

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE  
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI

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

**SINTESI DI ESPANSI POLIURETANICI DA POLIOLI  
OTTENUTI MEDIANTE PROCESSO DI LIQUEFAZIONE A  
MICROONDE**

*Relatore: Ing. Alessandra Lorenzetti*

*Correlatore: Prof. Michele Modesti*

*Laureanda: VALENTINA GALETTI*

ANNO ACCADEMICO 2013 –2014



# Riassunto

Il presente lavoro di tesi riguarda lo studio della sintesi di espansi poliuretanicici rigidi utilizzando polioli ottenuti da biomasse lignocellulosiche. In particolare è stato sviluppato un processo di liquefazione della lignina mediante microonde per la produzione di tali polioli.

Infatti, per ottenere i polioli, la lignina è stata sottoposta ad un processo di liquefazione con riscaldamento a microonde, modificando le condizioni sperimentali (tempo, temperatura, concentrazione di catalizzatore e solvente di liquefazione) al fine di ottenere un prodotto utile alla realizzazione degli espansi rigidi.

I polioli sono stati sfruttati per realizzare le schiume poliuretaniche, che sono state successivamente caratterizzate tramite la spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR), analisi termogravimetriche (TGA) e test di reazione al fuoco (LOI). Le schiume sono state confrontate con le schiume di origine petrolchimica.

I risultati ottenuti hanno dimostrato che con il processo a microonde, a seconda del solvente e delle condizioni sperimentali, si possono ottenere polioli con caratteristiche diverse che vanno poi ad influenzare le proprietà delle schiume poliuretaniche. Rispetto al processo di liquefazione con riscaldamento tradizionale (bagno ad olio), si è osservato che nel processo a microonde il tempo di reazione può essere notevolmente ridotto, con una diminuzione del consumo energetico molto significativa. Le caratteristiche degli espansi contenenti polioli da lignina sono risultate del tutto paragonabili, o in alcuni casi migliori, rispetto a quelle di espansi ottenuti con polioli da fonte fossile. In sintesi in questo lavoro di tesi si è potuto definire un nuovo metodo per trasformare gli scarti del legno in prodotti chimici pregiati.



# Indice

<b>INTRODUZIONE</b> .....	5
<b>CAPITOLO 1 – I poliuretani</b> .....	5
1.1 GENERALITÀ E REAZIONI CHIMICHE .....	5
1.2 MATERIE PRIME PER LA PREPARAZIONE DEGLI ESPANSI.....	7
1.2.1 Polioli .....	7
1.2.2 Isocianati .....	8
1.2.3 Catalizzatori .....	9
1.2.4 Agenti espandenti.....	9
1.2.5 Tensioattivi.....	10
<b>CAPITOLO 2 – Materie prime rinnovabili</b> .....	11
2.1 LA LIGNINA .....	11
2.1.1 Struttura chimica della lignina .....	11
2.1.2 Tecnologie di estrazione della lignina.....	14
2.1.2.1 Processo di estrazione Kraft .....	14
2.1.2.2 Processo di estrazione con solfito .....	14
2.1.2.3 Processo di estrazione con soda .....	14
2.1.2.4 Processo di estrazione Organosolv.....	15
2.1.2.5 Processo di estrazione con soluzioni diluite di acido.....	15
2.2 CARDANOLO E I POLIOLI POLYCARD XFN .....	15
<b>CAPITOLO 3 – Le microonde</b> .....	19
3.1 RADIAZIONI DEL FORNO A MICROONDE.....	19
3.2 RISCALDAMENTO DIELETTRICO A MICROONDE.....	21
3.3 PROPRIETÀ DIELETTRICHE.....	23

3.4 CONFRONTO TRA RISCALDAMENTO TERMICO CONVENZIONALE E A MICROONDE.....	24
3.5 GLI EFFETTI DEL MICROONDE.....	25
3.5.1 Effetto termico (cinetica) .....	25
3.5.2 Effetto microonde specifico .....	26
3.5.3 Effetto microonde atermico.....	27
3.6 REATTORI A MICROONDE .....	28
<b>CAPITOLO 4 – Liquefazione della lignina .....</b>	<b>31</b>
4.1 PROCESSO DI LIQUEFAZIONE .....	31
4.1.1 Reazione di liquefazione della lignina con fenolo e polioli .....	31
4.1.1.1 Processo con fenolo.....	32
4.1.1.2 Processo con glicole etilenico (EG) .....	34
4.2 FATTORI CHE INFLUENZANO IL PROCESSO DI LIQUEFAZIONE. ....	35
4.2.1 Solvente di liquefazione .....	35
4.2.2 Effetto dell'acido nel processo di liquefazione. ....	36
4.2.3 Effetto della temperatura nel processo di liquefazione .....	37
4.2.4 Effetto del tempo di liquefazione nel processo di liquefazione .....	37
4.2.5 Effetto del rapporto lignina-solvente nel processo di liquefazione.....	37
<b>CAPITOLO 5 –Materiali e metodi per la liquefazione .....</b>	<b>39</b>
5.1 MATERIALI.....	39
5.1.1 Tipi di lignina .....	39
5.1.2 Solventi di liquefazione.....	39
5.1.3 Catalizzatore.....	40
5.2 LIQUEFAZIONE DELLA LIGNINA .....	40
5.2.1 Liquefazione in bagno ad olio .....	40
5.2.2 Liquefazione nel microonde.....	41

5.3 CALCOLO DELLA RESA.....	42
5.4 NUMERO DI OSSIDRILE.....	43
5.5 CROMATOGRAFIA A PERMEAZIONE DI GEL (GPC) .....	46
<b>CAPITOLO 6 – Tecniche di caratterizzazione degli espansi poliuretanic</b> .....	<b>49</b>
6.1 COMPORTAMENTO AL FUOCO DEI PUR.....	49
6.1.1 Processi di combustione dei polimeri.....	49
6.2. CARATTERIZZAZIONE DELLA REAZIONE AL FUOCO DEGLI ESPANSI POLIURETANICI .....	52
6.2.1 Indice di ossigeno.....	52
6.3. CARATTERIZZAZIONE TERMICA: ANALISI TERMOGRAVIMETRICA (TGA) .....	54
6.4.SPETTROSCOPIA INFRAROSSA IN TRASFORMATA DI FOURIER (FT-IR) .....	55
<b>CAPITOLO 7 – Liquefazione della lignina: risultati</b> .....	<b>61</b>
7.1 CONFRONTO TRA LIGNINE .....	61
7.2 CONFRONTO TRA PROCESSO IN REATTORE A MICROONDE E IN BAGNO AD OLIO.....	62
7.3 ULTERIORI STUDI SUL PROCESSO IN REATTORE A MICROONDE.....	65
7.3.1 Effetto della temperatura .....	65
7.3.2 Effetto del solvente di liquefazione.....	67
7.3.2.1 Confronto tra PEG e miscela PEG e glicerina (70/30).....	67
7.3.2.2 Fenolo come solvente di liquefazione .....	68
7.3.2.3 Cardanolo come solvente di liquefazione .....	69
<b>CAPITOLO 8 – Realizzazione della schiuma poliuretanic rigida (PUR)</b> .....	<b>73</b>
8.1 MATERIE PRIME.....	73
8.1.1 Polioli .....	73
8.1.2 Isocianato .....	76
8.1.3 Catalizzatori .....	76

8.1.4 Agenti espandenti.....	77
8.1.5 Tensioattivo.....	77
8.2 PREPARAZIONE DEI POLIURETANI.....	77
8.3 FORMULAZIONE DEI POLIURETANI.....	82
8.4 REAZIONE AL FUOCO E STABILITÀ TERMICA DEGLI ESPANSI.....	84
8.4.1 Indice di ossigeno (LOI) .....	84
8.4.2 Caratterizzazione termica. Analisi termogravimetrica (TGA).....	85
8.5 ANALISI FT-IR DEGLI ESPANSI.....	90
<b>CONCLUSIONI</b> .....	<b>95</b>
<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI</b> .....	<b>97</b>
<b>RINGRAZIAMENTI</b> .....	<b>105</b>



# Introduzione

Recentemente, a causa delle crescenti preoccupazioni per la limitata disponibilità di risorse fossili e problemi all'ambiente derivanti dall'eccessivo uso di combustibili fossili, è stato fatto un grande sforzo per sviluppare nuove tecniche che utilizzino biomassa per poter ottenere prodotti chimici utili per la chimica industriale. Residui di agricoltura, come mais, frumento, pannocchia e gusci di frutti sono abbondanti risorse biologiche e rinnovabili in molti paesi agricoli. Tuttavia, eccetto una piccola quantità che è usata nella fabbricazione della carta o bio-raffinerie, la maggior parte dei residui non viene utilizzata efficientemente. I componenti principali dei residui agricoli, che si possono definire biomasse lignocellulosiche, sono cellulosa, emicellulosa e lignina. Tra queste, la cellulosa e l'emicellulosa sono utilizzate per ottenere alcuni prodotti o materiali che vengono utilizzate dall'industria mentre la lignina viene impiegata essenzialmente nella generazione di energia. Lo sviluppo della conversione di biomassa su larga scala è limitato da vari fattori, quali ad esempio i costi elevati di enzimi e dalle apparecchiature di processo, quindi, trovare alcuni modi efficaci per fare pieno uso di lignina nei prodotti potrebbe essere utile per ridurre i costi. Al giorno d'oggi, la tecnica di liquefazione è ampiamente utilizzata da molti ricercatori per l'utilizzo di risorse biologiche. Esistono esempi in letteratura nei quali la liquefazione viene impiegata per convertire biomassa in bio-polioli e diverse tecniche vengono utilizzate per condurre la reazione di liquefazione, quali riscaldamento convenzionale e a microonde. La liquefazione a microonde è una tecnologia molto recente che, comparata a quella convenzionale con riscaldamento convenzionale, permette di ottenere rese maggiori, risparmio energetico e di condurre la reazione in tempi più rapidi.

Molti tipi di risorse biologiche sono stati liquefatti in solventi diversi per la preparazione di poliuretani. I poliuretani (PU) sono una vasta classe di polimeri che hanno in comune il gruppo uretanico. Sono noti per la loro versatilità, ma uno dei problemi legati ai poliuretani è che sono prodotti derivanti dal petrolio. Le schiume rappresentano uno dei prodotti commerciali più importanti. Queste schiume sono comunemente classificate in flessibili, semi rigide o rigide. I poliuretani espansi sono materiali che trovano applicazione in moltissimi settori: isolanti termici per edilizia, imballaggio, trasporti refrigerati, applicazioni per l'industria automobilistica e imbottiture per arredamento. Il settore delle costruzioni e della

refrigerazione, che rappresenta il maggior settore d'impiego del poliuretano espanso rigido per isolamento termico, occupa il secondo posto nel mercato complessivo dei poliuretani con una quota di poco inferiore a quella del settore dell'arredamento. I poliuretani sono preparati a partire da polioli e isocianato.

Il primo obiettivo di questa tesi è produrre polioli da biomassa mediante processo di liquefazione, modificando quanto più possibile i parametri sperimentali al fine di ottenere prodotti utili per la realizzazione di espansi poliuretanicici rigidi. Il processo di liquefazione è stato condotto secondo i principi di eco-sostenibilità riducendo dove possibile l'impiego di acido utilizzato come catalizzatore nelle reazioni di liquefazione e adoperando il microonde, tecnologia che permette di ridurre i costi energetici e tempi di reazione ottenendo rese elevate. Il secondo obiettivo della tesi riguarda la valutazione delle performance degli espansi rigidi ottenuti con polioli a base di lignina.

In definitiva, la seguente tesi è composta da otto capitoli.

Il Capitolo 1 riguarda la chimica di base dei poliuretani, dove si riportano le reazioni chimiche caratteristiche e le materie prime necessarie alla loro realizzazione.

Nel Capitolo 2 si descrive il precursore dal quale sono stati ottenuti i polioli, descrivendo la struttura e i vari tipi di lignina disponibili, inoltre viene descritto un altro precursore di origine naturale: il cardanolo, utilizzato come solvente di liquefazione.

Nel Capitolo 3 si riporta un breve riassunto sulla natura delle microonde e delle loro interazioni con la materia, descrivendo inoltre i reattori a microonde utilizzati per le sintesi chimiche.

Nel Capitolo 4 si descrive lo stato dell'arte relativamente al processo di liquefazione, riportando in particolare il meccanismo di reazione di liquefazione, le principali reazioni che avvengono durante il processo, i legami maggiormente coinvolti e i fattori che influenzano il processo di liquefazione.

Nel Capitolo 5 si illustrano i materiali le metodiche e i metodi utilizzati per la preparazione e l'analisi dei polioli ottenuti dal processo di liquefazione della lignina, dandone una descrizione accurata.

Nel Capitolo 6 si introducono i concetti fondamentali relativi alla combustione dei polimeri. In seguito, si descrivono le analisi impiegate per la caratterizzazione degli espansi poliuretani.

Con il Capitolo 7 inizia la parte sperimentale della tesi. In particolare, si fa un confronto tra la tecnica di liquefazione convenzionale con la tecnologia che utilizza il microonde, inoltre vengono riportate le caratteristiche dei polioli ottenuti al variare dei parametri sperimentali.

Infine nel Capitolo 8 si documenta la preparazione degli espansi poliuretani rigidi in merito alle materie prime impiegate, si descrivono i risultati degli espansi poliuretani nei test di reazione al fuoco tramite la misura dell'Indice di Ossigeno, di stabilità termica tramite le analisi di termogravimetria e delle analisi a spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR).



# Capitolo 1

## I poliuretani

I poliuretani (PU) rappresentano un'ampia classe di polimeri ottenibili per reazione fra diisocianati o poliisocianati con dioli o polioli attraverso un meccanismo di addizione.

A seconda delle proporzioni di reagenti, della struttura dei polioli o degli isocianati, dei catalizzatori, delle condizioni di reazione e così via si possono ottenere schiume (rigide o flessibili), gomme, elastomeri, rivestimenti o adesivi. Più in generale i PU sono disponibili sul mercato sia come polimeri termoplastici che come polimeri termoindurenti.

Oggetto del presente lavoro di tesi sono i poliuretani rigidi espansi (PUR) ovvero poliuretani espansi a celle chiuse. Con la dicitura *rigidi* si intende che per questi espansi si ha una deformazione del 10% a compressione solo per sollecitazioni superiori a 80 [kPa]; sono generalmente usati per isolamento termico, fonoisolanti, imballaggio e applicazioni strutturali. Di essi si desidera riportare la chimica di base all'interno di questo Capitolo 1 <sup>(1,2-4)</sup>.

### 1.1 Generalità e reazioni chimiche (2-4)

Il legame caratteristico che contraddistingue i poliuretani è il seguente:

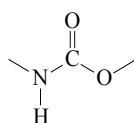
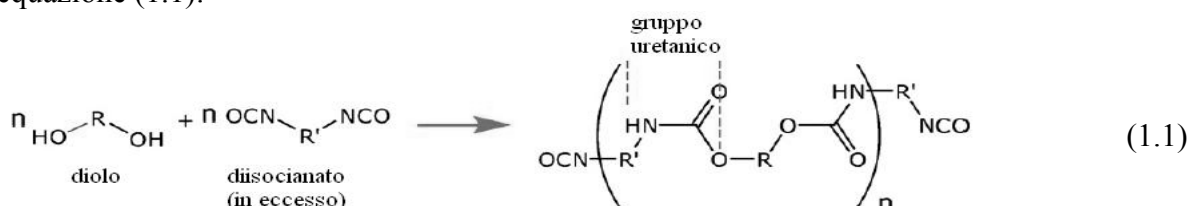


Figura 1.1. Legame uretano.

Il legame uretano (chiamato anche carbammato), si ottiene dalla reazione di un isocianato (gruppo funzionale caratteristico:  $-N=C=O$ ) e un poliolo (gruppo caratteristico:  $-OH$ ) secondo l'equazione (1.1):



Nella reazione volta a produrre i poliuretani, un fattore chiave è la funzionalità ( $f$ ) dei reagenti, definita come il numero dei gruppi funzionali che contiene ciascuna molecola.

Con valori di funzionalità uguali a 2, infatti, si ottengono molecole lineari; quando invece uno dei due reagenti ha un valore di  $f > 2$  si ottengono prodotti reticolati o ramificati.

Nei poliuretani sono usati essenzialmente due metodi:

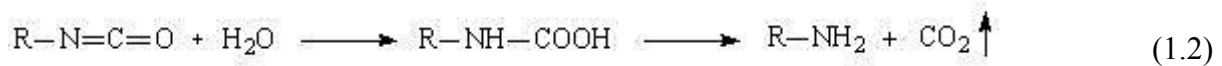
1. Reazione di diisocianati con polioli che possiedono più di 2 gruppi ossidrilici. Il grado di reticolazione dipende dalla struttura e dalla funzionalità del secondo reagente.
2. Reazione di molecole lineari di oligourethane, che possiedono gruppi ossidrilici e uretanici.

Il primo metodo è quello che viene maggiormente usato per la produzione di espansi rigidi.

Per quanto riguarda le reazioni coinvolte, la (1.1), la reazione principale, è di tipo esotermica, avviene comunemente a temperatura ambiente e la sua velocità dipende da diversi fattori tra cui il tipo di reagenti e dai catalizzatori.

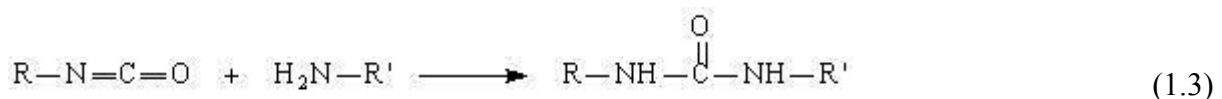
Numerose sono le reazioni secondarie che possono modificare il decorso di quella principale e sono accumulate dalla tendenza da parte dell'isocianato a reagire con altri gruppi funzionali, generalmente idrogeni attivi (ossia quelli legati ad atomi fortemente elettronegativi come ossigeno o azoto).

Per questo aspetto si può fare l'esempio della reazione con l'acqua (1.2):



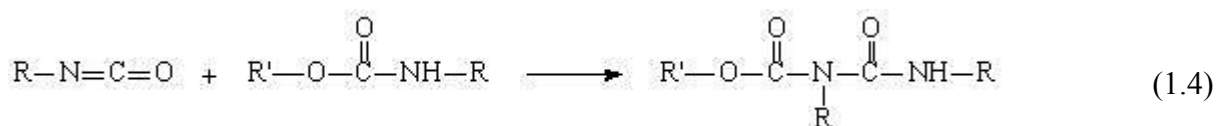
Per la reazione suddetta, l'acqua viene definita un espandente chimico dato che porta alla formazione di anidride carbonica che, in fase gas, porta all'espansione della schiuma poliuretana.

Analogamente l'isocianato può reagire con un'ammina e produrre urea disostituita nella reazione (1.3):

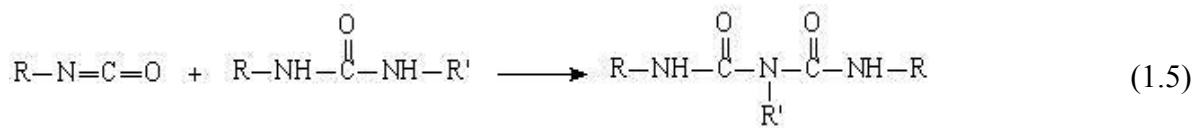


Di seguito vengono riportate altre reazioni secondarie del gruppo isocianato:

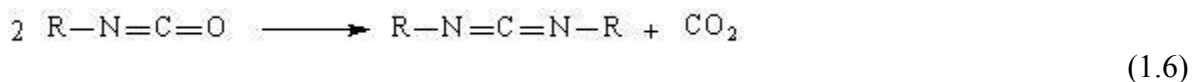
- con l'uretano a dare l'allofanato:



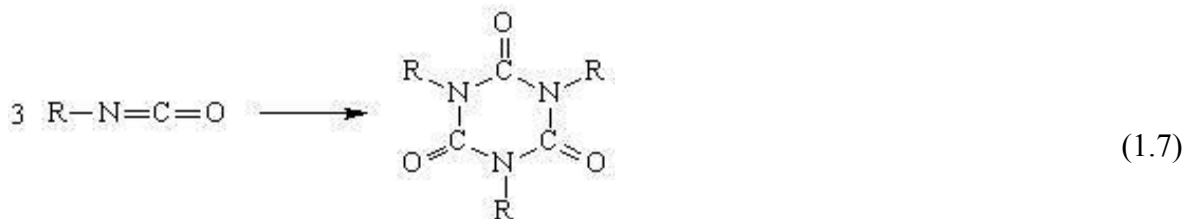
- con l'urea disostituita a dare biureto



- di dimerizzazione, a dare carbodimide



- di ciclotrimerizzazione, a dare isocianurato



La resistenza alla termo-degradazione non è la stessa per i vari legami: essa risulta inferiore per allofanato e biureto, che si decompongono rispettivamente a 106°C e 135°C, mentre è superiore per il legame uretano (200°C), ma soprattutto per l'isocianurato<sup>(3)</sup>. Quest'ultimo si decompone a temperature superiori ai 270°C e di conseguenza la reazione che porta ad esso può essere sfruttata quando interessano schiume con migliori proprietà di stabilità termica.

## 1.2 Materie prime per la preparazione degli espansi

In questo paragrafo verranno elencate e brevemente descritte le materie prime impiegate nella preparazione degli espansi rigidi poliuretanici e la funzione specifica svolta.

### 1.2.1 Polioli

I polioli sono componenti fondamentali perché concorrono in gran parte a determinare le caratteristiche finali del prodotto. Quello che accomuna tutti i polioli è il fatto di avere gruppi ossidrilici reattivi; essi si differenziano però tra loro per peso molecolare, funzionalità e

struttura. Per misurare la concentrazione dei gruppi ossidrilici reattivi in un poliolo per unità di peso, viene definito il numero di ossidrile (nOH) attraverso la relazione (1.8)<sup>(4)</sup>:

$$nOH = \frac{56100 \times \text{Funzionalità}}{\text{Peso molecolare}} \quad (1.8)$$

Le principali categorie di polioli utilizzate sono i *polieteri* e i *poliesteri*.

I primi sono ottenuti per reazione di poliaddizione di epossidi (generalmente di etilene o propilene) ad iniziatori polifunzionali, quali ad esempio glicoli o ammine. Essi hanno il pregio di possedere una bassa viscosità, ma lo svantaggio di essere scarsamente resistenti alla luce e all'ossidazione.

I polioli poliesteri invece si ottengono per policondensazione tra glicoli e acidi bicarbossilici. Un tempo, la maggiore viscosità e il maggior costo di questi polioli rispetto ai precedenti giustificavano il loro minore utilizzo; oggi, tuttavia, essi sono diventati competitivi con i polieteri, dato che possono essere ottenuti a partire da diacidi di recupero (esempio il PET).

Un'altra classificazione possibile per i polioli prevede la distinzione tra alifatici ed aromatici: questi ultimi sono più economici, termicamente stabili e resistenti al fuoco, caratteristiche quindi che li rendono molto interessanti. Lo svantaggio è la ridotta emulsionabilità con i fluidi espandenti.

### 1.2.2 Isocianati

L'isocianato polifunzionale più utilizzato per la produzione di espansi PIR-PUR è il metano-difenil-diisocianato (MDI). La struttura dell'MDI oligomero si riporta nell'equazione (1.9):



L'indice n è compreso fra 1 e 3. L'MDI oligomero (n>0) è preferito a quello monomero (n=0), per diverse ragioni:

- a temperatura ambiente è liquido anziché solido, e quindi più facilmente processabile;
- è più economico;
- ha una funzionalità maggiore e quindi è più adatto alla produzione di resine termoindurenti.

In maniera analoga a quanto visto precedentemente per i polioli è possibile calcolare la concentrazione dei gruppi -NCO reattivi nell'isocianato, rapportati al peso secondo l'equazione (1.10)<sup>(4)</sup>.



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

Conoscendo tale indice, i numeri di ossidrilici dei polioli presenti e la quantità d'acqua utilizzata, è possibile calcolare la quantità stechiometrica (in grammi) di isocianato necessaria per la reazione di polimerizzazione (1.11).

$$g(\text{NCO}) = \left( \frac{g_{\text{pol}_1}}{100} \times n_{\text{OH}_1} + \frac{g_{\text{pol}_2}}{100} \times n_{\text{OH}_2} + \dots + \frac{g_{\text{H}_2\text{O}}}{100} \times 6220 \right) \times \frac{7,5}{\% - \text{NCO}} \quad (1.11)$$

In realtà la quantità di isocianato usata differisce da quella stechiometrica; in generale si preferisce impiegarne un eccesso al fine di assicurare la completa reazione dei polioli e in alcuni casi anche per ottenere la formazione di isocianurato. Della differenza tra la quantità stechiometrica e quella reale tiene conto l'indice di isocianato (I), espresso dalla relazione seguente (1.12):

$$I = \frac{\text{quantità reale di isocianato}}{\text{quantità stechiometrica di isocianato}} \times 100 \quad (1.12)$$

### 1.2.3 Catalizzatori

I catalizzatori utilizzati nella produzione degli espansi sono di due tipi:

- catalizzatori attivi per la reazione tra isocianato e poliolo e tra isocianato e acqua, con formazione rispettivamente di uretano e urea (si usa ad esempio un'ammina terziaria, la dimetilcicloesilammina);
- catalizzatori di trimerizzazione, necessari per ottenere la struttura isocianurica nei PIR: i più utilizzati sono sali di potassio, quali acetato ed ottoato.

### 1.2.4 Agenti espandenti

Gli agenti espandenti sono i responsabili della particolare struttura cellulare dei polimeri espansi. Durante la polimerizzazione essi danno luogo a bolle di gas che rigonfiano la miscela, formando appunto delle celle. A seconda del meccanismo di formazione delle bolle di gas, gli espandenti si suddividono in due categorie distinte:

- *espandenti fisici*: sono sostanze volatili, liquidi bassobollenti o gas liquefacibili a bassa temperatura e/o pressione che evaporano a causa del calore liberato durante la

polimerizzazione; rientrano in questa categoria di espandenti i clorofluorocarburi (CFC), gli idroclorofluorocarburi (HCFC), attualmente non più utilizzabili, gli idrofluorocarburi (HFC) e gli idrocarburi (HC);

- *espandenti chimici*: sono sostanze che producono gas in seguito alla reazione chimica con un componente del formulato. L'esempio più importante è quello dell'acqua (reazione 1.2); altri esempi di espandenti chimici sono gli acidi carbossilici o derivati, come ad esempio l'acido formico.

I criteri chiave per la scelta dell'agente espandente sono i seguenti<sup>(4)</sup>:

- Conducibilità termica dell'espandente. Fattore importante soprattutto nel caso di materiali isolanti con spessori ridotti.
- Facilità di utilizzo. Espandenti infiammabili (ad esempio i pentani) richiedono condizioni di sicurezza adeguate mentre espandenti bassobollenti richiedono un adeguato controllo della pressione e della temperatura;
- Solubilità dell'espandente nella matrice. Varia considerevolmente ma dovrebbe essere la minore possibile per garantire una pressione del gas nelle celle abbastanza alta ed una ridotta plasticizzazione della matrice, onde evitare problemi strutturali.

### 1.2.5 Tensioattivi

I tensioattivi vengono aggiunti alla formulazione degli espansi principalmente per la loro capacità di ridurre la tensione superficiale del liquido stabilizzando la miscela nonché favorendo e stabilizzando la formazione della struttura cellulare.

Impiegare tensioattivi di tipo siliconico permette di non influenzare in maniera significativa il comportamento al fuoco del polimero.

# Capitolo 2

## Materie prime rinnovabili

Nel capitolo 2 si descrive il precursore dal quale sono stati ottenuti i polioli, descrivendo la struttura e i vari tipi di lignina disponibili. Verrà inoltre descritta la struttura del cardanolo, il quale è stato utilizzato come solvente di liquefazione.

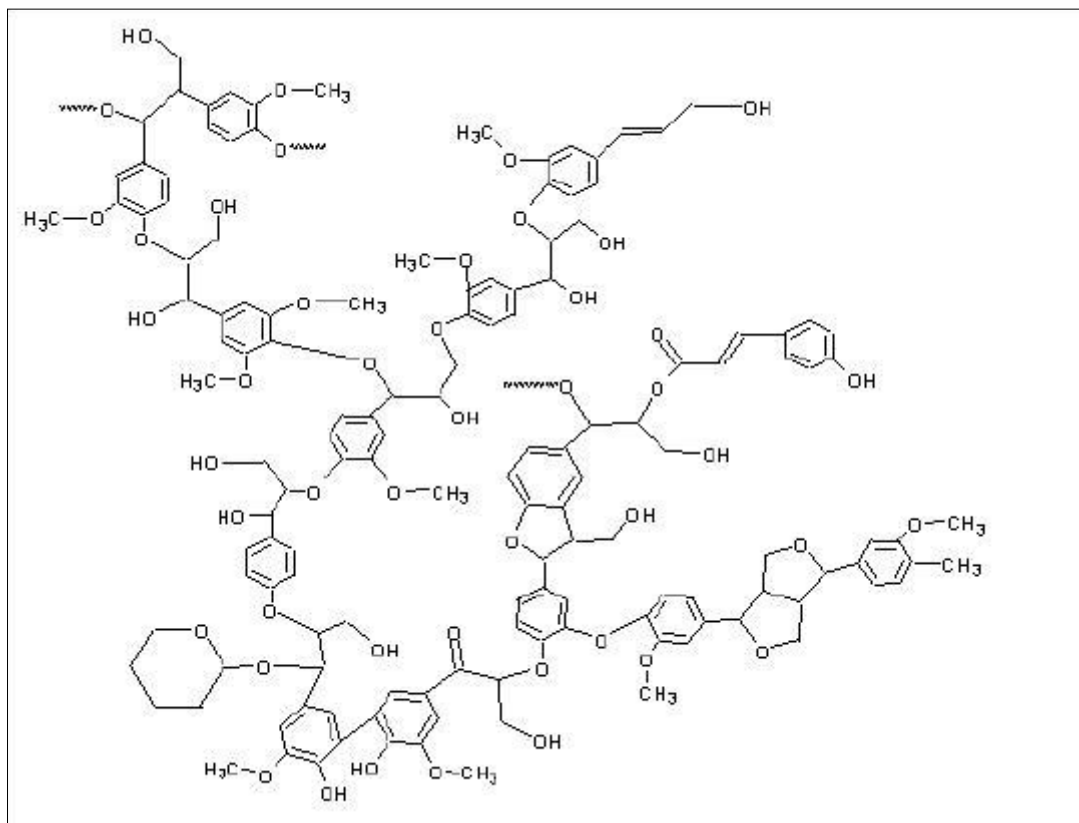
### 2.1 La lignina

Dopo la cellulosa, la lignina rappresenta il secondo componente principale della biomassa vegetale. La stima della lignina prodotta annualmente attraverso biosintesi indica un quantitativo di  $2 \cdot 10^9$  tonnellate. Il continuo declino delle riserve di petrolio disponibili nel corso del XXI secolo farà della lignina una delle più importanti fonti di prodotti chimici. Due sono i motivi per cui la lignina è così ricercata: uno per la grande disponibilità e l'altro perché ha un'enorme potenzialità come materia prima fenolica. La maggior parte di lignina (circa il 95%) viene usata per produrre energia e solo il 5% è usata commercialmente. La lignina prodotta commercialmente è di due tipi: la lignina solfonata, usata come disperdente, e la lignina kraft, usata per ottenere tensioattivi con elevate qualità. Tuttavia, anche se le industrie di trasformazione meccanica e chimica del legno hanno ottimi prezzi, l'utilizzo efficiente e completo della biomassa rimane ancora un problema irrisolto. Si sta, tuttavia, provvedendo a finanziare una serie di organizzazioni che abbiano l'obiettivo di ricercare tecniche per l'isolamento della lignina da biomasse vegetali.

#### 2.1.1 *Struttura chimica della lignina*

Diversi studi sono stati condotti per determinare la struttura della lignina e i dati ottenuti hanno portato alla conclusione che, dal punto di vista chimico, con il termine lignina ci si riferisce ad un complesso racemico di biopolimeri aromatici eterogenei che hanno un numero limitato di ramificazioni e/o reticolazioni il cui contenuto è variabile in funzione della specie

legnosa da cui è stata isolata, <sup>(37,38,39)</sup>. Un esempio della struttura della lignina è rappresentata in Figura 2.1. I risultati di numerosi studi evidenziano anche che la lignina contiene fenilpropano funzionalizzato (C6-C3) <sup>(40,41)</sup>. I principali legami tra le unità fenilpropano sono rappresentate in Figura 2.2 e la loro percentuale e abbondanza sono riassunti nella Tabella 2.1. I gruppi funzionali attaccati allo scheletro fenilpropanoide di base includono l'ossidrilico fenolico, ossidrilico benzilico, il carbonile e gruppi metossilici il cui contenuto dipende dall'origine e dal particolare processo di estrazione.



