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

STUDIO DI PROCESSI PER LA RIDUZIONE DEL CONTENUTO DI BISFENOLO A IN PRODOTTI DI GLICOLISI AL FINE DEL LORO RICICLO

Relatore: Prof. Michele Modesti

Correlatore: Dott.ssa Eleonora Dal Lago

Laureando: MIRCO MILAN

ANNO ACCADEMICO 2021/2022

Riassunto

Questo studio si focalizza sull'abbattimento di uno dei prodotti della glicolisi del *blend* PC-PET. Il prodotto di interesse è il bisfenolo A (BPA), uno dei due monomeri utilizzati nella produzione del PC. A seguito della rottura dei legami nella catena polimerica del policarbonato ad opera del glicole nel processo di glicolisi si riforma il BPA che è una sostanza cancerogena e la sua concentrazione deve essere monitorata. In questo studio per l'abbattimento si sono confrontate due diverse strategie che utilizzano due diversi set di reagenti: il primo set è composto dal solo etilen carbonato (abbreviato in EC), un estere carbonilico ciclico del glicole etilenico, mentre il secondo è costituito da due reagenti, urea e glicole etilenico. Con entrambi i set di reagenti si dovrebbe avere la modifica del bisfenolo A nei suoi rispettivi idrossieteri corrispondenti (idrossi etil etere e bisidrossi etil etere). Per ognuno di questi set sono state condotte prove sul bisfenolo A puro per determinare le quantità ottimali di reagente da utilizzare e successivamente si è lavorato sull'abbattimento del BPA contenuto nel glicolizzato del *blend* PC/PET, per confermare il funzionamento in questo composto che presenta molte sostanze che potrebbero interferire con la reazione voluta. Lo studio si è quindi concentrato sulla cinetica di abbattimento del bisfenolo A, la cui concentrazione deve essere inferiore 1000 ppm, limite imposto dalla legge per consentire l'impiego della miscela di polioli ottenuta dalla glicolisi, e sulla conferma del meccanismo di reazione coinvolto. Infine, viene trattata la valorizzazione di questi prodotti di glicolisi, i quali sono utilizzati come polioli (100% o in miscela con altri polioli) per la sintesi di espansi poliuretanici rigidi.

Sommario

Capitolo 1 11
Il riciclo delle materie plastiche 11
1.1. Il concetto di Economia Circolare [1-5] 11
1.2. Tecniche di riciclo [1-2] 14
1.2.1. Riutilizzo e riciclo primario 14
1.2.2. Riciclo secondario 15
1.2.3. Riciclo terziario 15
1.2.4. Riciclo quaternario 19
Capitolo 2 21
Il prodotto in esame 21
2.1. Il blend studiato 21
2.2. I componenti del blend PC-PET 22
2.2.1. Polietilentereftalato (PET) [6-7] 22
2.2.2. Policarbonato (PC) [8-9] 24
2.3. Il problema del Bisfenolo A [10-14] 26
Capitolo 3 29
Materiali Impiegati 29
3.1. Materiali per l'abbattimento del BPA 29
3.1.1. Bisfenolo A 29
3.1.2. Glicoli 31
3.1.3. Etilen Carbonato 34
3.1.4. Urea 35
3.1.5. Catalizzatori 36
3.2. Materiali per la produzione di schiume 38
3.2.1. Polioli 38
3.2.2. Isocianato 39
3.2.3. Catalizzatori 40
3.2.4. Siliconi 41
3.2.5. Espandenti 41
3.2.6. Aditivi Antifiamma 42
Capitolo 4 43
Strumentazione e metodi 43
4.1. Layout del reattore di laboratorio 43
4.2. Strumentazioni e metodi per l'analisi 44

4.2.1. Spettroscopia in infrarosso in trasformata di Fourier (FT-IR) 44
4.2.2. Misurazione della viscosità 46
4.2.3. Cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC) 47
4.2.4. Determinazione del numero di ossidrile 52
4.3. Strumentazioni e metodi per l'analisi degli espansi poliuretanici 54
4.3.1. Analisi della conducibilità termica 54
4.3.2. Analisi delle proprietà meccaniche 56
Capitolo 5 57
Prove sperimentali con etilen carbonato 57
5.0 Da colorare di bianco per nascondere 57
5.1. Prove sul BPA puro 59
5.1.1. Analisi del prodotto tramite HPLC 61
5.1.2. Analisi tramite spettrometria di massa 67
5.1.3. Analisi del prodotto tramite spettrofotometria FT-IR 69
5.2. Prove sperimentali sul blend PC-PET 75
5.2.1. Determinazione del numero di ossidrile 76
5.2.2. Analisi del prodotto tramite HPLC 76
5.2.3. Analisi del prodotto tramite spettrofotometria FT-IR 81
Capitolo 6 83
Prove sperimentali con urea e monoetilen glicole 83
6.1. Sintesi dell'etilen carbonato 83
6.2. Prove sperimentali sul BPA puro 87
6.2.1. Analisi del prodotto tramite HPLC 87
6.2.2. Analisi del prodotto tramite spettroscopia FT-IR 89
6.3. Prove sul blend PC-PET 92
6.3.1. Analisi del prodotto tramite spettrofotometria FT-IR 92
6.3.2. Determinazione del numero di ossidrile 93
6.3.3. Analisi del prodotto tramite HPLC 94
Capitolo 7 105
Produzione degli espansi 105
7.1. Fondamenti teorici 105
7.2. Risultati 108
7.2.1. Proprietà fisiche e meccaniche 110

