°C raffreddamento a 1°C/min fino a 40°C
Quantità evaporata	4.5%

Note: Il campione non mostra cambiamenti nell'aspetto.



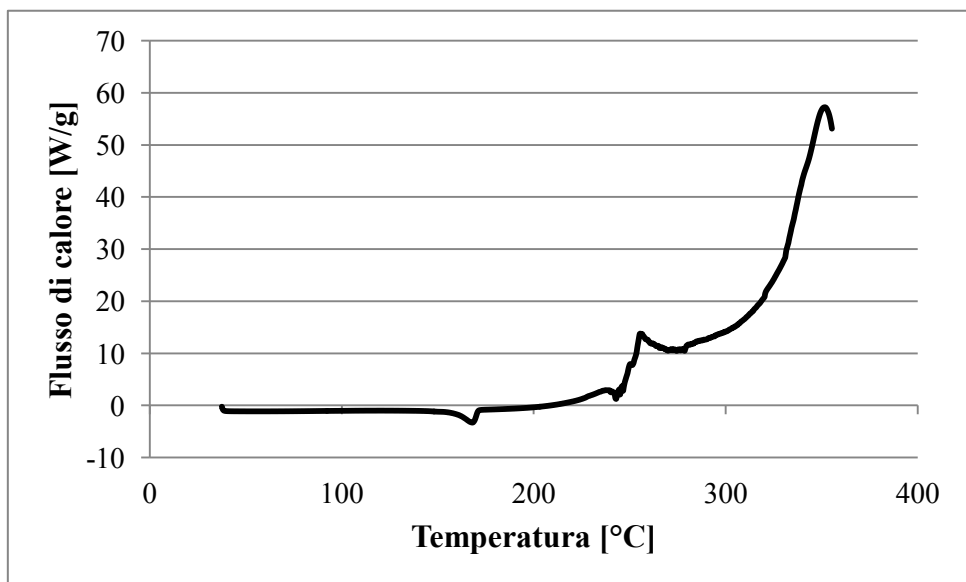
TEST DSC	N. 7
Materiale	Caffè nuovo
Quantità caricata	8.3 mg
Portata di gas	37 ml/min - Aria
Programma termico	riscaldamento 2°C/min fino a 350°C
Quantità evaporata	55.4%

Note: il materiale al termine della prova è sottoforma di piccoli pellet di char.



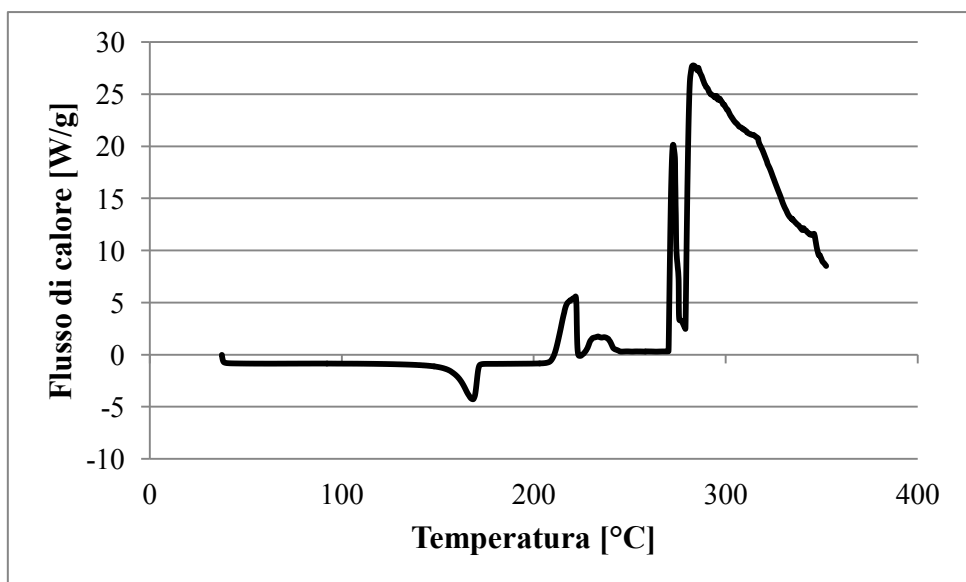
TEST DSC	N. 8
Materiale	caffè + PP trasparente + PP rosso
Quantità caricata	6.6 mg + 5.4 mg + 5.4 mg
Portata di gas	37 ml/min - Aria
Programma termico	riscaldamento 2°C/min fino a 350°C
Quantità evaporata	74.6%

Note: il materiale residuo è in forma di char



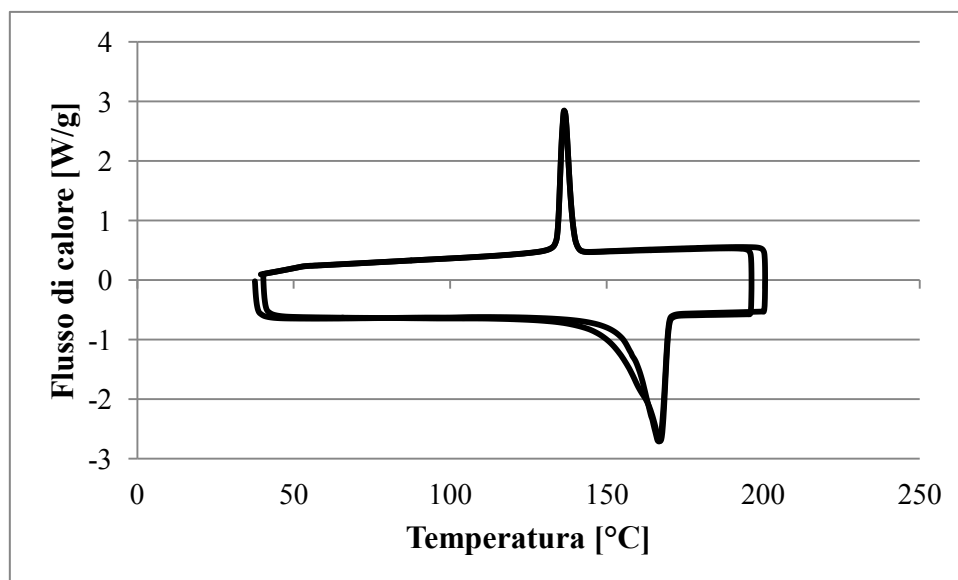
TEST DSC	N. 9
Materiale	PP trasparente + PP rosso
Quantità caricata	7.5 mg + 6.0 mg
Portata di gas	38.9 ml/min - Aria
Programma termico	riscaldamento 2°C/min fino a 350°C
Quantità evaporata	91.1%

Note: il materiale al termine della prova ha l'aspetto di char

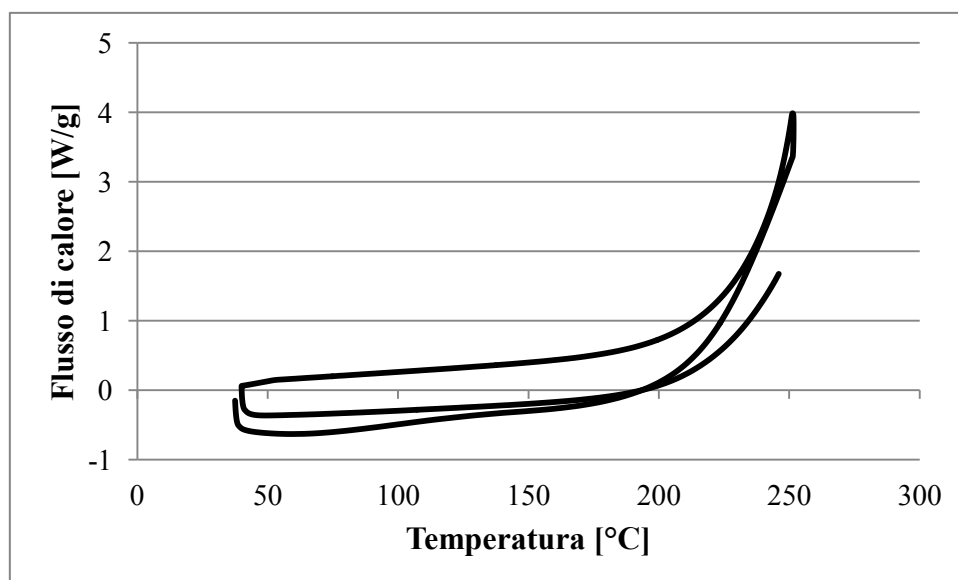


TEST DSC	N. 10
Materiale	Coprisetto polipropilene rosso
Quantità caricata	5.3 mg
Portata di gas	37 ml/min - Aria
Programma termico	riscaldamento 3°C/min fino a 200°C raffreddamento 1°C/min fino a 40°C per 2 cicli
Quantità evaporata	0.00 %

Note: le curve di raffreddamento sono sovrapposte

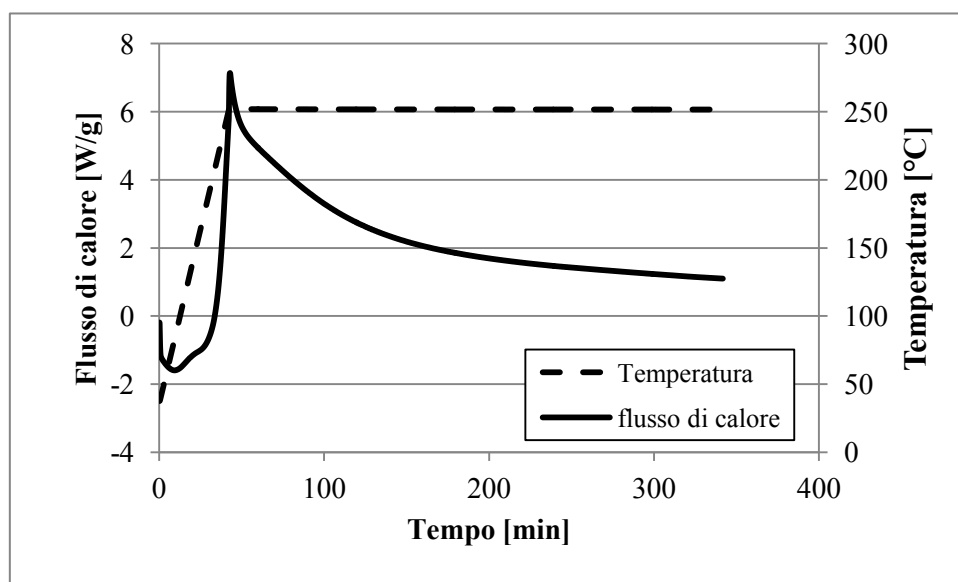


TEST DSC	N. 11
Materiale	caffè nuovo
Quantità caricata	4.0 mg
Portata di gas	44.3 ml/min – Aria
Programma termico	riscaldamento 3°C/min fino a 250°C raffreddamento 1°C/min fino a 40°C riscaldamento 3°C/min fino a 250°C
Quantità evaporata	27.5 %



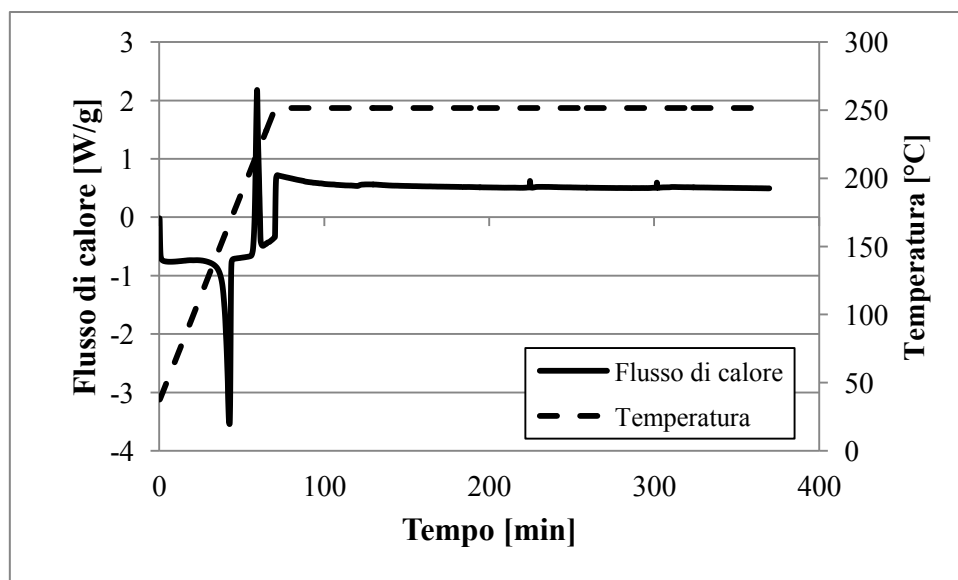
TEST DSC	N. 12
Materiale	caffè nuovo
Quantità caricata	7.2 mg
Portata di gas	41.1 ml/min - Aria
Programma termico	riscaldamento 5°C/min fino a 250°C isoterma a 250°C per 300 min
Quantità evaporata	56.9%

Note: materiale residuo in forma di char



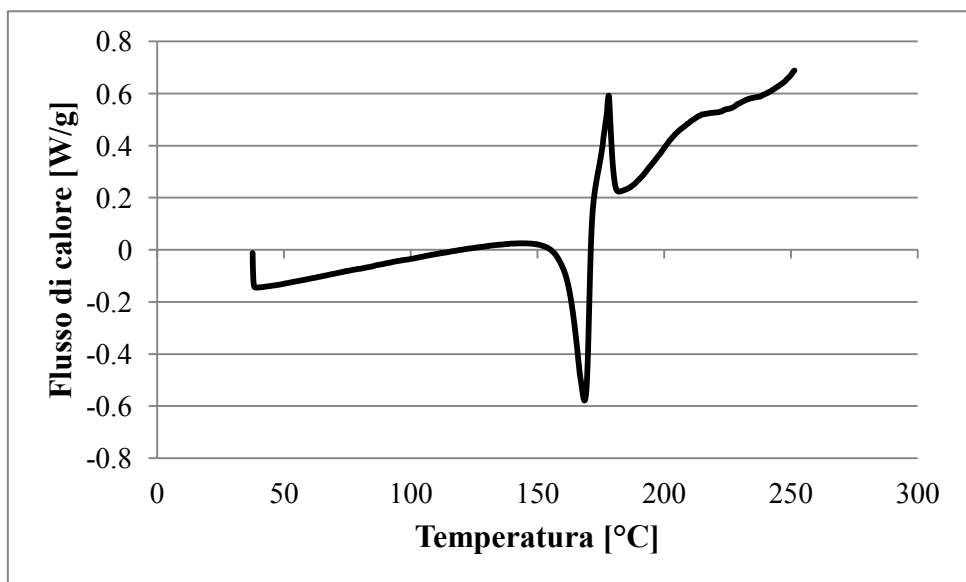
TEST DSC	N. 13
Materiale	PP rosso + PP trasparente
Quantità caricata	7.1 mg
Portata di gas	50.6 ml/min - Aria
Programma termico	riscaldamento 3°C/min fino a 250°C isoterma a 250°C per 300 min
Quantità evaporata	2.8 %

Note: non si riscontra una visibile degradazione



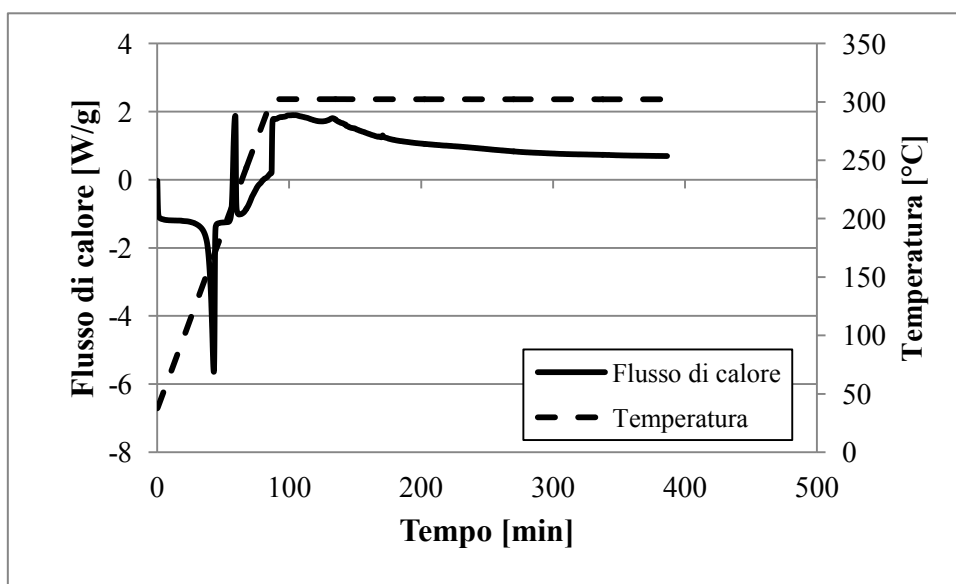
TEST DSC	N. 14
Materiale	PP rosso + PP trasparente
Quantità caricata	9.1 mg
Portata di gas	52.2 ml/min - Aria
Programma termico	riscaldamento 0.5°C/min fino a 250°C
Quantità evaporata	6.6 %