**Figura 2.1.** Esempio di struttura di una molecola di lignina.

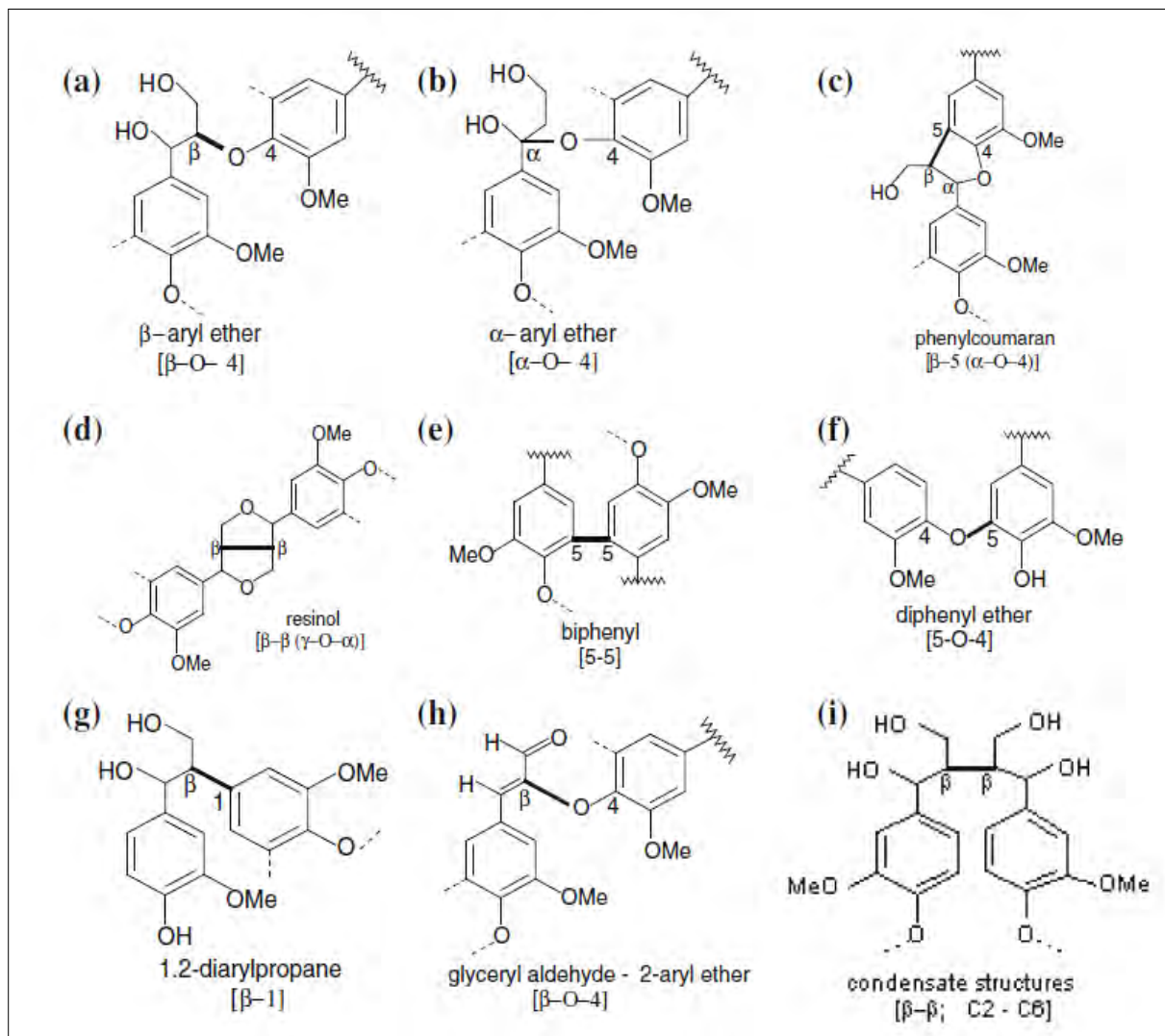


Figura 2.2. Principali legami tra le unità strutturali della lignina<sup>(43)</sup>.

Tabella 2.1. Frequenza dei legami interunitari nella lignina da aginosperma gimnosperme<sup>(42)</sup>.

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

## 2.1.2 Tecnologie di estrazione della lignina

Poiché la lignina e la lignocellulosa sono intimamente incorporati in strutture vegetali, una varietà di metodi di lavorazione sono stati studiati per isolare la lignina. Ogni metodo è un compromesso in termini dei reagenti e energia necessari che influenzano il peso molecolare e la purezza del prodotto finale. Diversi sono i metodi comunemente usati per la lavorazione della lignina e verranno riassunti in seguito.

### 2.1.2.1 Processo di estrazione Kraft

Il processo Kraft-pulping produce la più grande quantità di lignina come sottoprodotto dell'industria della carta. In questo processo si utilizza una combinazione di idrossido di sodio e sodio solfato per estrarre la lignina dal legno mediante la reazione di tiolisi dei legami aril-alchil eteri del carbonio  $\beta$  dell'unità fenilpropano. Questa reazione di tiolisi introduce un gruppo tiolo nella lignina parzialmente idrolizzata. La lignina kraft contiene gruppi tiolo alifatici che rappresentano circa il 2-3 % della lignina prodotta <sup>(45)</sup>. La lignina kraft è altamente idrofobica e contiene gruppi tiolo alifatici.

### 2.1.2.2 Processo di estrazione con solfito

Il processo base consiste nella reazione del legno o di biomassa con calcio/magnesio solfati a temperature tra i 125°C e 150°C per 3-7h. Questo processo usa un acido come catalizzatore che permette la rottura dei legami eteri e dei legami  $\beta$ . <sup>(46)</sup> La lignina può essere sciolta e separata in soluzione acquosa a causa degli acidi solfonici introdotti nei legami eteri. La lignina ottenuta è quindi lignina solfonata con gruppi fenolici alifatici e ossidrilici. A causa dell'elevato contenuto di solfuro la lignina così prodotta viene utilizzata come combustibile <sup>(48)</sup>.

### 2.1.2.3 Processo di estrazione con soda

Il processo con soda è il metodo più antico e viene utilizzato per processare materiali legnosi e non legnosi. In questo processo la biomassa reagisce con idrossido di sodio ad alta pressione ed alta temperatura <sup>(49)</sup>. Il legame  $\alpha$ -etero può essere facilmente scisso con questo metodo, inoltre quando viene aggiunto alla reazione un catalizzatore antraidrochinone /antrachinone, il legame  $\beta$ -O-4 può anch'esso essere scisso facilmente durante il processo. La lignina prodotta con questo processo può essere usata come precursore per materie prime in quanto non contiene gruppi solfonati<sup>(50)</sup>.

#### 2.1.2.4 Processo di estrazione Organosolv

Il processo *organosolv* utilizza solventi organici per estrarre la lignina dal legno o altre biomasse in presenza di catalizzatori acidi o basici <sup>(51,52)</sup>. Generalmente vengono utilizzati etanolo, metanolo, acido formico e acido acetico per questo processo ed è noto che questo processo è più efficace nel trattamento di piante annuali e piante a legno duro <sup>(53,54)</sup>. La lignina da Organosolv è priva di zolfo e il peso molecolare è basso rispetto alla lignina estratta con altri metodi, generalmente è attorno a 5kDa. Tuttavia, l'uso di solventi organici aumenta il costo del trattamento e ha maggior impatto ambientale <sup>(51)</sup>.

#### 2.1.2.5 Processo di estrazione con soluzioni diluite di acido

La lignina può essere prodotta da pretrattamento delle materie prime (biomassa) con soluzioni diluite di acido solforico 0,5%-1,4% <sup>(55,56)</sup>. Questo processo avviene ad alta temperatura 165-195°C per 3-12 minuti, seguito poi da un lavaggio con acqua. Questo processo può produrre lignina a bassa acidità e con elevata solubilità <sup>(57)</sup>. Tuttavia, la lignina derivante da questo processo contiene delle impurità e inoltre la resa globale è piuttosto bassa.

## **2.2 Cardanolo e i polioli Polycard XFN**

Il cardanolo è una miscela di alchil-fenoli che si ottiene dalla distillazione del *Cashew nut shell liquid* (CNSL), un sottoprodotto oleoso dell'industria manifatturiera legata al trattamento del frutto dell'anacardo (*Anacardium occidentale L.*), la cui coltivazione è molto diffusa nelle aree sub-tropicali e in particolare India e Brasile. Il CNSL è un olio alchilfenolico contenuto nel mesocarpo spugnoso del guscio della noce dell'anacardo, e rappresenta quasi il 25% del peso totale della noce che è di circa 6 grammi; viene ottenuto come sottoprodotto da processi di lavorazione meccanici per l'uso alimentare del gheriglio di anacardo. Rappresenta inoltre una fonte di inquinamento in quanto i residui delle noci di anacardo attualmente vengono bruciate o disperse nell'ambiente, per cui il suo sfruttamento non solo non ha alcuna ripercussione sulle risorse destinate all'alimentazione umana, ma consente di ridurre la quantità di rifiuti immessa nell'ambiente. E' possibile ottenere polioli a partire da CNSL <sup>(82)</sup>. Il prodotto ottenuto, a differenza di altri prodotti derivanti da fonti vegetali, è in grado di sostituire efficacemente e senza alcun impatto sulla catena alimentare, molecole funzionalmente simili, derivate dal petrolio, in numerose applicazioni tipiche dell'industria delle materie plastiche. I componenti principali del CNSL sono riportati nella Figura 2.3.

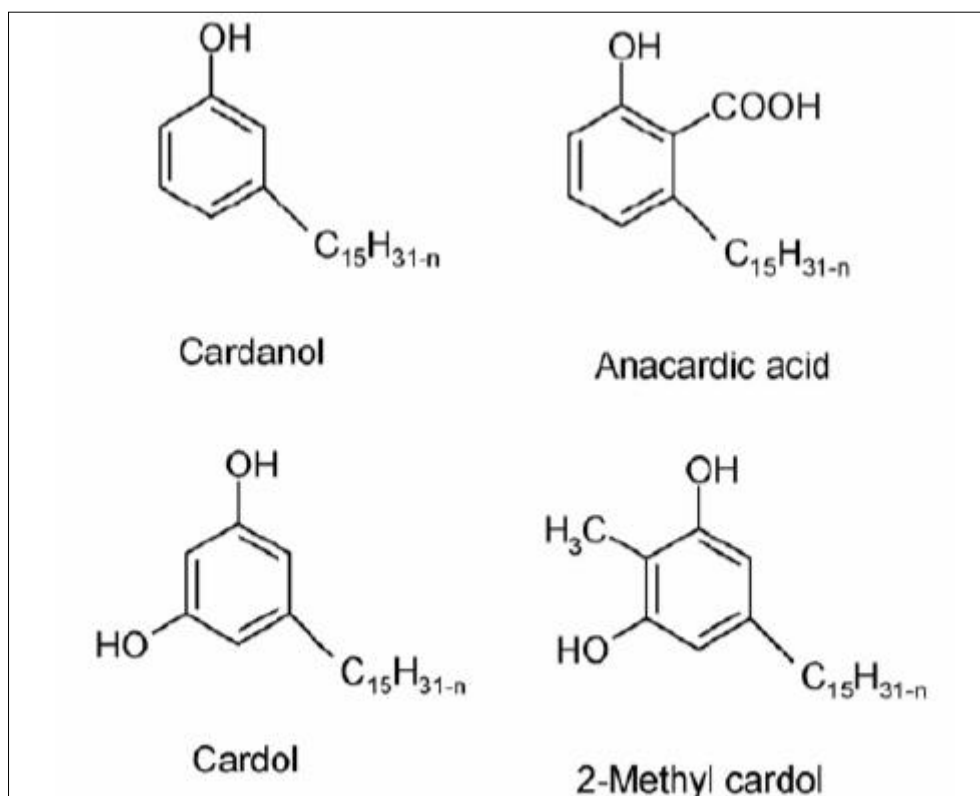


Figura 2.3. Composti principali presenti nel CNSL <sup>(82)</sup>.

I composti dell'estratto oleoso della noce dell'anacardo sono dunque aromatici, e caratterizzati dalla presenza di una catena contenente 15 atomi di carbonio ad elevato grado di insaturazione. Il cardanolo è il composto prevalente nel CNSL, con una percentuale del 50%; seguono l'acido anacardico al 28-30%, il cardolo al 9-10% e il rimanente è composto da altri fenoli quali il metil-cardolo.

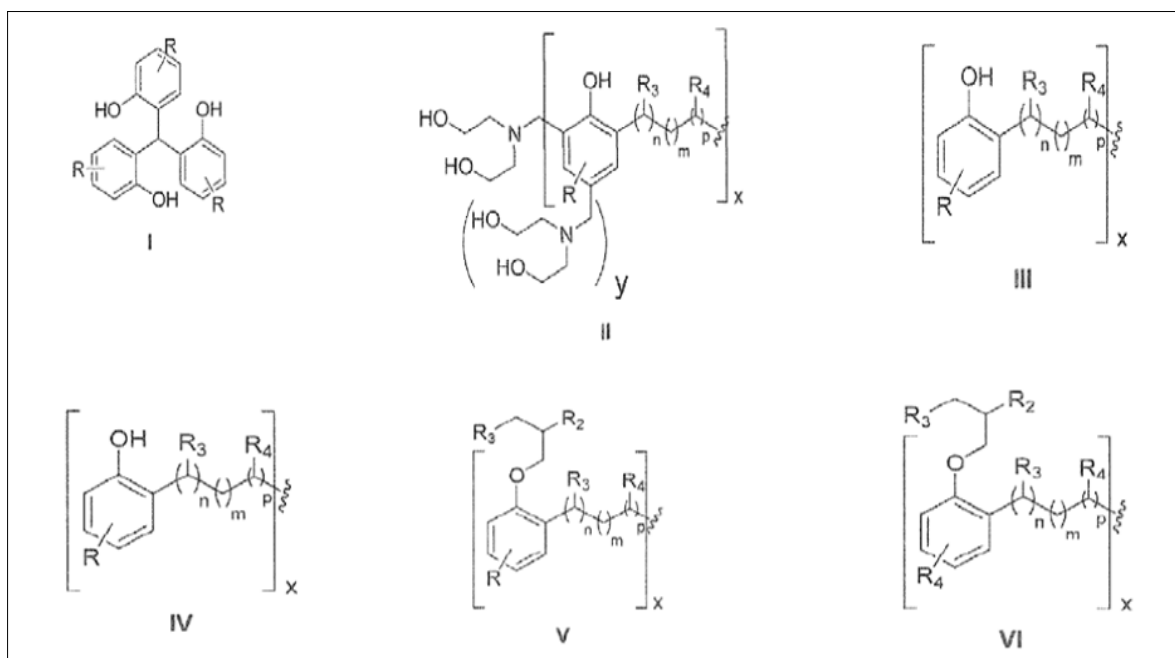
A seguito della distillazione, l'acido anacardico viene decarbossilato e forma cardanolo con elevate rese: il distillato tecnico di CNSL è costituito essenzialmente da cardanolo, presente all'80% circa, dall'8% di cardolo e altri fenoli di minore importanza.

Secondo il brevetto della CimtecLab, la produzione dei polioli derivati dal cardanolo avviene secondo i seguenti step:

- Recupero del CNSL dalla lavorazione meccanica delle noci di anacardo;
- Distillazione del CNSL, con aumento della percentuale relativa di cardanolo nella miscela costituita in partenza da cardanolo saturo, monoene di cardanolo, diene, triene di cardanolo;



- Condensazione del cardanolo o della miscela di derivati del cardanolo con un'aldeide, un acetale, o con un fenolo ed un'aldeide; le aldeidi utilizzate sono alchiliche o acriliche. Il cardanolo ottenuto può venire idrogenato o meno. Si sono ottenuti dei polioli secondo differenti modalità di svolgimento della reazione di condensazione:
  - Condensazione in presenza di un solvente alogenato e di un catalizzatore di Lewis: "poliolo I";
  - Condensazione in presenza di paraformaldeide in presenza di dietanolammina: "poliolo II";
  - Eossidazione del "poliolo II" mediante peracido o epicloridrina: "poliolo III";
  - In presenza di un azide, vi è un'ulteriore reazione di cicloaddizione di un alchino in presenza di catalizzatori a base di rame: "poliolo IV";
  - Funzionalizzazione dei gruppi fenolici -OH mediante epicloridrina, ottenimento di anelli ossiranici e apertura dei suddetti anelli: "poliolo V";
  - Funzionalizzazione dei gruppi fenolici -OH mediante epicloridrina, eossidazione della struttura polifenolica mediante peracidi con ottenimento di anelli ossiranici; successiva apertura degli anelli ossiranici mediante un azide e ulteriore reazione di cicloaddizione di un alchino in presenza di catalizzatori a base di rame: "poliolo VI"



**Figura 2.4.** Struttura dei polioli derivati dal cardanolo, dove i sostituenti sono costituiti da catene alchiliche, fenoliche, o da composti dell'azoto quali azidi<sup>(83)</sup>.



# Capitolo 3

## Le microonde

La comprensione di base delle interazioni macroscopiche del microonde con la materia è stata formulata da von Hippel a metà degli anni '50 <sup>(58)</sup>.

In questo capitolo, verrà fatto un breve riassunto sull'attuale comprensione delle microonde e delle loro interazioni con la materia, descrivendo inoltre i reattori a microonde utilizzati per le sintesi chimiche.

### 3.1 Radiazioni del forno a microonde

L'irradiazione a microonde è l'irradiazione elettromagnetica nella gamma di frequenza da 0.3 a 300 GHz, corrispondenti alle lunghezze d'onda di 1 cm a 1 m. Le microonde si classificano mediante due grandezze: lunghezza d'onda  $\lambda$  [m] e frequenza  $\nu$  [ $\text{sec}^{-1}$ ]; esse sono correlate secondo la seguente equazione (3.1):

$$\lambda = c/\nu \quad (3.1)$$

ove  $c$  è la velocità della luce, pari a circa  $3 \cdot 10^8$  [ $\text{m} \cdot \text{sec}^{-1}$ ] nel vuoto. L'energia trasmessa  $E$  [J] è data dall'equazione fondamentale (3.2):

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

ove  $h$  è la costante di Planck, pari a circa  $6.626 \cdot 10^{-34}$  [ $\text{J} \cdot \text{sec}$ ].

La regione delle microonde e il suo spettro elettromagnetico (Figura 3.1) risulta quindi tra le frequenze infrarosse e radio. Le lunghezze d'onda tra 1 cm e 25 centimetri sono ampiamente utilizzate per trasmissioni radar e la lunghezza d'onda residua viene utilizzata per le telecomunicazioni.

Tutti i forni a microonde domestici che sono disponibili in commercio oggi funzionano ad una

frequenza di 2.45GHz (corrispondente ad una lunghezza d'onda di 12.25 centimetri) al fine di evitare interferenze con le telecomunicazioni e le frequenze di telefonia cellulare; tutti i reattori a microonde dedicati per la sintesi chimica utilizzano la frequenza di 2.45 GHz o 915 MHz. Ci sono altre frequenze utilizzate per applicazioni di riscaldamento a microonde (frequenze ISM, vedi Tabella 3.1) <sup>(59)</sup>, ma queste non sono generalmente impiegate in reattori dedicati per la sintesi chimica. Infatti, esempi pubblicati di sintesi organiche effettuate con riscaldamento a microonde a frequenze diverse da 2.45GHz sono estremamente rari <sup>(60)</sup>.

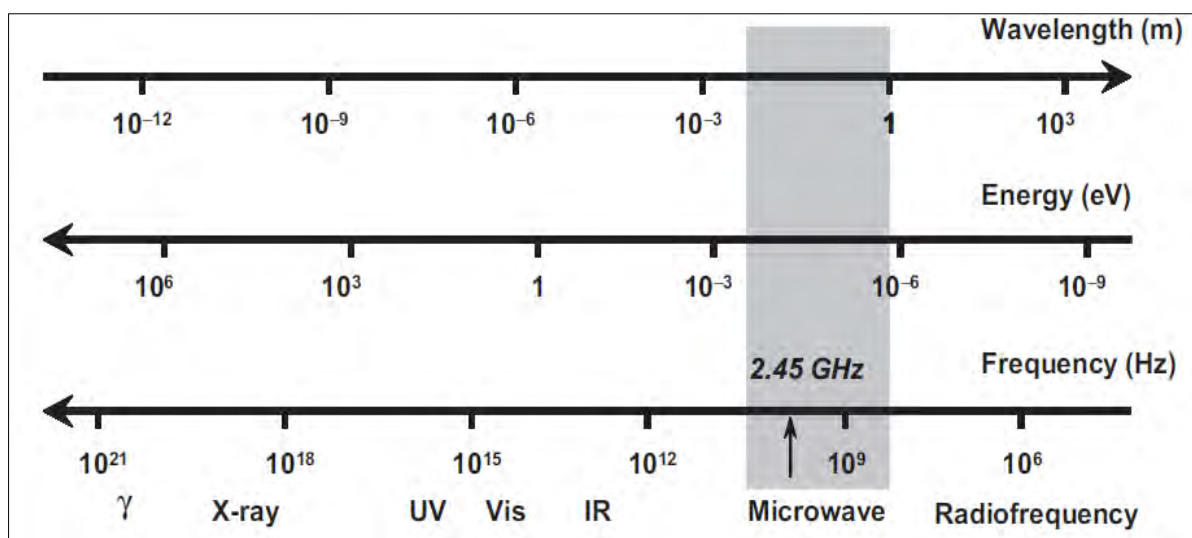


Figura 3.1. Lo spettro elettromagnetico.

Tabella 3.1. Frequenze ISM microonde (per uso industriale, scientifico e medico) <sup>(59)</sup>.

Frequency (MHz)	Wavelength (cm)
$433.92 \pm 0.2$	69.14
$915 \pm 13$	32.75
$2450 \pm 50$	12.24
$5800 \pm 75$	5.17
$24125 \pm 125$	1.36

Dal confronto dei dati presentati in Tabella 3.2 <sup>(61)</sup>, è ovvio che l'energia del fotone del microonde ad una frequenza di 2.45GHz (0,0016 eV) è troppo bassa per rompere i legami molecolari ed è anche inferiore all'energia dei moto browniani. E' quindi chiaro che le microonde non possono "indurre" le reazioni chimiche per assorbimento diretto dell'energia elettromagnetica, come invece accade per la radiazione ultravioletta e visibile (fotochimica).

Tabella 3.2. Confronto tra tipi di radiazioni e di energie di legame <sup>(61,59)</sup>.

Radiation type	Frequency (MHz)	Quantum energy (eV)	Bond type	Bond energy (eV)
Gamma rays	$3.0 \times 10^{14}$	$1.24 \times 10^6$	CC single bond	3.61
X-rays	$3.0 \times 10^{13}$	$1.24 \times 10^5$	CC double bond	6.35
Ultraviolet	$1.0 \times 10^9$	4.1	CO single bond	3.74
Visible light	$6.0 \times 10^8$	2.5	CO double bond	7.71
Infrared light	$3.0 \times 10^6$	0.012	CH bond	4.28
Microwaves	2450	0.0016	OH bond	4.80
Radiofrequencies	1	$4.0 \times 10^{-9}$	Hydrogen bond	0.04–0.44

### 3.2 Riscaldamento dielettrico a microonde

Uno degli effetti principali delle microonde nelle sintesi chimiche è legato al riscaldamento efficiente dei materiali grazie al riscaldamento dielettrico <sup>(62,63)</sup>. Il riscaldamento dielettrico a microonde dipende dalla capacità di un materiale specifico (ad esempio, un solvente o reagente) di assorbire energia a microonde e convertirla in calore. Le microonde sono onde elettromagnetiche formate da una componente elettrica e da una magnetica (Figura 3.2). Per la maggior parte dei casi legati alla sintesi a microonde, è la componente elettrica che è importante per le interazioni onda-materiali, anche se in alcuni casi, pure le interazioni del campo magnetico (ad esempio con ossidi di metalli di transizione) possono assumere la loro rilevanza <sup>(72,73,74)</sup>.

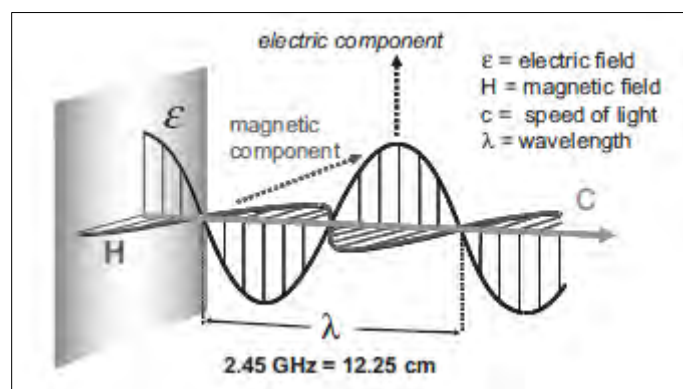
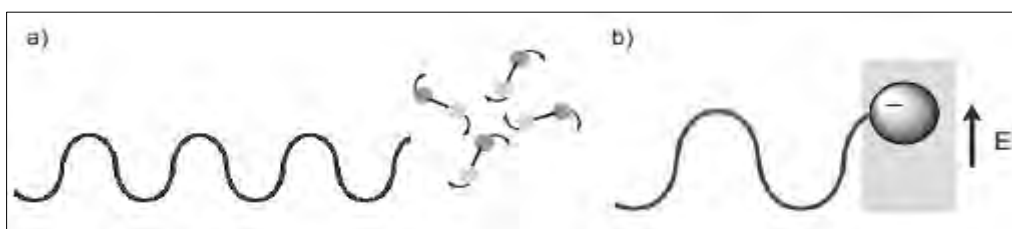


Figura 3.2. Componenti del campo elettrico e magnetico a microonde.

La componente elettrica del campo elettromagnetico provoca riscaldamento tramite due principali meccanismi: polarizzazione dipolare e conduzione ionica.

L'interazione della componente elettrica del campo con la matrice è chiamato meccanismo di polarizzazione dipolare (Figura 3.3a) <sup>(63,62)</sup>. Perché una sostanza sia in grado di riscaldarsi quando è irradiata con microonde essa deve possedere un momento di dipolo. Se esposti a frequenze delle microonde, i dipoli del campione si allineano al campo elettrico applicato. Poiché il campo applicato oscilla, il dipolo tenta di riallinearsi con il campo elettrico alternato e, nel processo, l'energia viene trasformata in calore attraverso l'attrito molecolare e perdita dielettrica. La quantità di calore generato da questo processo è direttamente correlata alla capacità della matrice di allinearsi con la frequenza del campo applicato. Se il dipolo non ha abbastanza tempo per riallinearsi (irradiazione ad alta frequenza) o riorienta troppo rapidamente (irradiazione a bassa frequenza) con il campo applicato, non si ha riscaldamento. Pertanto, come si riorienta il dipolo per allinearsi con il campo elettrico, il campo sta già cambiando e genera una differenza di fase tra l'orientamento del campo e quello del dipolo. Questa differenza di fase comporta la perdita di energia, persa dal dipolo, per attrito molecolare e per le collisioni, dando luogo a riscaldamento dielettrico. Va sottolineato che l'interazione tra la radiazione a microonde e il solvente polare, che si verifica quando la frequenza della radiazione approssimativamente corrisponde alla frequenza del processo di rilassamento rotazionale, non è un fenomeno di risonanza meccanica significativo. Le transizioni tra bande rotazionali quantizzate non sono coinvolte e il trasferimento di energia non è una proprietà di una molecola specifica, ma il risultato di un fenomeno collettivo che coinvolge la massa <sup>(62,63)</sup>. Il calore è generato dalle forze di attrito che si verificano tra le molecole polari. Il secondo meccanismo di riscaldamento principale è il meccanismo di conduzione ionica (Figura 3.3b) <sup>(62,63)</sup>. Durante la conduzione ionica, le particelle cariche disciolte in un campione (solitamente ioni) oscillano avanti e indietro sotto l'influenza del campo a microonde e si scontrano con le molecole o atomi vicini. Queste collisioni provocano agitazione e movimento, creando calore. Il principio di conducibilità è un effetto molto più forte del meccanismo di rotazione dipolare per quanto riguarda la capacità di generazione di calore.



**Figura 3.3.** (a) meccanismo di polarizzazione dipolare. (b) le molecole dipolari cercano di allinearsi con un campo di oscillazione atingelectric. Meccanismo di conduzione ionica. Gli ioni in soluzione si sposteranno nel campo elettrico.

### 3.3 Proprietà dielettriche

Le caratteristiche di riscaldamento di un particolare materiale (per esempio, un solvente) sotto condizioni di irraggiamento a microonde dipendono dalle proprietà dielettriche del materiale stesso. La capacità di una sostanza specifica per convertire l'energia elettromagnetica in calore, ad una data frequenza e temperatura, è determinato dalla cosiddetta tangente di perdita  $\tan \delta$ . Il fattore di perdita è espresso come quoziente  $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$ , dove  $\epsilon''$  è la perdita dielettrica, indicativa dell'efficienza con cui la radiazione elettromagnetica è convertita in calore, ed  $\epsilon'$  è la costante dielettrica che descrive la polarizzabilità delle molecole nel campo elettrico. È necessario un mezzo di reazione con un alto  $\tan \delta$  per un assorbimento efficace e, di conseguenza, un riscaldamento rapido. Le tangenti di perdita per alcuni solventi organici comuni sono riassunte nella Tabella 3.3 <sup>(64)</sup>.

**Tabella 3.3.** Tangenti di perdita ( $\tan \delta$ ) di vari solventi (2,45 GHz, 20 °C)<sup>(64)</sup>.

Solvent	$\tan \delta$	Solvent	$\tan \delta$
Ethylene glycol	1.350	<i>N,N</i> -dimethylformamide	0.161
Ethanol	0.941	1,2-dichloroethane	0.127
Dimethyl sulfoxide	0.825	Water	0.123
2-propanol	0.799	Chlorobenzene	0.101
Formic acid	0.722	Chloroform	0.091
Methanol	0.659	Acetonitrile	0.062
Nitrobenzene	0.589	Ethyl acetate	0.059
1-butanol	0.571	Acetone	0.054
2-butanol	0.447	Tetrahydrofuran	0.047
1,2-dichlorobenzene	0.280	Dichloromethane	0.042
1-methyl-2-pyrrolidone	0.275	Toluene	0.040
Acetic acid	0.174	Hexane	0.020

In generale, i solventi possono essere classificati come: a alto ( $\tan \delta > 0.5$ ), a medio ( $\tan \delta 0,1-0,5$ ), o a basso assorbimento di microonde ( $\tan \delta < 0.1$ ). Dal momento che i substrati e/o alcuni dei reagenti/catalizzatori sono probabilmente polari, le proprietà dielettriche complessive del mezzo di reazione nella maggior parte dei casi consentono un sufficiente riscaldamento da microonde. Il riscaldamento misurato tramite  $\epsilon''$  raggiunge il suo massimo a circa 18 GHz.

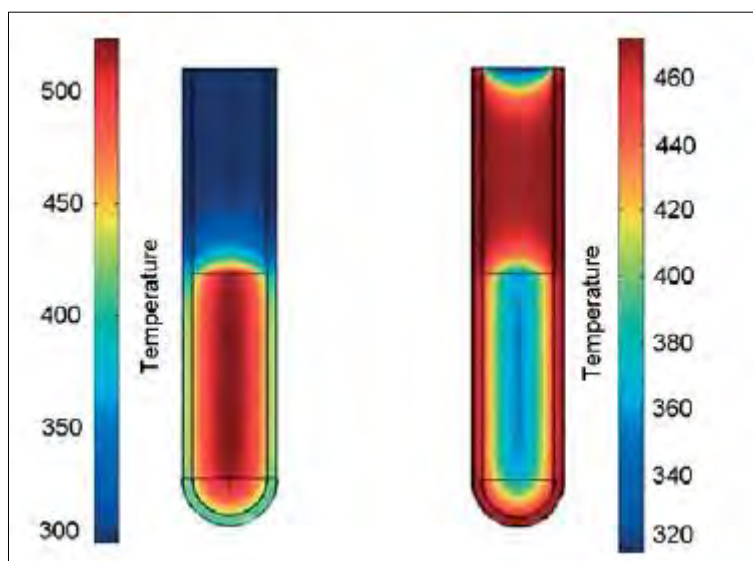
Secondo la definizione, la profondità di penetrazione è il punto in cui il 37% ( $1/e$ ), della potenza delle microonde iniziale è ancora presente <sup>(59)</sup>.

La profondità di penetrazione è inversamente proporzionale alla  $\tan \delta$ , e quindi dipende essenzialmente da fattori quali la temperatura e la frequenza di irradiazione. L'interazione di irradiazione a microonde con la materia è caratterizzata da tre diversi processi: l'assorbimento, trasmissione e riflessione.

### **3.4 Confronto tra riscaldamento termico convenzionale e a microonde.**

Tradizionalmente, la sintesi organica viene effettuata mediante riscaldamento conduttivo con una fonte di calore esterna (per esempio, un bagno di olio o mantello riscaldante). Questo è un metodo relativamente lento e inefficiente per trasferire energia nel sistema, in quanto dipende dalle correnti di convezione e dalla conducibilità termica dei diversi materiali che devono essere penetrati, e fa sì che la temperatura del recipiente di reazione sia più alta di quella della miscela di reazione. Inoltre, un gradiente di temperatura può sviluppare all'interno del campione un surriscaldamento locale che può portare alla decomposizione dei reagenti o del substrato in prossimità della parete. Al contrario, l'irradiazione a microonde produce un'efficiente riscaldamento interno mediante accoppiamento diretto di energia a microonde con le molecole (solventi, reagenti, catalizzatori) che sono presenti nella miscela di reazione. Poiché le reazioni si possono condurre in reattori fatti da materiali (quasi) microonde-trasparente come il vetro borosilicato, quarzo o teflon, in questo caso la radiazione passa attraverso le pareti dei reattori e genera un gradiente di temperatura invertito rispetto al convenzionale profilo ottenuto a seguito del riscaldamento (Figura 3.4) per convezione/conduzione. Se la cavità del forno è ben progettata, la temperatura sarà uniforme in tutto il campione.