Introduzione

Le materie plastiche offrono delle ottime performance fisiche (carico a rottura, resistenza all'impatto, resistenza a fatica, ecc.) e chimiche (resistenza al calore, resistenza ad acidi e basi, ecc.), oltre alla più facile ed economica lavorazione rispetto ai materiali tradizionali (metalli, vetro, legno, ceramica); di conseguenza in questi anni, molti di questi materiali sono stati sostituiti dalle materie plastiche in varie applicazioni industriali. La diffusione su larga scala porta però un grosso svantaggio: il tasso di produzione delle materie plastiche è di gran lunga superiore al tasso di recupero a fine vita; questo comporta che la soluzione di più facile destinazione per lo smaltimento siano le discariche, ma oltre ad essere poco sostenibili a livello ambientale, stanno diventando economicamente onerosa a causa dell'obbiettivo delle normative europea in campo di rifiuti che mirano alla 'discarica zero'.

Il problema ecologico delle discariche innesca la nota economia circolare, che ha l'obbiettivo di chiudere il ciclo di vita dei materiali polimerici reinserendoli nel processo produttivo degli stessi in modo da evitarne l'accumulo. Ciò è possibile grazie al riciclaggio, settore molto in espansione negli ultimi anni, che propone diverse tecniche tra cui il riutilizzo che però non sempre risulta adatto ai materiali plastici come invece lo è per i materiali metallici; una seconda alternativa consiste nel recupero energetico tramite incenerimento, ma anche questa via ha subito forti restrizioni dalle normative europee a causa delle emissioni nocive; le tecniche invece più favorevoli sono il riciclo di tipo fisico che sfrutta il recupero meccanico dei polimeri per reinserirli nel processo di lavorazione, e di tipo chimico, il quale sfrutta reazioni che portano alla depolimerizzare delle catene polimeriche per riottenere i monomeri di partenza e rigenerare così nuovo materiale. Tra le reazioni coinvolte nei processi di riciclo chimico vi sono la glicolisi, l'idrolisi e l'alcolisi. La glicolisi, che è la più usata industrialmente, tramite l'azione di un'agente depolimerizzante che è un glicole, consente di demolire il polimero per ottenere un prodotto simile ad un poliolo, che poi può essere impiegato per la sintesi di nuovi materiali, in questo caso espansi poliuretanici rigidi.

Il presente studio si focalizza sulla fase di post glicolisi del *blend* PC-PET con lo scopo di ridurre sotto un limite di legge il contenuto di una particolare sostanza cancerogena, il bisfenolo A, che si produce in seguito alla depolimerizzazione del PC. Se tale valore non è inferiore alla concentrazione limite di 1000 ppm, il prodotto per essere utilizzato necessita di speciali procedure.

Sono stati studiati i parametri di processo, quali tipo di reagenti per l'abbattimento, il tipo di catalizzatore e la sua quantità, i rapporti $\frac{Reagente}{Bisfenolo}$. In particolare, l'analisi si è focalizzata sui

meccanismi di reazione condotti da due diversi set di reagenti; il primo set è a base di etilen carbonato e il secondo set è a base di urea + glicole etilenico.

Il presente lavoro viene suddiviso nei seguenti capitoli:

- Capitolo 1: viene presentata una panoramica generale sul concetto di economia circolare e sulle principali tecniche di riciclaggio dei materiali polimerici.

- Capitolo 2: sono descritti i due costituenti del *blend* in esame, il PC e il PET, e il composto da abbattere, il bisfenolo A.

- Capitolo 3: espone le caratteristiche delle materie prime impiegate durante il processo di post glicolisi e nella sintesi degli espansi poliuretanici (schiume).

- Capitolo 4: riguarda le strumentazioni e i metodi implementati nell'analisi dei prodotti di post glicolisi e delle schiume.

- Capitolo 5: vengono raggruppati tutti i test sperimentali eseguiti con etilen carbonato.

- Capitolo 6: vengono raggruppati tutti i test sperimentali eseguiti con urea e glicole etilenico.

- Capitolo 7: sono presentati i fondamenti teorici, le analisi ed i risultati relativi alla produzione degli espansi poliuretanici rigidi sintetizzati a partire dal poliolo trattato.

Le prove sperimentali sono state effettuate nei laboratori del *Polymer Engineering Group* presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Padova.

Capitolo 1

Il riciclo delle materie plastiche

I materiali plastici trovano applicazione in ogni settore dell'industria moderna e hanno sostituito risorse come metalli, legno e vetro grazie alle loro ottime proprietà intrinseche che possono essere modificate facilmente agendo su diversi parametri (*polymerization degree*, catalizzatori, cariche, *blend*) e al loro basso costo, nonché alla facilità di lavorazione e alle moltitudini di forme ottenibili. Tuttavia, le plastiche generalmente vengono utilizzate solo una volta prima dello smaltimento per motivi sia economici (costa meno produrle da zero che rilavorarle) sia fisici (c'è una degenerazione delle proprietà meccaniche). Questo si traduce in una produzione e uno scarto molto intensivi di queste materie e questo vuol dire che bisogna cercare delle soluzioni alternative per ridurre gli accumuli.