Note: non si riscontra una degradazione visibile



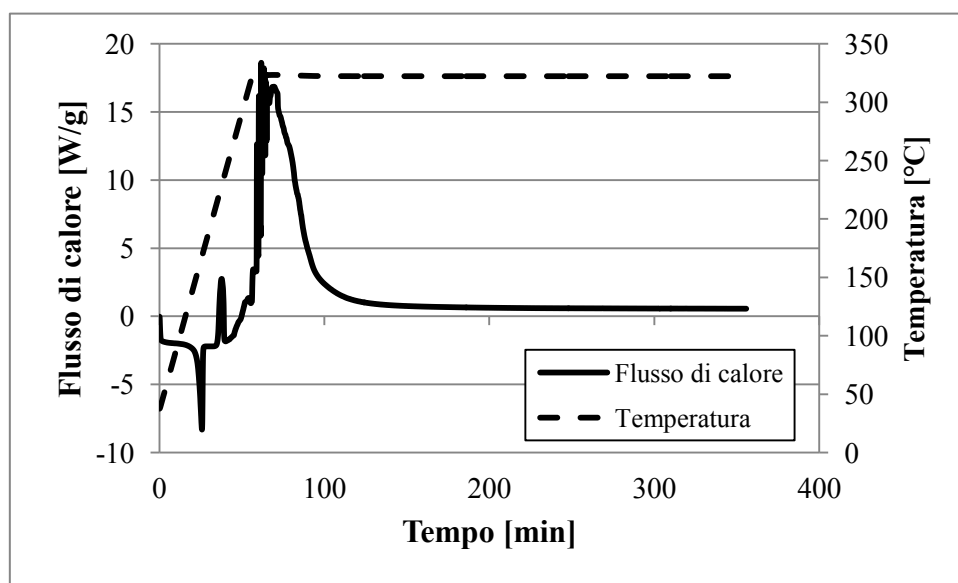
TEST DSC	N. 15
Materiale	PP rosso + PP trasparente
Quantità caricata	12.9 mg
Portata di gas	51.5 ml/min – Aria
Programma termico	riscaldamento 3°C/min fino a 300°C isoterma a 300°C per 300 min
Quantità evaporata	32.6 %

Note: non si riscontra una visibile degradazione, ci sono depositi sulle pareti esterne della capsula



TEST DSC	N. 16
Materiale	PP rosso + PP trasparente
Quantità caricata	11.0 mg
Portata di gas	54.6 ml/min – Aria
Programma termico	riscaldamento 5°C/min fino a 320°C isoterma a 320°C per 300 min
Quantità evaporata	98.2 %

Note: capsula vuota al termine della prova, depositi sulle pareti esterne.



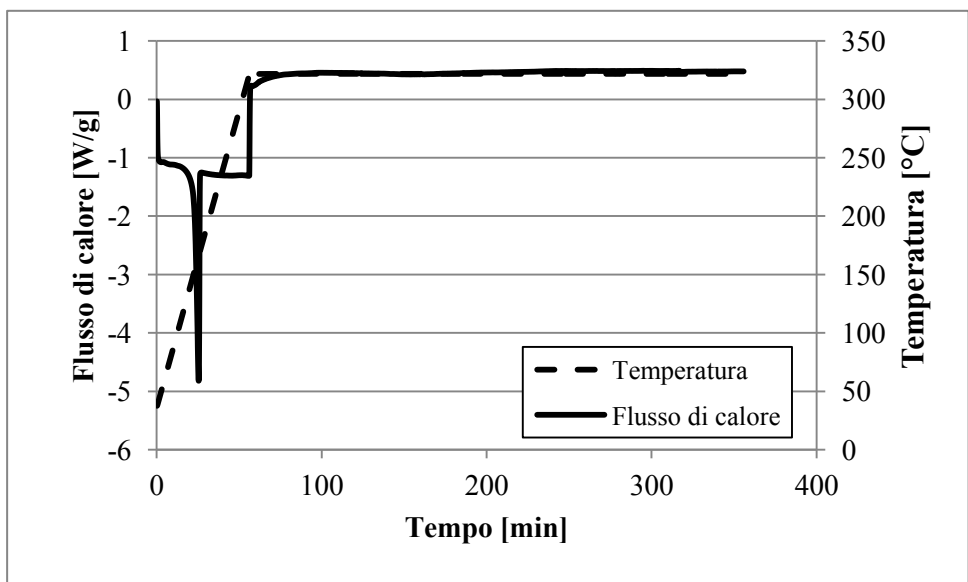
TEST DSC	N. 17
Materiale	PP rosso + PP trasparente
Quantità caricata	11.6 mg
Portata di gas	70.5 ml/min - Aria
Programma termico	riscaldamento 3°C/min fino a 300°C isoterma a 300°C per 600 min
Quantità evaporata	90.5%

Note: capsula vuota al termine della prova, depositi sulle pareti esterne.

Grafico non disponibile per errore nella registrazione dei dati al calcolatore

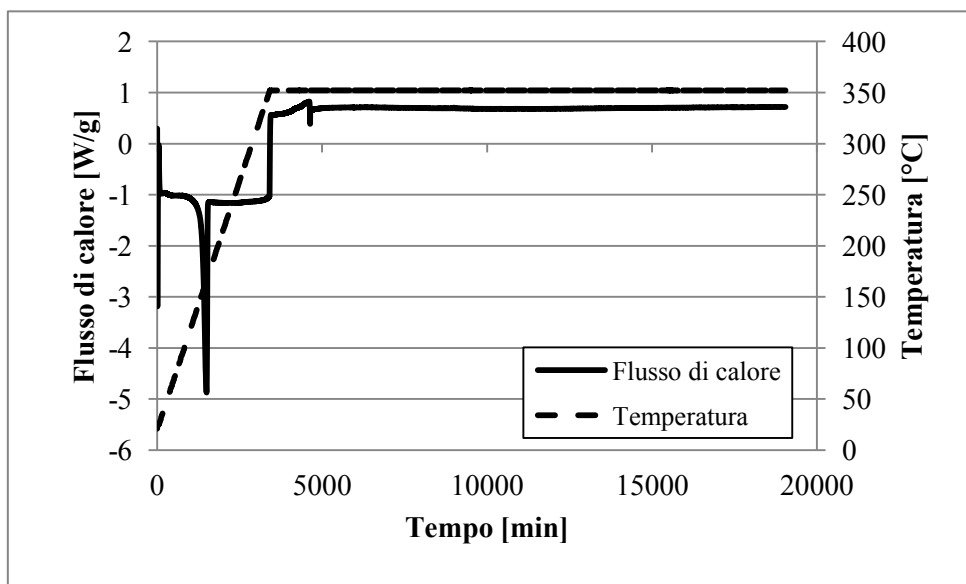
TEST DSC	N. 18
Materiale	PP rosso + PP trasparente
Quantità caricata	10.3 mg
Portata di gas	28 ml/min – Elio
Programma termico	riscaldamento 5°C/min fino a 320°C isoterma a 320°C per 300 min
Quantità evaporata	8.7 %

Note: non si riscontra una degradazione visibile



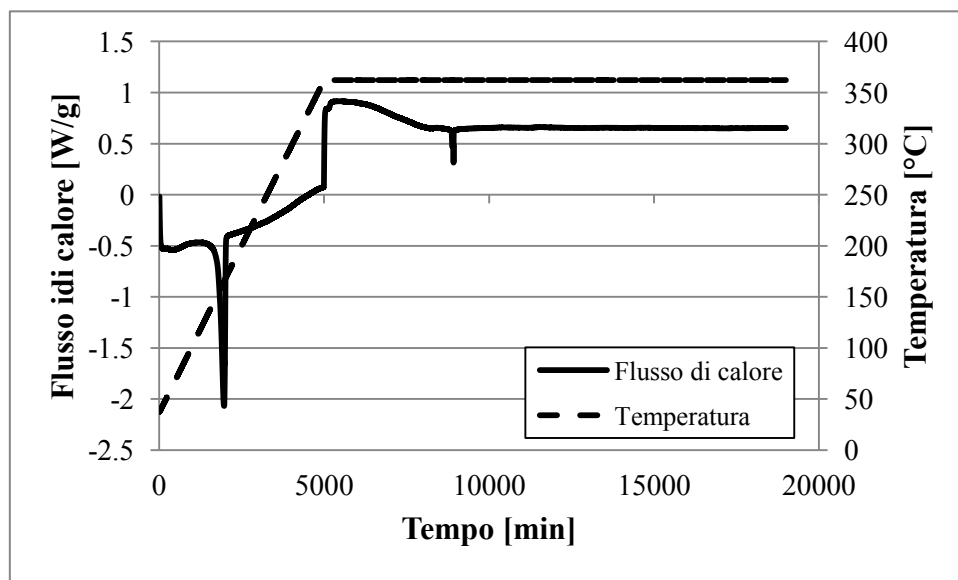
TEST DSC	N. 19
Materiale	PP rosso + PP trasparente
Quantità caricata	11.7 mg
Portata di gas	25.4 ml/min – Elio
Programma termico	riscaldamento 5°C/min fino a 350°C isoterma a 350°C per 300 min
Quantità evaporata	17 %

Note: parte del materiale è fuoriuscito dalla capsula, peso finale non attendibile.

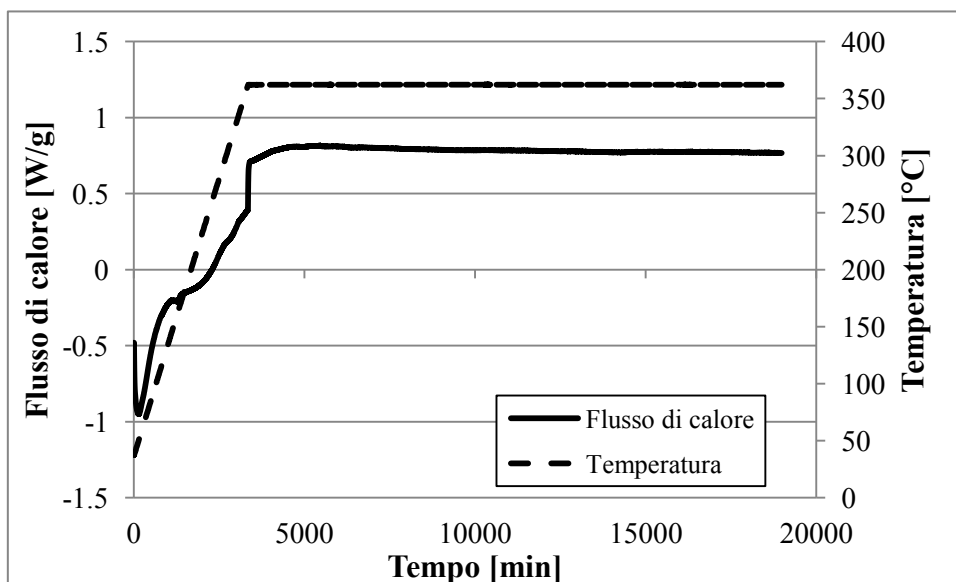


TEST DSC	N. 20
Materiale	PP rosso + PP trasparente
Quantità caricata	4.5 mg
Portata di gas	30 ml/min – Elio
Programma termico	riscaldamento 5°C/min fino a 360°C isoterma a 360°C per 180 min
Quantità evaporata	37.8 %

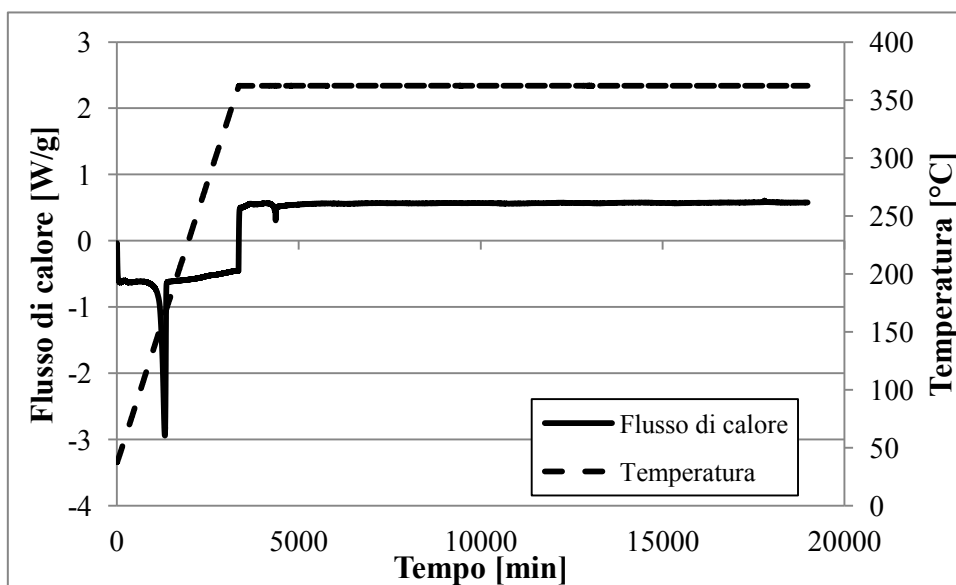
Note: parte del materiale è fuoriuscito dalla capsula, peso finale non attendibile.



TEST DSC	N. 21
Materiale	caffè usato
Quantità caricata	3.4 mg
Portata di gas	31 ml/min – Elio
Programma termico	riscaldamento 5°C/min fino a 360°C isoterma a 360°C per 300 min
Quantità evaporata	76.0 %



TEST DSC	N. 22
Materiale	PP rosso + PP trasparente
Quantità caricata	7.0 mg
Portata di gas	32.3 ml/min – Elio
Programma termico	riscaldamento 5°C/min fino a 360°C isoterma a 360°C per 300 min
Quantità evaporata	31.4 %



Appendice B

TEST PIROLISI	N. 1
Polipropilene	0.8099 g
Polipropilene % vol	10
Caffè	5.1727 g
Caffè % vol	90
Sabbia	non presente
Portata di inerte	100 ml/min - Argon
Velocità di riscaldamento	5°C/min
Temperatura finale	360°C
Intervallo isoterma	180 min
Quantità degradata	54.33 %
Prodotti liquidi recuperati	69.81 %
Condensato a 65°C	non presente
	analisi GC-MS non eseguita
Condensato a 25°C	presente
	analisi GC-MS eseguita
Condensato a -20°C	presente
	analisi GC-MS eseguita

TEST PIROLISI	N. 2
Polipropilene	1.6254 g
Polipropilene % vol	20
Caffè	4.6024 g
Caffè % vol	80
Sabbia	non presente
Portata di inerte	100 ml/min - Argon
Velocità di riscaldamento	5°C/min
Temperatura finale	360°C
Intervallo isoterma	180 min
Quantità degradata	56.70 %
Prodotti liquidi recuperati	26.64 %
Condensato a 65°C	non presente
	analisi GC-MS non eseguita
Condensato a 25°C	presente
	analisi GC-MS eseguita
Condensato a -20°C	presente
	analisi GC-MS eseguita

TEST PIROLISI	N. 3
Polipropilene	2.4308 g
Polipropilene % vol	30
Caffè	4.0265 g
Caffè % vol	70
Sabbia	non presente
Portata di inerte	100 ml/min - Argon
Velocità di riscaldamento	5°C/min
Temperatura finale	360°C
Intervallo isoterma	100 min
Quantità degradata	43.64 %
Prodotti liquidi recuperati	45.84 %
Condensato a 65°C	non presente
	analisi GC-MS non eseguita
Condensato a 25°C	presente
	analisi GC-MS eseguita
Condensato a -20°C	presente
	analisi GC-MS eseguita

TEST PIROLISI	N. 4
Polipropilene	3.2553 g
Polipropilene % vol	40
Caffè	3.4537 g
Caffè % vol	60
Sabbia	non presente
Portata di inerte	100 ml/min - Argon
Velocità di riscaldamento	5°C/min
Temperatura finale	360°C
Intervallo isoterma	180 min
Quantità degradata	38.06 %
Prodotti liquidi recuperati	59.91 %
Condensato a 65°C	non presente
	analisi GC-MS non eseguita
Condensato a 25°C	presente
	analisi GC-MS non eseguita
Condensato a -20°C	presente
	analisi GC-MS eseguita