**Figura. 3.4.** *Inversione del gradiente di temperatura microonde rispetto al gradiente di temperatura in bagno d'olio. Profili di temperatura (modellazione agli elementi finiti) dopo 1 minuto come affetto da irradiazione a microonde (a sinistra) rispetto al trattamento in bagno d'olio (a destra). Forno a irraggiamento aumenta la temperatura di tutto il volume contemporaneamente (riscaldamento bulk), mentre nel riscaldato ad olio la miscela di reazione a contatto con la parete è riscaldata prima. Scale di temperatura in Kelvin <sup>(65)</sup>.*

### 3.5 Gli effetti del microonde

Gli effetti del riscaldamento a microonde sulle reazioni chimiche sono di tre diversi tipi <sup>(65)</sup>:

- effetto termico (cinetica);
- effetto microonde specifico;
- effetto microonde non termico (atermico).

#### 3.5.1 Effetto termico (cinetica)

Oggi molti scienziati affermano, nella maggior parte dei casi, che il motivo degli aumenti delle velocità di reazione osservate sia causato puramente da un effetto termico / cinetico, che è una conseguenza delle alte temperature di reazione che possono essere raggiunte rapidamente quando si irradiano materiali polari in un campo di microonde<sup>(68-70)</sup>. Si notano importanti aumenti di velocità quando si confrontano le reazioni che vengono condotte a temperatura ambiente o in condizioni in bagno d'olio normali (riscaldamento sotto riflusso) con processi che avvengono in microonde ad alte frequenze. A causa degli aumenti estremi e

molto rapidi delle temperature di riscaldamento osservabili nella chimica a microonde, appare evidente che molti aumenti delle velocità riportati possono essere razionalizzati come effetto puramente termico / cinetico. Va sottolineato che per questi effetti rigorosamente termici, il fattore pre-esponenziale  $A$  e il termine di energia (energia di attivazione  $E_a$ ) nella equazione di Arrhenius non sono influenzati, e solo il termine di temperatura cambia.

### 3.5.2 Effetto microonde specifico

In aggiunta agli effetti termici/cinetici sopra menzionati, bisogna considerare anche gli effetti microonde che sono causati dalla natura speciale dei meccanismi di riscaldamento dielettrico (vedi Sezione §3.2). Questi effetti dovrebbero essere chiamati "effetti microonde specifici" e sono definiti come accelerazioni di trasformazioni chimiche in un campo di microonde che non possono essere raggiunte o duplicate mediante riscaldamento convenzionale, ma in sostanza sono ancora effetti termici. Si è stabilito che i liquidi che vengono riscaldati al microonde raggiungono temperature maggiori rispetto al punto di ebollizione. Per molti solventi, la temperatura di surriscaldamento può essere fino a 40 °C al di sopra del punto di ebollizione alla stessa pressione<sup>(71)</sup>. Pertanto, in un reattore aperto riscaldato con microonde, la temperatura media del solvente può essere significativamente superiore al punto di ebollizione atmosferico. Questo perché la potenza del microonde viene dissipata su tutto il volume del solvente. Con il riscaldamento a microonde, la superficie della parete non viene generalmente riscaldata poiché l'energia viene dissipata all'interno del liquido. Pertanto, la temperatura in corrispondenza della superficie interna della parete del reattore è inferiore a quella del liquido. Si può presumere che, mentre in un esperimento a bagno d'olio convenzionale (superficie del recipiente calda, Figura 3.4) le specie sensibili alla temperatura, per esempio catalizzatori, possono decomporsi sulla superficie calda del reattore (effetti di parete), l'eliminazione di una superficie così calda aumenterà la durata del catalizzatore e quindi porterà a migliori conversioni in un forno riscaldato rispetto ad un processo di riscaldamento convenzionale. Un altro fenomeno caratteristico del riscaldamento dielettrico a microonde è il riscaldamento di massa, cioè, il rapido e uniforme riscaldamento della miscela di reazione complessiva con microonde (riscaldamento volumetrico). Probabilmente uno dei più importanti effetti specifici del microonde può derivare dal rapido riscaldamento dei catalizzatori eterogenei che assorbono fortemente le frequenze del microonde o reagenti in un

mezzo di reazione meno polare. Per riscaldamento selettivo generalmente si intende quando in un campione contenente più di un componente, solamente uno di questi viene riscaldato a microonde. I componenti non assorbenti non sono quindi riscaldati direttamente, ma solo mediante trasferimento di calore dal componente riscaldato.

In sintesi, tutti gli aumenti potenziali della velocità di reazione discussi sopra, rientrano nella categoria di "specifici effetti microonde", come l'effetto del surriscaldamento dei solventi a pressione atmosferica, il riscaldamento selettivo dei catalizzatori eterogenei, la formazione di "radiatori molecolari" per l'accoppiamento diretto di energia a microonde per reagenti specifici in soluzione omogenea (hotspot microscopici), e l'eliminazione dell'effetto a parete causato da gradienti di temperatura invertiti, sono essenzialmente il risultato di un effetto termico (cioè una variazione di temperatura rispetto a un riscaldamento convenzionale), anche se può essere difficile determinare sperimentalmente l'esatta temperatura di reazione.

### ***3.5.3 Effetto microonde atermico.***

Gli effetti atermici vengono definiti come "accelerazioni di trasformazioni chimiche in presenza di un campo elettromagnetico che non possono essere ricondotte a effetti puramente termici o effetti specifici a microonde, ma risultanti dall'interazione diretta del campo elettrico con specifiche molecole durante la reazione"<sup>(66)</sup>. Storicamente, tali effetti sono stati rivendicati quando il risultato di una sintesi effettuata in condizioni microonde era diverso da quello della controparte riscaldata convenzionalmente alla stessa temperatura apparente.

In accordo con alcuni autori, la presenza di un campo elettrico porta ad un orientamento delle molecole dipolari cambiando quindi il fattore pre-esponenziale  $A$  o l'energia di attivazione (termine entropico). Quando lo stato di transizione è coinvolto nella reazione, si ritiene che l'interazione del campo elettrico diminuisca l'energia di attivazione<sup>(66,67)</sup>. Altri ricercatori denunciano invece rigorosamente l'esistenza di effetti non termici e razionalizzano tutti i miglioramenti delle velocità come dovuti al rapido riscaldamento e alle alte temperature che vengono raggiunte in una reazione chimica con riscaldamento a microonde<sup>(68-70)</sup>.

In conclusione, gli effetti del microonde atermici sono ancora indagati e non sono ancora certi.

### 3.6 Reattori a microonde

Il forno a microonde si costituisce di tre elementi essenziali: il magnetron (generatore di microonde), le guide d'onda (tubi metallici che convogliano la radiazione) e la cavità (una gabbia di Faraday nella quale il campione viene irradiato). Attualmente in commercio sono disponibili reattori a microonde con incorporati agitatori magnetici, sonde a fibra ottica e sensori IR per il controllo diretto della temperatura e della pressione della miscela di reazione e la regolazione della potenza microonde.

Ultimamente, stanno emergendo due diverse filosofie rispetto al progetto del reattore a microonde: reattore multimodale e reattore monomodale (indicato anche come single-mode).

La differenza principale tra i due sistemi di reattori è che mentre in cavità multimodali possono essere irradiati contemporaneamente diversi recipienti di reazione in rotori con reattori multipli (sintesi parallela), nei sistemi monomodali può essere irradiato un unico recipiente alla volta.

Per avere un lavoro scientificamente valido, sicuro e riproducibile, gli strumenti utilizzati a microonde dovrebbero offrire le seguenti caratteristiche:

- presenza di agitazione magnetica o meccanica;
- misurazione precisa della temperatura;
- controllo della pressione;
- regolazione continua della potenza;
- efficiente raffreddamento post-reazione;
- metodo di programmazione al computer;
- cavità a prova di esplosione.

Dal momento che le prime applicazioni di sintesi assistita da microonde si basavano sull'uso di microonde domestici (che sono cavità multimodali), l'obiettivo primario nello sviluppo degli strumenti dedicati era inevitabilmente il miglioramento dei reattori multimodali.

In generale, uno o due magnetron creano la radiazione a microonde, che attraverso una guida d'onda viene diretta nella cavità e distribuita da un agitatore/antenna (Figura 3.5)

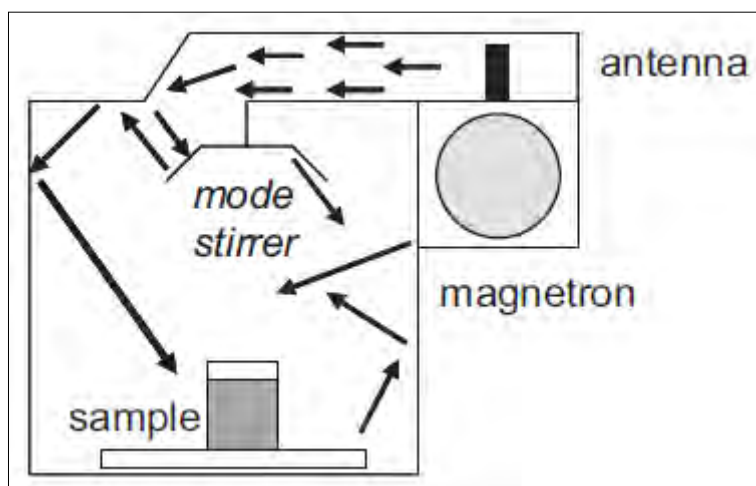
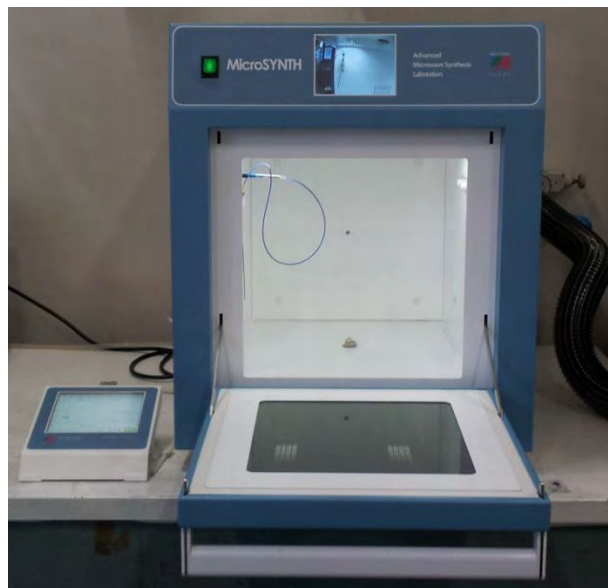


Figura. 3.5. Reattore multimodale

Le microonde vengono riflesse dalle pareti della cavità, essendo metalliche, interagendo così con il campione in modo caotico. Le cavità multimodali possono quindi mostrare tasche multiple di energia con diversi livelli d'intensità, con conseguenti punti caldi e freddi. Per fornire una più equa distribuzione dell'energia, i campioni vengono continuamente ruotati nella cavità. Di conseguenza gli strumenti multimodali consentono convenientemente un aumento della velocità di reazione con l'uso di reattori per sintesi parallela o in grande scala, ottenendo diversi reattori che possono essere irradiati contemporaneamente. La potenza delle microonde generata è elevata (1000-1400 W), ma la densità di potenza e l'uniformità del campo sono generalmente piuttosto basse.

Durante l'attività di tesi, è stato utilizzato un reattore a microonde *MicroSYNTH* (*Milestone*), di potenza nominale erogata pari a 1000 W mentre la frequenza delle radiazioni risulta pari a 2.45 [GHz]. In Figura 3.6 è presente un'immagine della strumentazione impiegata.



**Figura 3.6.** Reattore a microonde MicroSYNTH<sup>®</sup>, fornito da Milestone.

Il reattore è dotato di due magnetron che generano una potenza massima di 1000 W mentre il forno diffusore a forma di piramide brevettato assicura una distribuzione omogenea delle microonde all'interno della cavità<sup>(77)</sup>. La misura della temperatura viene ottenuta per mezzo di una sonda a fibre ottiche immerse in un singolo reattore di riferimento. La pressione di reazione viene misurata da un sensore pneumatico collegato ad un reattore di riferimento. Pertanto i rotori paralleli dovrebbero essere riempiti con miscele di reazione identiche per garantire omogeneità. Per tutti i sistemi Microsynth, le reazioni sono monitorate tramite il controllo di un terminale esterno. Le reazioni possono essere controllate regolando o la temperatura, o la pressione, o la potenza microonde in un programma definito<sup>(78)</sup>.

# Capitolo 4

## Liquefazione della lignina

In questo Capitolo 4 verrà descritto lo stato dell'arte relativamente al processo di liquefazione, riportando in particolare il meccanismo di reazione di liquefazione, le principali reazioni che avvengono durante il processo, i legami maggiormente coinvolti e i fattori che influenzano il processo di liquefazione.

### 4.1 Processo di liquefazione

E' generalmente riconosciuto che il processo di liquefazione di biomassa lignocellulosica in solventi organici con un catalizzatore acido ad alte temperature è un processo complesso di solvolisi che coinvolge reazioni di degradazione/decomposizione, depolimerizzazione e ricondensazione che dipendono dai parametri del processo quali ad esempio tempo, temperatura, rapporto lignina/solvente, concentrazione acido<sup>(22)</sup>. La biomassa lignocellulosica liquefatta mantiene molti gruppi ossidrili che sono utilizzati come siti reattivi durante le reazioni per la preparazione di poliesteri e poliuretani.

L'efficienza del processo di liquefazione è legata al contenuto residuo di lignina che dovrebbe essere il più basso possibile. Per ottenere un contenuto residuo basso bisognerebbe per esempio aumentare i rapporti solvente/lignina (w/w) o prolungare i tempi di reazione<sup>(11)</sup>.

#### *4.1.1 Reazione di liquefazione della lignina con fenolo e polioli*

La lignina è un composto con un alto peso molecolare, ha una struttura spaziale contenente gruppi fenil-propano legati con legami carbonio-carbonio e carbonio-ossigeno. E' stato scoperto che l'energia del legame carbonio-ossigeno è più debole del legame carbonio-carbonio <sup>(14)</sup>, quindi il legame carbonio-ossigeno è più accessibile e può essere rotto in

presenza di catalizzatore acido o ad elevate temperature. I prodotti di liquefazione della lignina sono fenoli alchilici e alifatici a basso peso molecolare.

Il meccanismo di reazione di liquefazione della lignina è stata studiato utilizzando come composto modello il Guaiacilglicerol- $\beta$ -guaiacil etere (GG) perchè questa struttura risulta essere molto simile a quella della lignina<sup>(15-19)</sup>. In ogni caso, il meccanismo della reazione di liquefazione non è stato ancora del tutto compreso<sup>(19)</sup>. Di seguito verrà distinto il processo che utilizza fenolo come solvente di liquefazione da quello che utilizza etilenglicole.

#### 4.1.1.1 Processo con fenolo

Dagli studi condotti si è trovato che i principali prodotti ottenuti nel processo di liquefazione con fenolo in presenza di catalizzatore acido sono una categoria di composti limitata, tra cui il guaiacilglicerol- $\alpha$ -fenil- $\beta$ guaiacil etere, guaiacolo, trifenilmetano e il difenilmetano<sup>(18,19)</sup>.

La reazione avviene inizialmente sull'ossidrilico  $\alpha$  del GG per azione dell' $H^+$  fornito dal catalizzatore acido con formazione di un catione benzilico. Questo a sua volta reagisce con il fenolo formando una serie di prodotti fenolati. Sebbene avvenga anche la rottura del legame in posizione  $\gamma$  del GG, la reazione coinvolge principalmente il legame  $\beta$ -O-4 producendo una serie di intermedi reattivi che possono ulteriormente reagire con fenolo o tra loro portando alla formazione di prodotti polimerici di policondensazione come riportato in Figura 4.1.



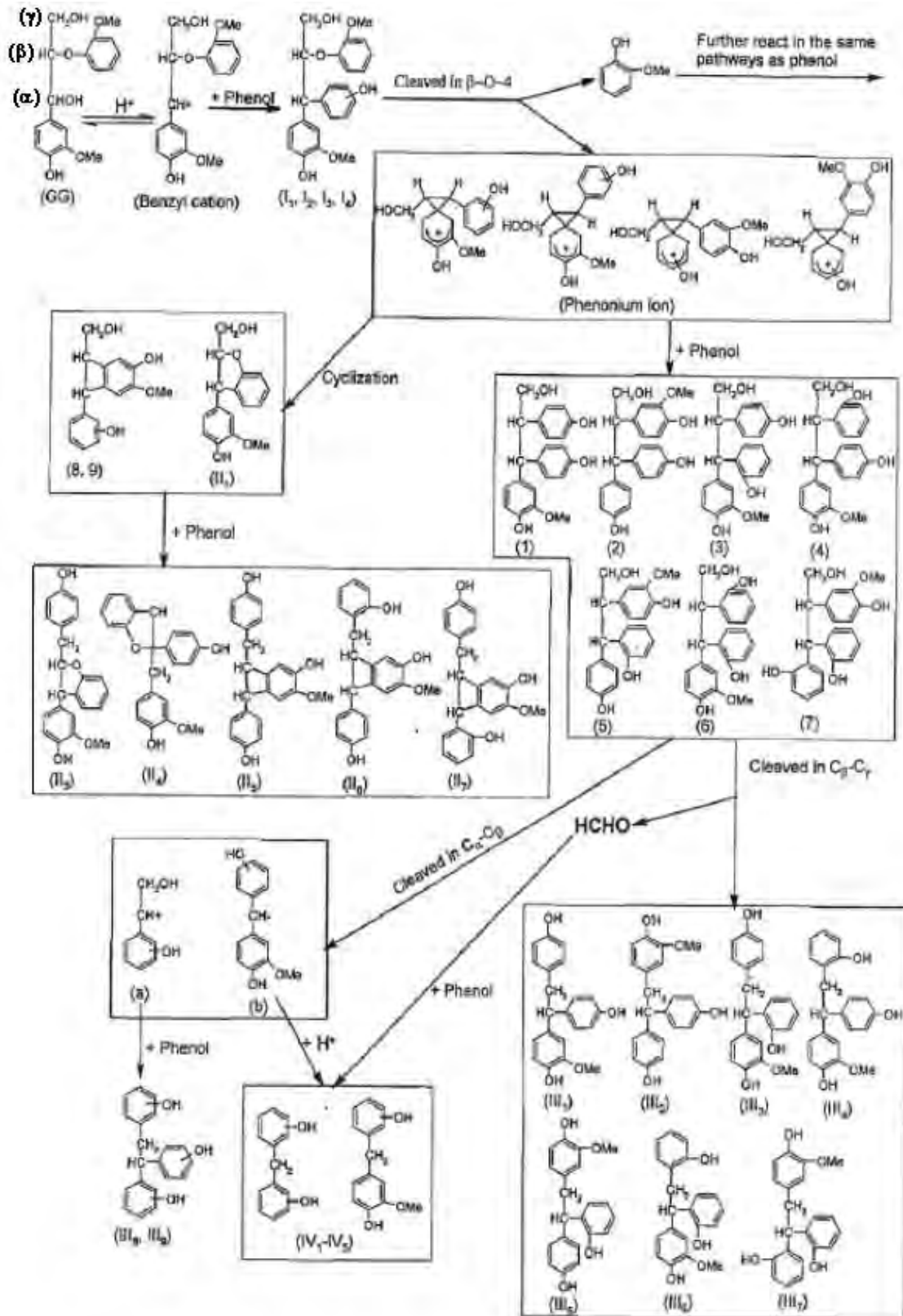


Figura 4.1. Reazioni del GG in presenza di fenolo e catalizzatore acido<sup>(19)</sup>.

#### 4.1.1.2 Processo con glicole etilenico (EG)

Dagli studi condotti da Jasiukaityte-Grojzdek E et al.<sup>(35)</sup> nel processo di liquefazione di lignina con glicole etilenico (EG) a 150°C si è osservato che all'inizio del trattamento l'EG viene legato sul carbonio  $\alpha$  del fenilpropano della lignina dimostrato dalla diminuzione del rapporto tra i gruppi OH alifatici secondari e i gruppi OH alifatici primari diminuisce, come viene mostrato in Figura 5.2 e 5.3 A<sup>(35)</sup>. A seguito di questa reazione si formano prodotti di più alto peso molecolare a causa delle reazioni di condensazione che avvengono tra i frammenti derivanti dalla degradazione della lignina e il EG stesso (Figura 5.3 B e C). In seguito queste strutture reagiscono ulteriormente con EG a dare composti di più elevato peso molecolare (Figura 5.3 D e E). In sintesi, al termine del processo di liquefazione si ottengono prodotti di basso e alto peso molecolare derivanti dalle reazioni concorrenti di degradazione e condensazione della lignina con EG<sup>(35)</sup>.

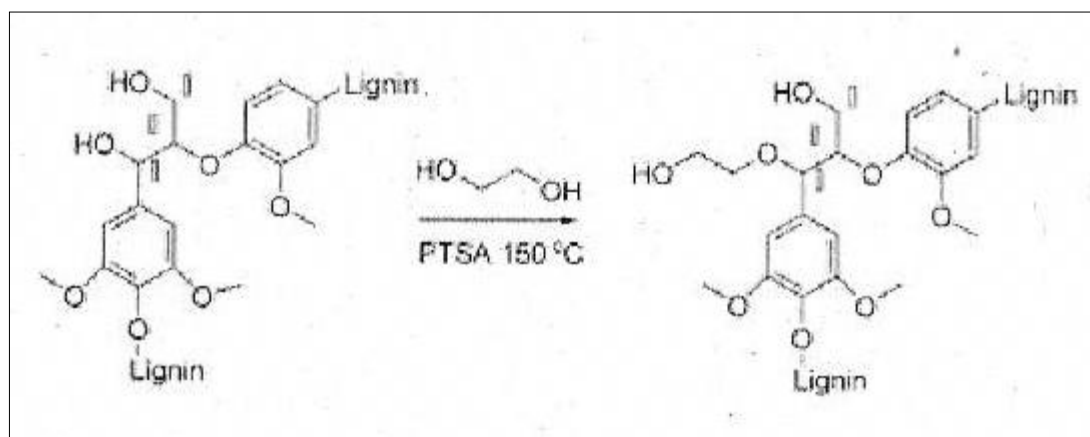


Figura 4.2. Introduzione dell'EG in posizione  $\alpha$ <sup>(35)</sup>.

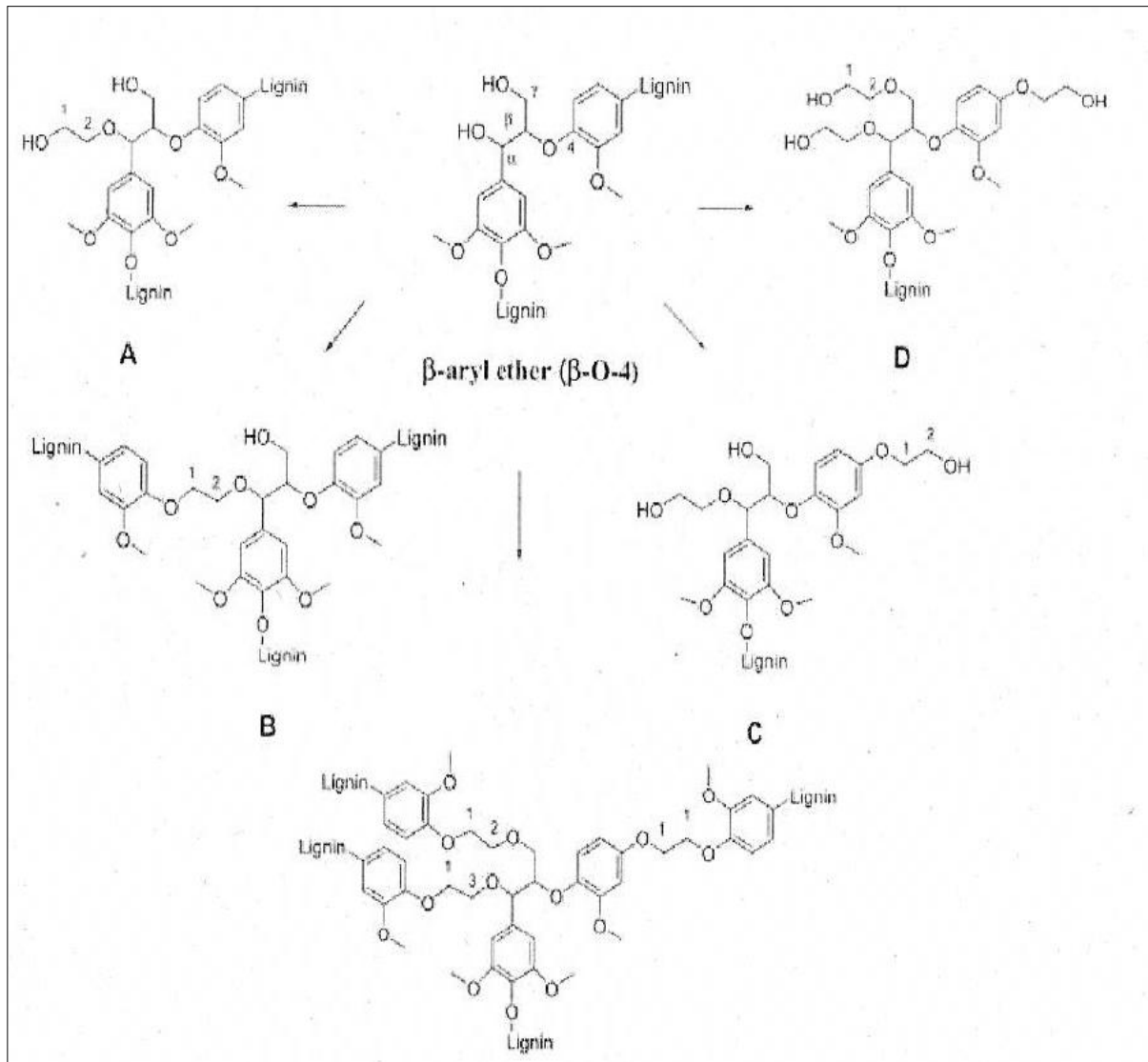


Figura 4.3. Sub-unità che si possono formare durante la reazione di liquefazione con EG<sup>(35)</sup>.

## 4.2 Fattori che influenzano il processo di liquefazione.

Molti studi condotti sul processo di liquefazione hanno dimostrato che la resa e il prodotto liquefatto ottenuti sono influenzati da molti fattori, quali il solvente di liquefazione, temperatura, tempo di reazione, concentrazione di acido e rapporto biomassa/solvente.

### 4.2.1 Solvente di liquefazione

Nel caso di processo di liquefazione con polioli, si è osservato che lavorare con una miscela di PEG/glicerina ha evidenti vantaggi in quanto limita le reazioni di ricondensazione. Kurimoto et al<sup>(36)</sup> hanno osservato un ritardo significativo della reazione di ricondensazione

quando viene utilizzato il 10% di glicerolo rispetto alla quantità di PEG. Altri studi condotti da Zhao et al.<sup>(75)</sup> dimostrano, inoltre, che il numero di ossidrile dei prodotti di liquefazione aumenta utilizzando una miscela di PEG e glicerina rispetto al numero di ossidrile dei prodotti di liquefazione condotta utilizzando solo PEG come solvente. In base a queste considerazioni, è stato valutato l'effetto sul processo di liquefazione variando il peso molecolare del principale solvente di liquefazione (PEG400, 600, 1000) in una miscela PEG/glicerina (80/20). I risultati hanno dimostrato che generalmente, il numero di ossidrile del prodotto di liquefazione è maggiore di 80-120 mgKOH/g rispetto al numero di ossidrile del PEG400 di partenza (280mgKOH/g), raggiungendo anche l'efficienza più elevata che è del 97%. Quando il peso molecolare del PEG aumenta, l'efficienza di liquefazione è ridotta al 89-98% e il numero di ossidrile del prodotto di liquefazione scende a valori prossimi a 190-320 mgKOH/g. Questo potrebbe essere causato da reazioni di ricondensazione che avvengono durante il processo di liquefazione. Quindi, PEG 400 generalmente viene scelto come principale solvente di liquefazione<sup>(22)</sup>. Per quanto riguarda la liquefazione con fenolo, questo risulta essere il solvente ottimale per la liquefazione. Ad esempio nel processo di liquefazione del bambù, vengono raggiunte rese del 99% utilizzando rapporto tra massa solida e solvente pari a 1:10. La massima efficienza di liquefazione del fenolo può essere attribuita alla sua capacità di solvolisi dei composti lignocellulosici ad elevata temperatura<sup>(26)</sup>.

#### ***4.2.2 Effetto dell'acido nel processo di liquefazione.***

Diversi tipi di acido vengono utilizzati come catalizzatore nel processo di liquefazione, tra cui il più impiegato è l'acido solforico. Quest'ultimo agisce sulla reazione di degradazione e sulla reazione di ricondensazione dei frammenti della lignina<sup>(23)</sup>. Si è dimostrato che il numero di ossidrile diminuisce all'aumentare del rapporto in massa tra acido solforico e lignina, mentre il residuo inizialmente diminuisce e poi aumenta durante il processo<sup>(22)</sup>.

Confrontando l'azione di diversi acidi (acido solforico, fosforico, ossalico, e p-toluelsolfonico) in presenza di diversi solventi di liquefazione (fenolo o EG) si osserva che in presenza di acido solforico si ha la formazione di strutture di condensazione in quantità maggiore<sup>(35,19)</sup>.

#### ***4.2.3 Effetto della temperatura nel processo di liquefazione***

La temperatura è un parametro che favorisce le reazioni. Nei processi di liquefazione alzare la temperatura promuove la reazione di decomposizione ma anche di ricondensazione dei prodotti intermedi. In letteratura sono stati analizzati diversi intervalli di temperatura, compresi tra 130 e 170°C, e si è constatato che, il numero di ossidrile diminuisce all'aumentare della temperatura <sup>(22)</sup>. Va considerato che all'aumentare della temperatura potrebbero prevalere le reazioni di condensazione con conseguente diminuzione delle rese.

#### ***4.2.4 Effetto del tempo di liquefazione nel processo di liquefazione***

Il processo di liquefazione della lignina è molto rapido. Si è dimostrato che, a parità di temperatura di reazione, aumentando il tempo di liquefazione, il numero di ossidrile diminuisce, mentre il contenuto di residuo aumenta a causa del processo di ricondensazione dei prodotti intermedi di liquefazione di lignina <sup>(22)</sup>.

#### ***4.2.5 Effetto del rapporto lignina-solvente nel processo di liquefazione***

Si può notare come il rapporto lignina-solvente abbia un effetto diretto sul contenuto residuo. All'aumentare dei prodotti intermedi durante il processo di liquefazione aumenta il contenuto residuo dovuto al processo di ricondensazione, ciò indica che il contenuto di lignina non dovrebbe essere troppo elevato. Inoltre, quando il rapporto massivo lignina-solvente aumenta, in altre parole, quando il contenuto di lignina aumenta il numero di ossidrile diminuisce e questo potrebbe derivare dalla reazione della lignina con il PEG-glicerolo durante il processo di liquefazione, per tale motivo risulta conveniente usare un eccesso di solvente. Si può quindi concludere che il rapporto ponderale lignina-solvente 1:5- 1:6 è ottimale per la reazione di liquefazione.

Altri studi sono stati condotti utilizzando altri solventi di liquefazione, quali etilcarbonato (EC), etilenglicole (EG) e fenolo e hanno portato alla conclusione che utilizzando fenolo, la resa aumenta all'aumentare della quantità di solvente <sup>(27)</sup>. Quando EC è stato usato come solvente, la resa non ha mostrato evidenti differenze quando i rapporti ponderali di lignina-solvente sono 1:2- 1:5, a differenza di quanto accade utilizzando un rapporto 1:10 dove la resa aumenta significativamente, ciò indica che la velocità della reazione di liquefazione è molto maggiore rispetto a quella di ricondensazione <sup>(28)</sup>. Per quanto riguarda l'utilizzo di EG è stato appurato che il rapporto ottimale tra lignina e EG è 1/5 poiché quantità minori di EG sono

insufficienti per la liquefazione, mentre quantità maggiori di EG causano reazioni di ricondensazioni e minori rese <sup>(26)</sup>.

# Capitolo 5

## Materiali e metodi per la liquefazione

In questo capitolo verranno illustrati i materiali, le metodiche e i metodi utilizzati per la preparazione e l'analisi dei polioli ottenuti dal processo di liquefazione della lignina.

### 5.1 Materiali

#### 5.1.1 Tipi di lignina

Per il processo di liquefazione della lignina, oggetto di studio di questa tesi, sono stati utilizzate due tipi di lignina, INDULIN<sup>®</sup> AT, e REAX<sup>®</sup> 910.