1.1. Il concetto di Economia Circolare [1-5]

Ad oggi in molti paesi dell'UE, la prima soluzione di smaltimento è ancora la discarica che di media occupa un buon 30%. In alcuni paesi, dove le restrizioni nelle discariche sono molto elevate la soluzione di maggior interesse è il recupero energetico per incenerimento (combustione dei rifiuti) che però è comunque fonte di sostanze tossiche seppur sia una soluzione preferibile rispetto alla discarica (sviluppa CO_2 e H_2O). In tutti i paesi europei, comunque, si sta affermando il recupero via riciclo, occupando un buon 35% nel 2018, contro un 29,4% del 2014. L'obbiettivo europeo '*zero waste'* consiste nella completa dismissione delle discariche: entro il 2035 il rilascio in discarica dei rifiuti urbani nell'UE non potrà superare il 10%.

Il modello di riciclo è basato sul concetto dell'economia circolare la cui idea cardine è riprogettare la vita ciclica dei rifiuti, considerandoli come risorse da riutilizzare sotto forma di materie prime seconde, contrapponendosi alle pratiche che prevedono necessariamente processi di incenerimento o discarica, e tendendo ad annullare o diminuire sensibilmente la quantità di rifiuti da smaltire. Lo scopo è quindi la minimizzazione degli sprechi e la valorizzazione delle risorse senza compromettere la qualità della vita dei consumatori ed evitare la perdita di ricavi per i produttori, in contrasto con la teoria esistente da secoli basata sull'economia lineare (prendere, produrre, utilizzare, smaltire).

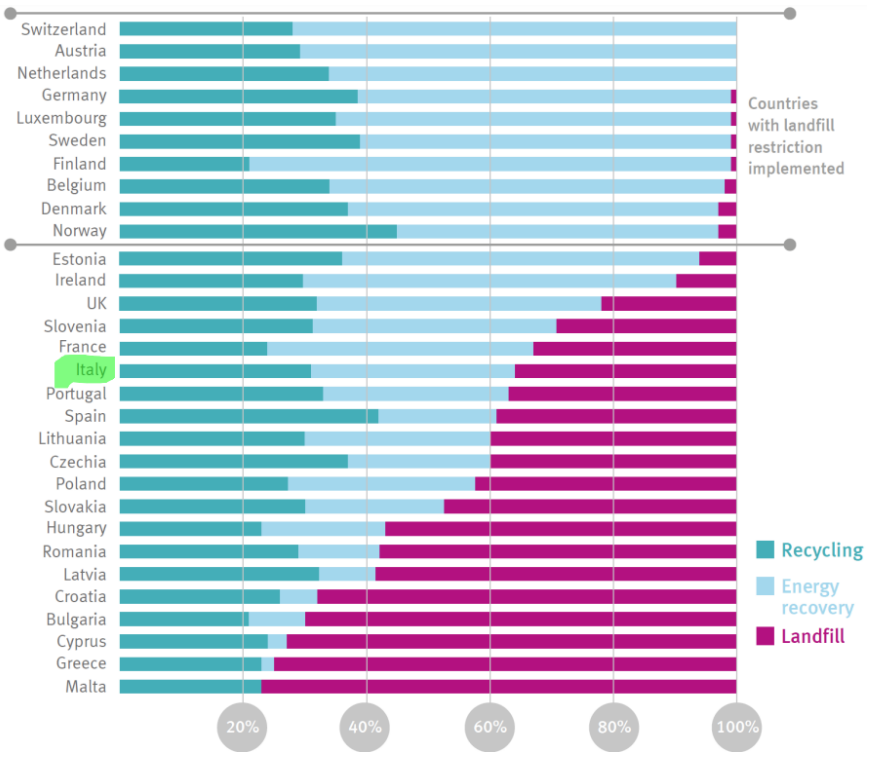


Figura 1.1-1: Tassi di riciclaggio, recupero energetico e discarica di rifiuti plastici post-consumo per paese nel 2018

Questa teoria è stata introdotta nel contesto legislativo europeo con la Direttiva 2008/98/CE, la quale impone una gerarchia delle diverse possibilità di trattamento dei rifiuti; essa viene riassunta dalla 'Piramide di sostenibilità', strettamente connessa con l'obiettivo europeo 'discarica zero' che viene definito nella stessa Direttiva.

La Piramide si basa sui seguenti concetti:

- *Riduzione:* prevenzione prima che un materiale diventi rifiuto tramite la promozione dello sviluppo di nuove tecnologie *green* che permettano un risparmio di risorse naturali, riducendone i rischi di inquinamento. Inoltre, è consigliabile che i manufatti abbiano un design semplice in modo da permettere un'agevole separazione dei costituenti principali in fase di recupero.

- *Riutilizzo:* prolungare la vita utile di un manufatto usandola per lo stesso impiego, una volta che il primo periodo di impiego è considerato terminato; un esempio può essere il riuso degli imballaggi per lo stesso impiego originario, oppure iniziative di *refitting*, ossia adattare i materiali a nuovi utilizzi.

- *Riciclo:* reimpiego dei rifiuti in processi produttivi in cui essi abbiano o meno la medesima funzione per cui sono stati creati originariamente.