TEST PIROLISI	N. 5
Polipropilene	4.0626 g
Polipropilene % vol	50
Caffè	2.8779 g
Caffè % vol	50
Sabbia	non presente
Portata di inerte	100 ml/min - Argon
Velocità di riscaldamento	5°C/min
Temperatura finale	360°C
Intervallo isoterma	180 min
Quantità degradata	32.15 %
Prodotti liquidi recuperati	46.61 %
Condensato a 65°C	non presente
	analisi GC-MS non eseguita
Condensato a 25°C	presente
	analisi GC-MS non eseguita
Condensato a -20°C	presente
	analisi GC-MS eseguita

TEST PIROLISI	N. 6
Polipropilene	2.4450 g
Polipropilene % vol	30
Caffè	4.0292 g
Caffè % vol	70
Sabbia	non presente
Portata di inerte	100 ml/min – Argon
Velocità di riscaldamento	5°C/min
Temperatura finale	360°C
Intervallo isoterma	180 min
Quantità degradata	42.87 %
Prodotti liquidi recuperati	36.78 %
Condensato a 65°C	non presente
	analisi GC-MS non eseguita
Condensato a 25°C	presente
	analisi GC-MS eseguita
Condensato a -20°C	presente
	analisi GC-MS eseguita

Note: ripete il test n. 3

TEST PIROLISI	N. 7
Polipropilene	4.0549 g
Polipropilene % vol	50
Caffè	2.8764 g
Caffè % vol	50
Sabbia	10.0515 g
Portata di inerte	100 ml/min - Azoto
Velocità di riscaldamento	5°C/min
Temperatura finale	360°C
Intervallo isoterma	180 min
Quantità degradata	34.21 %
Prodotti liquidi recuperati	38.27 %
Condensato a 65°C	presente
	analisi GC-MS eseguita
Condensato a 25°C	presente
	analisi GC-MS eseguita
Condensato a -20°C	presente
	analisi GC-MS eseguita

Note: ripete il test n. 5 per verificare l'influenza della sabbia sul livello di degradazione

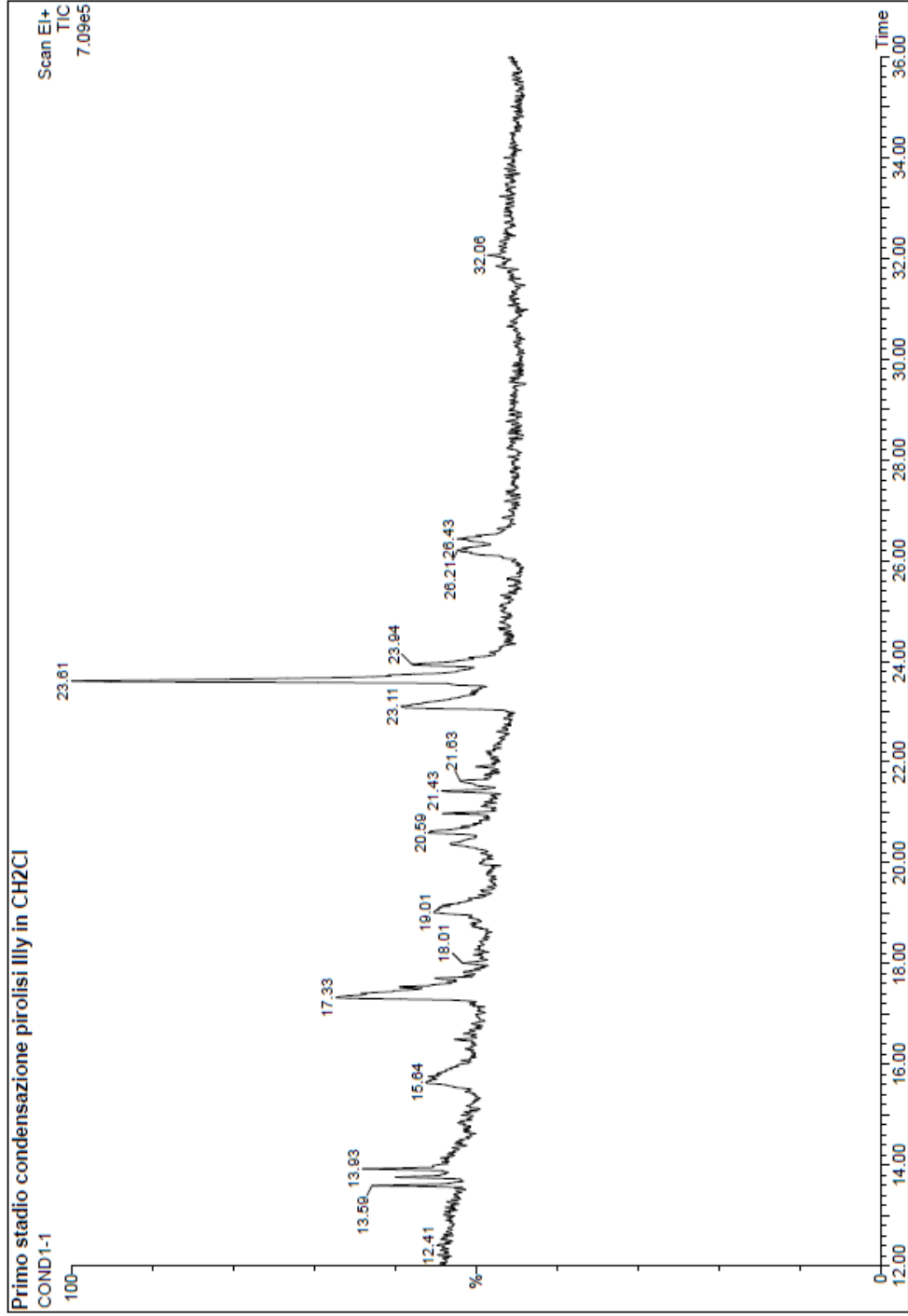
TEST PIROLISI	N. 8
Polipropilene	4.0633 g
Polipropilene % vol	50
Caffè	2.8722 g
Caffè % vol	50
Sabbia	10.2032 g
Portata di inerte	100 ml/min – Azoto
Velocità di riscaldamento	5°C/min
Temperatura finale	380°C
Intervallo isoterma	180 min
Quantità degradata	74.21 %
Prodotti liquidi recuperati	29.86 %
Condensato a 65°C	presente
	analisi GC-MS eseguita
Condensato a 25°C	presente
	analisi GC-MS eseguita
Condensato a -20°C	presente
	analisi GC-MS eseguita

TEST PIROLISI	N. 9
Polipropilene	4.0688 g
Polipropilene % vol	50
Caffè	2.8708 g
Caffè % vol	50
Sabbia	10.1739
Portata di inerte	100 ml/min - Azoto
Velocità di riscaldamento	5°C/min
Temperatura finale	400°C
Intervallo isoterma	180 min
Quantità degradata	83.80 %
Prodotti liquidi recuperati	51.57 %
Condensato a 65°C	presente
	analisi GC-MS eseguita
Condensato a 25°C	presente
	analisi GC-MS eseguita
Condensato a -20°C	presente
	analisi GC-MS eseguita

TEST PIROLISI	N. 10
Polipropilene	4.0700 g
Polipropilene % vol	50
Caffè	2.8747 g
Caffè % vol	50
Sabbia	10.0472 g
Portata di inerte	100 ml/min - Azoto
Velocità di riscaldamento	5°C/min
Temperatura finale	420°C
Intervallo isoterma	180 min
Quantità degradata	93.07 %
Prodotti liquidi recuperati	43.72 %
Condensato a 65°C	presente
	analisi GC-MS eseguita
Condensato a 25°C	presente
	analisi GC-MS eseguita
Condensato a -20°C	presente
	analisi GC-MS eseguita

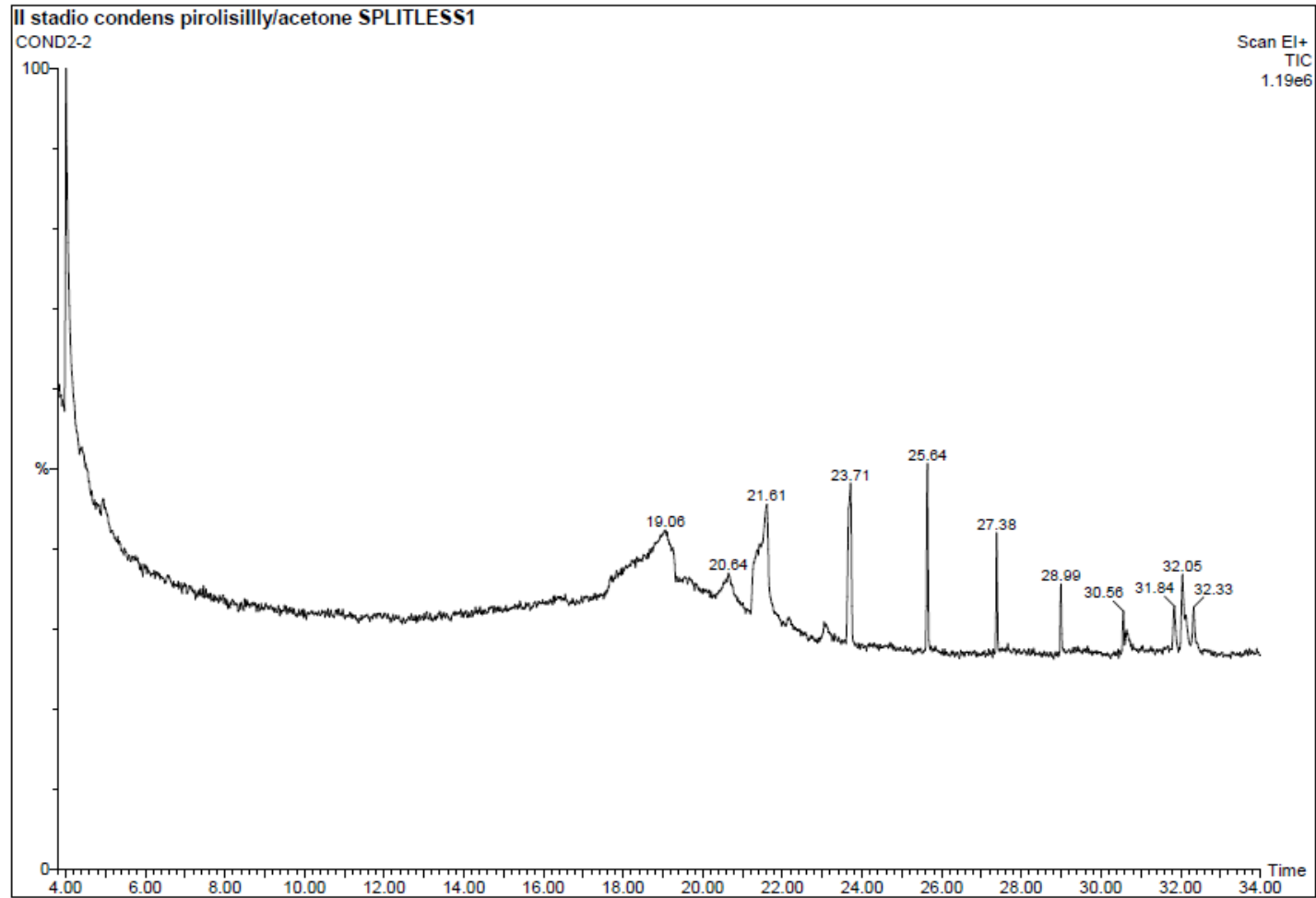
Appendice C

GC/1/1 Analisi dei prodotti condensati a 25°C, nel test di pirolisi n. 1 condotto a 360°C con PP al 10% vol e caffè al 90% vol.



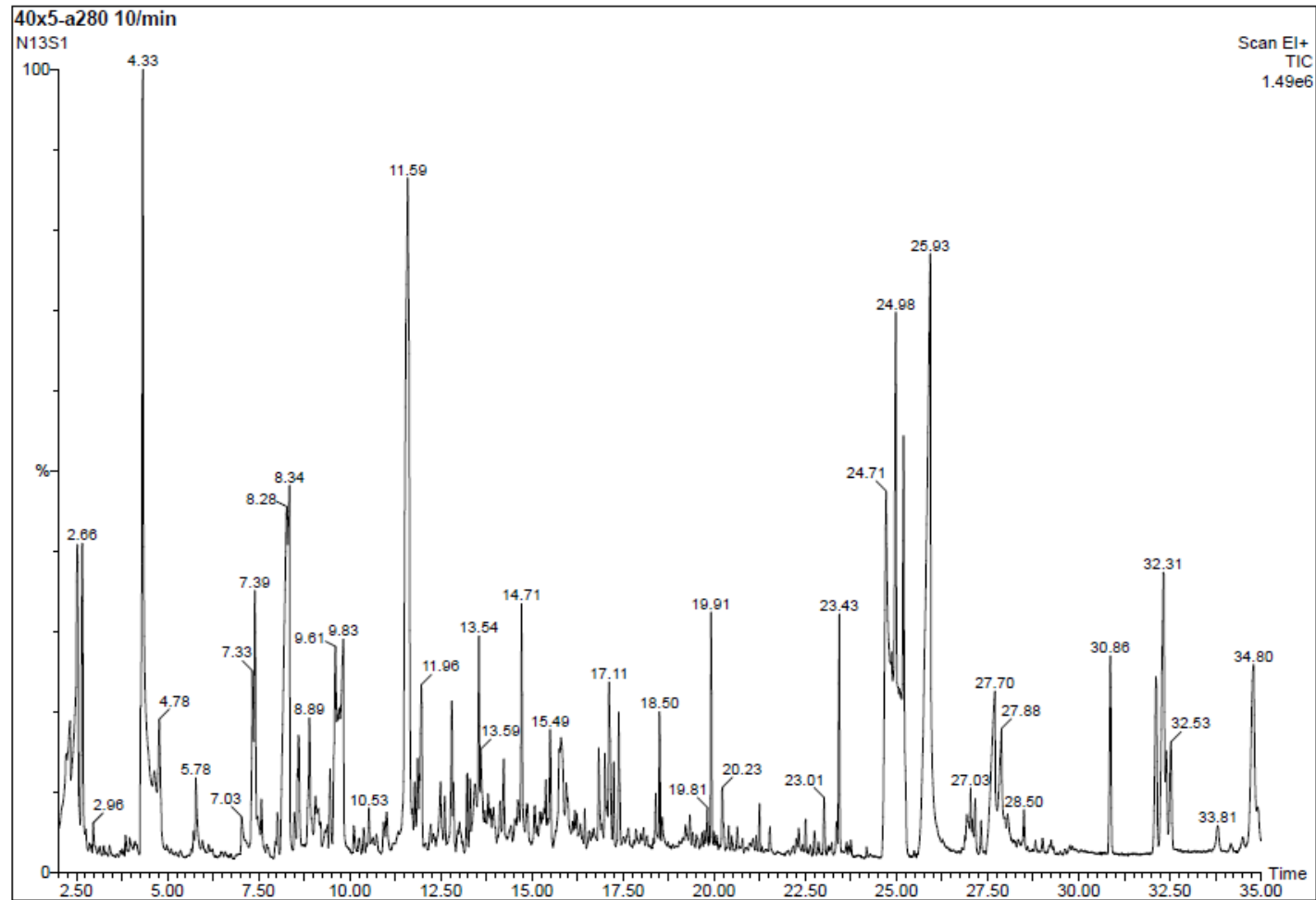
GC/2/1

Analisi dei prodotti condensati a -20°C, nel test di pirolisi n. 1 condotto a 360°C con PP al 10% vol e caffè al 90% vol.