L'INDULIN<sup>®</sup> AT è una forma purificata di lignina kraft ottenuta dal pino, è completamente priva di materiali emicellulosici e di solfuri ed è ampiamente utilizzata in applicazioni polimeriche; è completamente solubile in diossano e etilenglicole e per niente solubile in benzene e esano.

La REAX<sup>®</sup> 910 è anch'essa una lignina kraft a medio contenuto di solfati e basso contenuto di elettroliti liberi dispersi. Questa sua caratteristica tende a promuovere la gelificazione e l'agglomerazione del materiale sospeso. Questo tipo di lignina è completamente solubile in acqua.

#### 5.1.2 Solventi di liquefazione

Diversi solventi sono stati utilizzati nei processi di liquefazione quali polietilenglicole PEG 400, glicerina, fenolo e cardanolo. PEG 400 è stato scelto tra gli altri pesi molecolari medi del PEG, perchè dalla letteratura è noto che l'efficienza di liquefazione raggiunta è maggiore rispetto all'efficienza ottenuta con PEG a diversi pesi molecolari risultando quindi più vantaggioso per il processo<sup>(79)</sup>. In alcune reazioni è stato utilizzato solo PEG 400, in altre

invece è stata adoperata una miscela PEG/glicerina (70/30) rapporto più utilizzato in letteratura <sup>(80)</sup>. In questi casi il rapporto solvente lignina utilizzato è 75/15 (w/w), in linea con gli studi riportati in letteratura <sup>(81)</sup>.

### **5.1.3 Catalizzatore**

Per il processo di liquefazione diversi possono essere i catalizzatori adoperati. Il catalizzatore adoperato in questo lavoro di tesi è l'acido solforico 98%, la cui concentrazione nel processo di liquefazione è espressa in percentuale rispetto al peso di solvente adoperato.

## **5.2 Liquefazione della lignina**

In questo lavoro di tesi si è voluto confrontare il processo di liquefazione condotto in bagno ad olio e in reattore a microonde per poi valutarne gli effetti e quindi le reazioni di liquefazione sono state condotte con entrambi i meccanismi di riscaldamento.

### **5.2.1 Liquefazione in bagno ad olio**

Per la reazione di liquefazione si è utilizzato un bagno ad olio termostato tenuto in costante agitazione (Figura 5.1). Il processo di liquefazione è stato condotto utilizzando lignina, miscela di PEG/glicerina (70/30 w/w) come solvente di liquefazione, e acido solforico a diverse concentrazioni come catalizzatore. La procedura seguita per gli esperimenti consiste nel caricare in un pallone in vetro a tre colli la lignina, il solvente di liquefazione e l'acido solforico con concentrazioni e rapporti stabiliti secondo la formulazione desiderata. Il pallone è provvisto di un condensatore a ricaduta, un agitatore e di un termometro. Il tutto viene immerso in un bagno ad olio e riscaldato fino alla temperatura voluta per il tempo prestabilito. Dopo la liquefazione, il pallone è stato immerso in un bagno ad acqua e ghiaccio ed è stato lasciato raffreddare fino a che il prodotto di liquefazione non ha raggiunto la temperatura ambiente. Dopo il raffreddamento il prodotto di liquefazione viene diluito con acetone, lasciato agitare per un'ora e poi centrifugato per 30 minuti a 3000 rpm per permettere al solido residuo di essere separato. Dopo la centrifugazione si filtra il solido rimasto con filtro di carta (Whatman 589/1 12-25 $\mu$ m) che poi viene essiccato in stufa a 80°C fino a raggiungere massa costante. Dal filtrato si fa evaporare il solvente di diluizione per poi procedere nelle successive analisi del prodotto puro ottenuto, privo quindi di solido.

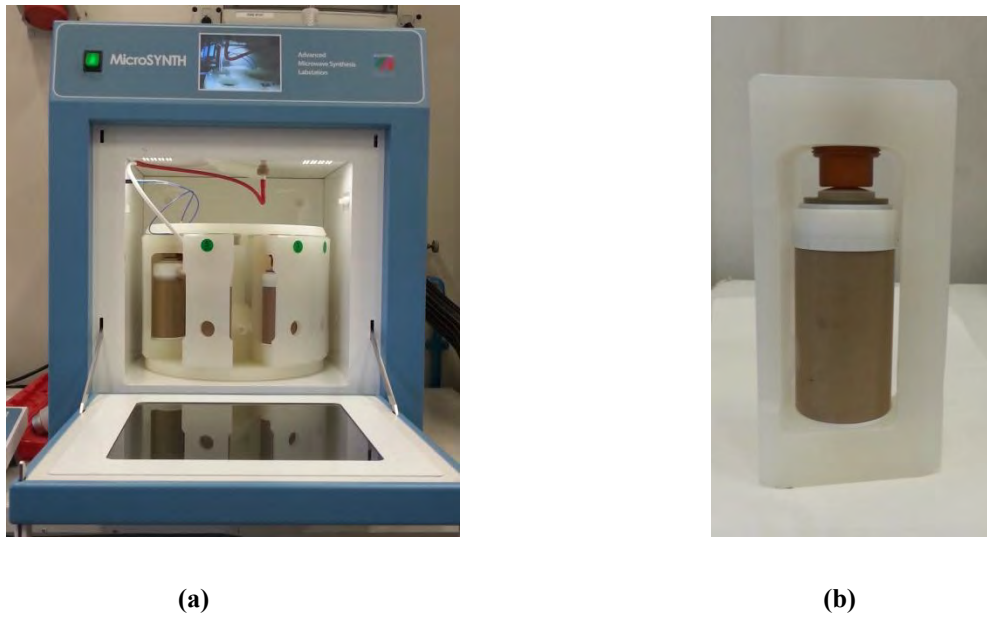




Figura 5.1. Bagno ad olio.

### 5.2.2 Liquefazione nel microonde

La reazione di liquefazione è stata condotta in un reattore a microonde multimodale (Figura 5.2a) utilizzando lignina, diversi solventi come solvente di liquefazione e acido solforico al 98% come catalizzatore. Il sistema a microonde utilizzato possiede un dispositivo di controllo della temperatura per mezzo di un sensore a fibre ottiche che ne permette, quindi, la misurazione. La potenza applicata è regolata automaticamente dal microonde in modo da raggiungere le temperature desiderate per i tempi stabiliti impostati tramite software. Durante il processo di liquefazione il tutto viene agitato costantemente mediante degli agitatori magnetici. Una tipica procedura utilizzata per gli esperimenti è la seguente: lignina, solvente di liquefazione (rapporto lignina solvente di liquefazione 15/85 w/w se il solvente è PEG400 o PEG/glicerina, se invece si utilizza fenolo o cardanolo il rapporto è 1/4) con diverse concentrazioni percentuali di acido utilizzato come catalizzatore, il tutto viene caricato in reattore (Figura 5.2b). A seguito della reazione di liquefazione il reattore viene immerso in un bagno ad acqua e ghiaccio e lasciato raffreddare fino a temperatura ambiente. Dopo il raffreddamento il prodotto di liquefazione viene diluito con diversi tipi di solvente in base al solvente di liquefazione utilizzato nel processo (acetone quando si utilizza come solvente di liquefazione PEG400 e miscela PEG/glicerolo (70/30); etanolo quando si utilizza come solvente di liquefazione fenolo e cardanolo). La procedura impiegata dopo la diluizione è la stessa descritta § 5.2.1.



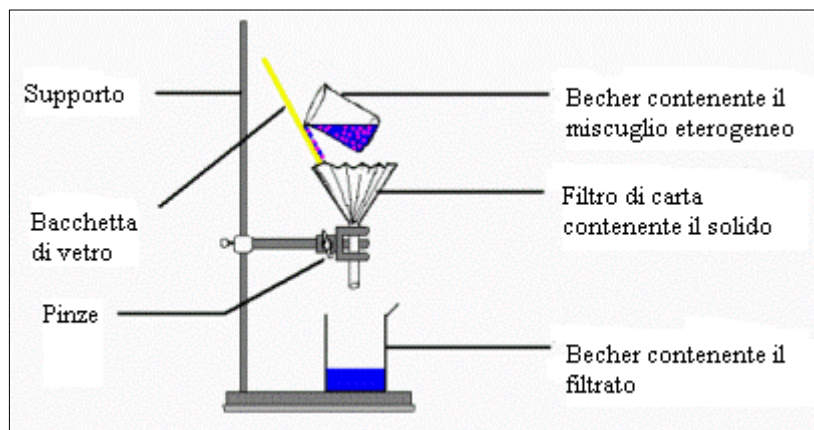
**Figura 5.2.** (a) Reattore a microonde MicroSYNTH<sup>®</sup>, fornito da Milestone, (b) reattore per microonde multimodale.

### 5.3 Calcolo della resa

Per poter determinare l'efficienza del processo di liquefazione si è voluto determinare la resa. La resa del processo di liquefazione viene calcolata secondo la seguente formula:

$$\eta = 1 - \frac{M}{M_0} * 100 \quad (5.1)$$

Dove:  $M$  corrisponde alla massa residua insolubile nel solvente di diluizione, massa che rimane sul filtro e  $M_0$  corrisponde alla quantità di lignina caricata inizialmente nel reattore.



**Figura 5.3.** Processo di filtrazione

## 5.4 Numero di ossidrile

Per determinare l'efficienza di liquefazione viene misurato il numero di ossidrile. Per la determinazione del numero di ossidrile del poliolo ottenuto a seguito del processo di liquefazione, è stata fatta una titolazione potenziometrica seguendo la metodica DIN 53240-2:2007-11. L'analisi volumetrica è una tecnica analitica che consiste nel far reagire una soluzione a titolo noto di un reagente con un volume noto di una soluzione a titolo non noto contenente l'analita (titolando) (Figura 5.4).

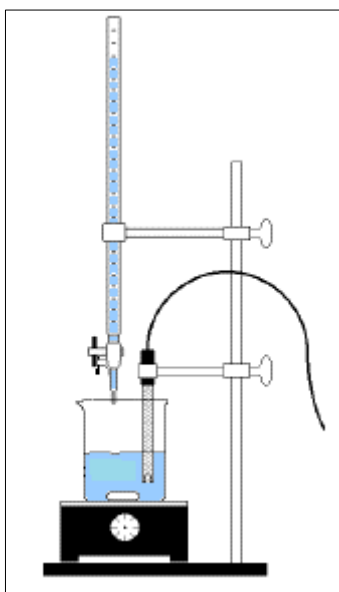
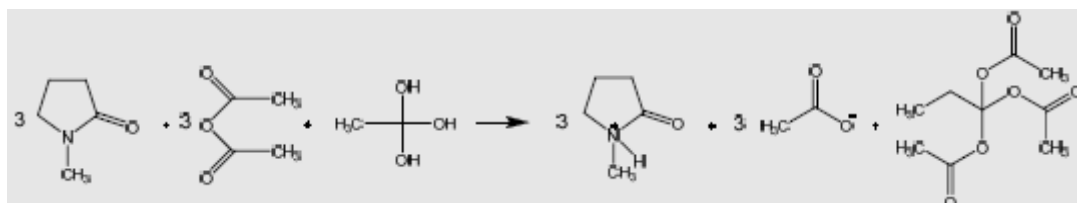


Figura 5.4. *Titolazione potenziometrica.*

Conoscendo il volume del titolante, utilizzando la stechiometria di reazione si può risalire alla concentrazione dell'analita con semplici calcoli. La procedura con la quale è stato calcolato il numero di ossidrile è la seguente: una quantità nota di campione (0.3-0.4g) da analizzare viene sciolta in un opportuno solvente, 30.0 ml di soluzione catalitica (10 g di 4-N-dimetilaminopiridina (DMAP) disciolto in 1L di N-Metilpirrolidone NMP) e 10.0 ml di una soluzione acetilata (100ml anidride acetica in 1 L di NMP). Il tutto viene lasciato reagire per 1 ora a 55°C con agitazione costante; continuando ad agitare la soluzione viene lasciata raffreddare per dieci minuti mantenendo coperta la soluzione. Dopo che la soluzione si è raffreddata si aggiungono 3.0 ml di acqua distillata e si lascia ad agitare per altri quindici minuti prima di iniziare a titolare. A questa soluzione vengono aggiunte gradualmente quantità di un secondo reagente KOH, anch'esso in forma di soluzione a concentrazione rigorosamente nota (0.5M in glicole), fino a quando la reazione tra i due è completata.

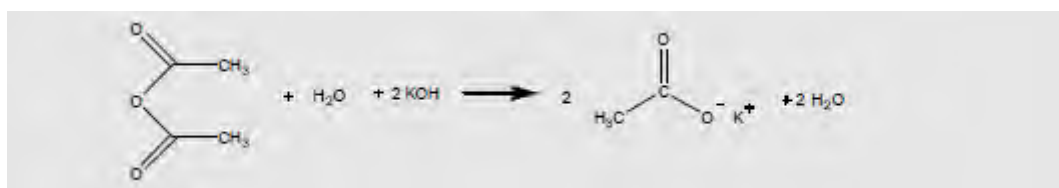
Conoscendo la stechiometria della reazione chimica tra campione e titolante è possibile risalire al numero di ossidrile partendo dal volume esatto di titolante consumato.

Nel caso in esame, la reazione stechiometria che avviene è la seguente: un eccesso di anidride acetica viene aggiunto per l'acetilazione dei gruppi ossidrilici dei polioli.



#### Acetilazione

L'eccesso di anidride acetica, non consumata nella reazione di acetilazione, viene idrolizzato con acqua per formare acido acetico, il quale viene titolato con una soluzione di idrossido di potassio.



#### Idrolizzazione

La completezza della reazione può essere rivelata in vari modi. Spesso si ricorre ad un indicatore (una sostanza che cambia colore in funzione dell'ambiente chimico in cui si trova), ma si può anche fare uso di un elettrodo, mezzo da noi utilizzato poiché il cambio di colore dell'indicatore non è facilmente identificabile. Per determinare il volume del titolante che determina il punto di fine titolazione si riporta in grafico il valore del pH misurato rispetto al volume di titolante aggiunto, si ottiene così una curva potenziometrica Figura 5.5.

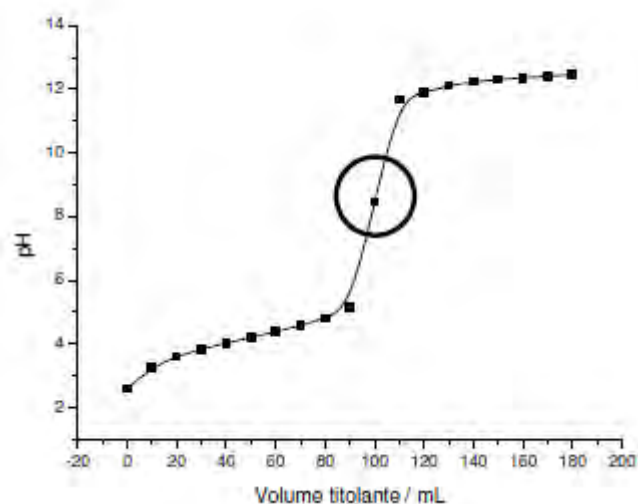


Figura 5.5. Curva potenziometrica.

Per poter individuare con accuratezza il punto di equivalenza si utilizzano i metodi grafici della derivate. In corrispondenza del punto di flesso la curva della derivata prima ( $dpH/dV$ ) del pH in funzione del volume presenta un massimo corrispondente quindi al punto di equivalenza (Figura 5.6a), mentre in corrispondenza del punto di flesso la curva della derivata seconda ( $d^2pH/dV^2$ ) del pH in funzione di V passa per zero (Figura 5.6b).

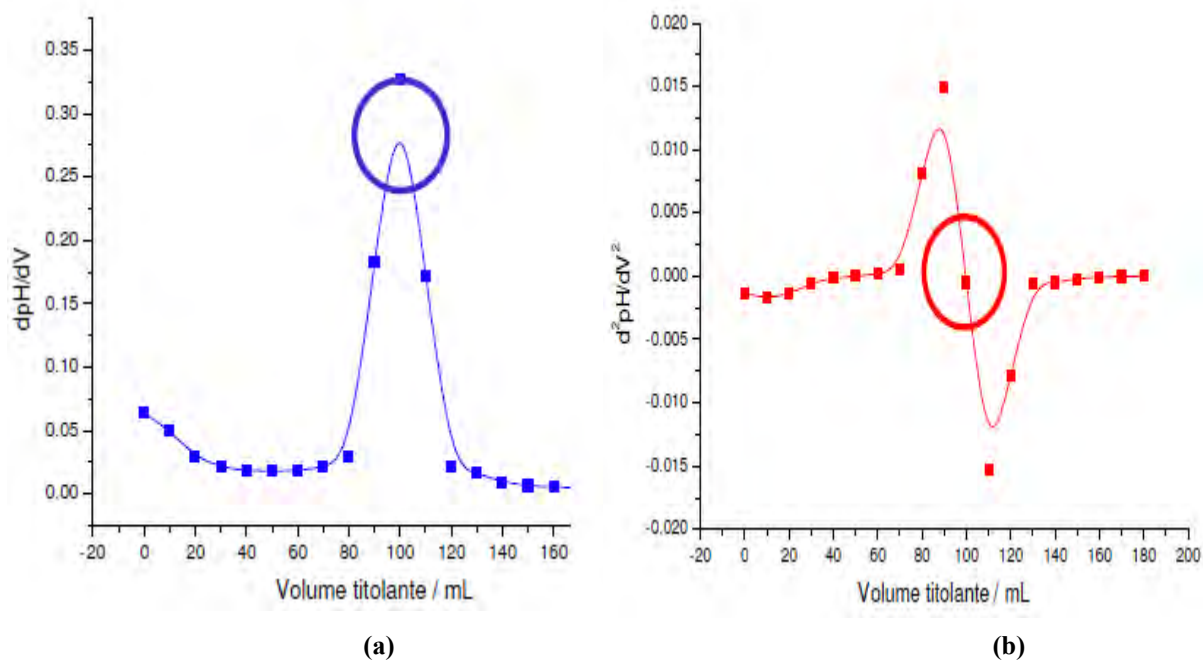


Figura 5.6. La figura (a) rappresenta la derivata prima della curva potenziometrica, mentre la (b) rappresenta la derivata seconda della curva potenziometrica.

Il numero di ossidrile, calcolato come mgKOH/g di campione viene calcolato secondo la seguente formula:

$$nOH = \frac{A-B*56.1*M}{w} \quad (5.2)$$

dove A è il volume di KOH (0.5 M) utilizzato per titolare il campione, B è il volume di KOH richiesto per titolare il bianco, M è la molarità dell'idrossido di sodio e w è il peso del campione analizzato. Il volume di titolante necessario per titolare il bianco è determinato con la stessa procedura indicata sopra, con la differenza che alla soluzione di 30.0 ml di soluzione catalitica e 10.0 ml di una soluzione acetilata non viene aggiunto il campione.

## 5.5 Cromatografia a permeazione di gel (GPC)

La tecnica GPC è stata adoperata per determinare il peso molecolare dei prodotti ottenuti dal processo di liquefazione. È importante stabilire il peso molecolare di un polimero perchè è un parametro strutturale dal quale dipendono proprietà tecniche e tecnologiche. La cromatografia a permeazione di gel è una tecnica di separazione che ha trovato grande applicazione nel campo dei polimeri a partire dai primi anni sessanta. Attualmente è la tecnica più utilizzata per la separazione delle molecole di un campione polimerico in funzione delle dimensioni della catena molecolare. Una soluzione polimerica viene eluita attraverso una o più colonne contenenti un impacchettamento poroso (piccole particelle costituite da un polimero con alto grado di reticolazione). Le particelle i cui volumi idrodinamici sono più grandi delle dimensioni dei pori attraversano la colonna più rapidamente, negli interstizi tra i grani. Più piccole sono le particelle e più tempo spendono nei pori ed il loro passaggio attraverso la colonna è ritardato. I componenti principali del GPC sono un sistema di iniezione/pompa del solvente, colonna di separazione, rivelatori, il cui schema è riportato in Figura 5.7.

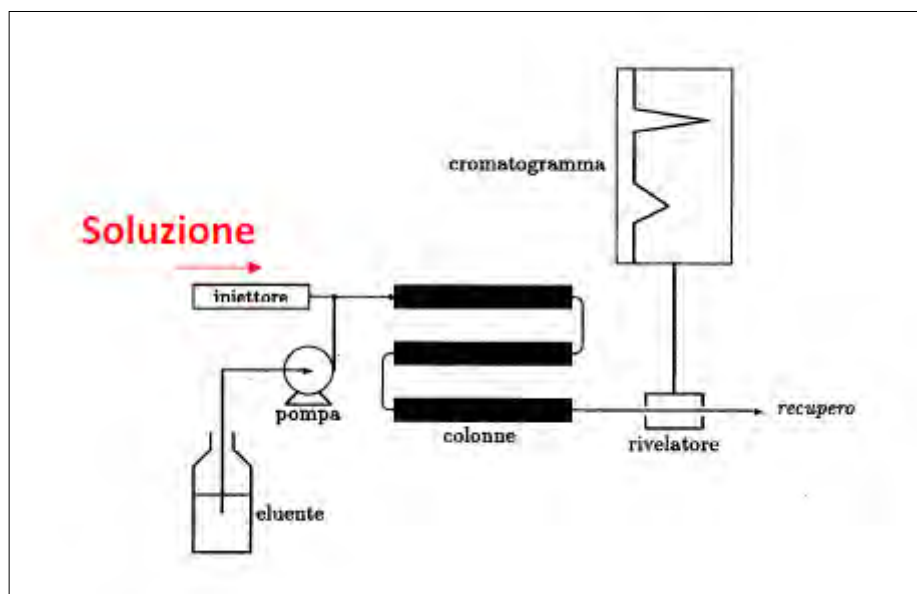


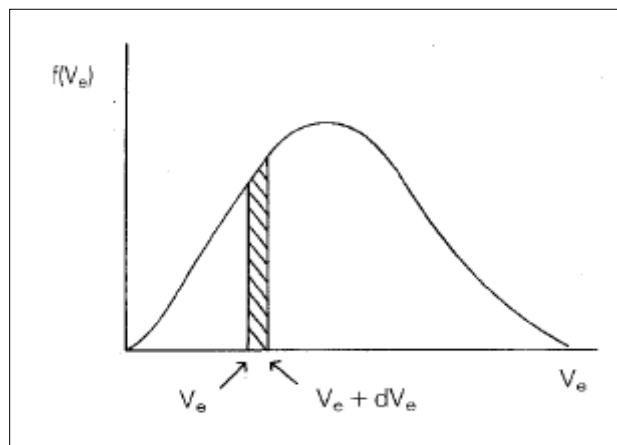
Figura 5.7. Schema della GPC.

Il sistema di iniezione del solvente deve essere capace di mantenere costante il flusso del solvente. La pompa deve generare alte pressioni per eluire il solvente attraverso la colonna ad un flusso costante (tipicamente:  $q = 1 \text{ ml/min}$ ). In genere si misura il tempo di eluzione ( $t_r$ ) anziché il volume. La colonna (o colonne) consistono in un impacchettamento di sfere rigide o semi-rigide di alta porosità; c'è differenza se i sistemi sono sistemi acquosi o organici, dove per i primi si utilizzano gel reticolati di poliacrilamide o particelle rigide di vetro o silice mentre per i secondi il materiale più utilizzato è il polistirene altamente reticolato con *o*-divinilbenzene. Ogni singola colonna è efficace soltanto in un stretto intervallo di masse molecolari (1.5-2 ordini). Per poter coprire un ampio intervallo di pesi molecolari è necessario utilizzare diverse colonne o una colonna lunga con una distribuzione di porosità. Il solvente deve essere in grado di sciogliere il polimero e non deve indurre "modi di separazione" secondari. I solventi più utilizzati sono:

- THF: per i polimeri che possono essere sciolti a temperatura ambiente;
- *o*-diclorobenzene e triclorobenzene per i poliolefine a  $T = 130^\circ\text{C}$  e  $T = 150^\circ\text{C}$ ;
- 2-clorofenolo per i poliammidi e poliesteri ( $T = 90^\circ\text{C}$ ).

Il volume di soluzione iniettata è di c.a. 0.05 cc con una concentrazione tipica di 2 g/L circa. 0.1 mg di polimero è eluito attraverso la colonna. I rivelatori più usati sono quelli basati sulla

misura dell'indice di rifrazione che misurano in continuo la differenza d'indice di rifrazione tra il solvente puro e la soluzione che eluisce dalla colonna. Il rivelatore permette di costruire il cromatogramma (Figura 5.8) ossia la variazione della concentrazione in funzione del volume o tempo di ritenzione.



**Figura 5.8.** Esempio di cromatogramma.

Per poter trasformare il cromatogramma in una distribuzione dei pesi molecolari occorre stabilire la relazione tra volume di ritenzione e peso molecolare ed è quindi necessaria una taratura o calibrazione della colonna. La calibrazione GPC è realizzata con campioni standard di peso molecolare (MW) noto e distribuzione di pesi molecolari stretta, i campioni standard (commerciali) utilizzati sono di solito a base di polistirene con MW da 2.9 milioni a 3000 u.m.a.. La calibrazione universale si basa sul concetto di volume idrodinamico, dove il  $V_{idro}$  è proporzionale alla massa molecolare. La calibrazione universale della GPC può essere realizzata con standard di PS per i quali i valori di K (costante di distribuzione) è ben noto. Inizialmente il campione viene disciolto in tetraidrofurano (soluzione allo 0,2%), in seguito, si inietta la soluzione in una colonna cromatografica. All'uscita della colonna si registra la variazione tra l'indice di rifrazione del solvente puro e la frazione trascinata. Riportando quindi in ascissa il logaritmo del peso molecolare e in ordinata il volume di eluzione per ogni soluzione iniettata si ottiene la curva di taratura.



# Capitolo 6

## Tecniche di caratterizzazione degli espansi poliuretanic

Nel Capitolo 6 vengono descritte le tecniche di caratterizzazione degli espansi poliuretanic dando una descrizione delle apparecchiature utilizzate. Si desidera inoltre introdurre i concetti fondamentali relativi alla combustione dei polimeri (<sup>1-3,5-10</sup>) poichè la valutazione della reazione al fuoco e della stabilità termica degli espansi prodotti hanno rappresentato un punto fondamentale del presente lavoro di tesi.

Per la caratterizzazione degli espansi poliuretanic è opportuno dividere le analisi in più categorie:

- Reazione al fuoco: test di Indice di Ossigeno.
- Caratterizzazione termica: analisi tramite Termogravimetria.
- Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FT-IR).

### 6.1 Comportamento al fuoco dei PUR

Una caratteristica che contraddistingue i polimeri cellulari in genere, e quindi anche gli espansi PUR, è la bassa conducibilità termica. Per le schiume poliuretanic rigide valori ottimali della conducibilità termica sono nel range  $0.019 - 0.026 [W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$  <sup>(2)</sup>. Quando la loro superficie è esposta alla radiazione essi disperdono una quantità trascurabile di calore, per cui raggiungono velocemente la temperatura di degradazione.

#### 6.1.1 Processi di combustione dei polimeri

Quando si ha a che fare con un materiale solido, come nel caso dei polimeri, il processo di combustione è molto più complesso di quanto non lo sia per combustibili gassosi. Per questi ultimi, infatti, velocità e composizione dei gas possono essere regolati in maniera arbitraria; nel caso di matrici polimeriche, invece, il combustibile è fornito dal materiale solido in

maniera progressiva, man mano che esso si degrada. E' chiaro, quindi, che velocità e composizione dei gas sono variabili, in quanto dipendono da diversi fattori, quali intensità del riscaldamento esterno, temperatura di inizio decomposizione, cinetica di decomposizione.

Il meccanismo di combustione può essere schematizzato come in Figura 6.1.

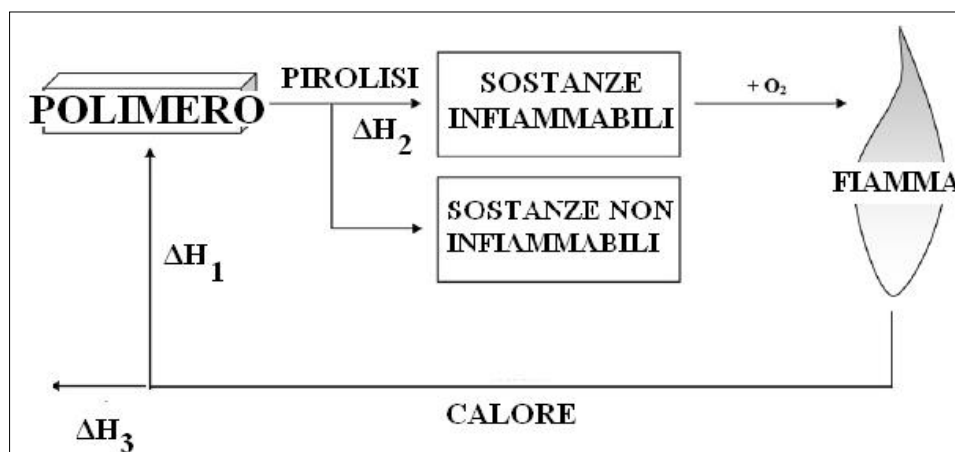


Figura 6.1. Meccanismo di combustione <sup>(5)</sup>.

Sotto l'azione di una fonte di calore, il substrato solido comincia a pirolizzare, sviluppando combustibile e calore ( $\Delta H_2$ ); questo combustibile si combina con l'ossigeno e viene bruciato dalla fiamma. Il calore sviluppato dalla fiamma può tornare al substrato e continuare la pirolisi ( $\Delta H_1$ ) oppure essere disperso nell'ambiente esterno ( $\Delta H_3$ ). In ogni caso affinché la combustione abbia luogo deve sussistere equilibrio tra i vari processi coinvolti.

Durante la combustione di un polimero, nello specifico un poliuretano, si possono distinguere quattro fasi. Si desidera descriverle brevemente a conclusione di questo sotto-paragrafo.

### 1. Preriscaldamento

In questa fase il polimero si riscalda soggetto ad una sorgente esterna: il grado di riscaldamento è funzione dell'intensità termica della sorgente stessa, della conducibilità termica del materiale e del suo calore specifico. I polimeri cellulari presentano una modesta conducibilità termica; questo consente un rapido aumento della temperatura e quindi il raggiungimento in tempi brevi delle condizioni critiche già discusse. Entro i 120-140°C avviene il rilascio dell'umidità e di altri gas intrappolati.

## 2. Decomposizione

Nelle suddette condizioni critiche il polimero inizia a degradarsi: i legami più deboli si rompono e il materiale perde gran parte delle sue proprietà originarie. Inizialmente avviene la depolimerizzazione seguita poi dalla *pirolisi* propriamente detta, nella quale si sviluppano sostanze gassose infiammabili, quali ad esempio idrogeno, metano, etano ed etilene. Contemporaneamente si forma uno strato carbonioso detto *char*. Oltre alla pirolisi, in presenza di ossigeno possono avvenire anche reazioni di ossidazione del substrato: in questo caso la velocità di degradazione del polimero dipende, oltre anche dalla diffusione dell'ossigeno attraverso la superficie esposta.

## 3. Ignizione

Man mano che la decomposizione procede, cresce la quantità di gas combustibili sviluppati, fino a che la miscela formata di norma con l'aria rientra nell'intervallo di infiammabilità. E' chiaro che l'ignizione dipende anche dalla temperatura: a seconda della presenza o meno della fonte di innesco diventano significativi il *flash point* o la temperatura di autoignizione.

## 4. Combustione e propagazione

L'ultimo stadio corrisponde alla combustione propriamente detta. In questa fase vengono progressivamente riscaldate nuove zone del materiale che raggiungono quindi a loro volta la temperatura di degradazione. In presenza d'aria il *char* carbonioso viene completamente ossidato attorno ai 510°C<sup>(3)</sup> altrimenti se la combustione avviene anche dopo la rimozione dell'innesco esterno, la combustione si definisce *autopropagante*; in tal caso il calore sviluppato alimenta sia la pirolisi che l'ignizione. In caso contrario la combustione cessa, a meno che non venga fornita una sorgente esterna di calore.

Il processo di combustione è ovviamente influenzato da diverse variabili, tra cui:

- velocità di generazione del calore e di trasferimento del calore alla superficie;
- natura della superficie (struttura chimica e geometria);
- velocità di decomposizione.

La rappresentazione della propagazione della fiamma è schematizzata in Figura 6.2.

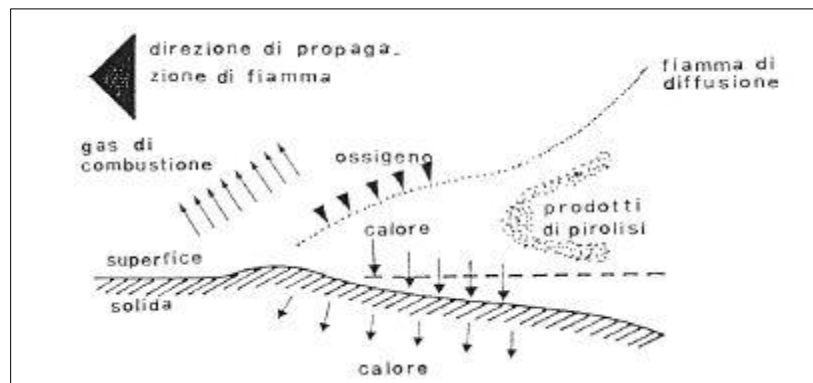


Figura 6.2. Propagazione della fiamma lungo una superficie: rappresentazione schematica <sup>(9)</sup>.