- *Recupero di energia:* è il classico incenerimento diretto dei rifiuti, i quali vengono impiegati come combustibili al fine di recuperare il calore prodotto dalla combustione; questo processo è realizzato in impianti di termovalorizzazione o grazie a nuovi processi pirolitici.

- *Smaltimento:* deposito in discarica; è da considerarsi come ultima alternativa solamente e per i rifiuti che non possono essere recuperati, ma è necessario cercare di ridurre al minimo questa modalità di scarto che è destinata a sparire in futuro.

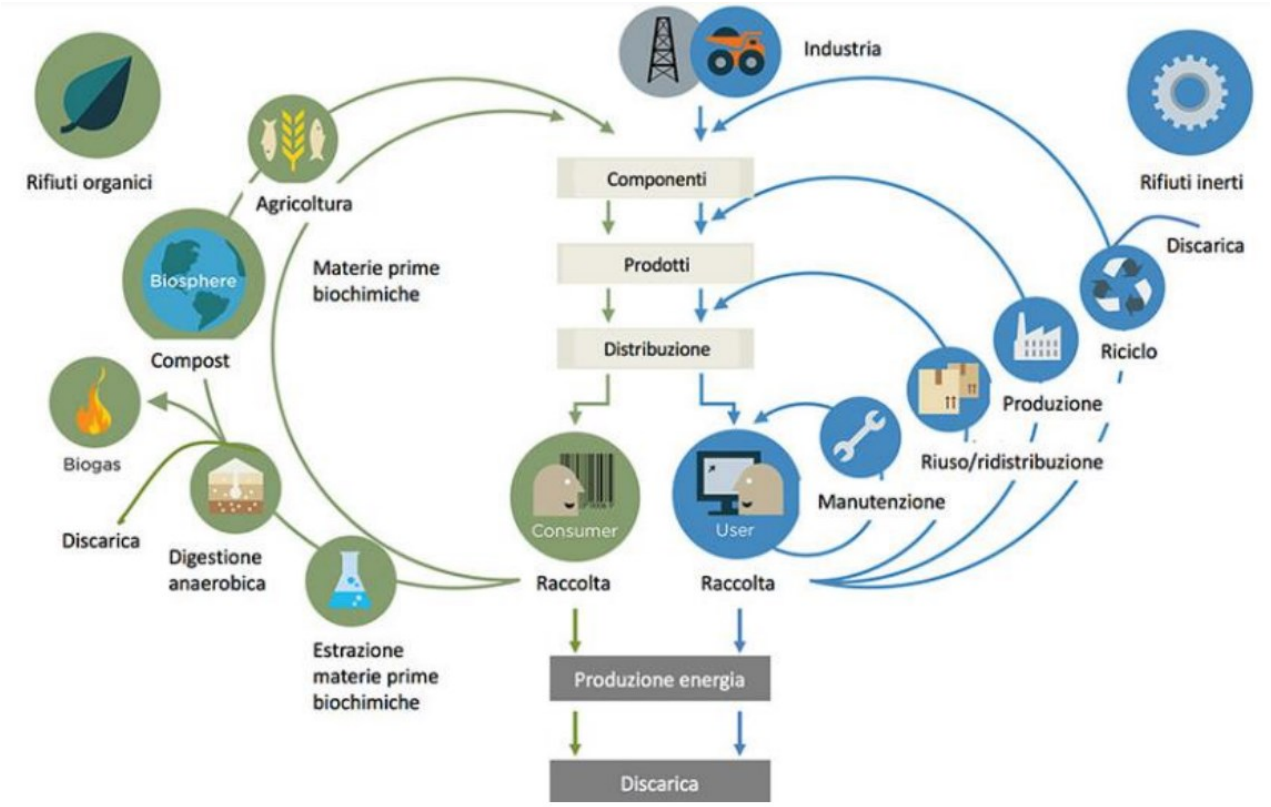


Figura 1.1-2: schema esemplificativo dell'economia circolare

1.2. Tecniche di riciclo [1-2]

Di seguito vengono riportate le tipologie di riciclo

- Riciclo 0 (o riutilizzo).
- Riciclo primario (o re-estrusione).
- Riciclo secondario (o meccanico).
- Riciclo terziario (o chimico).

1.2.1. Riutilizzo e riciclo primario

Il riutilizzo, anche chiamata tecnica di riciclo di ordine zero, è una tecnica molto basilare in quanto non richiede energia o altre risorse. È il semplice riutilizzare il materiale, ma non risulta essere un metodo di recupero adatto alle plastiche. Ad esempio, il continuo riutilizzo delle bottiglie in PET non è salutarmente consigliato a lungo andare in quanto il polimero tende ad assorbire contaminanti che poi vengono rilasciati nei cibi. Oppure il polimero tende ad assorbire i sapori si una bevanda e rilasciarli nella nuova bevanda una volta riutilizzato, alterandone i sapori. Perciò, sebbene il riutilizzo comporti una serie di vantaggi ambientali come la conservazione di combustibili fossili, la riduzione dell'energia e delle emissioni inquinanti, esso non viene generalmente considerato tra le principali tecniche di riciclaggio per i materiali polimerici.