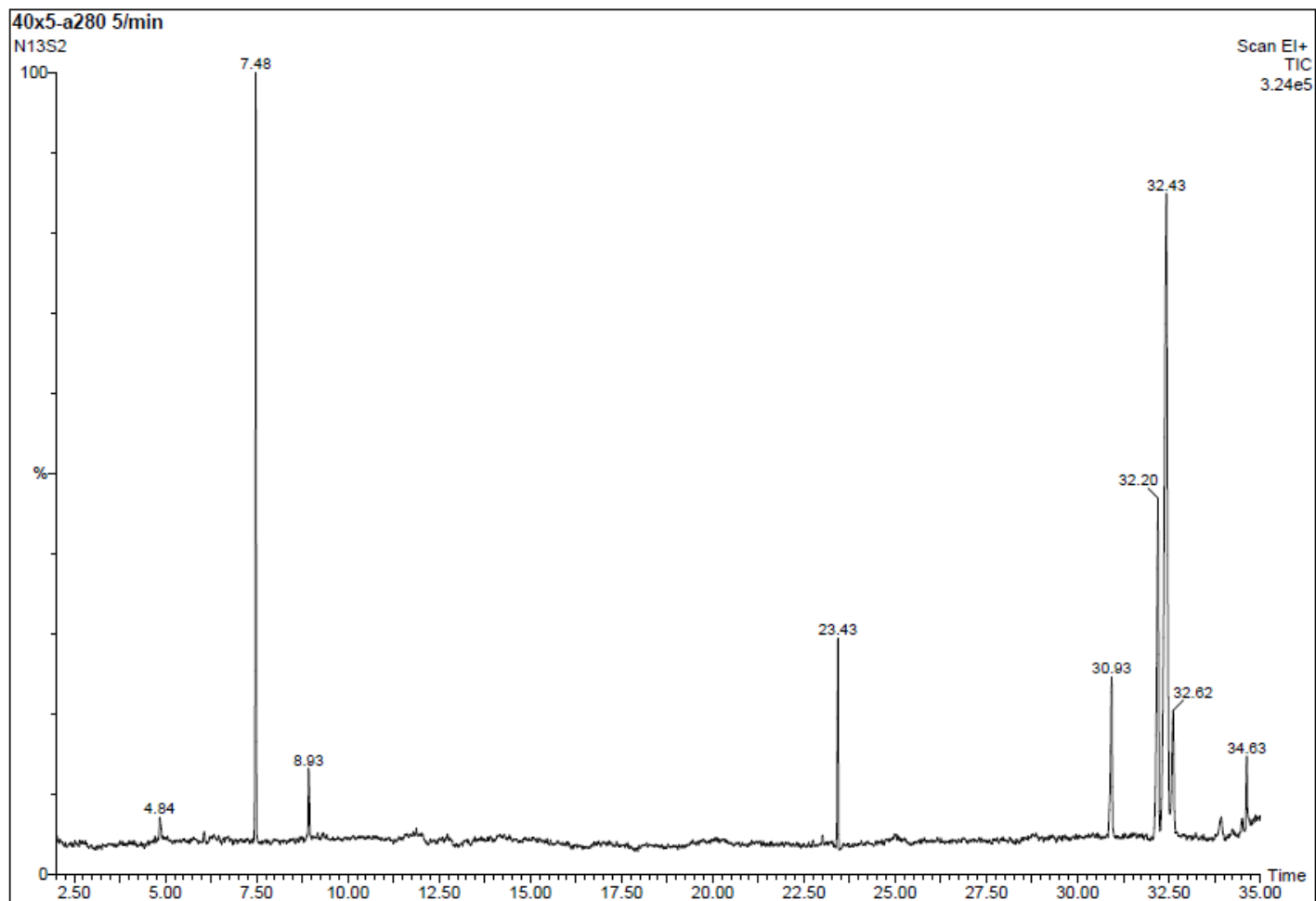
GC/1/2

Analisi dei prodotti condensati a 25°C, nel test di pirolisi n. 2 condotto a 360°C con PP al 20% vol e caffè al 80% vol.



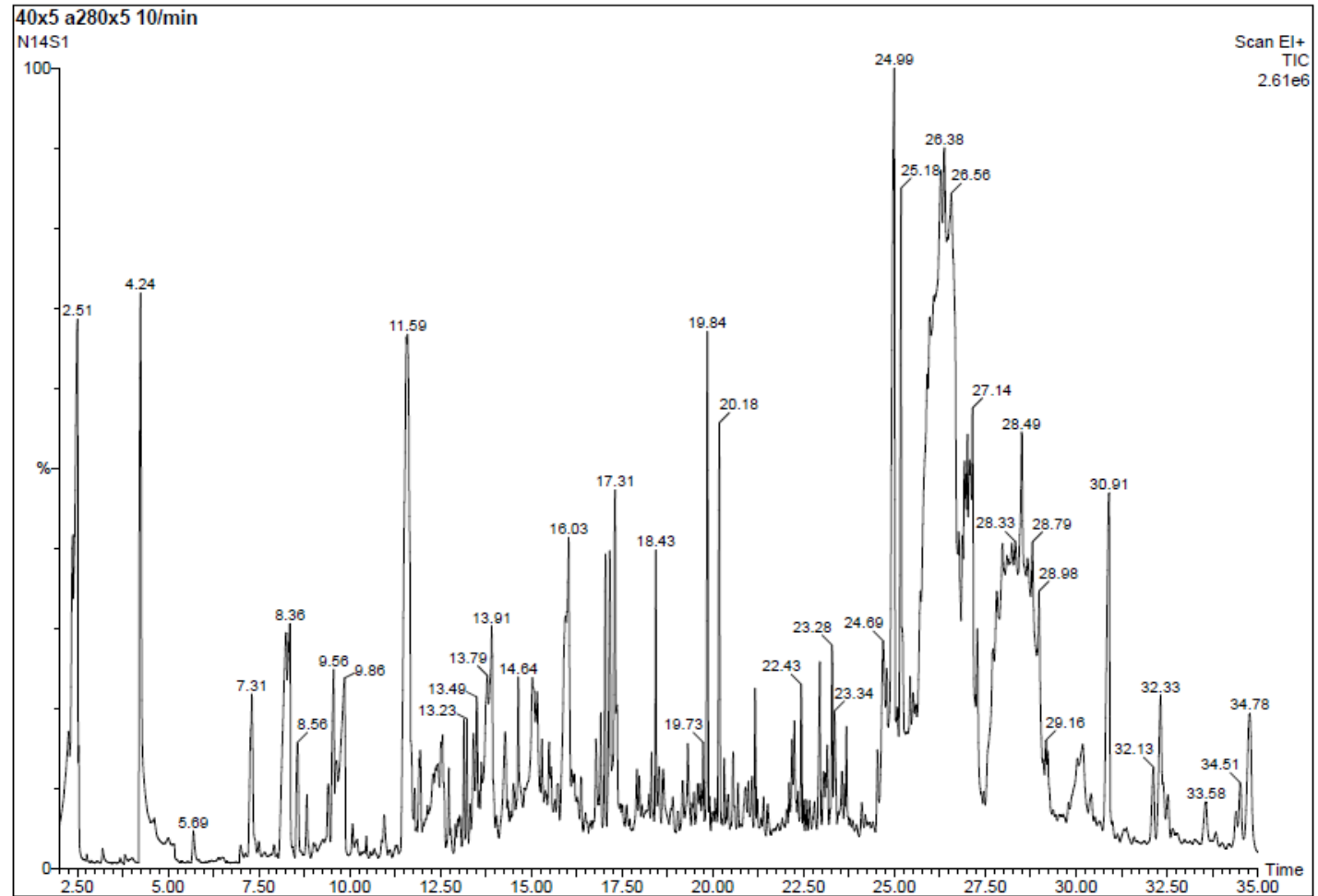
GC/2/2

Analisi dei prodotti condensati a -20°C, nel test di pirolisi n. 2 condotto a 360°C con PP al 20% vol e caffè al 80% vol.



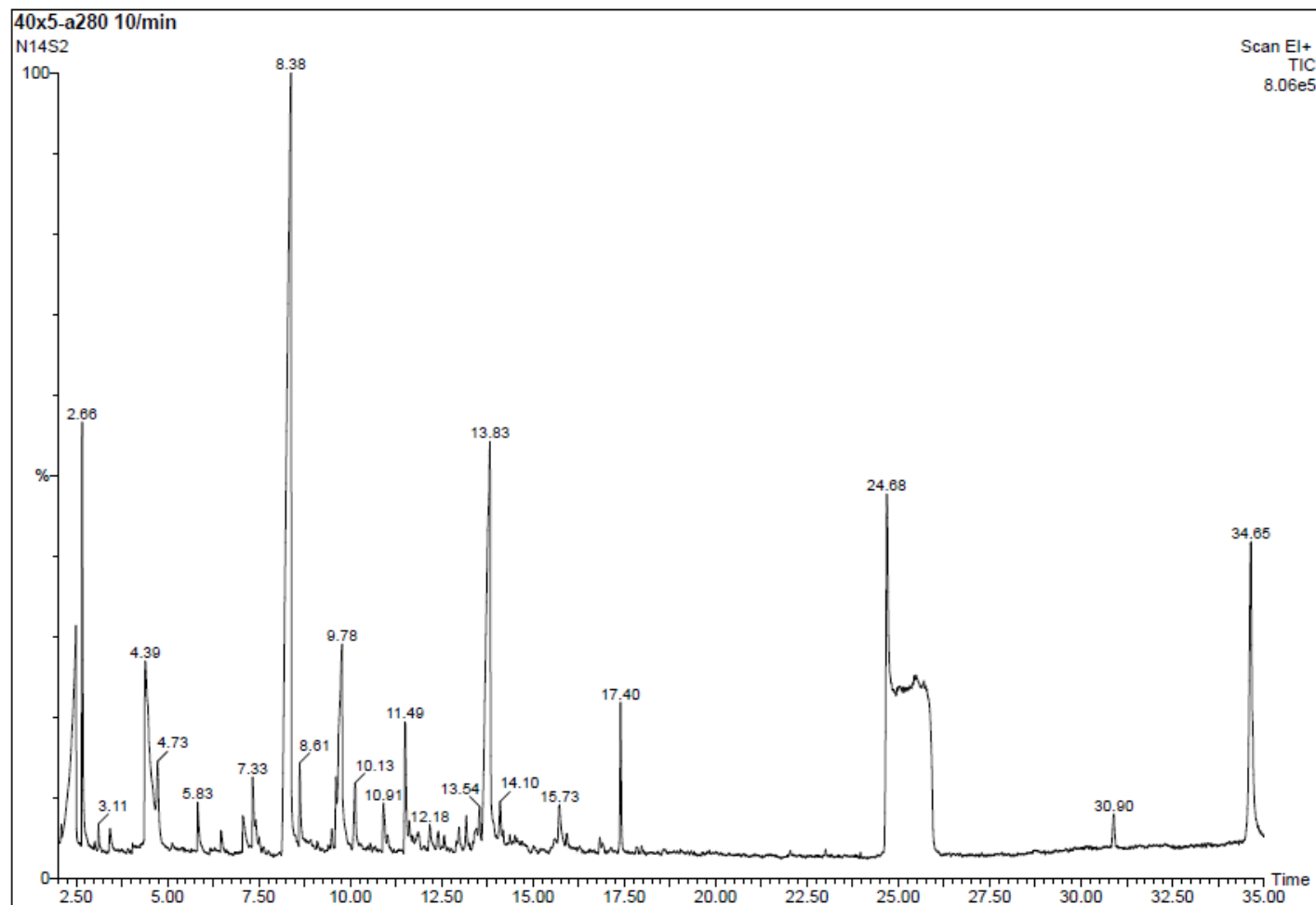
GC/1/3

Analisi dei prodotti condensati a 25°C, nel test di pirolisi n. 3 condotto a 360°C con PP al 30% vol e caffè al 70% vol.



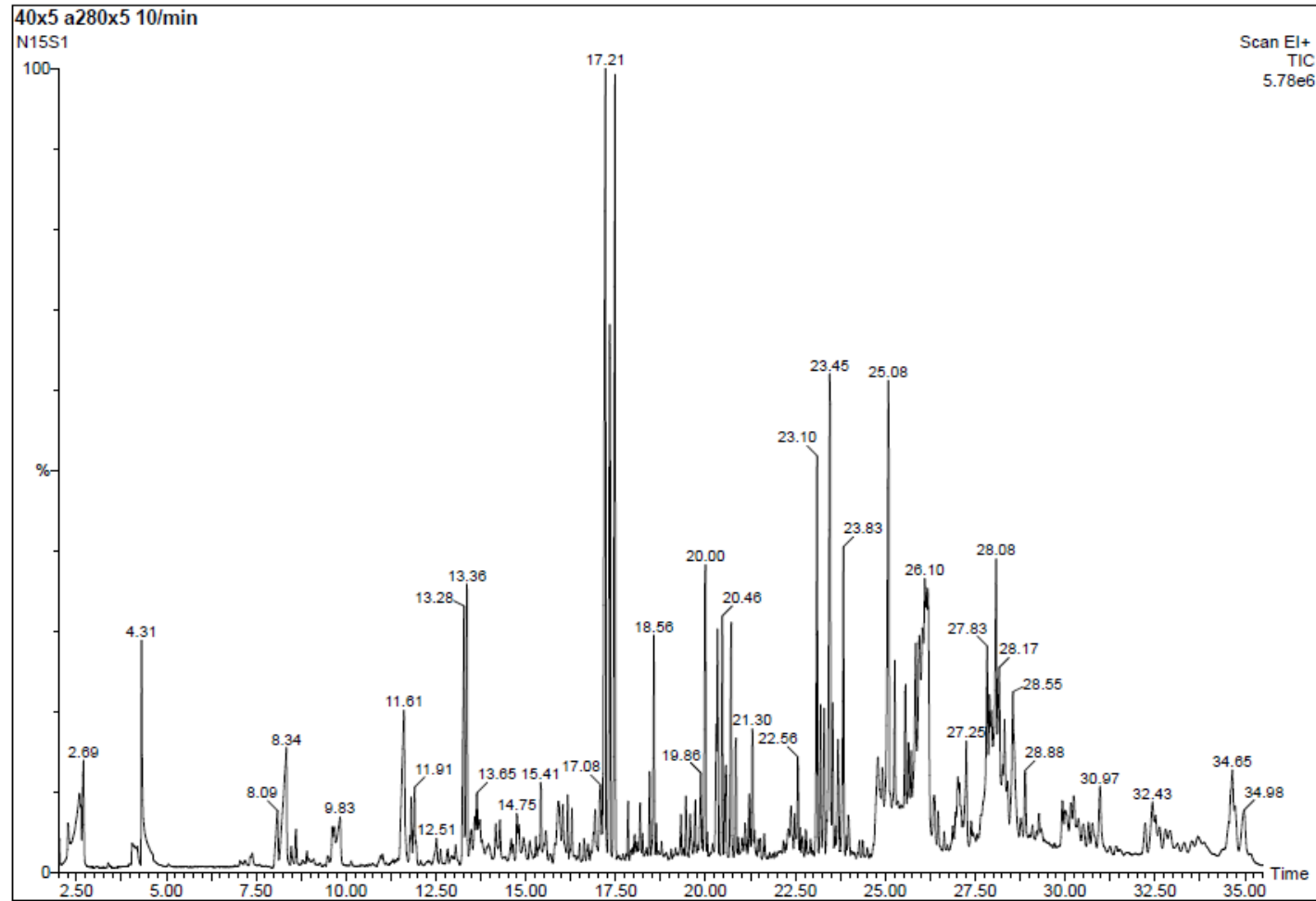
GC/2/3

Analisi dei prodotti condensati a -20°C, nel test di pirolisi n. 3 condotto a 360°C con PP al 30% vol e caffè al 70% vol.



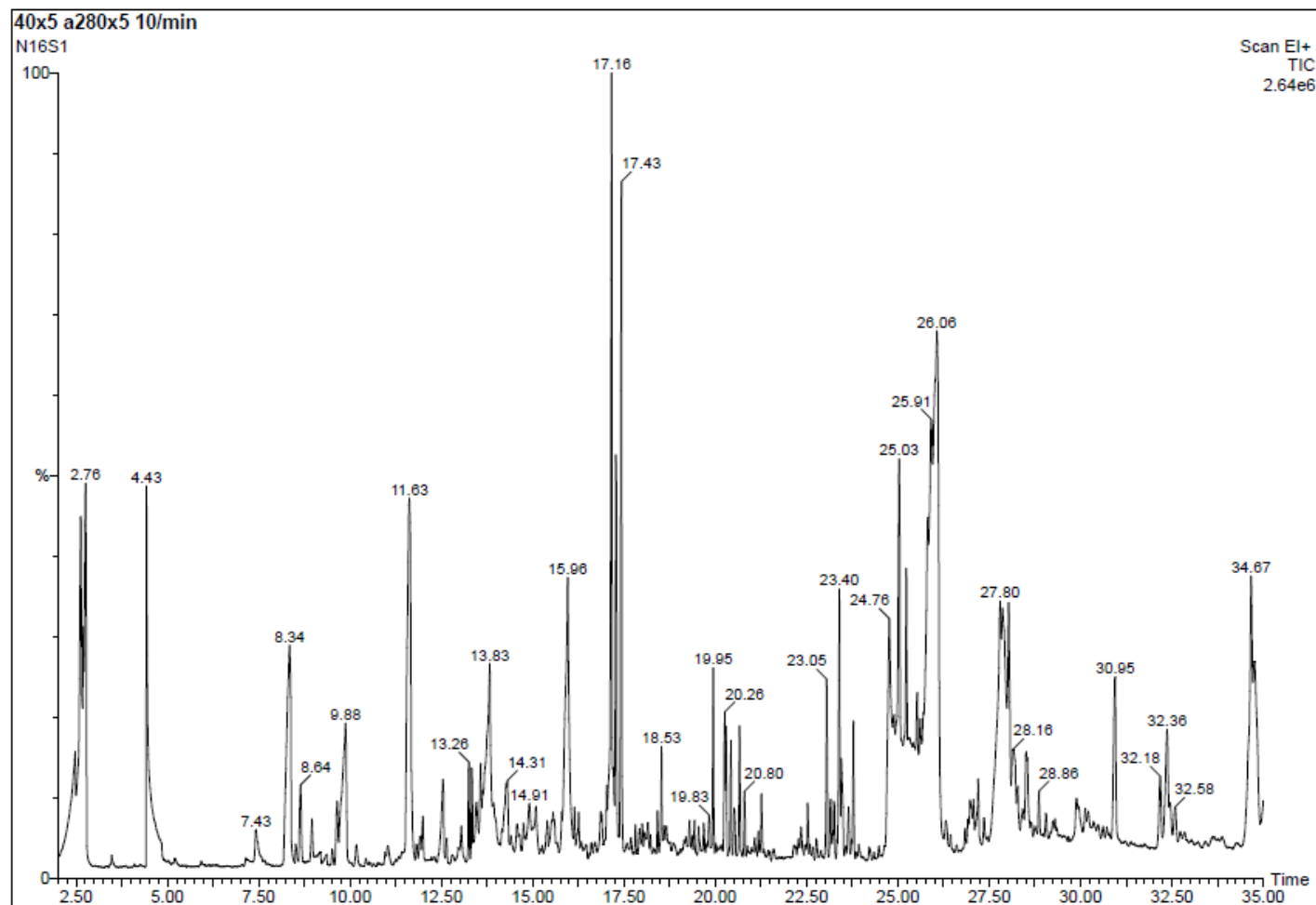
GC/1/4

Analisi dei prodotti condensati a 25°C, nel test di pirolisi n. 4 condotto a 360°C con PP al 40% vol e caffè al 60% vol.