L'estensione della fiamma è legata ovviamente anche al calore di combustione del polimero: più alto è tale calore, maggiore sarà la quantità di calore liberato nella fiamma per sostenere il ciclo di bruciatura <sup>(3)</sup>.

## 6.2. Caratterizzazione della reazione al fuoco degli espansi poliuretanic

Ai fini di caratterizzare il comportamento al fuoco dei polimeri sono stati sviluppati svariate tipologie di prove differenziate dal modo di valutare il trasporto di calore e di materia, generalmente, nel tentativo di fornire adeguate informazioni sul contributo all'incendio di un oggetto esposto al fuoco (integro o un campione di esso). In particolare gli scenari d'incendio si possono classificare in tre regimi principali: ignizione (nel quale si valuta l'inflammabilità), propagazione (nel quale il comportamento è legato alla diffusione delle fiamme ed al calore rilasciato) e incendio generalizzato (in cui dominano fattori quali carico e penetrazione delle fiamme). I test più utilizzati nel caratterizzare il comportamento al fuoco dei materiali plastici sono: l'*Underwriters Laboratories 94* (UL94), l'indice di ossigeno (LOI) e il calorimetro a cono <sup>(5)</sup>.

In questo capitolo si esaminerà il test di Indice all'ossigeno, impiegato nell'ambito del presente lavoro di tesi per la caratterizzazione del comportamento al fuoco.

### 6.2.1 Indice di ossigeno

Lo standard seguito nella misurazione è la norma ASTM D 2863. Tale norma definisce l'indice di ossigeno (*Limiting Oxygen Limit*, LOI) come la minima quantità di ossigeno,

espressa come volume percentuale, in una miscela ossigeno ed azoto (od aria) che è in grado di sostenere la combustione di un materiale in certe condizioni. L'indice di ossigeno è calcolato come segue (6.1):

$$LOI = \frac{100 \cdot O_2}{(O_2 + N_2)} [\%] \quad (6.1)$$

ove  $O_2$  ed  $N_2$  sono i flussi volumetrici rispettivamente di ossigeno e azoto in  $[\text{cm}^3/\text{sec}]$ .

Il test effettuato su plastiche cellulari richiede dimensioni dei provini di larghezza  $12 \pm 0.5$  [mm], spessore  $12 \pm 0.5$  [mm] e lunghezza  $125 \div 150$  [mm]. L'equipaggiamento impiegato per la misura del LOI si riporta in Figura 6.3.

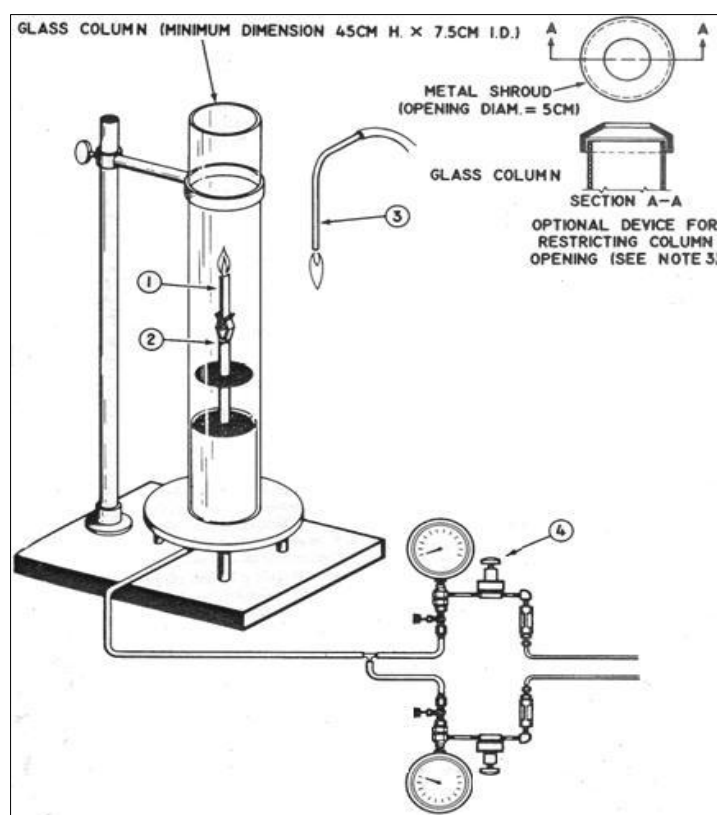


Figura 6.3. Apparato per la misura dell'indice di ossigeno<sup>(87)</sup>.

Posizionato il provino (n°1) nell'apposita ganascia (n°2) all'interno della colonna in vetro dello strumento, il campione viene acceso con una torcia a propano o altri gas infiammabili (n°3). Può risultare necessario effettuare diverse prove variando il flusso di ossigeno (n°4) fino a quando esso è in grado di sostenere la combustione. Se l'indice di ossigeno risulta superiore al 21% (contenuto di ossigeno in aria) significa che la combustione non si autosostiene in aria; viceversa se l'indice di ossigeno è inferiore al 21%. I materiali che hanno un indice di ossigeno compreso tra 21% e 26% sono detti *a bassa velocità di combustione*, se

invece il LOI è maggiore di 27% sono detti *ritardati alla fiamma*; viceversa se il valore è inferiore a 21%, sono detti *infiammabili*<sup>(7)</sup>

### 6.3. Caratterizzazione termica: analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica (*Thermogravimetric Analysis*) è condotta mediante una bilancia che misura come varia, nel tempo, il peso di un campione sottoposto a riscaldamento.

In pratica lo strumento è costituito da una bilancia di precisione posta all'interno di una fornace ad atmosfera controllata; l'atmosfera può essere inerte (azoto) oppure ossidante (aria). Il campione viene posto sulla bilancia e viene riscaldato con velocità programmata (analisi dinamica) o mantenuto a temperatura costante (analisi isoterma). In Figura 6.4 si riporta un'immagine dello strumento impiegato nel presente studio, una TGA Q600.



Figura 6.4. TGA Q600.

Dall'analisi TGA, ossia dall'andamento del peso residuo del campione sottoposto a riscaldamento, si possono ricavare numerose informazioni sul polimero in esame quali il contenuto di sostanze volatili, la temperatura a cui inizia a decomporsi (*onset*), il contenuto di sostanze inorganiche, l'efficacia dei ritardanti di fiamma, e così via.

La risoluzione della curva termogravimetrica è influenzata da diversi fattori, quali:

- la velocità di riscaldamento: aumentando la velocità di riscaldamento si ottengono infatti temperature di decomposizione più elevate, quindi velocità eccessive potrebbero portare ad ottenere risultati falsati;
- la massa e le dimensioni del campione: la massa e le dimensioni del campione non devono essere eccessive al fine di evitare problemi di trasporto del calore ma comunque sufficienti per essere rappresentative del campione;
- il flusso del gas di trasporto: deve essere sufficiente a garantire il rapido asporto dei prodotti volatili sviluppati in modo da evitare reazioni secondarie tra i gas o tra i gas ed il

solido; d'altra parte il flusso di gas non deve essere eccessivo in modo da non causare disturbi al processo degradativo.

## 6.4. Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FT-IR)

Questa tecnica di analisi si basa sull'assorbimento di radiazioni infrarosse (IR), ovvero con lunghezza d'onda compresa fra 0,78 e 100  $\mu\text{m}$ , da parte di alcune molecole.

Questo fenomeno è dovuto alla capacità delle radiazioni IR di provocare variazioni nelle vibrazioni dei legami, entrando in risonanza con essi e facendo vibrare gli atomi; ciò si verifica quando la radiazione possiede una frequenza uguale o multipla di quella naturale del legame. Le vibrazioni dei legami si possono classificare nel modo seguente:

- *stretching*: variazione della lunghezza dei legami; può essere simmetrico (se i legami si accorciano o si allungano contemporaneamente) o asimmetrico (se un legame si allunga mentre l'altro si accorcia)

- *bending*: variazione degli angoli di legame; può essere nel piano o fuori dal piano, a seconda che le vibrazioni dei legami avvengano in uno stesso piano o no. Il *bending* nel piano può essere *scissoring* o *rocking*; quello fuori dal piano può essere *twisting* o *wagging*. Inoltre, perché una radiazione IR venga assorbita, è necessario che essa provochi una variazione del momento di dipolo, cioè della polarità della molecola.

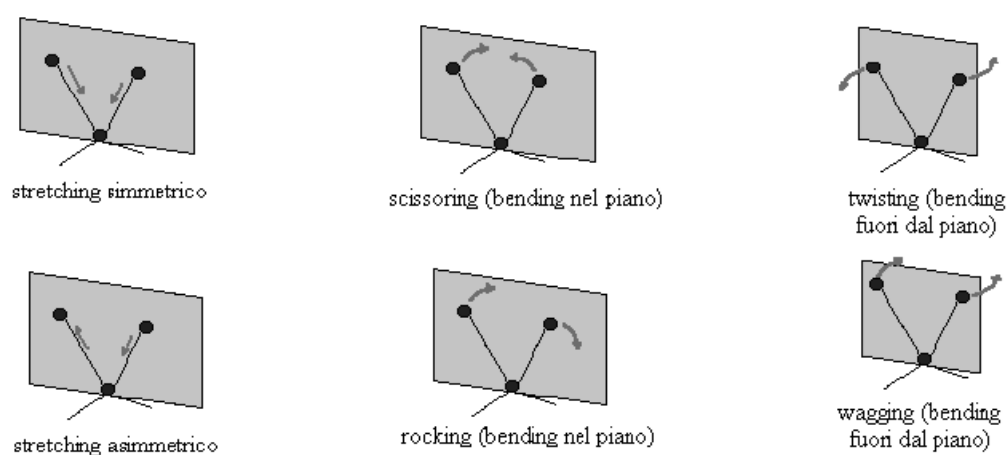


Figura 6.5. Modi di oscillazione dei legami.

L'interazione con la radiazione elettromagnetica provoca transizioni vibrazionali: cambia l'energia della vibrazione di due o più atomi legati. Solo le vibrazioni che provocano una variazione di momento di dipolo del legame provocano assorbimento della radiazione infrarossa (IR attive).

La frequenza di stretching di un particolare gruppo funzionale può essere calcolata in modo approssimato usando la legge di Hooke dell'oscillatore armonico semplice:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$\nu$  è la lunghezza d'onda espressa in numeri d'onda [ $\text{cm}^{-1}$ ]  
 $c$  è la velocità della luce  
 $k$  è la costante di forza del legame [ $5 \times 10^5$  dine  $\text{cm}^{-1}$ ]  
 $m$  è la massa ridotta degli atomi coinvolti [ $m_a m_b / (m_a + m_b)$ ]

Come è noto, infatti, vale la seguente relazione:

$$E = h \cdot \nu \tag{6.2}$$

dove  $E$  è l'energia associata alla radiazione,  $h$  è la costante di Planck ( $6.626 \cdot 10^{-34}$  J·s) e  $\nu$  è la frequenza della radiazione.

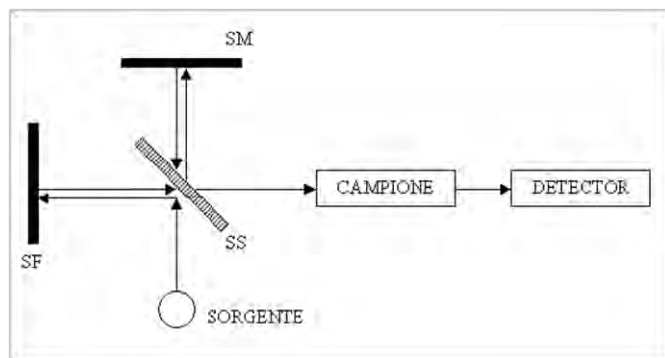
Quindi, se la radiazione che colpisce la molecola ha frequenza tale che l'energia ad essa associata sia pari a quella richiesta per il moto vibrazionale di uno dei suoi legami, allora tale radiazione viene assorbita e si ha di conseguenza un aumento nell'ampiezza delle oscillazioni del sistema stesso. Poiché ogni legame assorbe radiazioni a frequenze caratteristiche, è possibile ricavare informazioni sulla presenza dei diversi gruppi funzionali in un composto e quindi sulla natura chimica di una sostanza.

Lo spettrofotometro in trasformata di Fourier (FT-IR), al contrario di quelli a dispersione, non possiede monocromatore, ma sfrutta un dispositivo meccanico chiamato interferometro di Michelson. Questo è formato da tre specchi: uno centrale semitrasparente (SS), uno fisso (SF) e uno mobile (SM), come si vede in Figura 6.6.



Tabella 6.1. Lunghezze d'onda caratteristiche per i più comuni legami

Gruppo	Classe di composti	Lunghezza d'onda $\lambda$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensità	Gruppo	Classe di composti	Lunghezza d'onda $\lambda$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensità	
C – H	Alcano	2965-2850 (stretch)	forte	C=O	Chetone	1715	forte	
	- CH <sub>3</sub>	1450 (bend)	media		Aldeide	1725	forte	
		1380 (bend)	media		Acido carbossilico	1710	forte	
	- CH <sub>2</sub> -	1465	media		Esteri	1735	forte	
	Alchene	3095-3010 (stretch)	Media		Ammide	1650	forte	
		700-1000 (bend)	Forte		Anidride	1820-1760	forte	
	Alchino	3300 (circa)	Forte	C – O	Alcoli, esteri, acidi carbossilici, eteri	1300-1000	forte	
	Aldeide	2900-2820	Debole		O – H	Alcol		
		2775-2700	Debole			monomero	3650-3590	variabile e netta
C – C	Alcano	700-1200	Debole	legato con legame H	3400-3200	forte e allargata		
	Alchene	1680-1620	variabile	Acido carbossilico legato con legame H	3300-2500	variabile e allargata		
	Alchino	2260-2100	variabile	C – X	Fluoruro	1400-1000	forte	
C≡N	Nitrile	2260-2240	Media		Cloruro	800-600	forte	
					Bromuro	600-500	forte	
N – H	Ammina 1 e ammidie	3500 (circa), stretch	Media		Ioduro	500 (circa)	forte	
	Ammina 2 e ammidie	3500, stretch	Media					



**Figura 6.6.** Schema dello spettrofotometro.

L'analisi viene effettuata con uno strumento detto spettrofotometro e consiste nell'inviare verso la sostanza in esame radiazioni infrarosse di frequenze variabili, di norma tra  $4000$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ , e individuare quali di esse vengono assorbite. Per ridurre l'errore dovuto al rumore di fondo, si utilizza la strumentazione FT-IR, ossia uno spettrofotometro che lavora in trasformata di Fourier.

Il raggio in uscita dalla sorgente IR è suddiviso in due parti per mezzo di uno specchio semi-trasparente (*splitter*): i due raggi ottenuti vengono quindi sfasati tra loro, in quanto vanno a riflettersi uno su uno specchio fisso e l'altro su uno specchio mobile. I raggi provenienti dai due specchi vengono poi ricombinati tra loro e, attraversando il campione, generano l'interferogramma, che viene sottoposto a anti-trasformata di Fourier, secondo un processo detto *anodizzazione*. Poiché la posizione dello specchio mobile, e quindi il cammino ottico di una delle radiazioni, varia nel tempo, varieranno nel tempo anche l'interferenza fra le radiazioni e la trasmittanza del campione. Il grafico che riporta la trasmittanza del campione in funzione del tempo si chiama interferogramma, ma poiché esso è di difficile interpretazione si ricorre ad un operatore matematico, la trasformata di Fourier, che lo trasforma in spettro ricavando la trasmittanza in funzione del numero d'onda (il reciproco della lunghezza d'onda).

Successivamente si procede all'interpretazione dello spettro ottenuto, risalendo ai gruppi funzionali presenti nella molecola e alla sua possibile formula di struttura.

Quanto detto finora, però, riguarda la spettroscopia in trasmissione. Se invece interessa l'analisi della superficie di una sostanza, si usa un'altra tecnica di campionatura, che viene detta riflettanza totale attenuata (ATR). Essa sfrutta la proprietà della luce riflessa di penetrare

leggermente (1-5  $\mu\text{m}$ ) sulla superficie del campione. Durante la prova quest'ultimo viene fissato sulla superficie di un cristallo (di norma in ZnSe) attraverso cui viene fatta passare la radiazione. Tale metodologia è raffigurata in Figura 6.7:

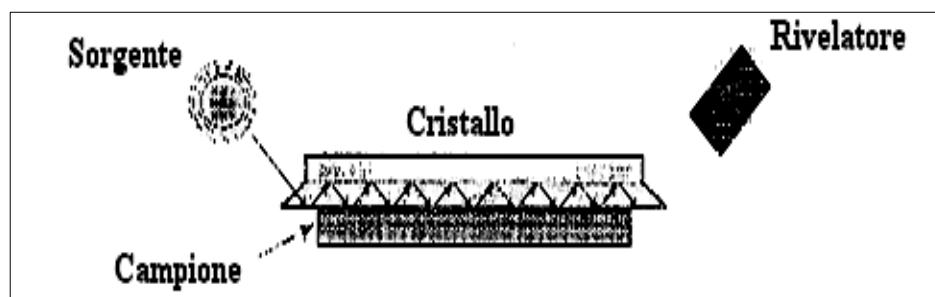


Figura 6.7. Rappresentazione schematica di un dispositivo ATR-FTIR.

Il campione, se è solido, viene posto nello strumento sotto forma di pasticca con bromuro di potassio (KBr), che, come tutti i solidi ionici che non hanno legami covalenti, è trasparente all'infrarosso. La pasticca si prepara mescolando una punta di spatola del campione con il bromuro di potassio in un mortaio di agata (in modo che il rapporto campione/KBr sia circa 4/1) e pressando una piccola quantità della miscela ottenuta alla pressione di circa 10 ton.

Dopo averla preparata, la pasticca viene inserita nello strumento ed attraverso il computer collegato ad esso si dà inizio all'analisi. Dopo pochi minuti, in base alle scansioni richieste, si ottiene lo spettro di assorbimento o di trasmittanza.

La banda di assorbimento, oltre a fornire informazioni qualitative sul tipo di legami presenti, può anche fornire informazioni quantitative sul numero di molecole presenti nella sostanza. Vale, infatti, la *legge di Lambert-Beer*:

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon \cdot c \cdot \lambda \quad (6.3)$$

dove si ricorda che  $A$  è l'assorbanza,  $I_0$  è l'intensità della radiazione che incide il campione e  $I$  è l'intensità che esso emette,  $\varepsilon$  è il coefficiente di estinzione molare,  $c$  è la concentrazione e  $\lambda$  è la lunghezza del cammino ottico.

Il valore di  $\varepsilon$  per ciascun picco dello spettro è una costante caratteristica di quel composto; di conseguenza la legge di Lambert-Beer può essere usata per paragonare le diverse concentrazioni di particolari legami chimici in sostanze diverse. Ad esempio, siano  $x$  e  $y$  due

campioni e siano  $j$  e  $k$  i due legami di cui interessa la concentrazione; valgono allora le seguenti relazioni:

$$\left(\frac{A_j}{A_k}\right)_x = \left(\frac{c_j}{c_k}\right)_x \quad \left(\frac{A_j}{A_k}\right)_y = \left(\frac{c_j}{c_k}\right)_y \quad (6.4)$$

Se, ad esempio, una delle concentrazioni rimane costante, si possono avere delle informazioni qualitative sul valore numerico dell'altra concentrazione. Tuttavia si trattano grandezze relative e non assolute; per avere informazioni assolute sul contenuto di un determinato legame bisogna effettuare una calibrazione preventiva del metodo.

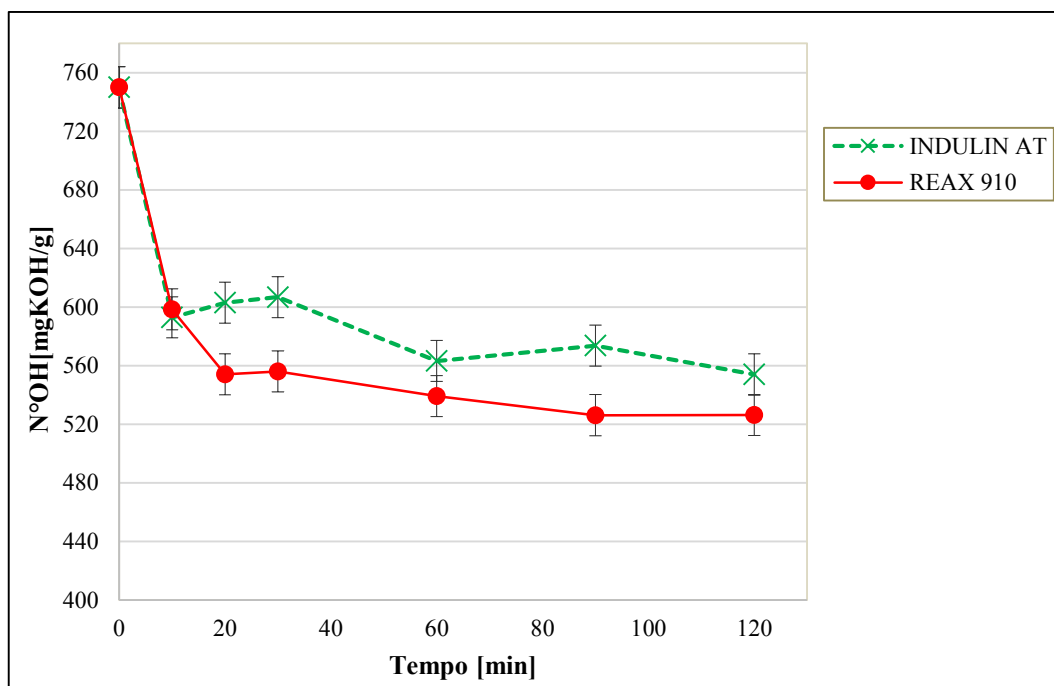
# Capitolo 7

## Liquefazione della lignina: risultati

Nel presente capitolo verranno discussi i risultati ottenuti nei processi di liquefazione della lignina, oggetto del presente lavoro di tesi, evidenziando quali fattori influenzano maggiormente il processo di liquefazione, come ad esempio la concentrazione di catalizzatore, il tempo di liquefazione e il solvente di liquefazione. Poiché il lavoro si basa principalmente sullo studio del processo di liquefazione condotto in microonde, l'influenza di alcuni fattori è stata determinata studiando solo le sintesi a microonde.

### 7.1 Confronto tra lignine

Per poter determinare quale tipo di lignina permette di ottenere i migliori risultati in termini di polioli ottenuti, è stato analizzato il processo di liquefazione in bagno ad olio poiché, essendo stato finora maggiormente studiato rispetto a quello a microonde è possibile reperire dalla letteratura una quantità maggiore di informazioni. I tipi di lignina che sono state adoperate sono: la lignina REAX<sup>®</sup> 910 caratterizzata da un elevato numero di gruppi solfonici, e l'INDULIN<sup>®</sup> AT normale lignina kraft che non presenta gruppi solfonici. Come si osserva dai risultati, i prodotti di liquefazione delle due lignine non presentano grandi differenze dei numeri di ossidrile (Figura 7.1), quindi nel seguito si è indagato maggiormente l'utilizzo della lignina INDULIN<sup>®</sup> AT in quanto più pura della REAX<sup>®</sup> 910.



**Figura 7.1.** *Variatione del numero di ossidrilie nel processo di liquefazione della lignina INDULIN<sup>®</sup> AT e REAX<sup>®</sup> 910 in bagno ad olio a 150°C, 3% acido solforico, rapporto lignina/solvente 15/75, solvente PEG/glicerina, all'aumentare del tempo di reazione.*

## 7.2 Confronto tra processo in reattore a microonde e in bagno ad olio

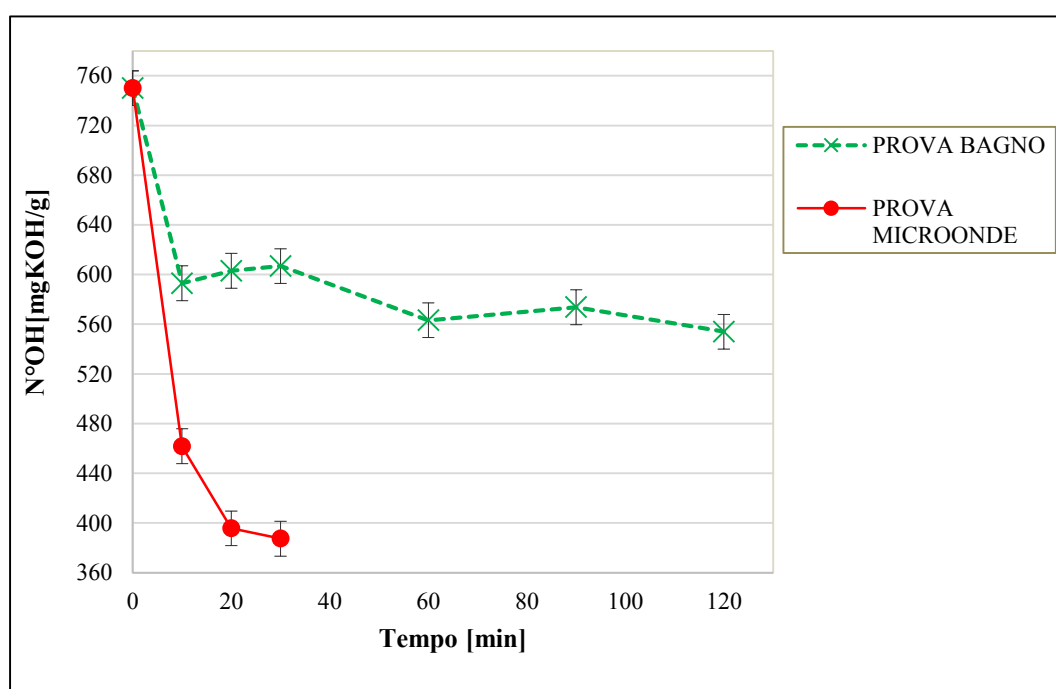
L'obiettivo del nostro studio è quello di sviluppare un processo di liquefazione della lignina evitando il riscaldamento convenzionale (bagno ad olio) ed utilizzando un metodo innovativo (il reattore a microonde), in modo da valutare la possibilità di ridurre i tempi di reazione ottenendo comunque polioli adatti alla sintesi di poliuretani espansi rigidi. Per poter comprendere la differenza tra i processi di liquefazione condotti in bagno ad olio e in microonde sono stati condotti diversi esperimenti variando il tempo di liquefazione e la concentrazione di acido necessario per la reazione.

Per evidenziare la differenza dei processi di liquefazione condotti in un bagno ad olio con riscaldamento convenzionale e in microonde è stato calcolato il numero di ossidrilie dei prodotti ottenuti al variare del tempo di reazione.

La temperatura alla quale sono stati condotte le reazioni di liquefazione è di 150°C per entrambe le tecniche di riscaldamento. Questa temperatura risulta essere la temperatura ottimale per il processo di liquefazione perché impedisce/limita le reazioni di ricondensazione favorendo la depolimerizzazione, reazione principale nel processo di liquefazione <sup>(22)</sup>. La

concentrazione di acido solforico utilizzata è il 3% in peso rispetto alla massa del solvente di liquefazione (PEG 400/glicerina 7/3) mentre i rapporti ponderali lignina/solvente impiegati sono 15/75 sulla base di studi precedenti di letteratura (<sup>80,81</sup>).

Dai risultati riassunti/descritti in Figura 7.2 si osserva che, per lo stesso tempo di reazione, il numero di ossidrile nei prodotti di liquefazione ottenuti con processo in reattore a microonde è molto minore rispetto a quello ottenuto nei processi di liquefazione con riscaldamento tradizionale in bagno ad olio. Si può quindi evidenziare come le microonde facilitino le reazioni di liquefazione andando ad aumentare la velocità di reazione e riducendo quindi i tempi di reazione.

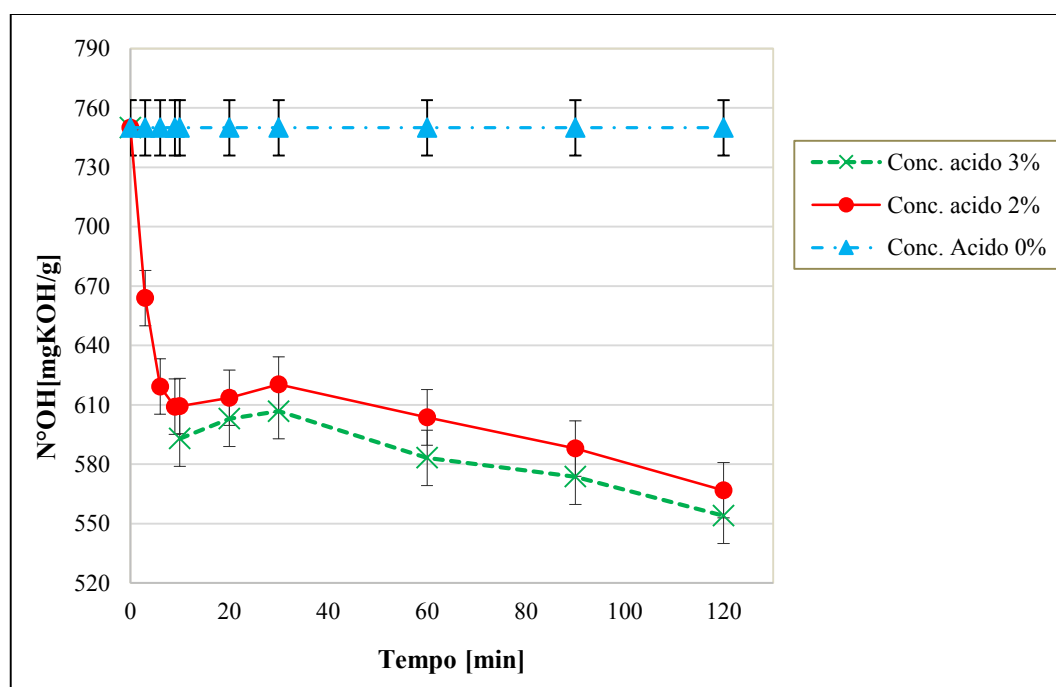


**Figura 7.2.** Variazione del numero di ossidrile nel processo di liquefazione condotto in bagno ad olio e a microonde, a 150°C, 3% acido solforico, rapporto lignina/solvente 15/75, solvente PEG/glicerina, all'aumentare del tempo di reazione.

Si osserva inoltre che all'aumentare del tempo di liquefazione, il numero di ossidrile inizialmente diminuisce per entrambe le tecniche del bagno ad olio e microonde per poi rimanere costante (dopo 20 minuti per il processo a microonde e 60 minuti nel processo con bagno). Questo andamento è causato dal processo di ricondensazione dei frammenti di lignina che diventa sempre più importante all'aumentare del tempo di reazione, ovvero quando saranno presenti frammenti in quantità maggiore. Infatti, la reazione di ricondensazione (che causa aumento del n°OH) va a competere con la reazione di degradazione (che causa una

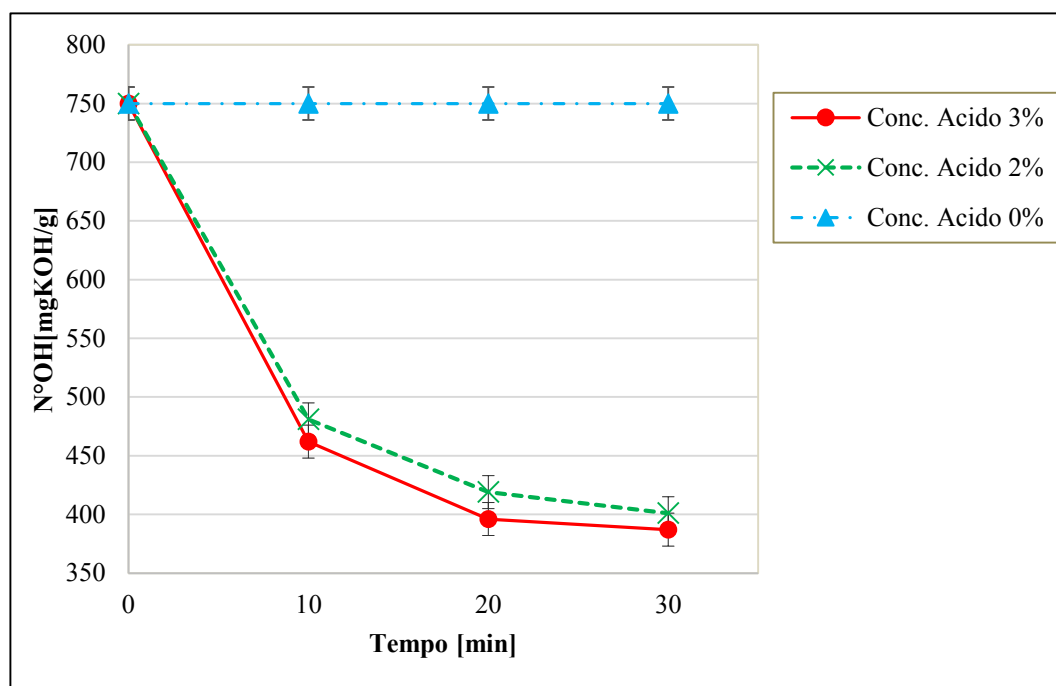
diminuzione del n°OH) portando quindi ad un valore costante del n°OH. Va infine sottolineato che i tempi di reazione richiesti nel processo con microonde rispetto a quelli del bagno ad olio, a parità di numero di ossidrile desiderato, sono estremamente inferiori: infatti, ad esempio, la riduzione del numero di OH che si ha in microonde dopo 10 minuti di trattamento è già di molto superiore rispetto a quanto ottenibile per reazione in bagno ad olio dopo 120 min.