Il riciclo primario è la comune re-estrusione; si riferisce al riciclaggio in stabilimento degli scarti di materiale plastico. Questi vengono macinati finemente sottoforma di pellets e reintrodotti nel ciclo di estrusione insieme al polimero vergine in modo da ottenere manufatti costituiti dallo stesso materiale. Questo processo è generalmente impiegato per la sua semplicità e il suo costo ridotto; inoltre permette di ottenere un prodotto di qualità equiparabili al materiale iniziale, ma è applicabile solamente per scarti puliti e appartenenti ad una singola tipologia di polimero.

1.2.2. Riciclo secondario

Il riciclo secondario, chiamato anche riciclo fisico o meccanico, è una metodologia di recupero dei materiali plastici attraverso processi meccanici; le plastiche di scarto vengono macinate finemente, re-estruse ed additivate di cariche, ottenendo così un manufatto diverso da quello da cui è derivato. Questo tipo di riciclo è più facile e quindi ottimizzato su polimeri come PP, PE e PET, mentre su plastiche più complesse, o semplicemente contaminate risulta essere meno efficace. Il materiale deve essere preparato appositamente attraverso una riduzione in scaglie o in polvere grazie ad operazioni di macinazione e triturazione, seguita da separazione, lavaggio, estrusione e granulazione. Tutti questi trattamenti sono necessari al fine di avere un prodotto il più puro possibile, omogeneo nelle proprietà e di alta qualità. Lo svantaggio di questa tecnica è la degradazione delle proprietà del materiale ad ogni ciclo di riciclo in quanto il peso molecolare del riciclato viene ridotto a causa delle reazioni di scissione delle catene per l'alta temperatura o tracce di impurezze acide (nei polimeri da policondensazione).

1.2.3. Riciclo terziario

Il riciclo terziario o riciclo chimico è il processo che porta alla depolimerizzazione del polimero in monomeri nel caso di poliesteri e poliammidi o in idrocarburi nel caso di poliolefine; la depolimerizzazione può essere totale o parziale a seconda del polimero e delle condizioni di reazione. I monomeri, previa separazione e purificazione (centrifugazione, distillazione, cristallizzazione), vengono poi nuovamente polimerizzati per rigenerare i polimeri originari e possono essere miscelati anche con materiale vergine. I materiali più adatti a questo tipo di recupero sono il PET, il poliuretano (PU) e i nylon grazie alla presenza di gruppi funzionali reattivi.

Il riciclo chimico comprende due classificazioni di trattamenti

- i processi di termolisi: prevedono la decomposizione del polimero grazie all'azione del calore, ottenendo prodotti di raffineria ad alto valore aggiunto. Rientrano in questa categoria pirolisi, gasificazione, idrogenazione e cracking.

- i processi di chemiolisi nei quali avviene la depolimerizzazione delle plastiche a monomeri; poliammidi, poliesteri e poliuretani possono essere depolimerizzati da reazioni di sintesi reversibili per ottenere diacidi, dioli e diammine. Questa seconda categoria di riciclo chimico è ottenuta tramite processi di idrolisi, alcolisi, glicolisi e amminolisi, i quali usano agenti di

decomposizione quali, rispettivamente, acqua, alcol, glicole e ammine, ottenendo un'alta resa nei rispettivi monomeri.

Nonostante il riciclo terziario abbia numerosi vantaggi, il problema principale sta sull'economicità del processo che ne limita la diffusione su larga scala rispetto alle altre tipologie di riciclaggio. La ricerca scientifica però sta avanzando verso lo sviluppo di nuovi processi che consentano di ottimizzare costi e qualità dei prodotti.