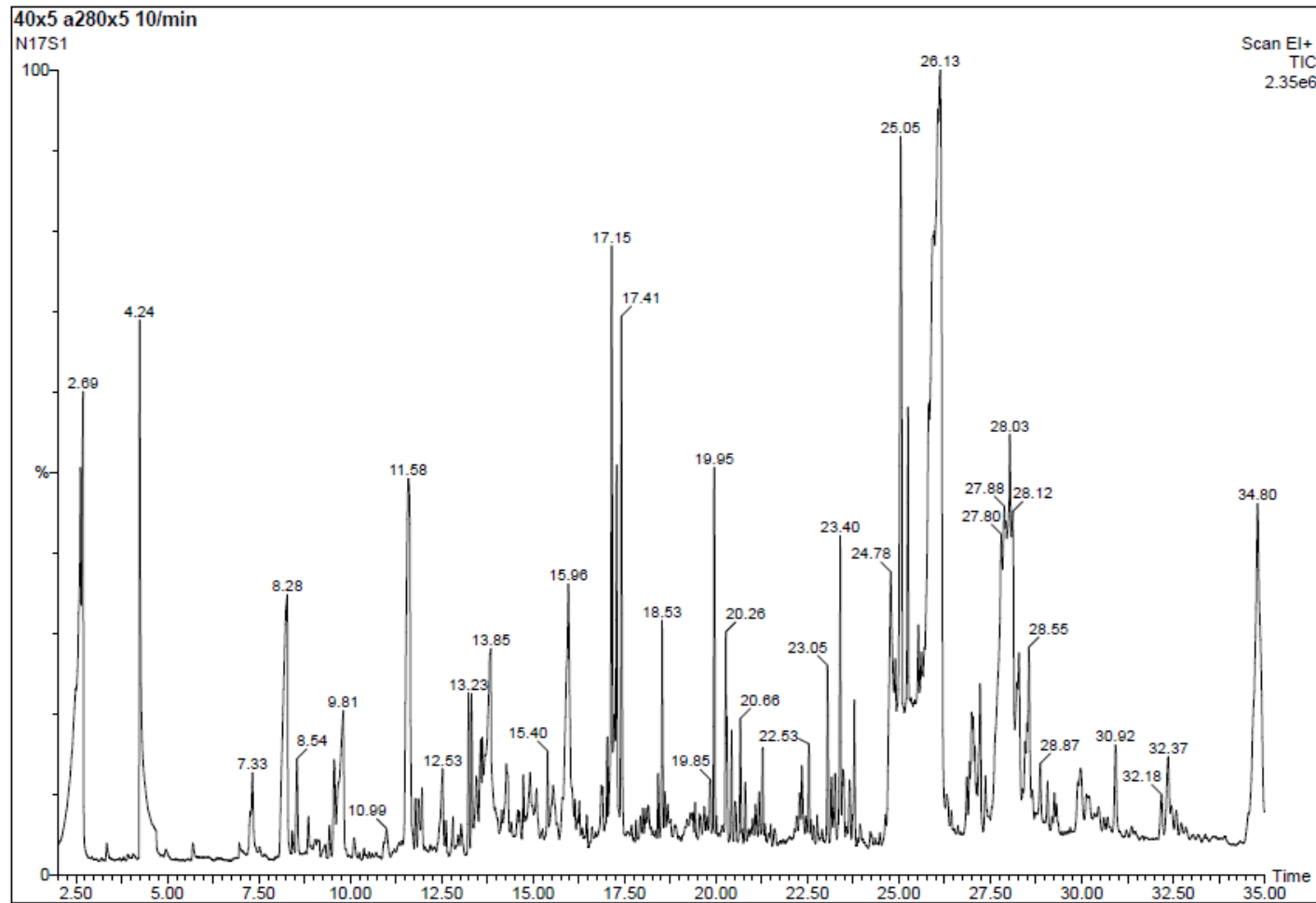
GC/1/5

Analisi dei prodotti condensati a 25°C, nel test di pirolisi n. 5 condotto a 360°C con PP al 50% vol e caffè al 50% vol.



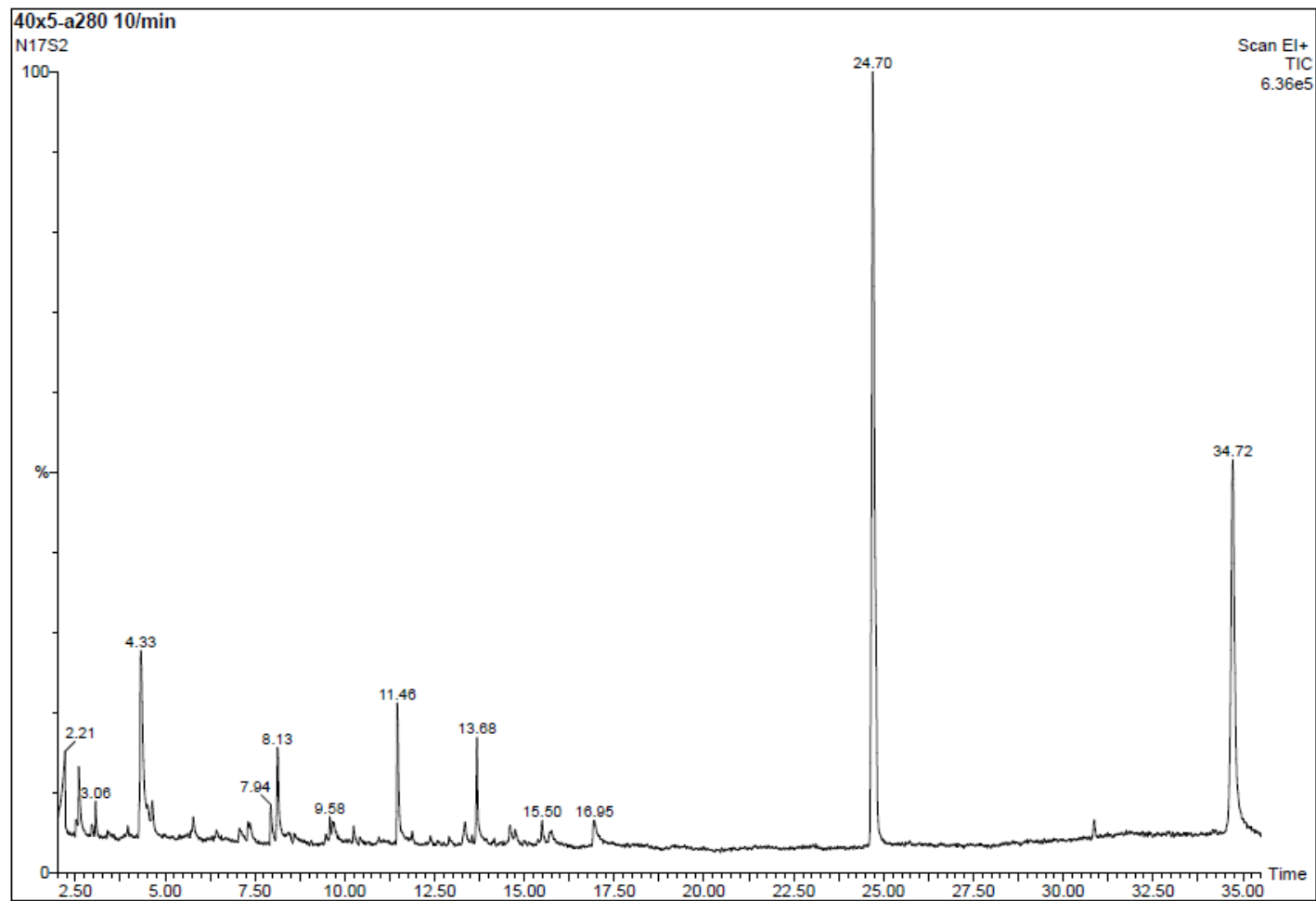
GC/1/6

Analisi dei prodotti condensati a 25°C, nel test di pirolisi n. 6 condotto a 360°C con PP al 30% vol e caffè al 70% vol.



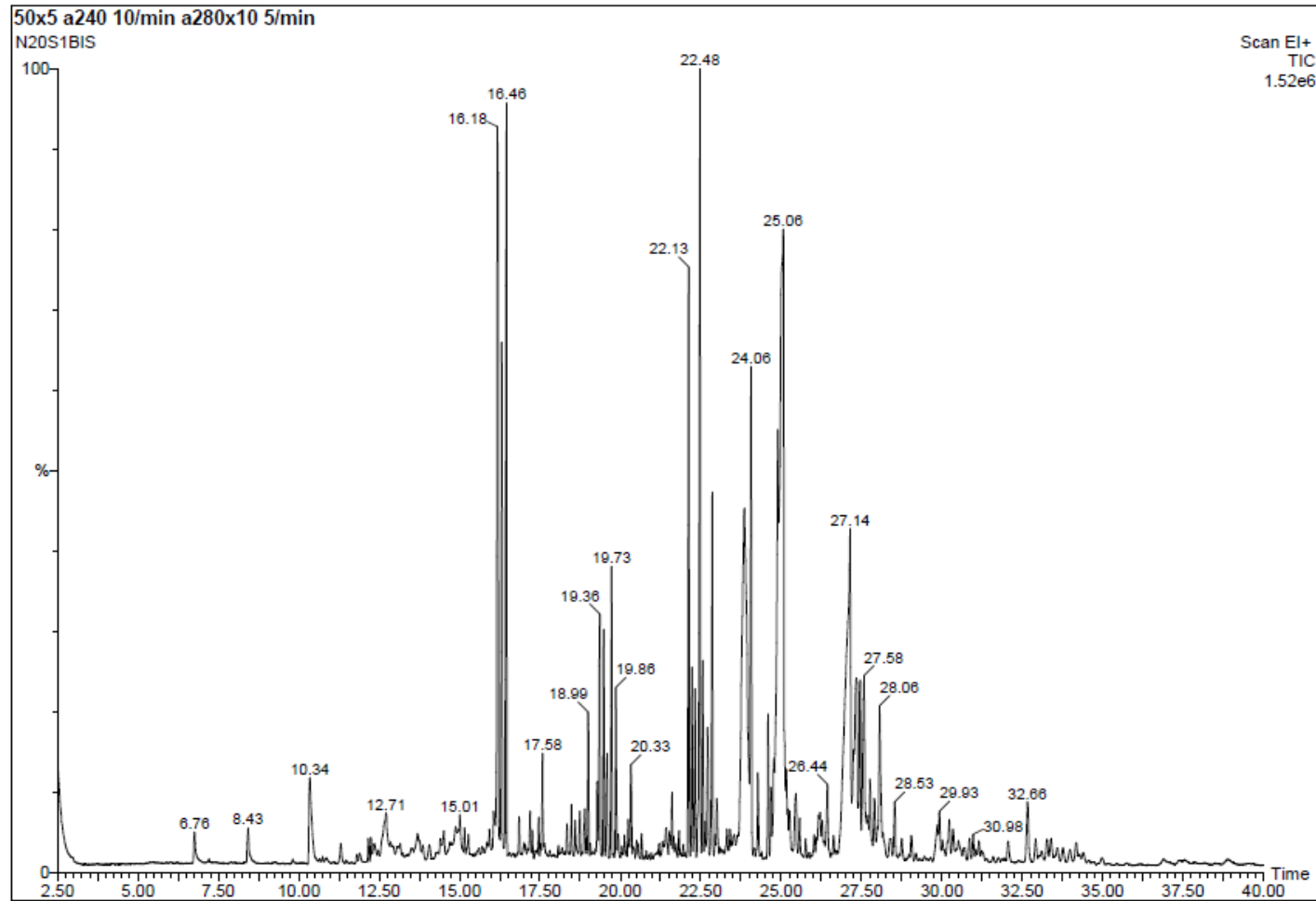
GC/2/6

Analisi dei prodotti condensati a -20°C, nel test di pirolisi n. 6 condotto a 360°C con PP al 30% vol e caffè al 70% vol.



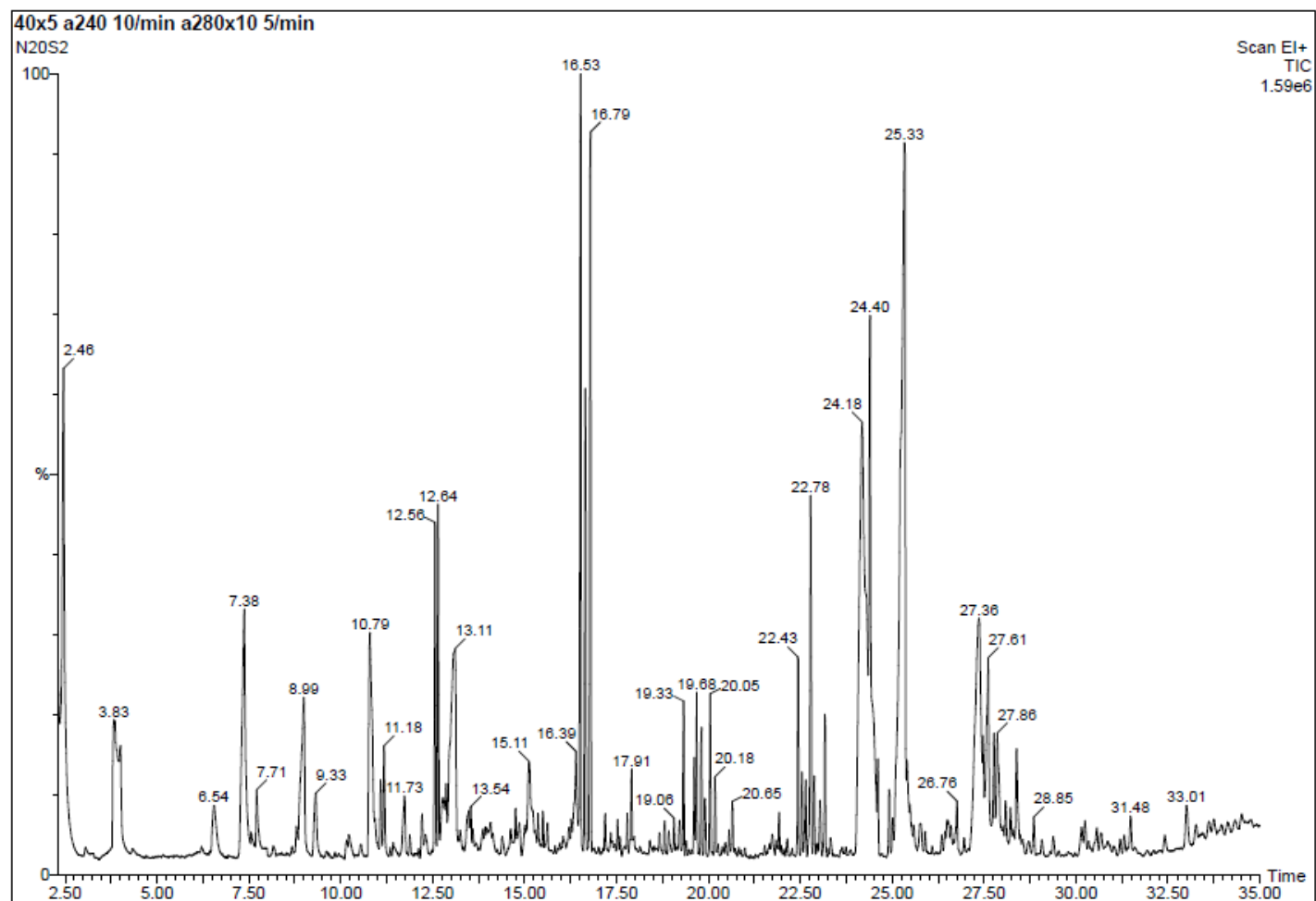
GC/1/7

Analisi dei prodotti condensati a 65°C, nel test di pirolisi n. 7 condotto a 360°C con PP al 50% vol e caffè al 50% vol.