Sono anche state condotte altre prove con i due diversi sistemi di riscaldamento andando a variare la concentrazione di catalizzatore (acido solforico) dallo 0% al 3% in peso rispetto alla massa del solvente di liquefazione. La scelta del catalizzatore è stata determinata in base ai vari studi riportati in letteratura <sup>(35)</sup>. Dai risultati sperimentali ottenuti, si è notato che, in assenza di catalizzatore (0%) non avviene la reazione di liquefazione, ovvero, il numero di ossidrile rimane uguale al numero di ossidrile del solvente di liquefazione, mentre, all'aumentare della concentrazione di acido (Figura 7.3) il numero di ossidrile diminuisce poiché l'acido solforico catalizza maggiormente la reazione di degradazione rispetto a quella di ricondensazione, andamento che si evince anche dalla prova in microonde (Figura 7.4). D'altra parte si sono evitati contenuti maggiori di acido in quanto è noto dalla letteratura che contenuti molto elevati di acido favoriscono significativamente la ricondensazione.



**Figura 7.3.** Variazione del numero di ossidrile nel processo di liquefazione condotti in bagno ad olio a diverse concentrazioni di catalizzatore, a 150°C, rapporto lignina/solvente 15/75, solvente PEG/glicerina, all'aumentare del tempo.





**Figura 7.4.** *Variatione del numero di ossidrilie nel processo di liquefazione condotto in microonde a diverse concentrazioni di catalizzatore, a 150°C, rapporto lignina/solvente 15/75, solvente PEG/glicerina, all'aumentare del tempo di reazione.*

Si è quindi scelto di utilizzare come concentrazione dell'acido il 3% in massa rispetto alla massa di solvente di liquefazione perché risultava essere il valore ottimale ed è anche quello più adoperato in letteratura.

### 7.3 Ulteriori studi sul processo in reattore a microonde

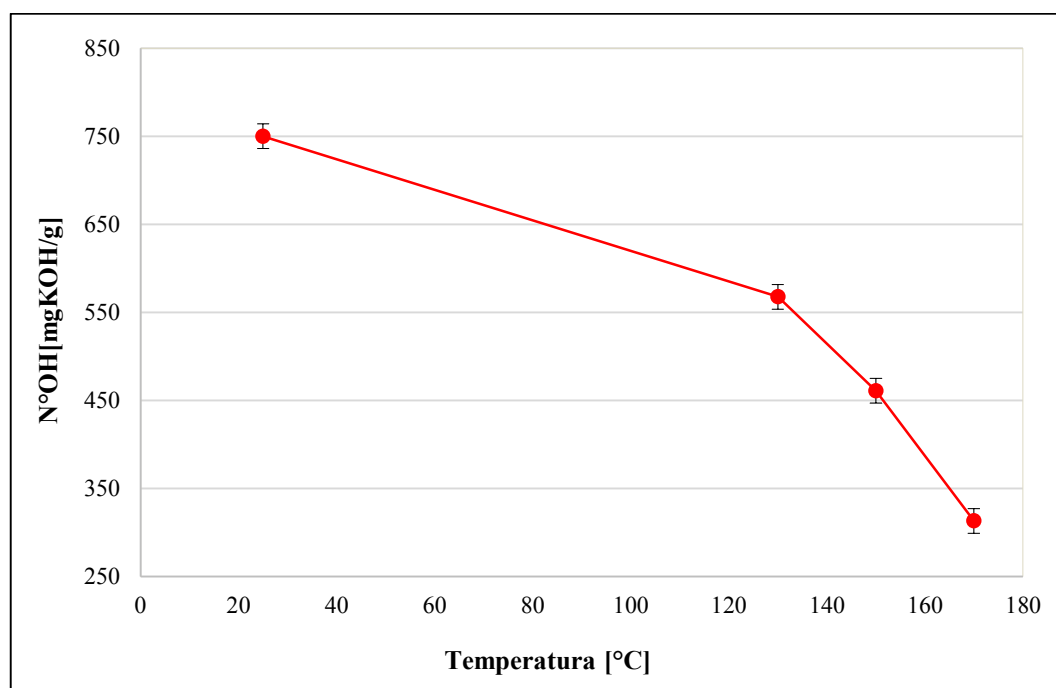
Considerati i vantaggi dell'utilizzo del processo a microonde esposti nel paragrafo precedente, si è deciso di condurre ulteriori studi solo su questo tipo di processo. In particolare, poiché lo scopo della presente tesi è di produrre polioli per espansi rigidi dal processo di liquefazione condotto in microonde, si sono approfonditi i seguenti aspetti:

- temperatura di reazione,
- variazione del solvente di liquefazione.

#### 7.3.1 Effetto della temperatura

Per poter determinare quale sia l'effetto della temperatura sul processo di liquefazione sono state condotte delle prove variando la temperatura di liquefazione. Le prove sono state

condotte a 130°C, 150°C e 170°C mantenendo costante il rapporto lignina-solvente (15/75), dove il solvente di liquefazione è la miscela PEG/glicerina (30/70), la concentrazione di catalizzatore 3% acido solforico e il tempo 10 minuti. Dalla Figura 7.5, si nota che il numero di ossidrilici diminuisce all'aumentare della temperatura. D'altra parte si osserva anche che all'aumento della temperatura di reazione la resa resta circa costante al 99% per reazioni condotte a 130 e 150°C, mentre diminuisce al 97% per reazioni a 170°C a causa delle reazioni di ricondensazione citate nel paragrafo § 4.1.4.3 (tabella 7.1).

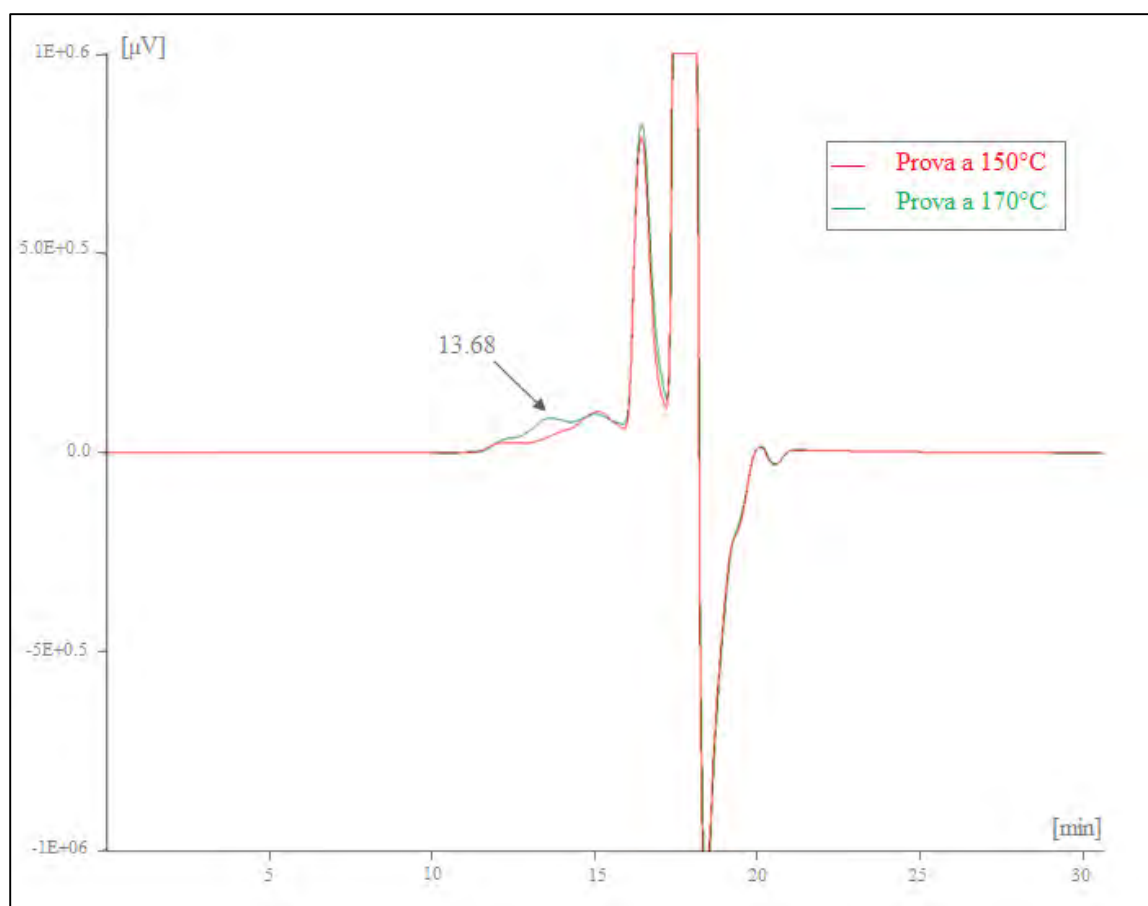


**Figura 7.5.** Variazione del numero di ossidrilici nel processo di liquefazione condotto in microonde, a diverse temperature, concentrazione di acido solforico 3%, per 10 minuti, rapporto lignina solvente (15/75), solvente miscela PEG400/glicerina (70/30).

**Tabella 7.1.** Confronto tra rese per prove condotte in microonde, a diverse temperature, concentrazione di acido solforico 3%, per 10 minuti, rapporto lignina solvente (15/75), solvente miscela PEG400/glicerina (70/30).

<i>Resa al variare della temperatura di reazione</i>	
<i>Temperatura [°C]</i>	<i>Resa %</i>
130	99
150	99
170	97

Per evidenziare questo fenomeno è stato determinato il peso molecolare dei polioli, ottenuti alle diverse temperature, mediante la tecnica di cromatografia a permeazione di gel. Dal cromatogramma ottenuto (Figura 7.6) si nota come passando da 150°C a 170°C aumenta il contenuto di prodotti a più alto peso molecolare, picco a 13.68 minuti, dovuto per l'appunto dalle reazioni di ricondensazione.



**Figura 7.6.** Confronto tra cromatogrammi di polioli a diverse temperature.

Dai risultati ottenuti quindi, possiamo considerare che la temperatura ottimale per il processo di liquefazione è 150°C perché favorisce le reazioni di liquefazioni impedendo/limitando le reazioni di ricondensazione.

### 7.3.2 Effetto del solvente di liquefazione

#### 7.3.2.1 Confronto tra PEG e miscela PEG e glicerina (70/30)

Sono state condotte alcune prove in microonde per stabilire quale fosse il solvente migliore di liquefazione. Si è adoperato come solvente di liquefazione PEG 400, il cui peso molecolare è

scelto in base a dati di letteratura <sup>(22)</sup>, e una miscela di PEG400 e glicerina (70/30), dove i rapporti tra PEG e glicerina sono stati scelti in base a dati di letteratura <sup>(80)</sup>.

Si è escluso l'utilizzo di solo glicerina come solvente di liquefazione poiché, da studi presenti in letteratura <sup>(76)</sup>, porta a polioli con numero di ossidrilici troppo elevato per ottenere poliuretani rigidi (circa 400-500 mgKOH/g).

La temperatura alla quale sono state condotte queste prove di liquefazione è di 150°C, la concentrazione di acido solforico utilizzata è il 3% in peso rispetto alla massa del solvente di liquefazione e i rapporti lignina/solvente sono 15/75; tali condizioni sono state scelte per i motivi esposti in precedenza. Dai risultati ottenuti (Tabella 7.2) si può dedurre che nel processo che utilizza come solvente di liquefazione solo PEG le reazioni di ricondensazione prevalgono sulle reazioni di degradazione come si evince considerando che i numeri di ossidrilici dei prodotti ottenuti nel sistema con solo PEG sono molto prossimi a quelli del solvente puro mentre per il sistema PEG/glicerina si osserva una netta diminuzione del n°OH rispetto al valore iniziale.

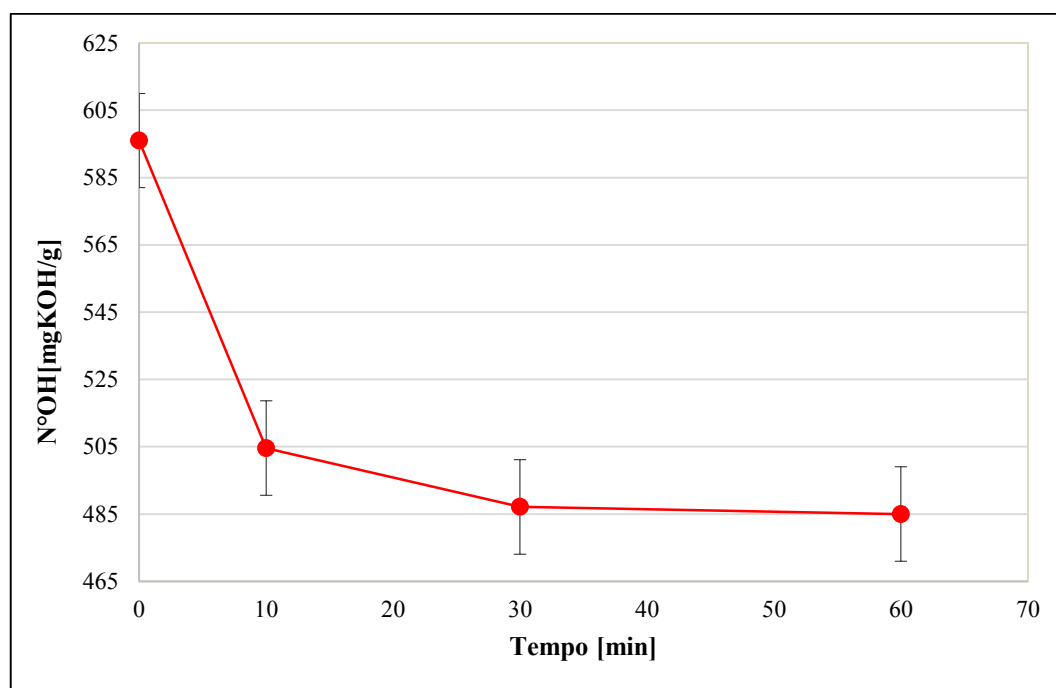
**Tabella 7.2.** Confronto tra prove condotte in microonde, con diversi solventi di liquefazione, a temperatura di 150 °C rapporto lignina solvente (15/75), concentrazione acido solforico 3%.

	<i>Solvente PEG/glicerina</i>	<i>Solvente PEG400</i>
<i>Tempo [min]</i>	<i>N° OH ±14 [mgKOH/g]</i>	<i>N° OH ±14 [mgKOH/g]</i>
0	750	280
10	462	242

### 7.3.2.2 Fenolo come solvente di liquefazione

Poiché dalla letteratura <sup>(26)</sup> il fenolo risulta essere uno dei solventi di liquefazione migliori, si è valutato il suo effetto nel processo di liquefazione. Le prove sono state condotte nelle stesse condizioni riportate in precedenza (in microonde, alla temperatura di 150°C, concentrazione di acido solforico 3% in peso rispetto alla massa del solvente di liquefazione e il rapporto lignina/solvente 1/4) per avere un confronto diretto tra diversi solventi di liquefazione ed inoltre le condizioni utilizzate sono, in base ai dati di letteratura, <sup>(20)</sup> ottimali per il processo che utilizza come solvente il fenolo. Dai risultati ottenuti si è notato come il numero di ossidrilici diminuisca rispetto al numero di ossidrilici di partenza del fenolo e ciò potrebbe essere dovuto, come riportato nel paragrafo §4.1.2. alla degradazione iniziale della lignina seguita poi dalla formazione di molecole a basso peso molecolare. Inoltre, si è potuto constatare che il

numero di ossidrile non cambia con il tempo di reazione (come è dimostrato in Figura 7.7), cioè, come mostrato in precedenza per il sistema PEG/glicerina, oltre un certo tempo di reazione diventano importanti anche le reazioni di ricondensazione, oltre a quelle di degradazione, con il risultato che il numero di ossidrile non può diminuire oltre un certo limite per fissate condizioni di reazione (indipendentemente dal tempo di reazione).



**Figura 7.7.** *Variazione del numero di ossidrile nel processo di liquefazione condotto in microonde a temperatura di 150 °C, rapporto lignina solvente (1/4), solvente fenolo, 3% acido solforico all'aumentare del tempo di reazione.*

Utilizzando fenolo come solvente di liquefazione, si ottengono rese molto elevate (circa 99%) e indipendenti dai tempi di reazione. In base a risultati ottenuti, poiché le variazioni nel n°OH dopo 10 minuti di reazione non variano significativamente, le reazioni condotte in microonde per 10 minuti risultano essere le più efficienti.

### 7.3.2.3 Cardanolo come solvente di liquefazione

È stato infine testato il cardanolo come solvente di liquefazione perché ha una struttura simile al fenolo (vedi § 2.3) ed ha il vantaggio di provenire da fonte rinnovabile. Le prove sono state condotte nelle medesime condizioni delle prove con fenolo. Il prodotto di reazione dopo 60 minuti ha un numero di ossidrile simile al numero di ossidrile del cardanolo iniziale (197

mgKOH/g), ovvero la reazione di liquefazione sembra non aver luogo. Per questo motivo è stata condotta la reazione con concentrazione di acido al 5%, condizione in cui effettivamente il prodotto di liquefazione ha un numero di ossidrile minore Tabella 7.3.

**Tabella 7.3.** Confronto tra prove condotte in microonde, a diverse concentrazioni d'acido solforico, a temperatura di 150 °C rapporto lignina solvente (1/4), solvente cardanolo.

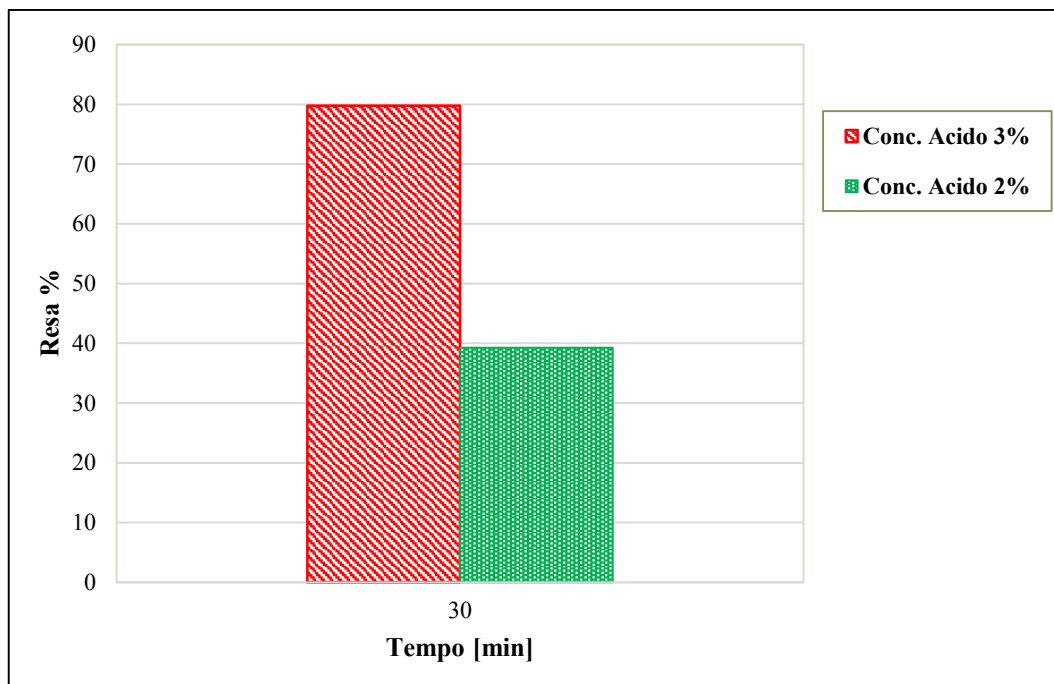
<i>Tempo[<i>min</i>]</i>	<i>Conc. acido 3%</i>	<i>Conc. acido 5%</i>
	<i>N° OH±14 [mgKOH/g]</i>	<i>N° OH ±14 [mgKOH/g]</i>
0	197	197
60	193	149

Questo processo non risulta essere molto efficiente perché le rese sono piuttosto basse: praticamente nulla per il processo con il 3% di acido, intorno al 40% con il 5% di acido. Inoltre si ottiene un prodotto estremamente viscoso, di difficile maneggiabilità a temperatura ambiente. Allo scopo di favorire la reazione di liquefazione in presenza di cardanolo e per aumentare la resa del processo si sono condotti anche esperimenti a temperature maggiori cioè a 170°C. Le reazioni sono state condotte in microonde a 170°C con rapporto lignina solvente 1/4 per tempi più brevi (30 minuti). A questa temperatura, la reazione di liquefazione avviene anche in presenza del 3% di catalizzatore; ulteriori aumenti nella concentrazione di acido non portano a variazioni del n°OH (Tabella 7.4.).

**Tabella 7.4.** Confronto tra prove condotte in microonde, a diverse concentrazioni d'acido solforico, a temperatura di 170 °C rapporto lignina solvente (1/4), solvente cardanolo.

<i>Tempo[<i>min</i>]</i>	<i>Conc. acido 3%</i>	<i>Conc. acido 5%</i>
	<i>N° OH±14 [mgKOH/g]</i>	<i>N° OH ±14 [mgKOH/g]</i>
0	197	197
30	156	156

In ogni caso il processo di liquefazione con cardanolo non risulta essere molto efficiente perché le rese sono piuttosto basse: circa l'80% per il 3% di acido, il 40% per il 5% di acido (Figura 7.8); inoltre non si ottiene un prodotto completamente liquido a temperatura ambiente.



**Figura 7.8.** Confronto tra rese per prove condotte in microonde, a diverse concentrazioni d'acido solforico, a temperatura di 170 °C, rapporto lignina solvente (1/4), solvente cardanolo.

In sintesi, nel caso di liquefazione con cardanolo sono richieste maggiori quantità di catalizzatore e/o aumenti di temperatura di reazione affinché la liquefazione possa avvenire. D'altra parte questo causa un aumento anche nella velocità delle reazioni di ricondensazione con il risultato di ottenere basse rese e prodotti contenenti elevate quantità di frammenti di alto peso molecolare con la conseguenza di avere polioli estremamente viscosi a temperatura ambiente e quindi difficilmente maneggiabili.





# Capitolo 8

## Realizzazione della schiuma poliuretanic rigida (PUR).

Questo Capitolo 8 (<sup>1,4,89,90</sup>) si prefigge di documentare la preparazione degli espansi poliuretanic rigidi, oggetto del presente lavoro di tesi. Nel § 8.1 si elencano le tipologie e le principali caratteristiche delle materie prime impiegate. Nel § 8.2 si descrivono i passaggi teorici necessari a determinare la formulazione dei poliuretanic nonché la procedura sperimentale per realizzarli in laboratorio. Nel § 8.3 si riassumono le formulazioni delle diverse schiume realizzate e sottoposte alle indagini sperimentali riportate nei capitoli successivi. Nel § 8.4 si riportano i risultati ottenuti per l'indice di ossigeno, test per valutare la reazione al fuoco degli espansi poliuretanic realizzati, e le analisi termogravimetriche che confrontano i campioni con un espanso di riferimento a base petrolchimica. Nel §8.5 infine vengono riportati gli spettri I.R. degli espansi.

### 8.1 Materie prime

#### 8.1.1 Polioli

Per la preparazione del poliuretano preso come riferimento si impiega la miscela di due polioli poliesteri (*Isoexter 4530* ed *Isoexter 4537*) con un polietere (*Isoter 842G*), da fonte petrolchimica, nella proporzione 2:2:1.

I prodotti *Isoexter* ed *Isoter* forniti da *Coim* sono molto compatibili pertanto é possibile formulare sistemi che uniscano le migliori proprietà delle due famiglie di prodotti.

**Famiglia Isoexter**

*Isoexter* è una famiglia di polioli poliesteri per la produzione di schiume rigide PU. La varietà di gradi permette di sfruttare la ben nota maggior resistenza al fuoco dei poliesteri rispetto ai polieteri. Le caratteristiche principali dei polioli *Isoexter* sono:

- funzionalità da medie ad alte (da 2 a 4);
- viscosità facili da trattare;
- valori OH primari o secondari da bassi ad alti (da 200 a 760);
- natura aromatica e alifatica con modifiche specifiche per ottenere la necessaria compatibilità con i vari polioli e agenti espandenti

Le caratteristiche chimico-fisiche del poliesteri *Isoexter 4530* si riportano in Tabella 8.1. polioli e agenti espandenti.

**Tabella 8.1** *Principali caratteristiche chimico-fisiche Isoexter 4530.*

Numero OH [mgKOH/g]	510
Viscosità a 25°C [cps]	11000
Contenuto d'acqua [%]	0.1
Peso specifico a 20°C [g/ml]	1.285

Si tratta di un poliesteri caratterizzato da media funzionalità, alto numero OH e natura aromatica. Le caratteristiche chimico-fisiche del poliesteri *Isoexter 4537* si riportano invece in Tabella 8.2.

**Tabella 8.2** *Principali caratteristiche chimico-fisiche Isoexter 4537.*

Numero OH [mgKOH/g]	350
Viscosità a 25°C [cps]	49000
Contenuto d'acqua [%]	0.1
Peso specifico a 20°C [g/ml]	1.255

E' un poliesteri caratterizzato da funzionalità media, medio numero OH, e natura alifatica.

**Famiglia Isoter**

I prodotti *Isoter* invece sono polioli ossipropilenici utilizzati nelle formulazioni di sistemi per la produzione di schiume rigide PU. L'ampia gamma di gradi disponibili permette di selezionare il tipo più adatto a seconda dei nuovi agenti espandenti utilizzati come alternativa agli HCFC. Questo è stato ottenuto grazie alla realizzazione di prodotti con peso molecolare e funzioni specifici.

Nel caso in esame si impiega l'*Isoter 842G* le cui caratteristiche chimico-fisiche si riportano in Tabella 8.3.

**Tabella 8.3.** *Principali caratteristiche chimico-fisiche poliuretano Isoter 842G.*

Numero OH [mgKOH/g]	160
Viscosità a 25°C [cps]	250
Contenuto d'acqua [%]	0.1
Peso specifico a 20°C [g/ml]	1.070

L'*Isoter 842G* è un poliolo poliuretano caratterizzato da una media funzionalità e basso numero di ossidrilici.

Sono inoltre stati sintetizzati espansi poliuretanic impiegando i diversi tipi di polioli, ottenuti mediante il processo di liquefazione a microonde della lignina. Per ciascun solvente di liquefazione, si sono selezionate le condizioni di reazione che avevano portato all'ottenimento di prodotti con nOH adatto alla produzione di schiume rigide. A parità di nOH ottenibile, si sono scelti i tempi di reazione minimi per ottenere il poliolo desiderato

**Poliolo ottenuto dal processo di liquefazione con solvente PEG400/glicerina (70/30).**

Il poliolo scelto, per la produzione di schiume poliuretanic, è stato ottenuto mediante processo di liquefazione a microonde, condotto a 150°C per 20 minuti, catalizzatore acido solforico al 3% in peso rispetto alla massa di solvente di liquefazione, solvente di liquefazione miscela PEG400/glicerina (70/30), rapporto lignina-solvente 15/75. Il poliolo ottenuto ha un colore bruno scuro, piuttosto viscoso con numero di ossidrilici 396 mgKOH/g.

### **Poliolo ottenuto dal processo di liquefazione con solvente fenolo.**

Il poliolo scelto per la produzione di schiume poliuretatiche, è stato ottenuto mediante processo di liquefazione a microonde, condotto a 150°C per 10 minuti, catalizzatore acido solforico al 3% in peso rispetto alla massa di solvente di liquefazione, solvente di liquefazione fenolo con rapporto lignina-solvente 1/4. Il poliolo ottenuto ha un colore bruno scuro, a bassa viscosità con numero di ossidrilico 505 mgKOH/g.

### **Poliolo ottenuto dal processo di liquefazione con solvente cardanolo.**

Il poliolo scelto, per la produzione di schiume poliuretatiche, è stato ottenuto mediante processo di liquefazione a microonde, condotto a 170° per 30 minuti, catalizzatore acido solforico al 3% in peso rispetto alla massa del solvente di liquefazione (cardanolo) con rapporto lignina solvente 1/4. Il poliolo ottenuto ha un colore bruno scuro, a alta viscosità con numero di ossidrilico 156 mgKOH/g.

## **8.1.2 Isocianato**

Per la preparazione di espansi rigidi si è utilizzato *Voranate M 600*, un MDI oligomero fornito da *Dow Chemical*. Le caratteristiche del prodotto si riportano in Tabella 8.4.

**Tabella 8.4.** *Principali caratteristiche funzionali isocianato Voranate M600.*

Funzionalità media	2.85
% NCO (Indice NCO)	30.5
Viscosità a 25°C [mPa]	600

## **8.1.3 Catalizzatori**

Per rendere adeguata la cinetica di polimerizzazione si sono aggiunti catalizzatori sia per la reazione di espansione che per accelerare la reazione tra isocianato e poliolo.

- *DMEA* (N,N dimetiletanol ammina). Catalizzatore di *blow*. Accelera la reazione fra acqua ed isocianato (cfr. §1.1) che accompagna la reazione di polimerizzazione al fine di costituire la struttura cellulare. L'espansione deriva sia dallo sviluppo di anidride carbonica (eq.1.1) che dall'evaporazione dell'espandente fisico per effetto dell'esotermicità della succitata reazione. Nella funzione espletata, la *DMEA* agisce sul tempo di *cream* (cfr § 8.2).

- *33LV* (1,4-diazabicyclo [2.2.2] ottano). Catalizzatore di *gel* per la reazione fra isocianato e polioli; in questa funzione agisce sui tempi di filo e sul tempo di fuori impronta (cfr. § 8.2).
- *DMCHA* (N,N-dimetilcicloesilammina). Catalizzatore di *gel* per la reazione tra isocianato e polioli, può però agire sul tempo di *cream*.
- *PMDETA* (pentametildietilentriammina) è utilizzato come catalizzatore di *blow* in schiume poliuretaniche rigidi e flessibili.

#### 8.1.4 Agenti espandenti

In tutte le schiume poliuretaniche prodotte si è impiegato un espandente chimico: l'acqua; solo nel caso del riferimento petrolchimico si è utilizzato anche un espandente fisico, una miscela di 1,1,1,3,3-pentafluorobutano e 1,1,1,2,3,3,3-eptafluoropropano (HFC 365/227), fornito dalla *Solvay Solexis*

#### 8.1.5 Tensioattivo

Per migliorare da una parte l'emulsione della miscela reagente, dall'altra stabilità e regolarità della struttura cellulare nella miscela di polioli risulta necessario aggiungere alla formulazione un opportuno tensioattivo.

Si impiega un silicone *Niix Silicones L-6900*, un copolimero non idrolizzabile ottimale per la produzione di schiume poliuretaniche rigide.

### 8.2 Preparazione dei poliuretani

Nella preparazione di una schiuma poliuretaniche le quantità di ciascun reagente devono rispettare precisi rapporti stechiometrici; in particolare in rapporto al contenuto di gruppi funzionali per unità di peso si determinano i contenuti di reagenti nella miscela di partenza. I gruppi isocianici reagiscono seguendo un rapporto unitario con i gruppi ossidrilici, la qual cosa significa che ciascun  $-NCO$  reagisce ovviamente con un solo  $-OH$ . Le concentrazioni dei gruppi funzionali dei polioli e dell'isocianato si reperiscono nelle schede tecniche fornite dalle ditte produttrici di ciascun prodotto.

La quantità stechiometrica (in grammi) di isocianato necessaria per la reazione espressa dall'equazione (1.1) si può calcolare come segue. Si ricorda che il numero di ossidrilici è dato dall'equazione (1.8):

$$nOH = \frac{56100 * f}{PM} \quad (1.8)$$

dove  $f$  la funzionalità e  $PM$  è il peso molecolare [g/mol]. Poiché il peso equivalente ( $P_{eq}$ ) si definisce secondo l'equazione (9.1):

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

se si sostituisce l'equazione (1.8) nella (8.1) s'ottiene il peso equivalente dei gruppi ossidrilici:

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

Analogamente si può ottenere il peso equivalente dei gruppi cianato ( $P_{eq,NCO}$ ) a partire dalle equazioni (1.10) e (8.1):

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

ove  $\%NCO$  rappresenta l'indice NCO. Si definisce numero di equivalenti ( $n_{eq}$ ) il seguente rapporto:

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

ove  $g$  è il peso in grammi.