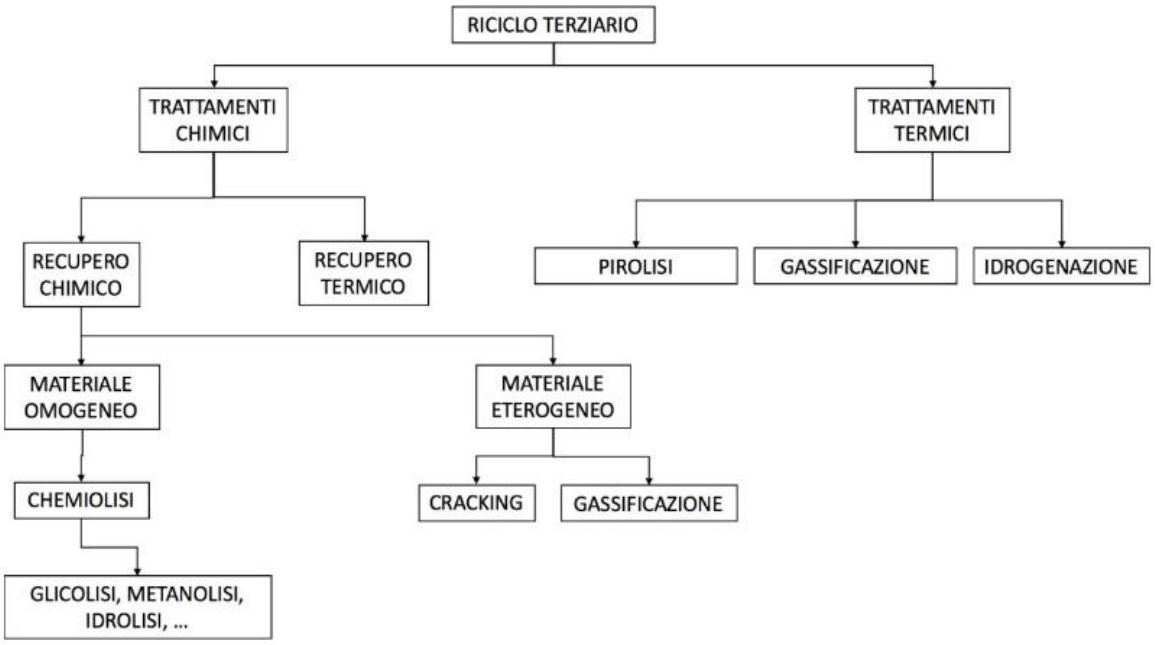


Figura 1.2-1: tipologie di riciclo terziario

1.2.3.1. Processi termici

- *Pirolisi*: è la degradazione della plastica per riscaldamento in un'ambiente in assenza di ossigeno, al fine di ottenere i monomeri di partenza o oli combustibili. Questo processo permette il recupero di diverse tipologie di polimeri (anche in *blend* misti) che altrimenti sarebbero difficilmente riciclabili in altri modi; i rifiuti plastici che vengono convertiti in idrocarburi producono sostanze gassose e liquide, come nafta o cere, con un alto potere calorifico. La temperatura di processo dipende dal tipo di polimero e generalmente varia tra 400°C e 800°C: ad esempio la pirolisi di PE e PP richiede temperature superiori ai 700°C. Questo trattamento risulta una valida alternativa allo smaltimento in discarica, in quanto le emissioni di gas tossici sono di gran lunga inferiori rispetto al classico incenerimento, oltre al fatto che c'è una bassa concentrazione dei contaminanti nel residuo solido e la resa

raggiungibile è elevata; tuttavia, sono necessarie numerose operazioni di purificazione dei prodotti.

- *Cracking catalitico*: consente di ottenere varie frazioni di carburante partendo esclusivamente da polimeri puri (soprattutto poliolefine e PS che sono costituiti esclusivamente da C e H) al fine di ottenere prodotti gassosi, liquidi e cere; si lavora sempre in atmosfera inerte e vengono impiegati catalizzatori acidi per abbassare la temperatura di decomposizione, velocizzare la degradazione e modificare i prodotti risultanti. Rispetto alla pirolisi, i carburanti ottenuti dal *cracking* sono costituiti da frazioni più leggere.

- *Idrogenazione* o *idrocracking:* consiste nell'aggiunta di idrogeno ai processi di *cracking* o pirolisi, portando alla riduzione della formazione di composti organici e ridurre i contaminanti contenuti nelle materie prime (zolfo, azoto, ossigeno); quindi è un processo dove avvengono contemporaneamente due reazioni: il *cracking* e l'idrogenazione i due processi risultano essere complementari in quanto rispettivamente endotermico ed esotermico e quindi il fabbisogno energetico totale sarà inferiore comparato al solo *cracking*. I prodotti che si ottengono sono di elevata qualità; inoltre è assente la produzione di diossine ed i composti alogenati e solforati formati a seguito dell'idrogenazione vengono scaricati come sali. Di contro però ha un elevato costo a causa dell'utilizzo di idrogeno e di particolari catalizzatori.

- *Gassificazione*: è una combustione svolta in deficit di ossigeno a temperature superiori a 1300°C. Si svolge nella maggior parte dei casi con una precisa quantità di ossigeno puro, ma si può anche usare l'aria che ha il vantaggio della riduzione del costo e della semplificazione del processo. Lo svantaggio derivante dall'impiego di aria è che l'azoto causa una riduzione del potere calorifico dei prodotti per effetto di diluizione nei gas combustibili. Un processo ideale di gassificazione dei rifiuti plastici è in grado di produrre gas ad alto potere calorifico e un residuo solido completamente combusto. Il prodotto gassoso principale è il *syngas*, una miscela di H_2 e CO, il quale viene usato come intermedio di sintesi di altri prodotti dell'industria chimica. Il vantaggio principale rispetto all'incenerimento è la produzione di *syngas* al posto di anidride carbonica e acqua; inoltre, lavorando con un difetto di ossigeno si sfavorisce la formazione di diossine, SO_x, NO_x e Cl_2.

1.2.3.2. Processi chimici

Sono adatti per polimeri come PET, PC e PU, perché i più adattabili per questo trattamento che è in grado di riprodurre i monomeri originali

- *Idrolisi:* è la reazione tra polimero e acqua, portando alla totale depolimerizzazione a monomeri. Lo svantaggio è l'impiego di alte temperature solitamente superiori ai 200°C, alte pressioni (ad esempio l'idrolisi del PET richiede 1,4-2 MPa) e lunghi tempi per la completa depolimerizzazione. I prodotti che si ottengono sono solitamente intermedi del polimero, quali dimeri e trimeri, o polioli il cui impiego finale è come combustibili o per la produzione di altri polimeri vergini. Un classico esempio di idrolisi è quella del PET, la quale può avvenire in tre diversi ambienti: acido, alcalino e neutro e permette di riottenere il BHET che può essere riprocessato assieme a monomero vergine o in alternativa, in condizioni più spinte, si può ottenere l'acido tereftalico (ma non è ancora implementata a livello industriale per le alte temperature richieste, la difficoltà di purificazione dell'acido e la lentezza del processo).