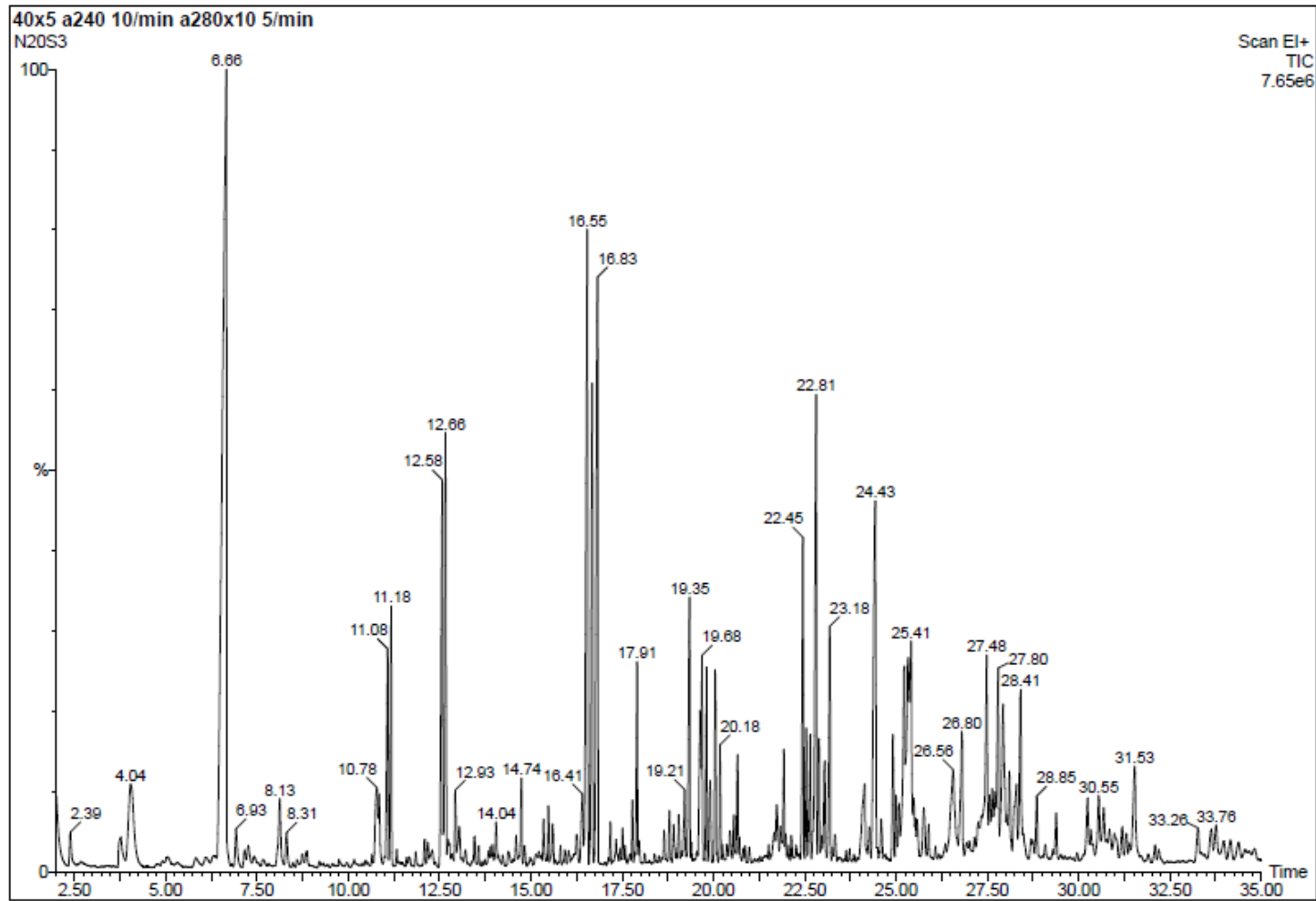
GC/2/7

Analisi dei prodotti condensati a 25°C, nel test di pirolisi n. 7 condotto a 360°C con PP al 50% vol e caffè al 50% vol.



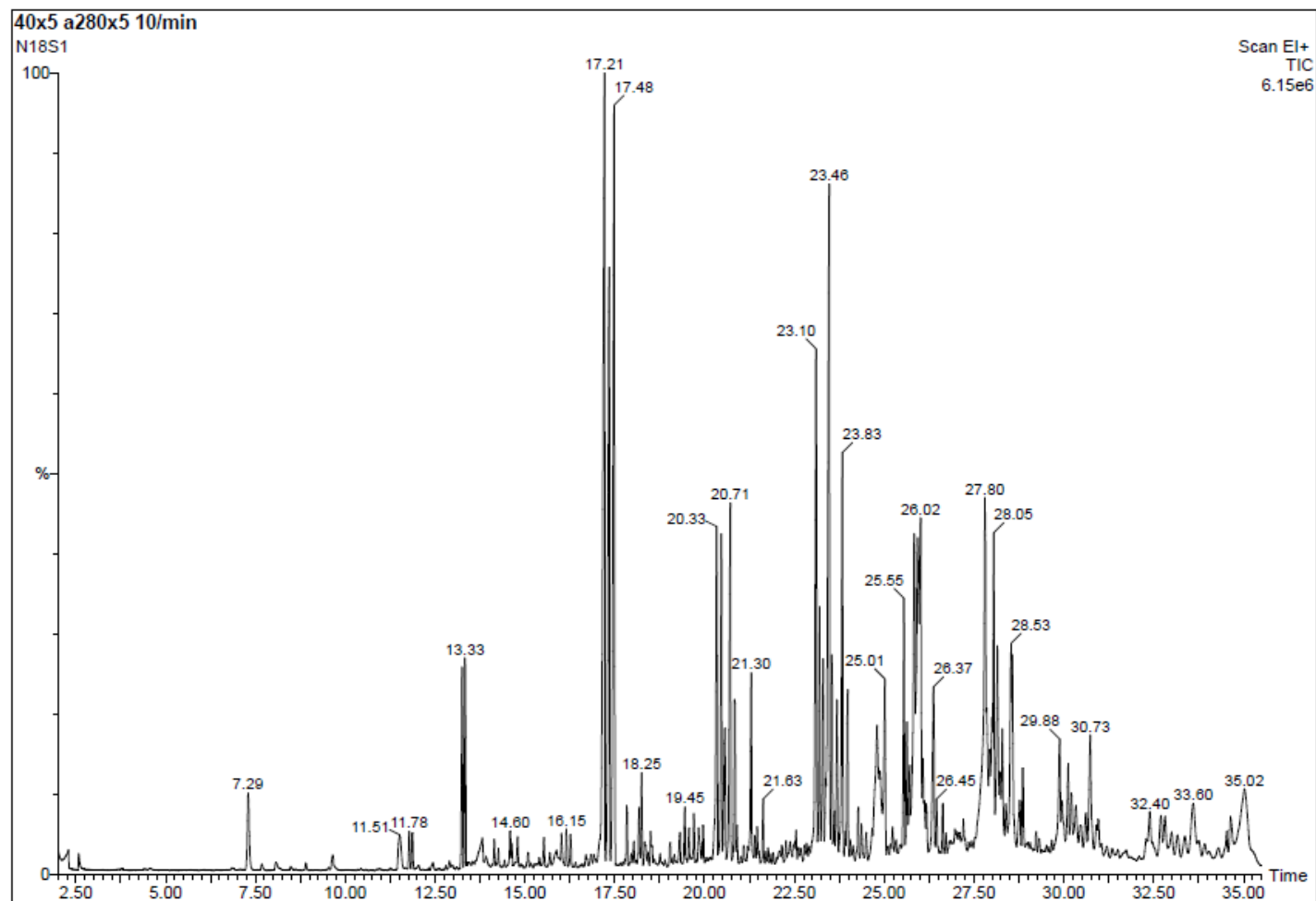
GC/3/7

Analisi dei prodotti condensati a -20°C, nel test di pirolisi n. 7 condotto a 360°C con PP al 50% vol e caffè al 50% vol.



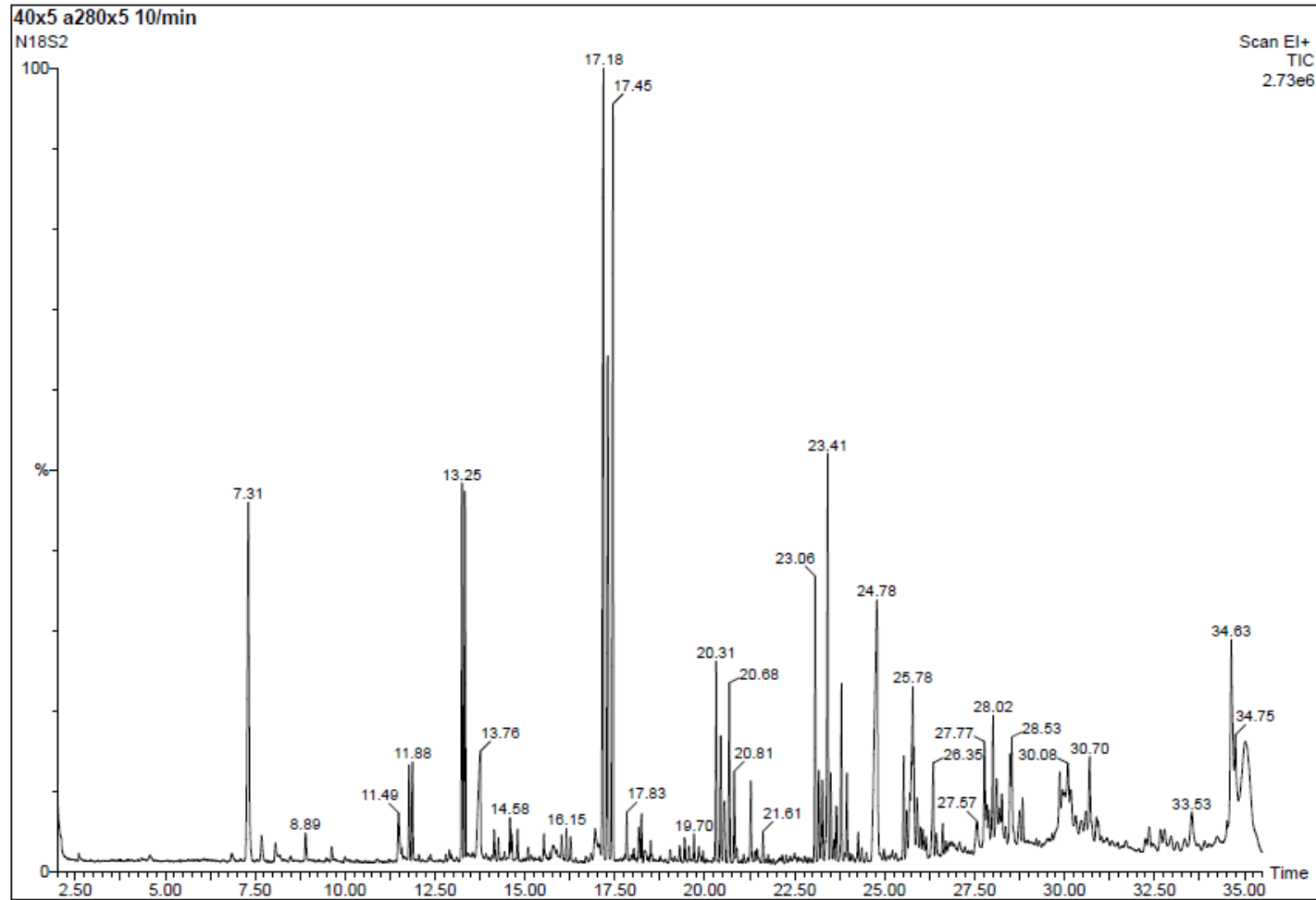
GC/1/8

Analisi dei prodotti condensati a 65°C, nel test di pirolisi n. 8 condotto a 380°C con PP al 50% vol e caffè al 50% vol.