In riferimento alla chimica basata sugli equivalenti, i grammi di isocianato MDI (metano-difenil-diisocianato) risultano:

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

Come già accennato, occorre imporre che i gruppi isocianici reagiscano seguendo un rapporto unitario con i gruppi ossidrilici. Perciò conviene esprimere la (8.3) in termini di equivalenti ossidrilici. Quindi, facendo riferimento ad un peso di 100 [g] e impiegando la (8.3), l'equazione (8.5) diventa:

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

Usando la (8.2) ed esprimendo la percentuale indice NCO in termini frazionari ovvero:

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

ove  $NCO$  risulta pari nel nostro caso a 30.5, si ottiene pertanto la (8.8).

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

Va tenuto poi conto quando si opera con una miscela di polioli a differente numero ossidrilico; inoltre si deve considerare anche l'aggiunzione dell'acqua (espandente chimico), anch'essa caratterizzata da un proprio numero ossidrilico.  $n_{OH}$  nella (8.8) risulterà essere pertanto la media di tutti i numeri ossidrilici dei succitati reagenti pesata sulla frazione ponderale degli stessi. La (8.8) in tal modo diventa la (1.11), diventa la (8.9):

$$gMDI = \frac{7.5}{30.5} * \left( \frac{g_{Isoexter\ 4530}}{100} * n_{OH, Isoexter\ 4530} + \frac{g_{Isoexter,4537}}{100} * n_{OH, Isoexter\ 4537} + \frac{g_{Isoter\ 842\ G}}{100} * n_{OH, Isoter\ 842\ G} + \frac{g_{H_2O}}{100} * n_{OH, H_2O} \right) \quad (8.9)$$

ove  $n_{OH, H_2O}$  è pari a 6220 [mgKOH/g] mentre per i numeri ossidrilici dei polioli si rimanda alle caratteristiche dei polioli utilizzati. Nel caso specifico dei polioli da lignina però, poiché non si opera con una miscela di polioli l'equazione viene semplificata. Per concludere occorre moltiplicare la (8.9) per l'indice di isocianato I definito dall'equazione (1.12). Infatti, come già accennato al §1.2.2, la quantità di isocianato usata differisce da quella stechiometrica; generalmente se ne utilizza una quantità maggiore per assicurare la completa reazione dei polioli. Nel presente lavoro  $I = 1.3$ .

Nel caso in cui si utilizzi sia un espandente fisico (ad esempio HFC) che chimico (ad esempio acqua), la massa di HFC da aggiungere, fissata la quantità di acqua impiegata, è stata calcolata nel modo seguente. La densità ( $\rho$ ) della schiuma è data dal rapporto fra la massa totale della schiuma ( $m_{TOT}$ ), somma della massa poliuretanicca ( $m_{PU}$ ) e di quella di espandente ( $m_{espandente}$ ), e il volume ( $V$ ) dell'espanso.

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

Il volume  $V$  si può approssimare a quello del gas espandente (CO<sub>2</sub> e HFC) poiché il grado di vuoto dell'espanso risulta circa pari al 97 [%]. Impiegando l'equazione dei gas perfetti si può esprimere il volume  $V$  come:

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

ove  $mol$  è il numero di moli,  $R$  è la costante universale dei gas,  $T$  è la temperatura e  $P$  la pressione. Il volume molare  $V_0$  di un gas in condizioni standard (ovvero a temperatura  $T$  pari a 0 [°C] e a pressione  $P$  di 1 [atm]) risulta pari a (ponendo  $P = 1$  [atm] e  $mol = 1$  [mol]):

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

Dal rapporto fra la (8.11) e la (8.12) si ricava facilmente che  $V$  risulta:

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

dove  $mol$  nel caso di studio è rappresentato dalla somma delle moli degli espandenti impiegati (fisico ovvero HFC e chimico ovvero acqua).

Sostituendo la (8.13) nella (8.10) e ricordando la definizione di moli ( $n$ ) s'ottiene:

$$d = \frac{m_{TOT}}{V} = \frac{(m_{PU} + m_{espandente})}{V_0 * \left( \frac{m_{espandente}}{PM_{espandente}} + \frac{m_{H_2O}}{PM_{H_2O}} \right) * \frac{T}{T_0}}. \quad (8.14)$$

ove il rapporto  $T/T_0$  risulta compreso nell'intervallo 1.3÷1.5,  $PM_{H_2O} = 18$  [Kg/m<sup>3</sup>] e  $PM_{espandente} = 150$  [Kg/m<sup>3</sup>] (HFC 365). Arrangiando questo risultato si ottiene la massa di espandente necessaria ad ottenere la densità  $d$  desiderata:

$$m_{espandente} = \frac{m - \left( V_0 * \frac{T}{T_0} * \frac{m_{H_2O}}{PM_{H_2O}} * \rho \right)}{\left( \frac{V_0}{PM_{espandente}} * \frac{T}{T_0} * \rho - 1 \right)}. \quad (8.15)$$

Si osserva come risulti necessario un calcolo iterativo dal momento che  $m$  si computa per differenza fra la massa totale  $m_{TOT}$  e la stessa  $m_{espandente}$ .

Qualora si utilizzi solo espandente chimico, come nel caso in esame per realizzare le schiume dai polioli prodotti, la formula per calcolare la massa di espandente risulta essere la seguente:

$$m_{acqua} = \frac{m}{\left( \frac{V_0}{PM_{acqua}} * \frac{T}{T_0} * \rho + 1 \right)}. \quad (8.16)$$

Qualora la schiuma prodotta non presenti il valore di densità desiderato, occorre ricalcolare la massa di espandente correggendo il rapporto  $T/T_0$ ; quest'ultimo si può ottenere come parametro di *fitting* nella formula (8.15) vincolando il valore della densità al dato effettivo misurato sperimentalmente.

Nel presente studio, tutte le schiume poliuretatiche si realizzano adottando una metodologia *one-shot* schematizzata in Figura 8.1.



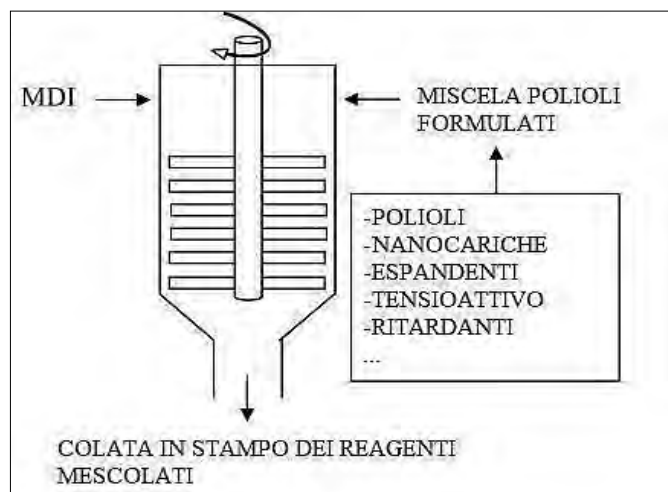


Figura 8.1. Rappresentazione schematica del processo one-shot <sup>(92)</sup>

Nella pratica:

- Si introducono in una caraffa quantità pesate dei vari reagenti che compongono la miscela di partenza, ossia tutte le sostanze meno l'espandente HFC e l'isocianato. Il tutto si mescola una prima volta con un agitatore meccanico ad otto palette disposte radialmente, collegato ad un albero rotante ad elevata velocità. Il fine di questa operazione è ottenere un composto omogeneo.
- Viene quindi addizionato l'espandente HFC; tale operazione non si effettua prima in quanto essendo molto volatile verrebbe parzialmente rimosso durante il mescolamento dei reagenti precedentemente addizionati. Si mescola con l'accortezza di aggiungere successivamente l'espandente eventualmente volatilizzato durante la miscelazione.
- Si aggiunge la quantità necessaria di isocianato mescolando immediatamente per 15 secondi con lo stesso agitatore delle fasi precedenti. I tempi di miscelazione devono essere necessariamente brevi per evitare che la schiuma cominci a reagire prima di essere deposta nello stampo.
- Si colala miscela di reazione in uno stampo aperto di dimensioni 30x30x30cm.

La cinetica della reazione si può monitorare misurando i tempi di *cream*, di *filo* e di *fuori impronta*<sup>(1,4,91)</sup>.

- *Cream time*: corrisponde al momento in cui si assiste ad un viraggio di colore della schiuma che subisce uno schiarimento; in questo momento inizia l'espansione della schiuma.
- *Gel time o tempo di filo*: è l'istante in cui il polimero comincia a gelificare ovvero a costituire il *network* del polimero attraverso la formazione dei legami uretanici ed ureici nonché tramite la reticolazione e la ramificazione dell'allofanato e del biuretto rispettivamente. E' il tempo al quale il contatto della schiuma con un oggetto ne

determina l'adesione; allontanando l'oggetto si viene a produrre un filamento polimerico.

- *Tack free time o tempo di fuori impronta*: la reazione si completa per circa il 70-80% e la schiuma raggiunge un grado di indurimento tale che, toccandone la superficie con un oggetto, non vi rimane più l'impronta.

e. L'espanso così formato si introduce in stufa a 70°C per circa 24 ore al fine di favorire il completamento delle reazioni all'interno dell'espanso già formato.

### 8.3 Formulazione dei poliuretani

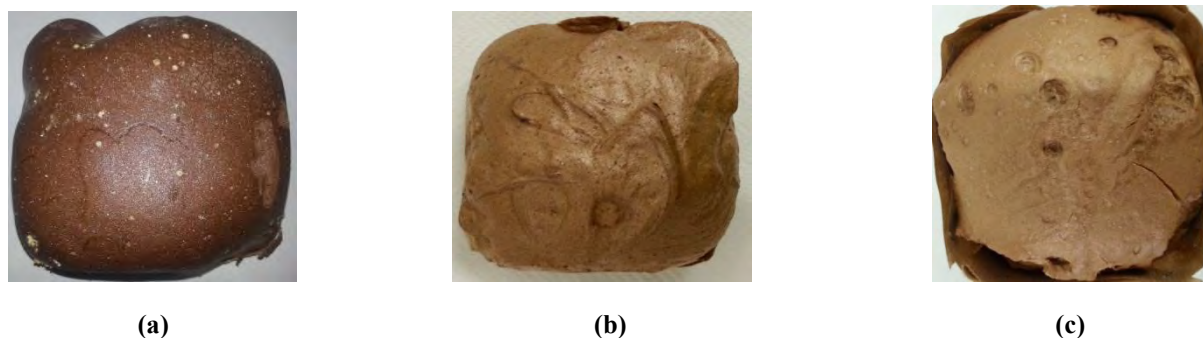
In questo paragrafo si descrivo le formulazioni impiegate per la realizzazione degli espansi poliuretanici. In particolare verranno distinte le formulazioni in base al poliolo adoperato. Viene riportata la formulazione del poliuretano *Riferimento* ottenuto con polioli di origine petrolchimica, e quelli di espansi con i polioli ottenuti dal processo di liquefazione che utilizza diversi solventi. Per i polioli derivanti da lignina, poiché si tratta di prodotti del tutto nuovi, è stato necessario un intenso lavoro di ottimizzazione della formulazione: si è partiti da una formulazione standard, che è stata poi aggiustata variando quantità e tipi di catalizzatori per ottenere delle cinetiche e dei risultati soddisfacenti. Sono stati testati sia l'espandente chimico che quello fisico. Le formulazioni ottimizzate sono riportate nella Tabella 8.5. Le formulazioni si distinguono in base al solvente di liquefazione per ottenere il poliolo:

- *IM* schiuma da poliolo con solvente miscela PEG/glicerina.
- *IC* schiuma da poliolo con solvente cardanolo.
- *IF* schiuma da poliolo con solvente fenolo.

Tabella 8.5. Formulazioni per espansi poliuretanic da poliolo con diversa origine

	<i>Riferimento</i>	<i>1M</i>	<i>1C</i>	<i>1F</i>
<i>Isoext. 4537 [g]</i>	40.00	/	/	/
<i>Isoext. 4530 [g]</i>	40.00	/	/	/
<i>Isoet. 842G [g]</i>	20.00	/	/	/
<i>Poliolo [g]</i>	/	100.00	100.00	100.00
<i>Catalizz. DMCEA [g]</i>	0.80	2.00	/	0.50
<i>Catalizz. 33 LV [g]</i>	1.10	0.50	2.00	1.00
<i>Catalizz. PMDETA [g]</i>	/	2.00	/	/
<i>Catalizz. DMEA [g]</i>	/	/	1.50	1.50
<i>Tensioattivo[g]</i>	3.00	3.00	3.00	3.00
<i>Espandente HFC [g]</i>	10.30	/	/	/
<i>Espandente H<sub>2</sub>O [g]</i>	1.50	2.40	3.50	2.50
<i>Isocianato MDI [g]</i>	138.50	194.00	91.00	232.00
<b><i>Tempo cream [sec]</i></b>	24	1.15	43	23
<b><i>Tempo filo [sec]</i></b>	28	1.38	70	50
<b><i>Tempo tft [sec]</i></b>	46	2.15	100	59

Di seguito vengono riportate le immagini delle schiume ottenute relative alle varie formulazioni sotto riportate Figura 8.2.



**Figura 8.2.** (a) schiuma 1M, (b) schiuma 1C, schiuma 1F.

## 8.4 Reazione al fuoco e stabilità termica degli espansi

In questo paragrafo si presentano i risultati ottenuti per l'indice di ossigeno, test per valutare la reazione al fuoco degli espansi poliuretanicizzati realizzati, e le analisi in termogravimetria (TGA) di ciascun campione.

### 8.4.1 Indice di ossigeno (LOI)

In Tabella 8.6 si presentano i valori ottenuti per l'indice di ossigeno (LOI, *Limiting Oxygen Index*) degli espansi preparati, misurati secondo la norma ASTM D2863.

**Tabella 8.6.** Valori del LOI per espansi poliuretanicizzati.

NOME ESPANSO	LOI [%] (ERRORE $\pm 0.5\%$ )
<b>RIFERIMENTO</b>	21.0
<b>1M</b>	22.5
<b>1C</b>	20.6
<b>1F</b>	20.4

Occorre evidenziare che il test dell'indice di ossigeno fornisce informazioni soprattutto sulla fase iniziale dell'incendio, ovvero l'ignizione, di conseguenza maggiore è l' LOI minore è la probabilità che l'espanso in questione sia l'elemento scatenante dell'incendio stesso.

Come si può osservare nel caso dell'espanso *1M* il LOI è maggiore rispetto al *Riferimento*, probabilmente a causa della maggior aromaticità del sistema indotta dalla presenza della

lignina. D'altra parte si osserva che, nel caso di espansi contenenti polioli ottenuti per liquefazione con fenolo o cardanolo, i risultati non sono altrettanto buoni. Questo è probabilmente legato al fatto che, sebbene l'aromaticità del sistema *IF* e *IC* sia più elevata del riferimento, il grado di reticolazione di questi espansi è minore. Infatti, come verrà evidenziato dall'analisi FT-IR degli espansi, questi due materiali contengono un numero relativamente elevato di OH non reattivi che riducono quindi la densità di reticolazione del materiale. Questo comportamento è dovuto al fatto che in questi polioli si hanno solo OH aromatici (a differenza di quelli da PEG e glicerina nei quali si hanno più OH aromatici che alifatici) che sono meno reattivi degli OH alifatici.

#### **8.4.2 Caratterizzazione termica. Analisi termogravimetrica (TGA)**

Le analisi termogravimetriche sono state effettuate impiegando uno strumento *TA Instrument Q600*.

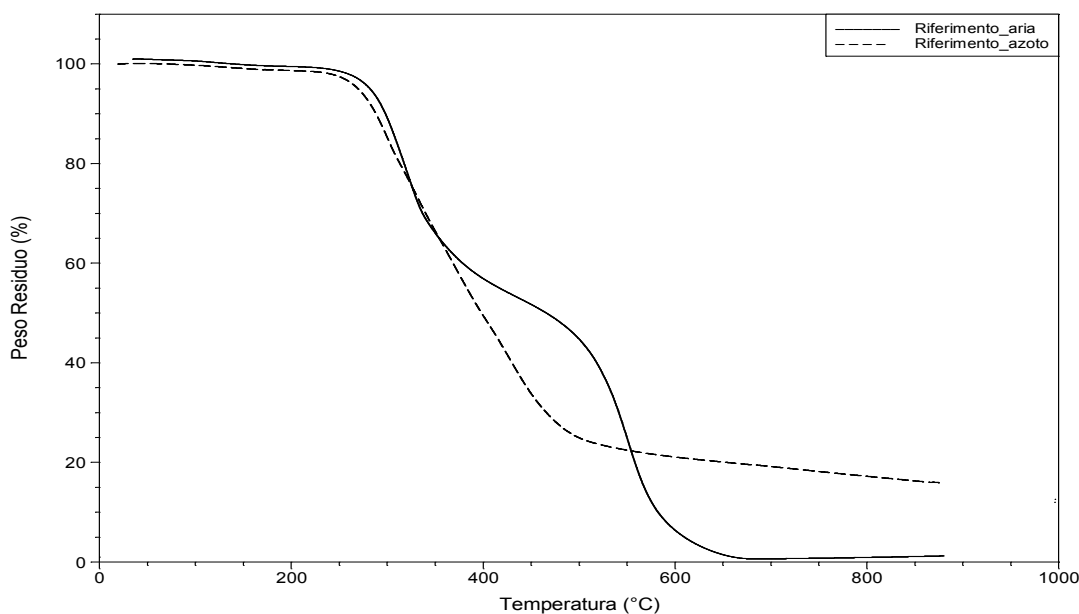
I campioni pesano solitamente pochi milligrammi e sono posti dentro un'apposita capsula di allumina; vengono poi analizzati sia in atmosfera ossidante (aria) sia in atmosfera inerte (azoto), riscaldandoli con una velocità di 20°C/min, da temperatura ambiente fino a 900°C.

Si considera che la temperatura corrispondente ad una perdita in peso del 5% sia la temperatura d'inizio degradazione del polimero <sup>(93)</sup>. Inoltre si fa presente che l'errore sulla misura del peso residuo da parte dello strumento si attesta all'1%.

In Figura 8.3 viene presentato un confronto tra le analisi in aria e in azoto dell'espanso *Riferimento*.

Dall'analisi termogravimetrica svolta in aria si nota come la decomposizione avvenga in due stadi distinti; il primo comincia sopra i 200 °C, l'altro a temperature vicine a i 500 °C. Il primo di questi due stadi corrisponde principalmente alla depolimerizzazione della catena polimerica, ovvero alla rottura dei legami uretanici e delle catene dei polioli a formare aldeidi, chetoni, anidride carbonica ed acqua. Il secondo stadio invece corrisponde alla decomposizione ossidativa dei prodotti tipicamente più stabili, come gli anelli aromatici provenienti prevalentemente dall' MDI oligomerico e dai polioli <sup>(93)</sup>.

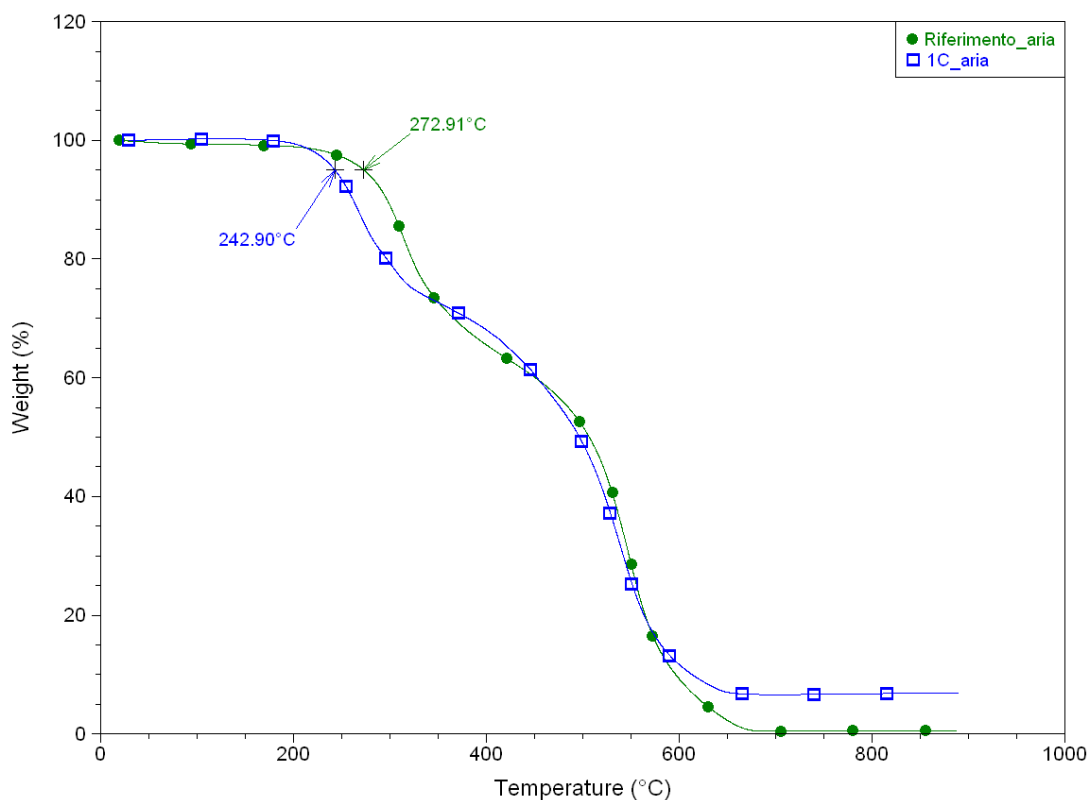
Questo tipo di degradazione non avviene per l'analisi in azoto dove viene a mancare il secondo stadio di decomposizione.



**Figura 8.3.** Confronto fra TGA in azoto e in aria del campione Riferimento.

Si può notare che nell'intervallo 350-550 °C il campione in aria risulta più stabile rispetto a quello in azoto. Questo comportamento è dovuto alla comparsa di una reazione competitiva alla combustione, ovvero alla parziale ossidazione delle specie poliaromatiche condensate che si formano nel secondo stadio e che costituiscono il *char* carbonioso. A temperature più elevate viene favorita la combustione e pertanto il *char* carbonioso viene completamente ossidato.

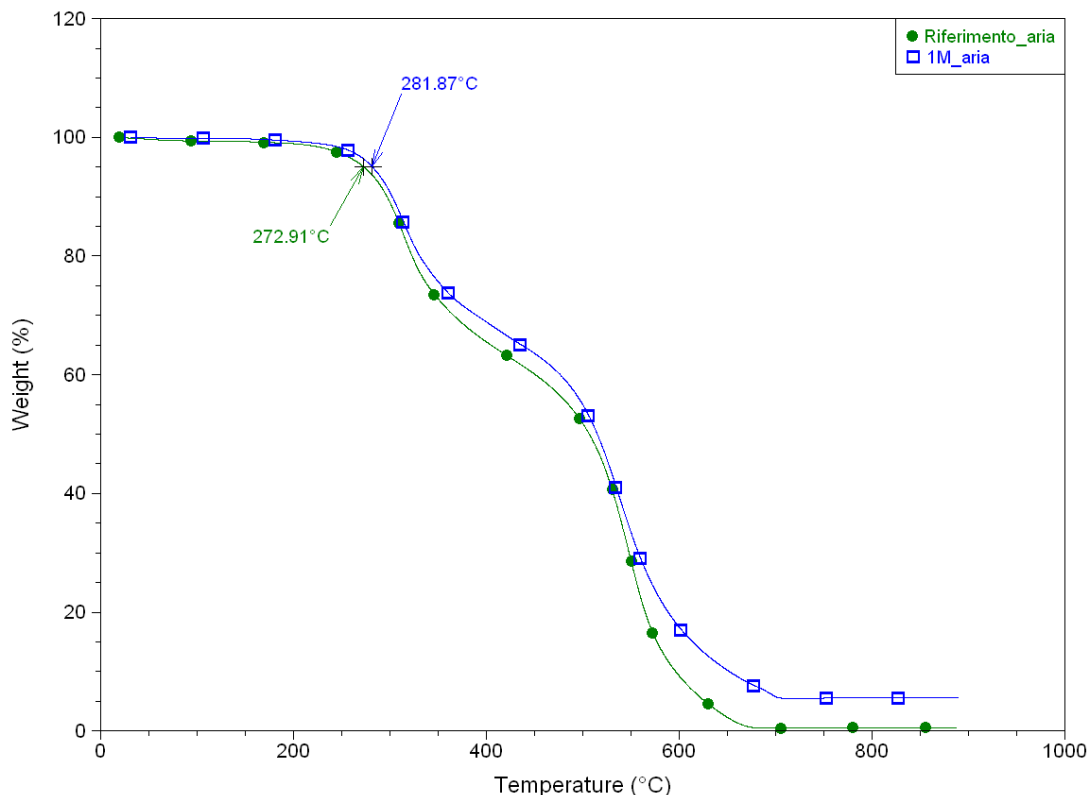
In Figura 8.4 si riporta il termogramma che confronta la schiuma di *Riferimento* in aria con l'espanso prodotto a partire dal poliolo prodotto con processo di liquefazione con cardanolo (*IC*).



**Figura 8.4.** Confronto fra TGA in aria del campione Riferimento con poliuretano 1C.

Come si osserva dalla figura, la temperatura di inizio degradazione del poliuretano a base cardanolo risulta leggermente inferiore rispetto a quella dell'espanso di origine petrolchimica. D'altra parte il residuo ad elevate temperature (> 650°C) dell'espanso 1C è maggiore rispetto al Riferimento; ciò è dovuto alla maggior aromaticità del sistema 1C che quindi favorisce la formazione di un residuo carbonioso stabile ad alta temperatura.

Di seguito in Figura 8.5 viene riportato il termogramma condotto in aria, facendo confronto tra il Riferimento e il poliuretano con formulazione IM § 8.4.

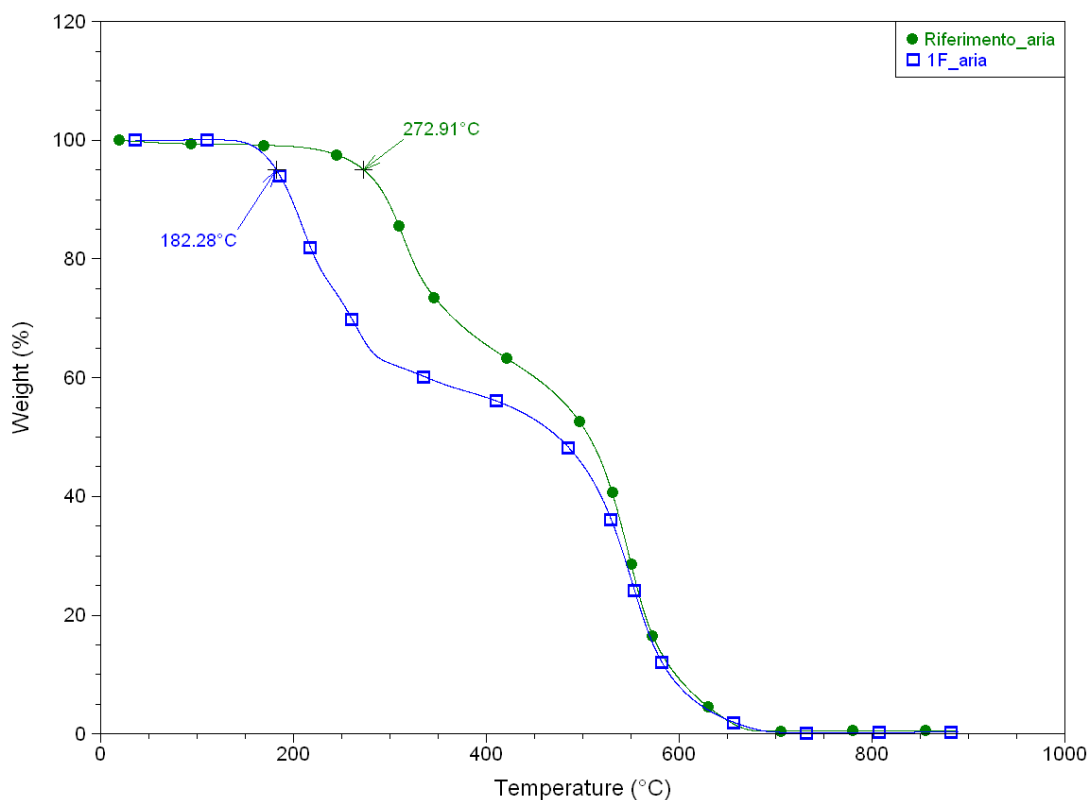


**Figura 8.5.** Confronto fra TGA in aria del campione Riferimento con poliuretano 1M.

Dal grafico si osserva che la temperatura di inizio degradazione del poliuretano a base PEG/glicerina è leggermente maggiore rispetto alla temperatura di degradazione dell'espanso di origine petrolchimica. Per quanto riguarda la stabilità termica, si vede come il poliuretano 1M sia leggermente più stabile rispetto al Riferimento soprattutto a temperature maggiori di 650°C. Tale comportamento, come già spiegato per l'espanso IC, è legato alla maggior aromaticità del sistema.

Si vuole prendere ora in considerazione il termogramma, in ambiente ossidante, del poliuretano ottenuto da poliolo mediante processo di liquefazione in fenolo (IF), e lo si confronta con l'espanso Riferimento (Figura 8.6)





**Figura 8.6.** Confronto fra TGA in aria del campione Riferimento con la schiuma 1F

La degradazione dell'espanso a base fenolica inizia a 184°C temperatura molto inferiore rispetto all'espanso a base petrolchimica (272°C) ed inoltre quest'ultimo, ha una stabilità termica superiore nell'intervallo 300-550 °C rispetto all'espanso a base fenolo; ad alta temperatura per entrambi gli espansi il residuo è nullo. Nel caso dell'espanso 1F probabilmente la ridotta densità di reticolazione (come spiegato in precedenza) è tale per cui la maggior aromaticità del sistema 1F non riesce a compensare la riduzione di stabilità termica derivante dalla minor reticolazione.

I risultati ottenuti in atmosfera inerte, che mettono a confronto ancora una volta il *Riferimento* con le altre schiume *IM*, *1F*, *1C*, cfr § 8.4 (Figura 8.7), evidenziano come le schiume ottenute con polioli da lignina abbiano stabilità termica analoga a quella del riferimento, con l'eccezione della schiuma 1F; anche in atmosfera inerte, il residuo ad alta temperatura per le schiume contenenti lignina è molto più elevato di quello del riferimento per la maggior aromaticità di questi sistemi che favorisce la formazione di un char carbonioso stabile.

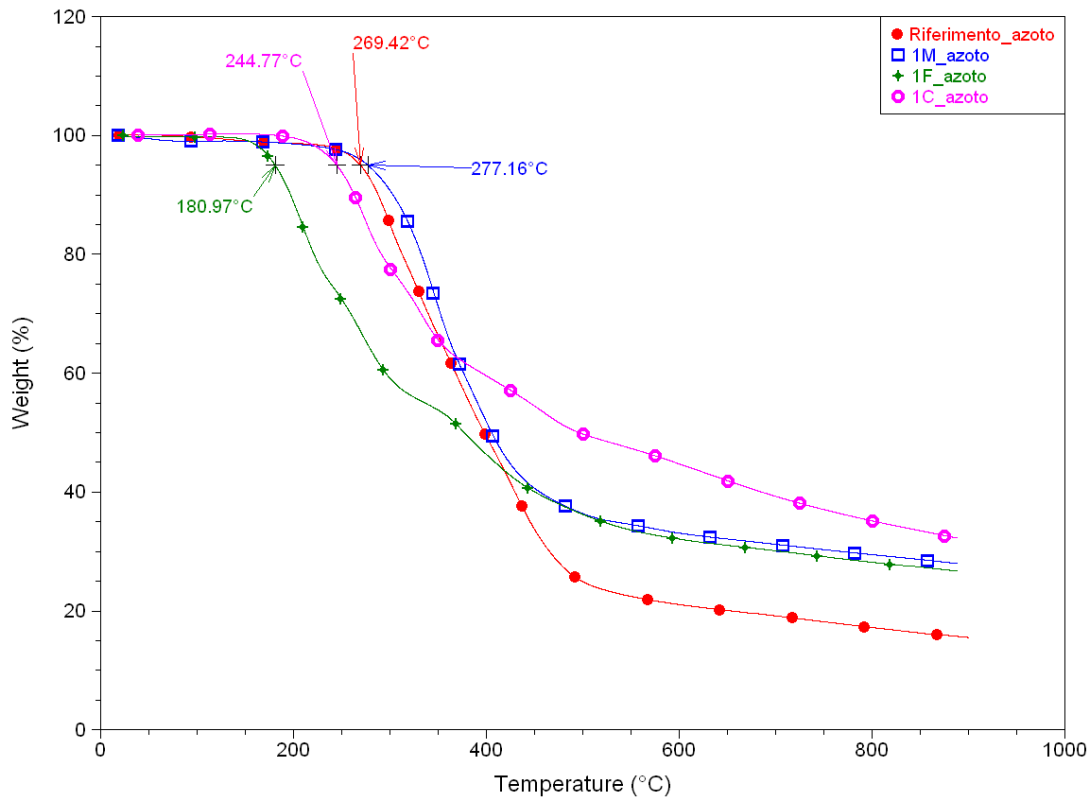


Figura 8.7. Confronto fra TGA in atmosfera inerte del campione Riferimento con i poliuretani 1M, 1F, 1C.