- *Alcolisi:* è la reazione fra il polimero ed un alcool; i prodotti ottenuti dipendono dalle condizioni di reazione (temperatura, tipo di alcool e catalizzatore). Un esempio è la metanolisi, dove l'agente di decomposizione è il metanolo; essa è impiegata nel riciclo chimico del policarbonato che porta alla produzione del monomero di partenza, il bisfenolo A. Il grado di depolimerizzazione dipende da temperatura, tempo di reazione e dal rapporto polimero/alcool e quindi si otterranno diversi prodotti. Un altro esempio è la metanolisi del PET che consente di ottenere il dimetiltereftalato (l'estere dell'acido tereftalico, il DMT); rispetto alla glicolisi permette una purificazione finale dei prodotti più facile, ma costi di processo più elevati.

- *Glicolisi:* tecnica di riciclo che utilizza i glicoli (alifatici o oligomeri) come agenti depolimerizzanti ed è tipicamente utilizzata per i polimeri di condensazione come poliammidi, poliesteri o polimeri di addizione consentendo di ottenere una resa in monomeri particolarmente alta portando alla formazione di dioli, diammine, diacidi o oligomeri; questi prodotti vengono poi impiegati per riprodurre i polimeri originali o nuovi materiali. I glicoli più utilizzati sono l'etilenglicole (EG), il propilenglicole (PG), il butilenglicole, il dietilenglicole (DEG) e il dipropilenglicole (DPG) e la scelta influenza il tempo e la temperatura di reazione.

1.2.4. Riciclo quaternario

Denominato anche termovalorizzazione o incenerimento, è la combustione dei rifiuti plastici per produrre energia sotto forma di calore. Può essere effettuato mediante incenerimento diretto dei rifiuti oppure miscelandoli assieme ad un combustibile ausiliario.

I materiali polimerici possiedono un potere calorifico molto elevato (alcuni esempi sono riportati in Tabella 1.2-1) e se vengono bruciati producono acqua e anidride carbonica come i combustibili derivati da petrolio. Queste proprietà rendono la plastica un ottimo combustibile, sebbene tale metodo di riciclaggio sia qualificato come ecologicamente inaccettabile a causa dei rischi per la salute derivanti dalle sostanze tossiche liberate, in particolare i gas serra o le diossine. Perciò questa tecnica, sebbene sia la più efficiente per la riduzione in volume di materie plastiche accumulate, viene presa in considerazione solamente quando gli altri processi di recupero non sono attuabili per ragioni economiche. In passato era l'unica tecnica di smaltimento dei rifiuti plastici misti ma oggi esistono valide alternative.

Materiale	**P.C. [MJ/kg]**
PA	19.0-37.0
PMMA	25.1
PVC	20.0
PE	46.0
PP	46.0
PS	41.0
PC	29.3
PET	33.4
Carbone	21.0-32.6
Petrolio	42.0-46.0
Gas naturale	52.0
Metano	54.0

Tabella 1.2-1: potere calorifico di alcune plastiche e alcuni combustibili

Il riciclo delle materie plastiche

Capitolo 2

Il prodotto in esame

In questo capitolo viene descritto il *blend* studiato, dando una presentazione generale dei polimeri che la compongono; infine, si esamina la sostanza da abbattere esplicitandone i rischi per la salute umana.

2.1. Il blend studiato

La miscela in esame in questo lavoro di tesi è ottenuta mediante glicolisi di un *blend* PC-PET 70-30 impiegato nell'industria dell'automotive per produrre le griglie dei radiatori e gli *spoiler* laterali.

Per *blend* si indica una miscela fisica tra più polimeri, i quali possono legati da legami covalenti o legami intermolecolari. Nel primo caso si parla in generale di copolimero; nel secondo caso di *blend* polimerico.

Un *blend* può essere:

- Miscibile: c'è la formazione di un'unica fase omogenea e termodinamicamente stabile.

- Immiscibile: si verifica una separazione della miscela in più fasi macroscopiche.

- Compatibilizzato: le fasi sarebbero immiscibili, ma con l'uso di particolari sostanze si aumenta l'adesione interfacciale creando un legame fra le due fasi.

I *blend* vengono prodotti per ottenere polimeri che abbiano proprietà finali direttamente correlate a quelle dei composti puri in base al rapporto di mescolamento e l'obbiettivo è creare una miscela che esalti le migliori proprietà dei singoli e minimizzi i punti di debolezza. Ciò è possibile solo se il *blend* è miscibile, se è immiscibile bisogna usare degli agenti compatibilizzatori. PC e PET sono due polimeri chimicamente simili e facilmente processabili dove generalmente la naturale separazione tra fasi viene mantenuta volutamente, in modo che il PET rimanga cristallino (*blend* immiscibile) ma grazie all'aggiunta di catalizzatori che promuovono reazioni di transesterificazione (la miscibilità tra PC e PET dipende principalmente dal grado di transesterificazione ottenuto durante il processo di

mescolamento) si ottiene una sostanza plastica con un elevato equilibrio globale di proprietà che le consente di essere categorizzata ad alte prestazioni, fornendo anche l'opportunità di un miglior controllo della viscosità e della riduzione dei costi del materiale. Queste reazioni di transesterificazione avvengono grazie ad agenti che promuovono reazioni di scambio estereo quando i polimeri sono allo stato fuso, in cui quindi si può verificare il passaggio da *blend* immiscibile a miscibile. Inoltre, impiegando particolari catalizzatori, si può annullare la naturale tendenza alla formazione di una fase cristallina (PET) e una amorfa (PC). I *blend* PC/PET consentono di ottenere polimeri ad alte prestazioni, combinando la buona resistenza agli urti, la stabilità dimensionale, le elevate proprietà meccaniche e termiche del PC con l'eccellente resistenza chimica del PET.