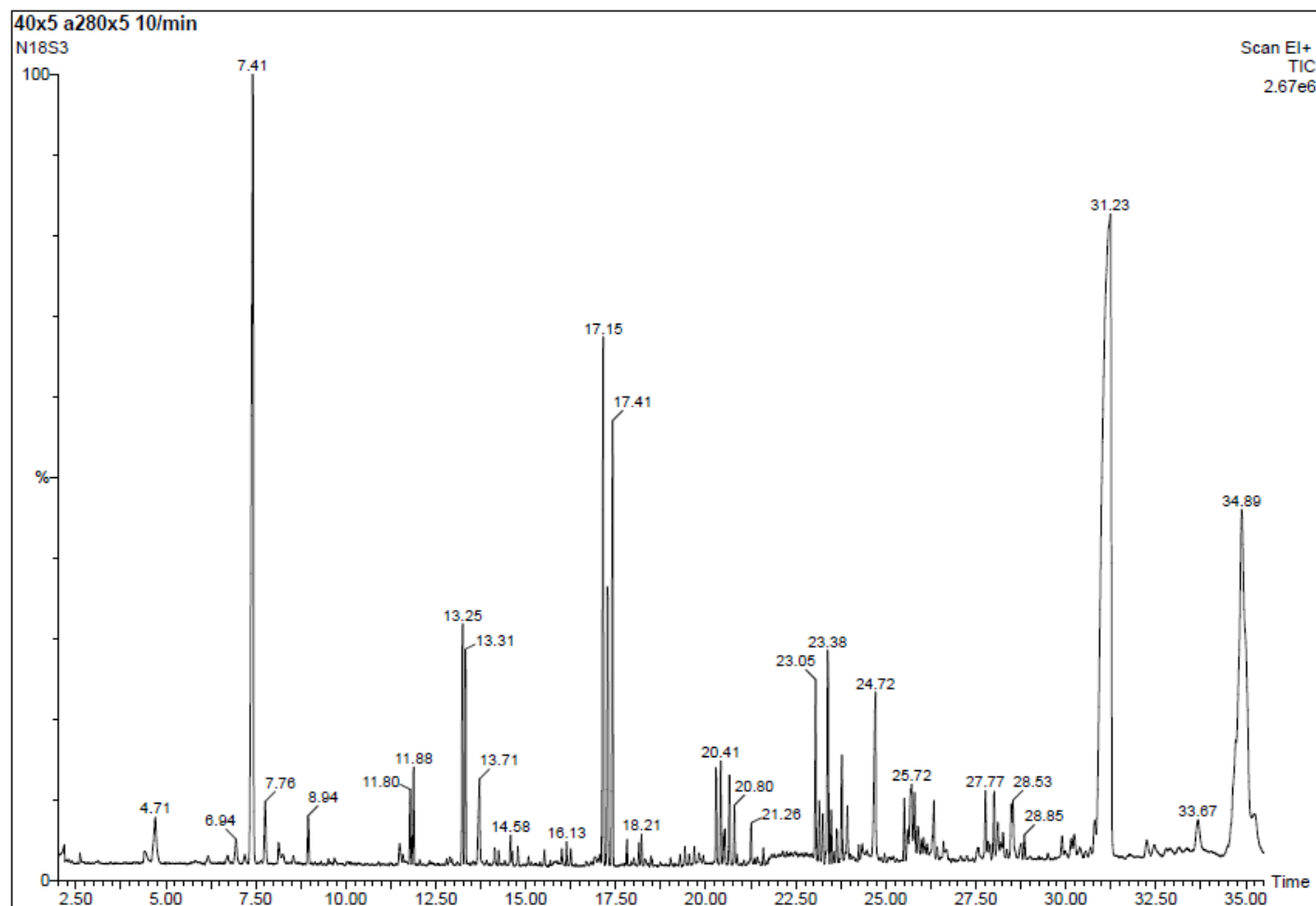
GC/2/8

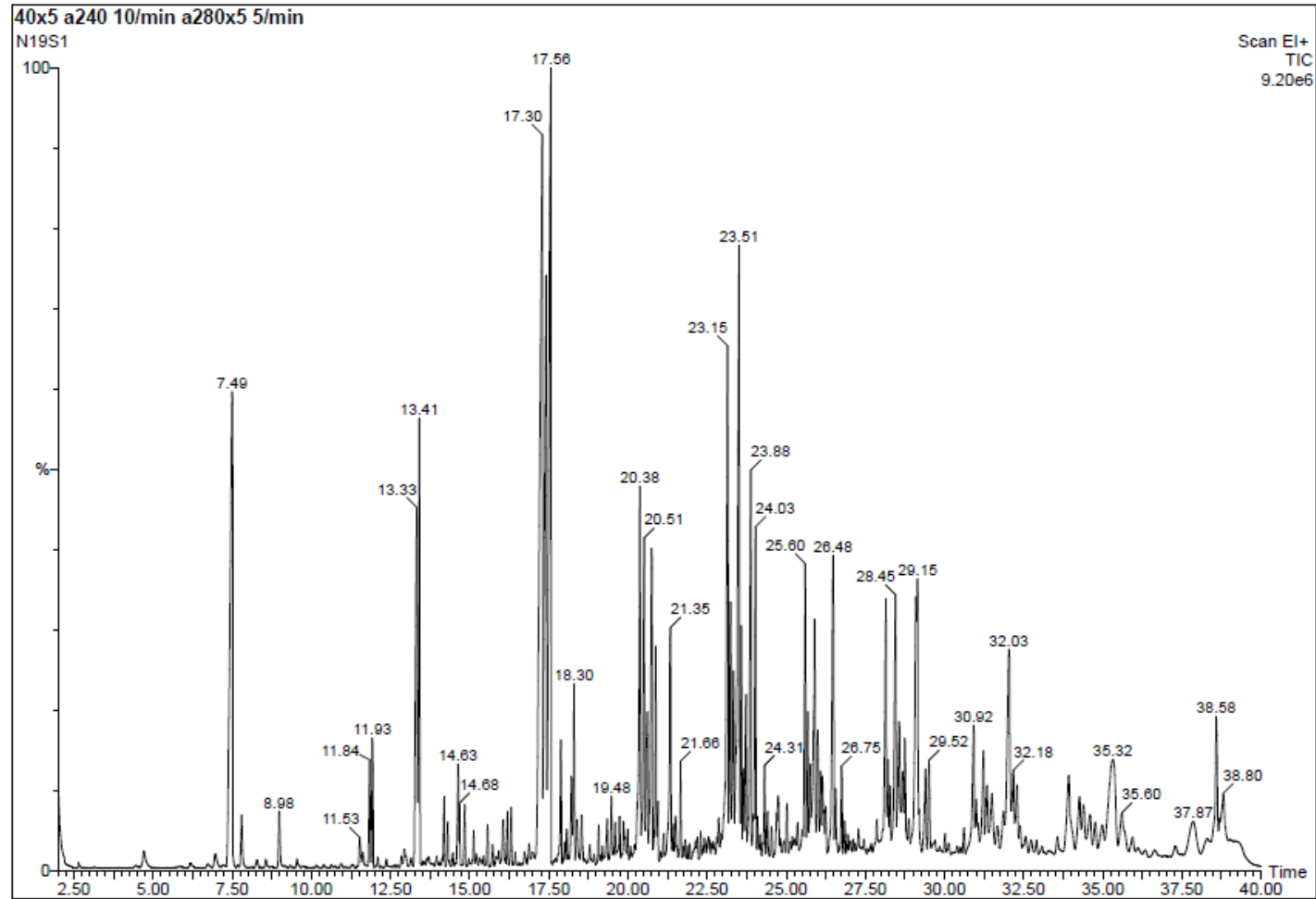
Analisi dei prodotti condensati a 25°C, nel test di pirolisi n. 8 condotto a 380°C con PP al 50% vol e caffè al 50% vol.



GC/3/8

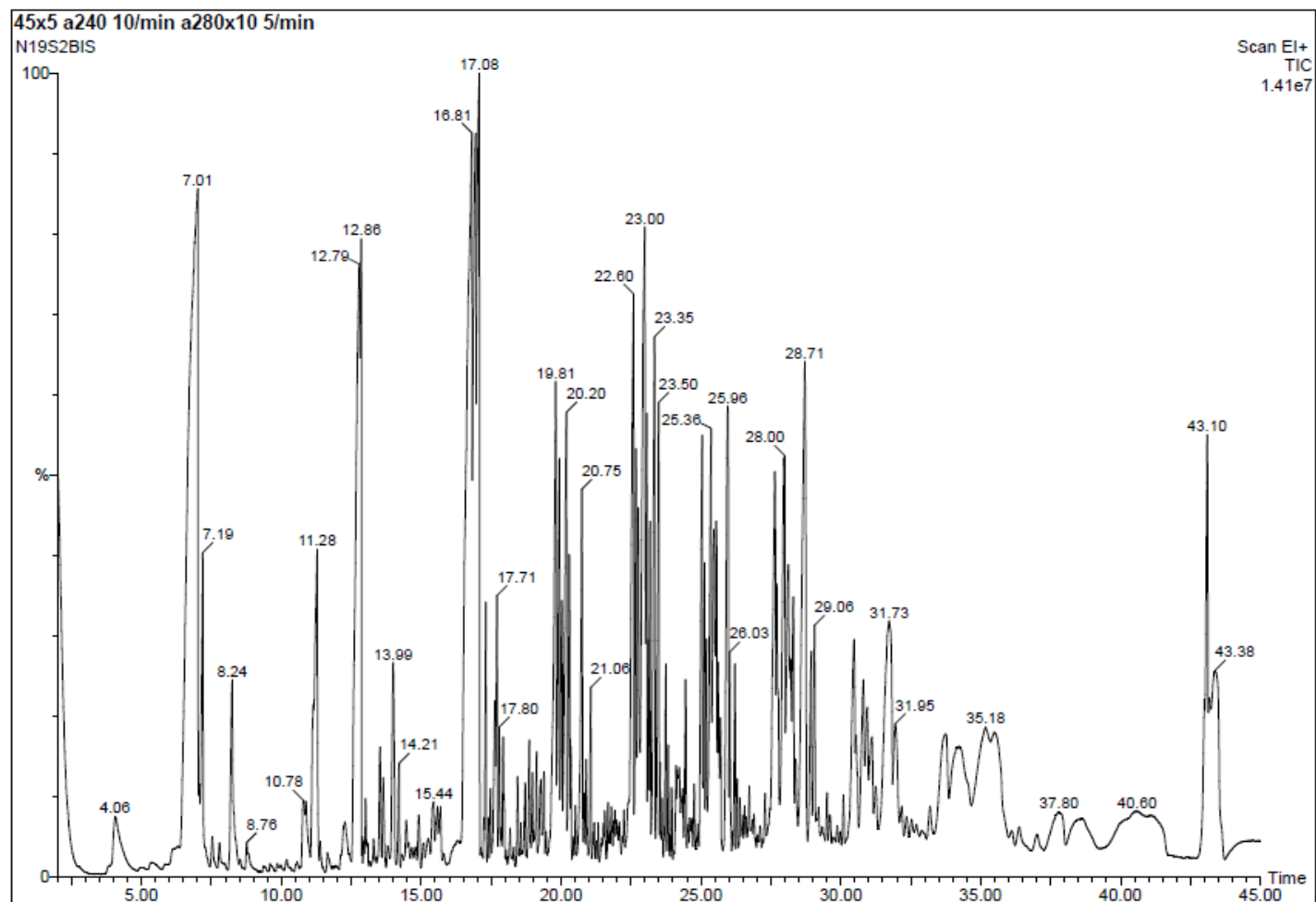
Analisi dei prodotti condensati a -20°C, nel test di pirolisi n. 8 condotto a 380°C con PP al 50% vol e caffè al 50% vol.





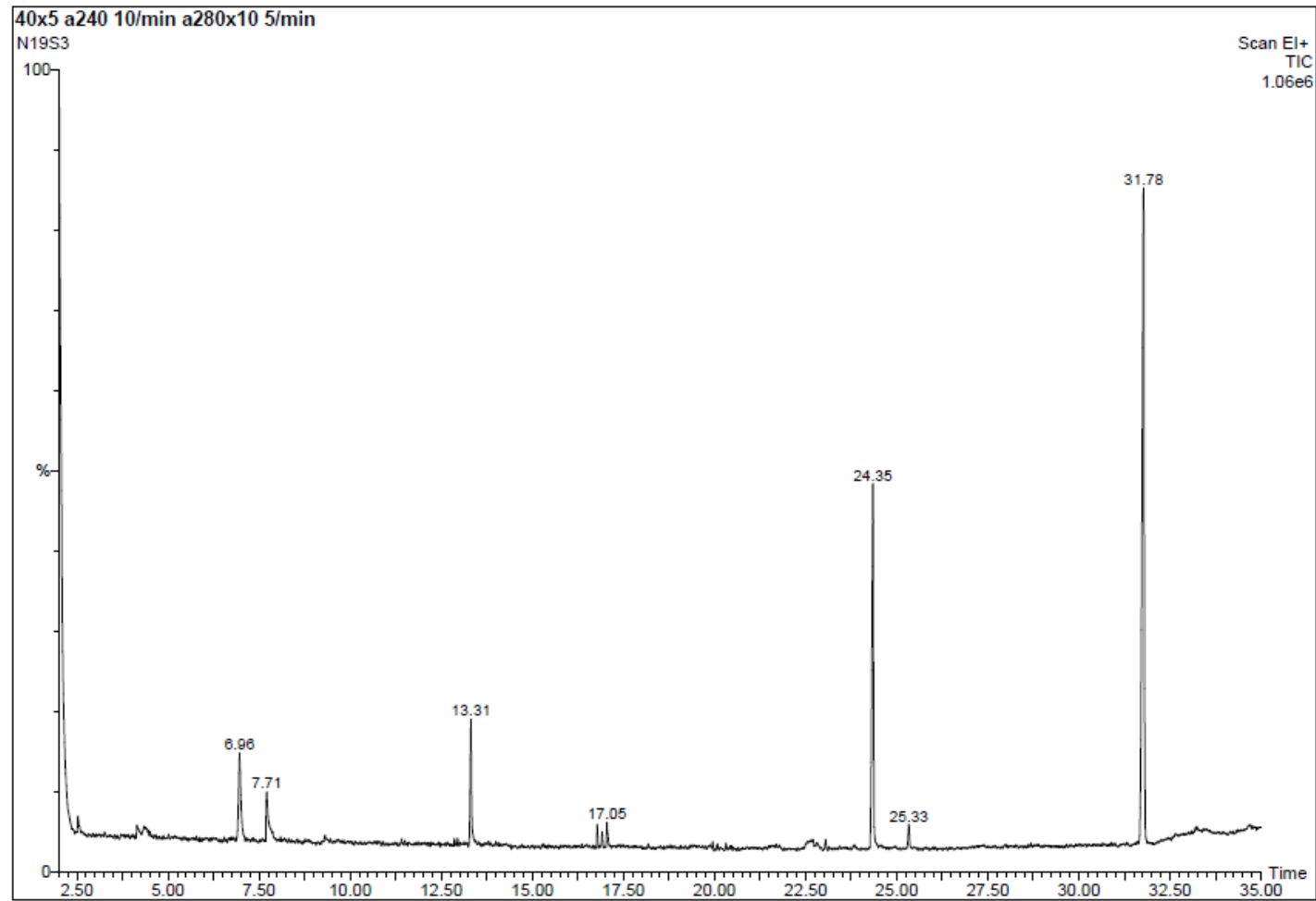
GC/2/9

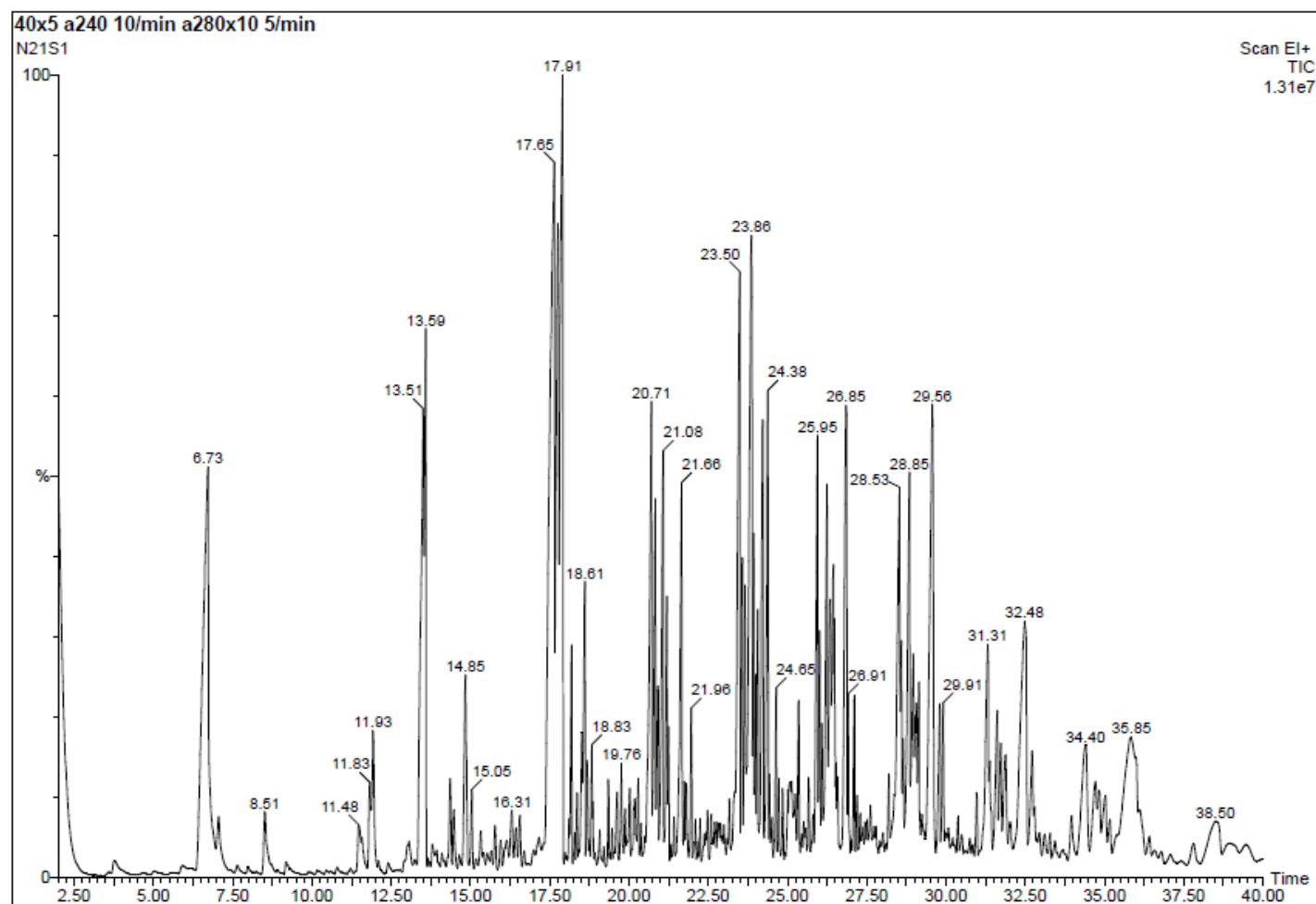
Analisi dei prodotti condensati a 25°C, nel test di pirolisi n. 9 condotto a 400°C con PP al 50% vol e caffè al 50% vol