## 8.5 Analisi FT-IR degli espansi

Tale analisi viene impiegata, nel presente lavoro di tesi, per valutare il contenuto di isocianato libero e quali gruppi funzionali sono presenti nella schiuma per comprendere maggiormente il comportamento dei campioni. In Tabella 8.7 si riportano i numeri d'onda a cui assorbono i gruppi presenti negli espansi poliuretanicici <sup>(94)</sup>.

Tabella 8.7. Frequenza di assorbimento per schiume poliuretaniche.

Numero d'onda (cm <sup>-1</sup> )	Struttura chimica	Interpretazione
3326	N-H	Stretch N-H
3030	Ar-H	Stretch C aromatico-H
2939	C-H	Stretch C alifatico-H
2277	N=C=O	Stretch isocianato
2139	N=C=N	Stretch carbodiimmide
1718	C=O	Stretch carbonile
1640	C=O	Deformazione C=O ammido 1 <sup>a</sup>
1595	Ar-H	Deformazione anello aromatico
1512	N-H	Deformazione N-H ammido 2 <sup>a</sup>
1411	PIR	Deformazione isocianurato
1222	C-N	Stretch N-H
1098	C-O	Stretch C-O

In Figura 8.8 viene riportato lo spettro I.R. dell'espanso *IM*, dal quale si osserva la presenza di tutti i gruppi funzionali caratteristici presenti negli espansi poliuretanic; la presenza del picco a 2272 cm<sup>-1</sup> denota la presenza di isocianato libero, la presenza di gruppi aromatici a 3025 cm<sup>-1</sup> derivano dalla lignina.

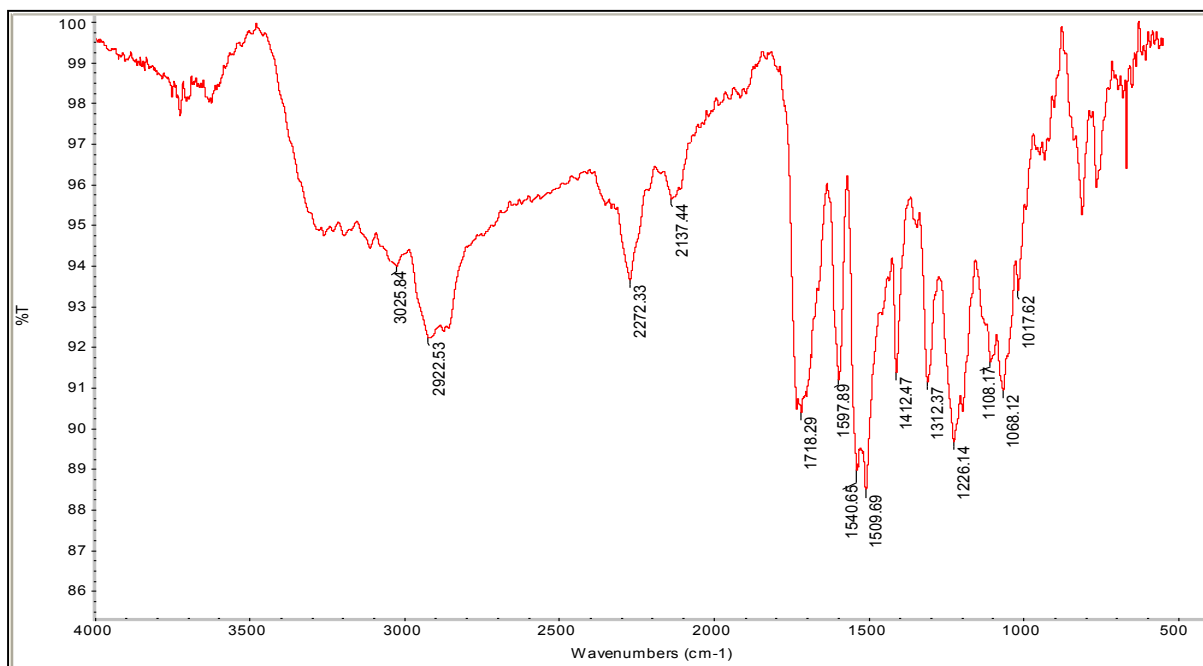


Figura 8.8. Spettro I.R. dell'espanso IM.

Di seguito, Figura 8.9, viene riportato lo spettro dell'espanso IF. Anche da questo spettro si possono identificare i gruppi funzionali degli espansi poliuretanicici, inoltre da questo spettro si identifica la presenza di OH a lunghezze d'onda di  $3290\text{ cm}^{-1}$ . Anche in questo espanso c'è isocianato libero non reagito ( $2274\text{ cm}^{-1}$ ) in quantità maggiore rispetto all'espanso IM.

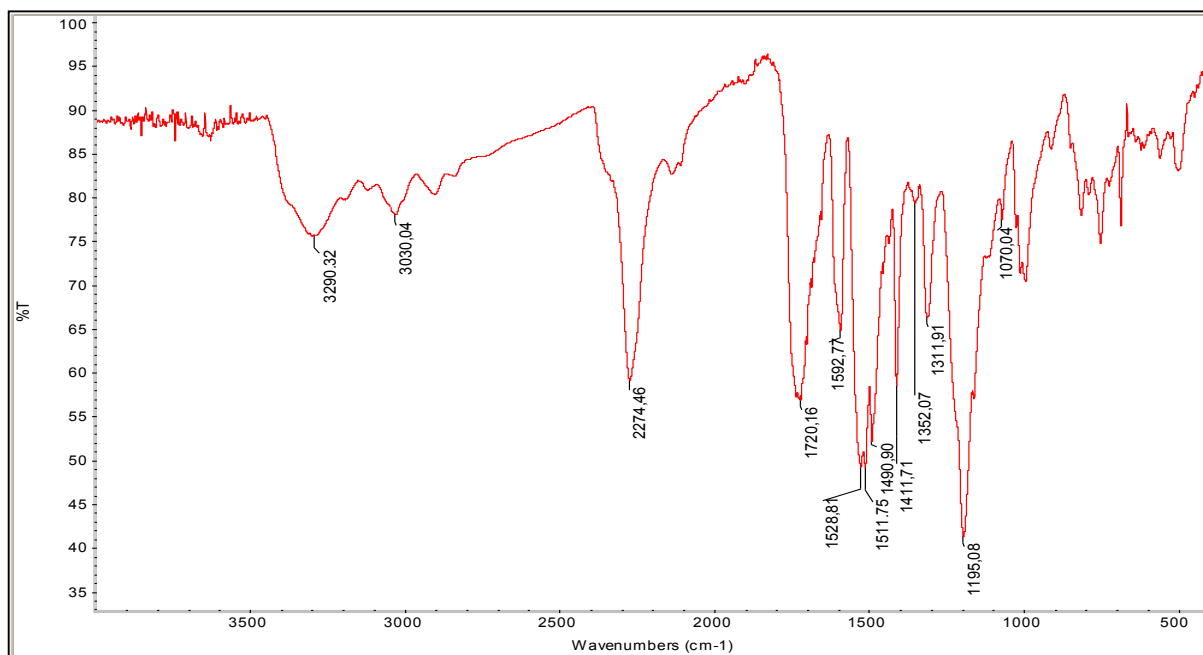
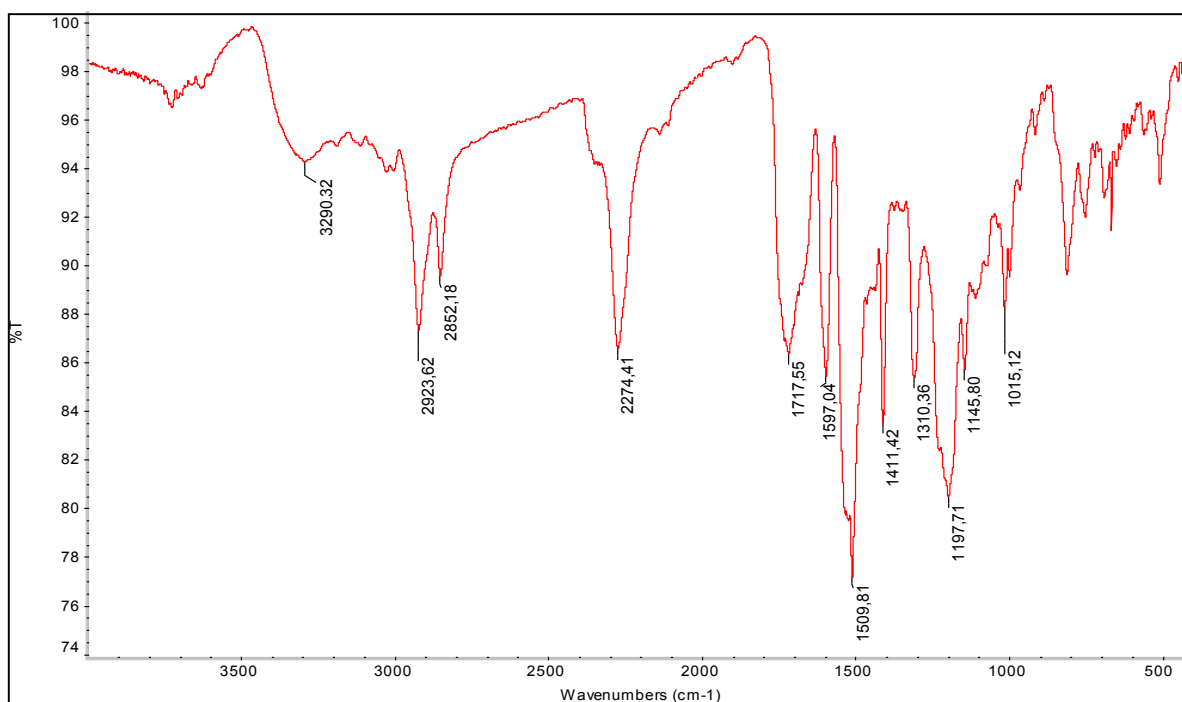


Figura 8.9. Spettro I.R. dell'espanso IF.

Infine viene riportato lo spettro I.R. dell'espanso *IC* Figura 8.10.



**Figura 8.10.** Spettro I.R. dell'espanso *IF*.

Si nota anche in questo caso, il gruppo OH ( $3290\text{cm}^{-1}$ ) che indica che parte del poliolo non è reagito. Si possono inoltre identificare tutti gli altri gruppi funzionali caratteristici degli espansi poliuretanic, e la presenza di isocianato libero ( $2274\text{ cm}^{-1}$ ) in quantità maggiore rispetto all'espanso *IM*.



# Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è analizzato il processo di liquefazione della lignina per ottenere polioli da utilizzare nella sintesi di espansi poliuretanicici rigidi. E' stato condotto uno studio per valutare come i parametri sperimentali, quali ad esempio concentrazione di catalizzatore, temperatura, tempo di reazione e solvente di liquefazione, influenzano il processo. In particolar modo, il processo di liquefazione è stato condotto con tre tipi di solventi per determinare quale potrebbe essere il più favorevole al fine della realizzazione di espansi poliuretanicici.

Inizialmente si è valutata l'efficienza della tecnologia innovativa delle microonde, confrontata con il riscaldamento convenzionale. I risultati hanno evidenziato nel reattore a microonde tempi di processo molto più brevi, a parità di qualità di prodotto e rese raggiunte.

Per tutte le reazioni di liquefazione si è dimostrato che la concentrazione di catalizzatore (acido solforico) ottimale è il 3% rispetto alla massa di solvente adoperato; tale quantità permette di attivare le reazioni di liquefazione e non favorire troppo le reazioni di ricondensazione. Si è inoltre osservato che all'aumento del tempo di reazione il numero di ossidrilici diminuisce fino ad un certo valore, in funzione delle condizioni di processo, per poi rimanere costante a causa del prevalere delle reazioni di ricondensazione su quelle di degradazione. L'aumento di temperatura consente di aumentare la velocità di reazione di liquefazione ma contemporaneamente causa anche l'aumento della velocità delle reazioni di ricondensazione causando una diminuzione nelle rese del processo e l'ottenimento, in qualche caso, di polioli estremamente viscosi e non facilmente maneggiabili (particolarmente impiegando cardanolo come solvente di liquefazione) per l'elevato contenuto di composti a più alto peso molecolare.

Con i polioli ottenuti dai processi di liquefazione in microonde in condizioni ottimizzate, sono poi stati prodotti espansi poliuretanicici caratterizzati poi dal punto di vista del comportamento al fuoco. Le schiume ottenute a partire da PEG/glicerina presentano caratteristiche migliori rispetto alle schiume poliuretaniciche di riferimento a base petrolchimica per quanto riguarda la stabilità termica e l'indice di ossigeno (LOI).

Utilizzando invece fenolo come solvente di liquefazione, le schiume realizzate hanno basso valore di LOI e stabilità termica inferiore rispetto alle altre schiume analizzate.

Infine, i poliuretani ottenuti da cardanolo hanno indice di ossigeno e stabilità termica leggermente inferiore rispetto al riferimento a base petrolchimica, però presentano una stabilità termica maggiore rispetto ai campioni con poliolo ottenuto da fenolo.

Si può concludere quindi che utilizzando come solvente di liquefazione la miscela PEG/glicerina si possono realizzare poliuretani ad elevata stabilità termica e alto indice di ossigeno impiegando in parte per la sintesi reagenti da fonte rinnovabile.



# Riferimenti bibliografici

1. Hrelja, D. (2006). Studio ed ottimizzazione di sistemi polimerici nanocompositi con migliorata reazione al fuoco. *Tesi di Laurea in Ingegneria dei Materiali*, DPCI, Università degli Studi di Padova.
2. Levchik, S. V. e E.D. Weil (2004). Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes—a review of the recent literature. *Polymer International*, **53**, 1585–1610.
3. Chattopadhyay, D. K. e D.C. Webster (2009). Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Progress in Polymer Science*, **34**, 1068-1133.
4. Randall, D. e S. Lee (2002). *The Polyurethanes Book*. Wiley & Sons Ltd., New York (U.S.A.).
5. Kiliaris, P. e C.D. Papaspyrides (2010). Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science*, **35**, 902–958.
6. Singh, H. e A. K. Jain (2008). Ignition, Combustion, Toxicity, and Fire Retardancy of Polyurethane Foams: A Comprehensive Review. *Journal of Applied Polymer Science*, **111**, 1115–1143.
7. Lorenzetti, A. (2002). Sintesi di polimeri espansi modificati: valutazione di espandenti alternativi in relazione alle caratteristiche termoisolanti e di comportamento al fuoco. *Tesi di Dottorato*, DPCI, Università di Padova.
8. Santarpia, L. (2005). *Dispense del corso di “Sistemi e Impianti Antincendio”*, Facoltà di Ingegneria per l’Ambiente ed il Territorio, Università di Roma “La Sapienza”.
9. Modesti, M. (2010). *Dispense del corso di “Ingegneria dei Polimeri”*, Facoltà di Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali, Università di Padova.
10. Sengupta, R., M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay e A.K. Bhowmick (2011). A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. *Progress in Polymer Science*, **36**: 638-670.
11. Lin, L. Z., Y.G. Yao, M. Yoshioka, e N. Shiraishi (1994). Liquefaction of wood in the presence of phenol using phosphoric acid as a catalyst and the flow properties of the liquefied wood. *J Appl Polym Sci.*, **52** (11), 1629–1636.
12. Yamada, T., Y. Hu, e H. Ono (2001). Condensation reaction of degraded lignocellulose during wood liquefaction in the presence of polyhydric alcohols. *J Adhesion Soc Japan*, **37** (12), 471–478.

13. Kobayashi, M., T. Asano, M. Kajiyama, e B. Tomita (2004). Analysis on residue formation during wood liquefaction with polyhydric alcohol. *J Wood Sci*, **50**(5), 407–414.
14. Demirbas, A. (2000). Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energ Convers Manage*, **41**(6), 633–646.
15. Lin, L. Z., Y.G. Yao, M. Yoshioka, e N. Shiraishi (1997a). Liquefaction mechanism of lignin in the presence of phenol at elevated temperature without catalysts: studies on  $\beta$ -O-4 lignin model compound. 1. Structural characterization of the reaction products. *Holzforschung*, **51**(4), 316–324.
16. Lin, L. Z., Y.G. Yao, M. Yoshioka, e N. Shiraishi (1997b). Liquefaction mechanism of lignin in the presence of phenol at elevated temperature without catalysts: studies on  $\beta$ -O-4 lignin model compound. 2. Reaction pathway. *Holzforschung*, **51**(4), 325–332.
17. Lin, L. Z., Y.G. Yao, M. Yoshioka, e N. Shiraishi (1997c). Liquefaction mechanism of lignin in the presence of phenol at elevated temperature without catalysts: studies on  $\beta$ -O-4 lignin model compound. 3. Multi-condensation. *Holzforschung*, **51**(4), 333–337.
18. Lin, L. Z., Y.G. Yao, e N. Shiraishi (2001a). Liquefaction mechanism of  $\beta$ -O-4 lignin model compound in the presence of phenol under acid catalysis. Part 1. Identification of the reaction products. *Holzforschung*, **55**(6), 617–624.
19. Lin, L. Z., Y.G. Yao, e N. Shiraishi (2001b). Liquefaction mechanism of  $\beta$ -O-4 lignin model compound in the presence of phenol under acid catalysis. Part 2. Reaction behavior and pathways. *Holzforschung*, **55**(6), 625–630.
20. Alma, M.H. e B. Acemioglu (2014). A kinetic study of sulfuric acid-catalyzed liquefaction of wood into phenol. *Chem Eng Commun*, **191**, 968–80.
21. Acemioglu, B. e MH Alma. (2002). Kinetics of wood phenolysis in the presence of HCl as catalyst. *J Appl Polym Sci.*, **85**, 1098–103.
22. Yanqiao, J., R. Xuemin, C. Xiansu e L. Qiufeng (2011). Liquefaction of lignin by polyethyleneglycol and glycerol. *Bioresource Technology*, **102**, 3581–3583.
23. Ge, J.J., R. Wu, B.L. Deng, X.H. Shi, M. Wang e W.J. Li (2003). Studies on the biodegradable polyurethane materials based on bagasse (I) the liquefaction of bagasse and preparation of polyether ester polyol. *Polymeric Materials Science & Engineering*, **19**, 194–198.
24. Chen, F.G. e Z.M. Lu (2009). Liquefaction of wheat straw and preparation of rigid polyurethane foam from the liquefaction products. *Journal of Applied Polymer Science*, **111**, 508–516.
25. Yamada, T. e H. Ono (1999). Rapid liquefaction of lignocellulosic waster by using ethylene carbonate. *Bioresour. Technol.*, **70**, 61–67.

26. Joanne, Y., C. Meijuan, Y.S. Szeto e Y. Siucheong (2009). Comparative study of liquefaction process and liquefied products from bamboo using different organic solvents. *Bioresource Technology*, **100**, 6674–6678.
27. Lee, S.H., M. Yoshioka e N. Shiraishi (2000). Liquefaction and product identification of corn bran (CB) in phenol. *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 311–318.
28. Xie, T. e F.G. Chen (2005). Fast liquefaction of bagasse in ethylene carbonate and preparation of epoxy resin from the liquefied product. *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 1961–1968.
29. Alma, MH e B. Acemioglu (2004). A kinetic study of sulfuric acid-catalyzed liquefaction of wood into phenol. *Chem Eng Commun*, **191**, 968–80.
30. Yan, YB, MM. Hu e ZH. Wang (2010). Kinetic study on the liquefaction of cornstalk in polyhydric alcohols. *Ind Crop Prod* **32**, 349–52.
31. Acemioglu, B. e M.H. Alma (2002). Kinetics of wood phenolysis in the presence of HCl as catalyst. *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 1098–1103.
32. Fang, Z., T. Sato, Jr. Smith, R.L., H. Inomata, K. Arai e A. Kozinski (2008). Reaction chemistry and phase behavior of lignin in high temperature and supercritical water. *Bioresour. Technol.*, **99**, 3424–3430.
33. Yuan, Z., S. Cheng, M. Leitch e C. Xu (2010). Hydrolytic depolymerization of alkaline lignin in hot-compressed water and ethanol. *Bioresour. Technol.*, **101**, 9308–9313.
34. Mahmood, N., Z. Yuan, J. Schmidt e C. C. Xu (2013). Production of polyols via direct hydrolysis of kraft lignin: Effect of process parameters. *Bioresource Technology*, **139**, 13–20.
35. Jasiukaityte-Grojzdek, E., M. Kunaver e C. Crestini (2012). Lignin structural changes during liquefaction in acidified ethylene glycol. *Journal of wood chemistry and technology*, **32**, 342-360.
36. Kurimoto, Y., S. Doi e Y. Tamura (1999). Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols. *Holzforschung*, **53**, 617-622.
37. Barghoorn, E.S. (1964). Evolution of cambium in geologic time. *Zimmermann, M.H.* (ed.) *Formation of Wood in Forest Trees*, p.3–17.
38. Glasser W.G. e S.S Kelley (1987). *Lignin, in encyclopedia of polymer science and engineering*. Wiley, Wiley Intersci. Publishing, New York **8**, 795–852.
39. Falkehag, S.I. (1975). Lignin in materials. *Appl. Polym. Sci.*, **28**, 247–257.
40. Boudet, A.M., C. Lapierre e J. Grima-Pettenati (1995). Biochemistry and molecular biology of lignification. *New Phytol.*, **129**, 203–239.
41. Meshitsuka G. e A. Isogai (1996). Chemical structure, hemicellulose and lignin. In: *Hon D.N.S.* (ed.) *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*. Marcel Dekker Inc., New York. p.11–34.

42. Argyropoulos, D.S. e S.B. Menachem (1998). Lignin. In: *Kaplan, D.L.* (ed.) *Biopolymers from Renewable Resources*, Springer, Berlin, p.2929–322.
43. Meister, J.J. (2002) Modification of lignin. *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.*, **24(2)**, 235–289.
44. Cazacu G., M. Capraru e V. I. Popa (2013). Chapter 8 Advances Concerning Lignin Utilization in New Materials, p 255-312.
45. Sixta, H., A. Potthast e A.W. Krotschek (2008). Chemical pulping processe. In *Handbook of Pulp*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, p. 109–229.
46. Kamm B., P. R. Gruber e M. Kamm (2006). *Biorefineries – Industrial Processes and Product. Status Quo and Future Directions*. Vol. 2. Wiley-vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
47. Alen, R. (2000). Basic Chemistry of Wood Delignification. *Appital Journal*, **8**, 58–104.
48. Chung H. e N. R. Washburn (2012). Chemistry of lignin-based materials. *Ice* **1**, 137-160.
49. Gierer, J. (1980). Chemical aspects of kraft pulping. *Wood Science and Technology*, **14**, 241–266.
50. Gierer, J.; O. Lindeberg e I. Noren (1979). Alkaline delignification in the presence of anthraquinone-anthrahydroquinone. *Holzforschung*, **33**, 213–214.
51. Pye, E. K. e J.H. Lora, (1991). The alcell process – a proven alternative to kraft pulping. *Tappi*, **74**, 113–118.
52. Pan, X.; D. Xie, K.Y. Kang, S.L.Yoon e J.N. Saddler (2007). Effect of organosolv ethanol pretreatment variables on physical characteristics of hybrid poplar substrates. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **137**, 367–377.
53. Creamer, A. W., B.A. Blackner e J.H. Lora, (1997). Properties and potential applications of a low-molecular-weight lignin fraction from organosolv pulping. *Iswpc – 9th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry – Poster Presentations Montreal: Canadian Pulp & Paper Association Technical Section*, p. 211–214.
54. Lora, J. H.; A.W. Creamer, L.C.F. Wu e G.C. Goyal, (1991). Chemicals generated during alcohol pulping: characteristics and application. *Proceedings of the 6th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Melbourne*, p 431–438.
55. Cara, C., E. Ruiz, J.M. Oliva, F. Sáez e E. Castro (2008). Conversion of olive tree biomass into fermentable sugars by dilute acid pretreatment and enzymatic saccharification. *Bioresource Technology*, **99**, 1869–1876.
56. Guo, G.L., W.H. Chen, L.C. Men e W.S Hwang (2008). Characterization of dilute acid pretreatment of silvergrass for ethanol production. *Bioresource Technology*, **99**, 6046–6053.

57. Selig, M. J., S. Viamajala, S. R. Decker, M.P. Tucker, M. E. Himmel e T. B. Vinzant (2007). Deposition of lignin droplets produced during dilute acid pretreatment of maize stems retards enzymatic hydrolysis of cellulose. *Biotechnology Progress*, **23**, 1333–1339.
58. A. R. (1954) von Hippel, *Dielectric Materials and Applications*, MIT Press, Cambridge, MA, USA.
59. Nuchter M., B. Ondruschka, W. Bonrath e A. Gum (2004). Microwave assisted synthesis-a critical technology overview. *Green Chem.*, **6**, 128–141.
60. Gedye R.N., J. B. Wei, (1998). The rapid synthesis of organic compounds in microwave ovens. *Can. J. Chem.*, **76**, 525–532.
61. Neas E. e M. Collins, 1988. *Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice* (Eds.: H. M. Kingston, L. B. Jassie), American Chemical Society, Washington, DC.
62. Baghurst D.R. e D. M. P. Mingos (1991). Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, **20**, 1–47.
63. Gabriel C. , S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. Halstead e D. M. P. Mingos (1998). Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 213–223.
64. Hayes B.L. (2002). *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*, CEM Publishing, Matthews, NC.
65. Kappe C.O. (2004). Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 6250–6284.
66. Perreux L. e A. Loupy, (2001). Microwave organic syntheses. *Tetrahedron*, **57**, 9199–9223;
67. De la Hoz., A. Diaz-Ortiz e A. Moreno (2005). Chemical society reviews. *Chem. Soc. Rev.*, **34**, 164–178.
68. Kuhnert N., (2002). Microwave-assisted reactions in organic synthesis- are there any nonthermal microwave effects?. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 1863–1866.
69. Strauss C.R., (2002). Microwave irradiation in organic reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 3589–3590.
70. Panunzio M., E. Campana, G. Martelli, P. Vicennati e E. Tamanini, (2004). Microwave in organic synthesis: Myth or reality?. *Mat. Res. Innovat.*, **8**, 27–31.
71. Chemat F. e E. Esveld, (2001). Microwave super-heated boiling of organic liquids: origin, effect and application. *Chem. Eng. Technol.*, **24**, 735–744.
72. Stass D.V., J. R. Woodward, C. R. Timmel, P. J. Hore e K. A. McLauchlan (2000). Radiofrequency magnetic field effects on chemical reaction yields. *Chem. Phys. Lett.*, **329**, 15–22.

73. Timmel C.R. e P. J. Hore (1996). Oscillating field effects on the yields of readucal pair reactions. *Chem. Phys. Lett.*, **257**, 401–408.
74. Woodward J.R., R. J. Jackson, C. R. Timmel, P. J. Hore e K. A. McLauchlan (1997). Resonant radiofrequency magnetic field effects on a chemical reaction. *Chem. Phys. Lett.*, **272**, 376–382.
75. Zhao Y., N. Yan e M. Feng (2012). Polyurethane foams derived from liquefied mountain pine beetle-infested barks. *Journal of Applied Polymer Science*, **123**, 2849–2858.
76. Hu S., C. Wan e Y. Li (2012). Production and characterization of biopolyols and polyurethane foams from crude glycerol based liquefaction of soybean straw. *Bioresource Technology*, **103**, 227–233.
77. Favretto L., (2003). Milestone's microwave labstation (review). *Mol. Div.* **7**, 287–291.
78. Kappe O. C., e A. Stadler, (2005). *Microwaves in organic and Medicinal Chemistry. Wiley-vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.*
79. Jin, Y., X. Ruan, X. Cheng e Q. Lu, (2010). liquefaction of lignin by polyethylene glycol and glycerol. *Bioresour. Technol.*, **102**, 3581–3583.
80. Hui P., Z. Zhifeng, Y.H. Chung, (2012). Microwave-assisted liquefaction of wood with polyhydric alcohols and its application in preparation of polyurethane (PU) foams. *J. wood prod.*, **70**, 461-470.
81. Sequeiros a., L. Serrano, R. Briones e J. Labidi (2013). Lignin Liquefaction Under Microwave Heating. *Journal of Applied Polymer Science*, **130**, 3292–3298.
82. Bhunia HP, Jana RN, Basak A, Lenka S e GB Nando (1998). Synthesis of polyurethane from cashew nut shell liquid (CNSL), a renewable resource. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, **36**, 391-400.
83. Dittadi, M. (2011). Sviluppo di espansi poliuretanicici da materie prime rinnovabili. *Tesi di Laurea in Scienza e Ingegneria dei materiali*, DPCI, Università di Padova.
84. Bari L. (2005). Reazione al fuoco. Le pareti Poroton® e la nuova normativa italiana. *Pubblicazione online.*
85. Associazione Italiana Polistirene Espanso (2006). Il comportamento al fuoco e la classificazione dei materiali nella direttiva europea CPD 89/106. Decreti, norme e classificazione dell'EPS. *Pubblicazione online.*
86. Stefani, A. (2005). I nuovi poliuretani. Presentato al *Convegno sull'Efficienza energetica in edilizia*, Venezia (Italia), 7-9 Aprile.
87. American Society for testing and materials (1984). *Annual Book of ASTM Standards – Volume 08.02 Plastics (II): D1601-D3099*. American Society for testing and materials, Philadelphia (U.S.A.), 642-648.

88. Ministero dell'Interno (1984). D.M. 26 Giugno 1984. Classificazione di reazione al fuoco ed omologazione dei materiali ai fini della prevenzione degli incendi. Pubblicato nella Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana.
89. Lorenzetti, A., D. Hrelja, S. Besco, M. Roso e M. Modesti (2010). Improvement of nanoclays dispersion through microwave processing in polyurethane rigid nanocomposite foams. *Journal of Applied Polymer Science*, **115**, 3667–3674
90. Singh, H., T. P. Sharma e A. K. Jain (2007). Reactivity of the raw materials and their effects on the structure and properties of rigid polyurethane foams. *Journal of Applied Polymer Science*, **106**, 1014–1023.
91. Cui, L., M. D.Khramov, C. W. Bielawski, D.L. Hunter, P.J. Yoonc e D.R. Paul (2008). Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 1: Surfactant degradation. *Polymer*, **49**, 3751–3761.
92. Schedin, F., A. K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson e K. S. Novoselov (2007). Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Natur*, **6**, 652.
93. Modesti, M., A. Lorenzetti, S. Besco, D. Hrelja, S. Semenzato, R. Bertani e R.A. Michelin(2008). Synergism between flame retardant and modified layered silicate on thermal stability and fire behavior of polyurethane nanocomposite foams. *Polymer Degradation and Stability*, **3**, 2166-2171.
94. Lorenzetti A. (1999). Influenza della grafite espandibile sulla stabilità termica e reazione al fuoco di espansi poliisocianurici. *Tesi di Laurea in Scienza e Ingegneria dei materiali*, DPCI, Università di Padova.





# Ringraziamenti

Sicuramente questa esperienza è iniziata nel peggiore dei modi con la Tua mancanza. Ha lasciato dentro me un vuoto quasi incolmabile togliendomi la voglia di proseguire, ma che ho trovato per poter essere qui oggi, con malinconia e soddisfazione a ripensare al tuo ultimo sms e posticipare il tuo “Ciao ingegnere!”, so che saresti fiero di me.

Voglio innanzitutto ringraziare mia mamma e mio papà sia per il sostegno morale ma soprattutto economico: si sono sempre privati di tutto pur di farmi raggiungere i miei sogni. Ringrazio il mio fratellone che ad ogni sconfitta universitaria era sempre pronto a dirmi: “la scuola non è tutto”.

Ringrazio la prof.ssa Lorenzetti perché se oggi sono qui è anche grazie a lei! Grazie per avermi seguita nella stesura e realizzazione della tesi e per tutto il resto! Grazie anche al prof. Modesti per avermi accolta nel suo laboratorio. Ringrazio inoltre tutto il gruppo dei “polymer’s friends” perché hanno reso questi mesi di lavoro molto divertenti creando un gruppo eccezionale, ma ringrazio in particolar modo Romeo per l’aiuto tecnico ma anche per le sue massime e “Brusca” per avermi “insegnato” l’arte delle schiume!!

Grazie a Elisa e Vale che sono con me a condividere anche questo traguardo, nella speranza di un post laurea uguale al post maturità. Ringrazio loro: Edo e Greg per esserci stati sempre nel momento del bisogno ma soprattutto quando era ora di fare festa. Grazie al Dami per il sostegno tecnico e a Davide per il caffè del venerdì pomeriggio. Ringrazio le mie coinquiline per le serate con i proseccchi e quelle dove la camera veniva trasformata in un salone d’estetica. Ringrazio Linda per aver reso il pianto un tutt’uno con la risata. Grazie a Claudio per tutto quello che ha fatto per me e per esserci stato quando avevo estremo bisogno. Ringrazio Giulia che anche da lontana c’è sempre stata. Voglio anche ringraziare le mie compagne di corso con le quali abbiamo superato le difficoltà universitarie.

Ringrazio infine, non per importanza, il Mio Stefano per tutto quello che fa per me, per essere riuscito a ridarmi il sorriso e, nonostante io sia una gran rompi scatole, per essere sempre al mio fianco pronto a sostenermi, nella speranza che tutto ciò possa continuare per molto molto tempo.

Ringrazio tutti anche chi non ho nominato per essere stati parte della mia vita fino a questo grande passo, anche solo per un semplice istante.