GC/3/9

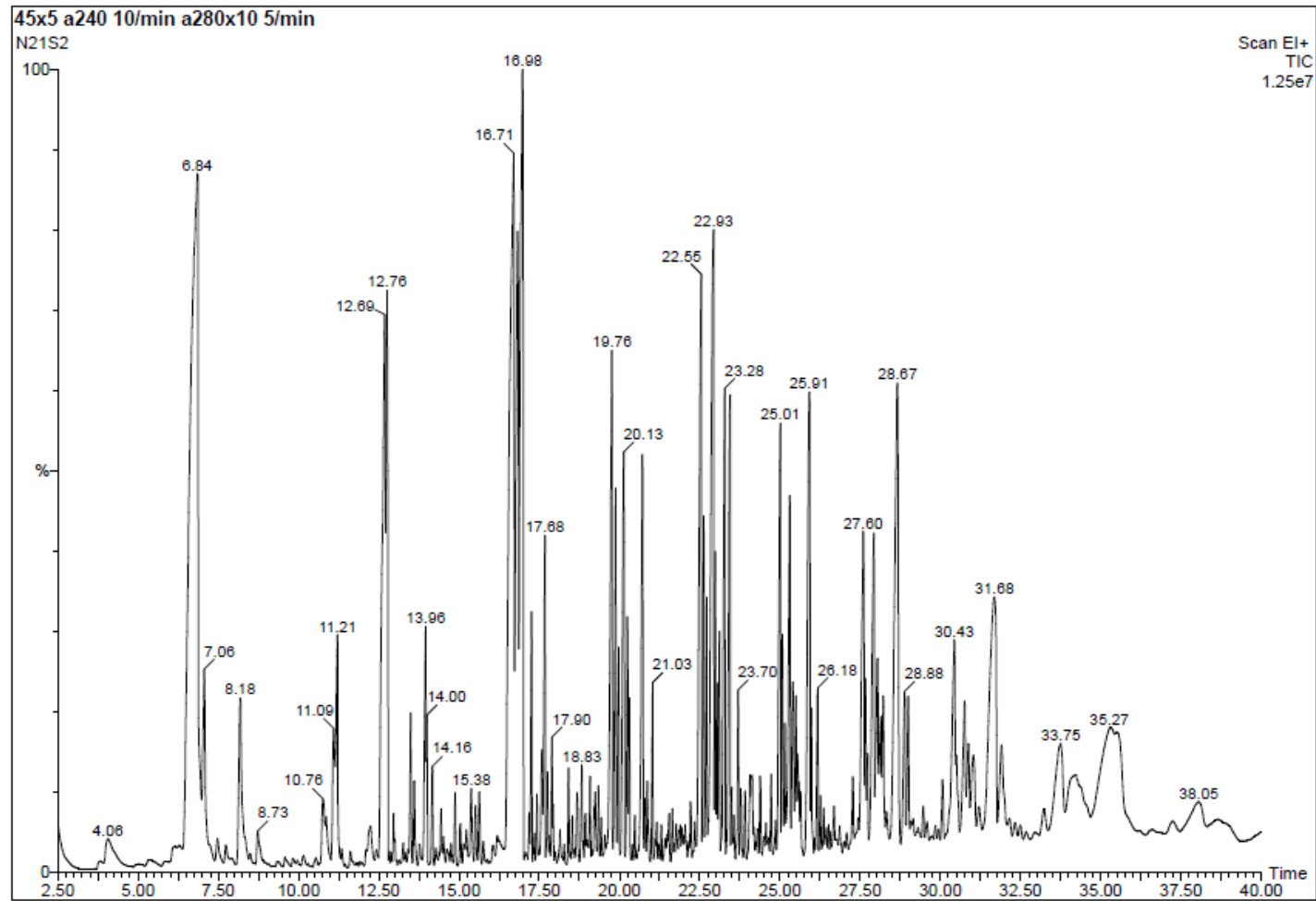
Analisi dei prodotti condensati a -20°C, nel test di pirolisi n. 9 condotto a 400°C con PP al 50% vol e caffè al 50% vol





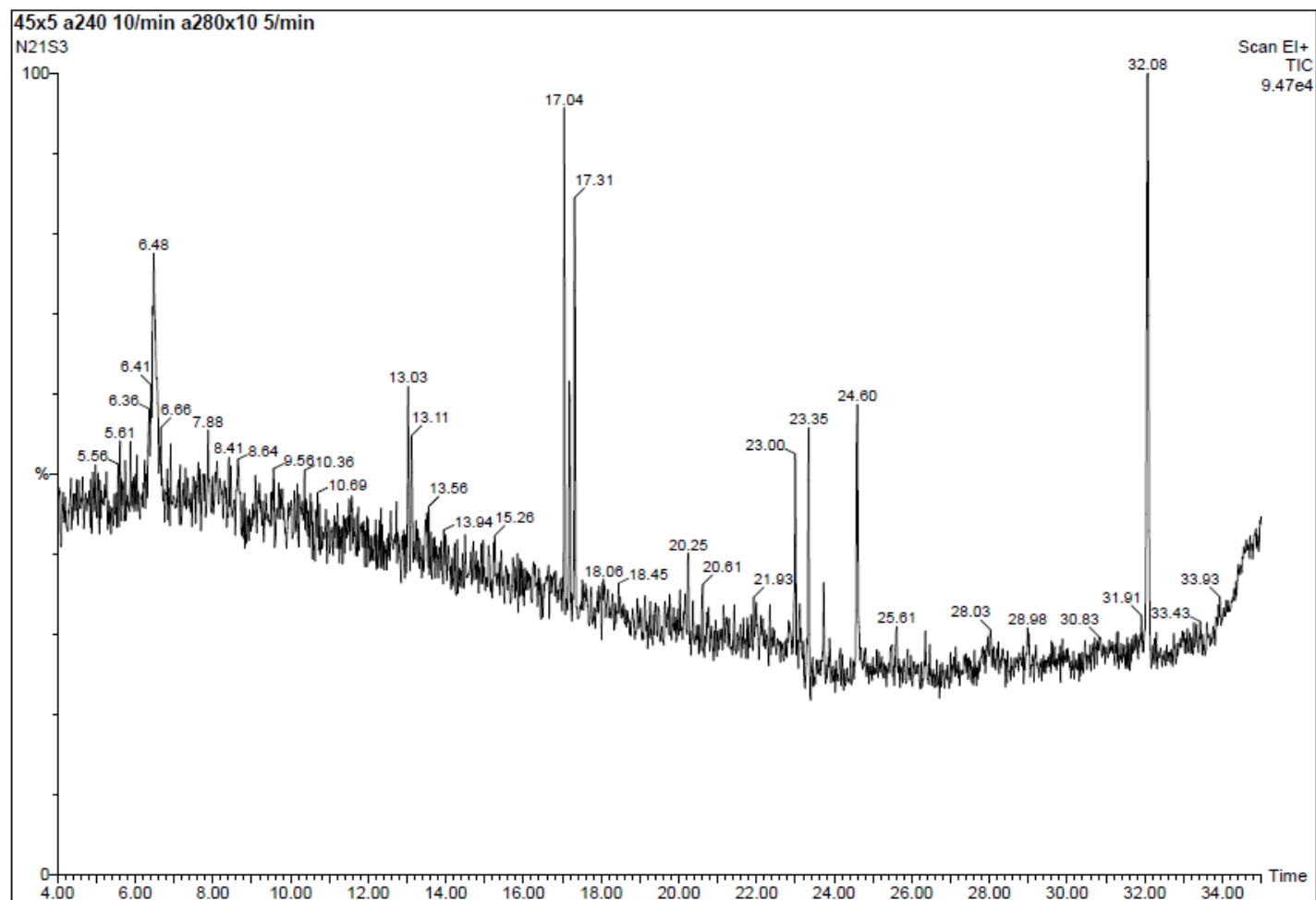
GC/2/10


Analisi dei prodotti condensati a 25°C, nel test di pirolisi n. 10 condotto a 420°C con PP al 50% vol e caffè al 50% vol



GC/3/10

Analisi dei prodotti condensati a -20°C, nel test di pirolisi n. 10 condotto a 420°C con PP al 50% vol e caffè al 50% vol.





Polypropylene HH450FB

Polypropylene Homopolymer

Description

HH450FB is a polypropylene homopolymer intended for fibre applications

Applications

HH450FB has been developed especially for applications like:

Spunbonded nonwovens

Special features

Very high flow
Controlled rheology
Easy processability
Anti-gasfading stabilisation

Optimised neutral colour appearance
Optimal resin purity
Optimal product consistency

Physical Properties

Property	Typical Value <small>Data should not be used for specification work</small>	Test Method
Melt Flow Rate (230 °C/2,16 kg)	37 g/10min	ISO 1133
Melting temperature	161 - 165 °C	ISO 3146
Molecular weight distribution	Narrow	

Storage

HH450FB should be stored in dry conditions at temperatures below 50°C and protected from UV-light. Improper storage can initiate degradation, which results in odour generation and colour changes and can have negative effects on the physical properties of this product.

More information on storage is found in our Safety Data Sheet.


Safety

The product is not classified as a dangerous preparation.

Please see our Safety Data Sheet for details on various aspects of safety of the product.

Recycling

The product is suitable for recycling using modern methods of shredding and cleaning. In-house production waste should be kept clean to facilitate direct recycling.



Polypropylene HH450FB

Related Documents

The following related documents are available on request, and represent various aspects on the usability, safety, recovery and disposal of the product.

Recovery and disposal of polyolefins
Information on emissions from processing and fires
Safety Data Sheet
Statement on compliance to food contact regulations
Statement on chemicals, regulations and standards

Disclaimer

The product(s) mentioned herein are not intended to be used for medical, pharmaceutical or healthcare applications and we do not support their use for such applications.

To the best of our knowledge, the information contained herein is accurate and reliable as of the date of publication, however we do not assume any liability whatsoever for the accuracy and completeness of such information.

Borealis makes no warranties which extend beyond the description contained herein. Nothing herein shall constitute any warranty of merchantability or fitness for a particular purpose.

It is the customer's responsibility to inspect and test our products in order to satisfy itself as to the suitability of the products for the customer's particular purpose. The customer is responsible for the appropriate, safe and legal use, processing and handling of our products.

No liability can be accepted in respect of the use of Borealis' products in conjunction with other materials. The information contained herein relates exclusively to our products when not used in conjunction with any third party materials.

Riferimenti bibliografici

- [1] <http://ec.europa.eu/environment/waste/index.htm> (ultimo accesso 12/9/2011)
- [2] COM(2005) 666, in materia di “Portare avanti l’utilizzo sostenibile delle risorse: una strategia tematica sulla prevenzione e il riciclaggio dei rifiuti”
- [3] Jung S., Cho M., Kang B., Kim J., *Fuel Process Techn* **91** (2010) 277-284
- [4] Williams P.T., Bottrill R.P., Cunliffe A.M., *Process Safety and Environmental Protection* **76** (1998) 291-301
- [5] Islam M.R., Tushar M.S.H.I., Haniu H., *J Anal Appl Pyrol* **82** (2008) 96-109
- [6] Ilkilic C. Aydin H., *Fuel Processing Technology* **92** (2011) 1129-1135
- [7] Lopez A., de Marco I., Caballero B.M., Laresgiti M.F., Adrados A., *Chemical Engineering Journal* **173** (2011) 62-71
- [8] Miskolczi N., Angyal A., Bartha L., Valkai I., *Fuel Process Techn* **90** (2009) 1032-1040
- [9] Balat M., Balat M., Kirtay E., Balat H., *Energy Conversion and Management* **50** (2009) 3147-3157
- [10] Yamam S., *Energy Conversion and Management* **45** (2004) 651-671
- [11] Garcia-Perez M., Shen J., Wang X.S., Li C.Z., *Fuel Process Techn* **91** (2010) 296-305
- [12] Huang Y.F., Kuan W.H., Lo S.L., Lin C.F., *Bioresource Technology* **101** (2010) 1968-1973
- [13] Xu R., Ferrante L., Briens C., Berruti F., *J Anal Appl Pyrol* **86** (2009) 58-65
- [14] Islam M.N., Beg M.R.A., *Bioresource Technology* **92** (2004) 181-186
- [15] Gersten J., Fainberg V., Hetsroni G., Shindler Y., *Fuel* **79** (2000) 1679-1686
- [16] Ballice L., Reimert R., *Chem Eng. Proc* **41** (2002) 289-296
- [17] Chowlu A., Reddy P. K., Ghoshal A.K., *Thermoc Acta* **485** (2009) 20-25
- [18] Bockhorn H., Hornung A., Hornung U., Shawaller D., *J Anal Appl Pyrol* **48** (1999) 93-109
- [19] Masek O., Konno M., Hosokai S., Sonoyama N., Norinaga K., Hayashi J., *Biomass Bioenergy* **32** (2008) 78-89
- [20] Gao Z., Kaneko T., Amasaki I., Nakada M., *Polym Degr Stab* **80** (2003) 269-274
- [21] Polli H., Pontes L.A.M., Araujo A.S., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **79** (2005) 383-387
- [22] Lattimer R.P., *J Anal Appl Pyrol* **31** (1995) 203-225

- [23] Ballice L., Reimert R., *J Anal Appl Pyrol* **65** (2002) 207-219
- [24] Sharypov V.I., Beregovtsova N.G., Kuznetsov B.N., Baryshnikov S.V., Cebolla V.L., Weber J.V., Collura S., Fingueneisel G., Zimny T., *J Anal Appl Pyrol* **76** (2006) 265-270
- [25] Onu P, Vasile C., Ciocilteu S., Iojoiu E., Darie H., *J Anal Appl Pyrol* **49** (1999) 145-153
- [26] Dawood A., Miura K., *Polym Degr Stab* **76** (2002) 45-52
- [27] Dawood A., Miura K., *Polym Degr Stab* **73** (2001) 347-354
- [28] D.P.C.M. 12 marzo 2002, n.60, in materia di “Disciplina delle caratteristiche merceologiche dei combustibili aventi rilevanza ai fini dell'inquinamento atmosferico, nonché delle caratteristiche tecnologiche degli impianti di combustione”, Allegato 3.
- [29] Lam M.K., Tan K.T., Lee K.T. Mohamed A.R., *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **13** (2009) 1456-1464
- [30] Rosillo-Calle F., Hall D.O., *Biomass* **12** (1987) 97-128
- [31] Mussatto S.I., Carneiro L.M., *Carbohydrate Polymers* **83** (2011) 368-374
- [32] Silva M. A., Nebra S. A., *Biomass Bioenergy* **14** (1998) 457-467
- [33] Dinsdale R.M., Hawkes F.R., Hawkes D.L., *Wat Res* **30** (1996) 371-377
- [34] Bulishev D.A., Ross J.R.H. *Catalysis Today* **171** (2011) 1-13
- [35] Blin J., Volle G., Girard P., Bridgwater T., Meier., *Fuel* **86** (2007) 2679-2686
- [36] Brammer J.G., Lauer M., Bridgwater A.V., *Energy Policy* **34** (2006) 2871-2880
- [37] Bedmutha R., Booker C.J., Ferrante L., *J Anal Appl Pyrol* **90** (2011) 244-231
- [38] Jakab E., Varhegyi G., Faix O., *J Anal Appl Pyrol* **56** (2000) 273-285
- [39] Wu Y., Zhao Z., Li H., He F., *J Fuel Chem Technol* **37** (2009) 427-432

Ringraziamenti

Una tesi di laurea non è un lavoro da tutti i giorni, perché il desiderio di arrivare alla fine è grande e le preoccupazioni sono sempre dietro l'angolo. Non mi sarebbe stato possibile arrivare alla fine senza il sostegno e l'aiuto, soprattutto morale, di alcune persone. È stato un percorso che mi ha dato tante soddisfazioni e anche qualche dispiacere, soprattutto nei momenti in cui nulla sembrava funzionare nel modo giusto.

Prima di tutti voglio ringraziare i miei genitori, che mi hanno appoggiato in tutte le scelte e sono stati sempre presenti nei momenti di gioia e di difficoltà. Citando un loro augurio di qualche anno fa: “Siamo oggi fieri del trampolino di lancio che vediamo pian piano stai costruendo per realizzare i tuoi sogni e desideri; noi restiamo sotto a sostenerne le colonne portanti.” Così hanno fatto e a loro va tutto il mio affetto e la mia gratitudine.

Certo è che non bastano mamma e papà per arrivare fin qui; per questo mi sento di ringraziare gli amici più cari, sempre pronti a condividere i momenti di felicità, a correre in soccorso, a portare una buona parola, incoraggiamento e soprattutto tanti sorrisi! Grazie a Davide, Elena, Fabio e Olivia, ognuno, a modo suo, ha dato il contributo ad una pagina, e forse più, di questa carriera universitaria. A loro auguro di proseguire al meglio sulla strada che hanno intrapreso per il loro futuro.

Guardando l'aspetto concreto di questo lavoro, non si può dimenticare il contributo apportato da tutte le persone che ne hanno reso possibile la realizzazione.

Ringrazio il Prof. Paolo Canu e il Dott. Luciano Navarini, che insieme hanno impostato questo tema di ricerca e mi hanno consentito di lavorarci. Un grazie a tutti i componenti del laboratorio dove ho svolto questa tesi: grazie a Micol e Barbara, che mi hanno avviato all'attività in laboratorio e mi hanno seguito costantemente. Grazie a Sergio e Alberto che con la loro simpatia hanno inframmezzato il lavoro con qualche risata e, tramite il confronto e la loro esperienza, mi hanno aiutato a risolvere i piccoli e grandi problemi tecnici che man mano ho incontrato sulla mia strada. Grazie a Nicola che, nonostante la sua inenarrabile sfortuna spesso contagiosa, è stato un ottimo compagno di tesi.

Poiché la mia esperienza patavina è durata cinque anni, nel ringraziare tutti quelli che hanno contribuito alla mia crescita accademica e personale mi dilungherei troppo e rischierei di dimenticare qualcuno. Non posso però tralasciare le persone che hanno vissuto insieme a me, che mi hanno sopportato e supportato: i miei coinquilini, Chiara, Federica e Francesco, che hanno reso le giornate più solari e la vita universitaria più allegra e imprevedibile, e i miei compagni di corso, con cui ho condiviso viaggi, interminabili riunioni per le esercitazioni e in

preparazione agli esami, Christian, Giorgio, Jacopo, Matteo, Mattia e Michela. Alcuni di loro sono giunti a conclusione della loro esperienza universitaria, altri ci arriveranno presto, ma a tutti loro auguro che questi anni universitari siano stati utili, come lo sono stati per me, per una crescita personale, oltre che accademica.