2.2. I componenti del blend PC-PET

Di seguito viene data una descrizione generale dei due costituenti del *blend* analizzato, il polietilen tereftalato (PET) ed il policarbonato (PC).

2.2.1. Polietilentereftalato (PET) (6-7)

Il PET è un polimero lineare termoplastico, brevettato in Inghilterra nel 1941 come polimero per fibre tessili sintetiche. La via più semplice di sintesi è l'esterificazione dell'acido tereftalico (PTA) con il glicole etilenico (EG) e conseguente eliminazione di acqua. Industrialmente si può partire dal dimetiltereftalato che è più facilmente purificabile. In questo caso si ha l'eliminazione di metanolo, anziché di acqua.

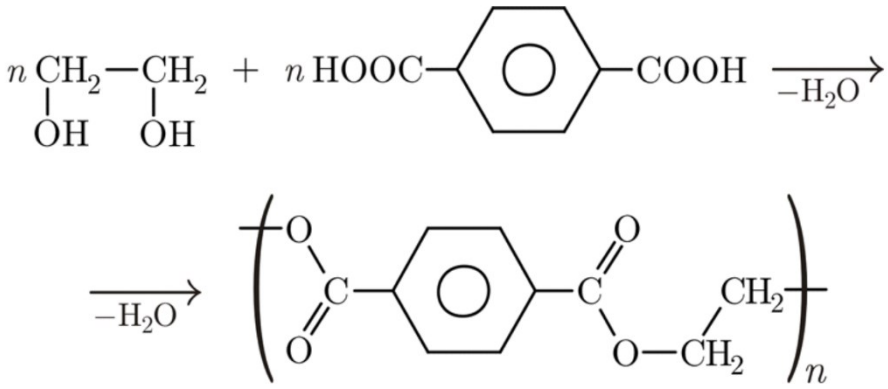


Figura 2.2-1: schema di sintesi del PET

A mano a mano che si allunga la catena il peso molecolare e la viscosità del fuso aumentano e una volta raggiunto il peso molecolare voluto, il materiale viene raffreddato e ridotto in pellets attraverso diversi sistemi: si può estrudere il fuso attraverso una filiera in un bagno raffreddante e quindi tagliare il materiale con lame, oppure farlo colare su un cilindro raffreddato ad acqua per poi tagliarlo in due direzioni perpendicolari. Si può ottenere un polimero amorfo oppure semicristallino a seconda delle condizioni operative. Il riciclo chimico del PET è fatto facendolo reagire con un diolo, solitamente glicole etilenico, in una reazione di transesterificazione tra i gruppi esterei del PET; il glicole va a rompere i legami esterei e rimpiazzarli con gruppi ossidrili terminali. Il prodotto ottenuto è un monomero, il bis-2-idrossietiltereftalato (BHET), il quale viene purificato e trova diversi impieghi:

- Riformare il PET miscelandolo con i monomeri puri così ottenendo un polimero parzialmente riciclato.

- Sintetizzare resine poliestere insature, che sono poi utilizzate in poliuretani, schiume e nella produzione di vari copolimeri.

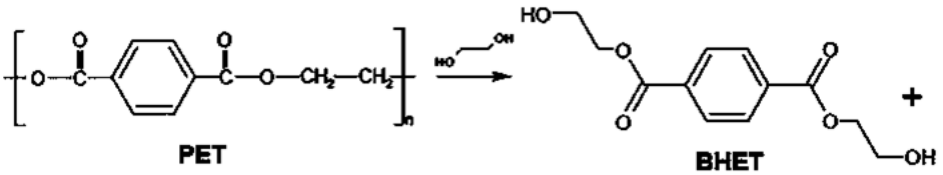


Figura 2.2-2: glicolisi del PET ad opera del MEG

La maggior parte della produzione mondiale di PET riguarda le materie sintetiche (oltre il 60%), con la produzione di bottiglie che rappresenta circa il 30% della domanda globale, grazie alla sua elevata trasparenza nei contenitori soffiati, all'alta resistenza meccanica anche con piccoli spessori, alla trascurabile permeabilità alla CO_2 e al costo relativamente basso.

2.2.2. Policarbonato (PC) [8-9]

Il policarbonato, il cui nome deriva dai gruppi di carbonato che si trovano nella sua catena principale, è un materiale lineare termoplastico amorfo, la cui scoperta risale al 1953 grazie a *Schnell*, *Bottenbruch* e *Krimm* di *Farbenfabriken Bayer,* l'attuale *Bayer*, e poco dopo indipendentemente da *Fox* di *General Electric*.

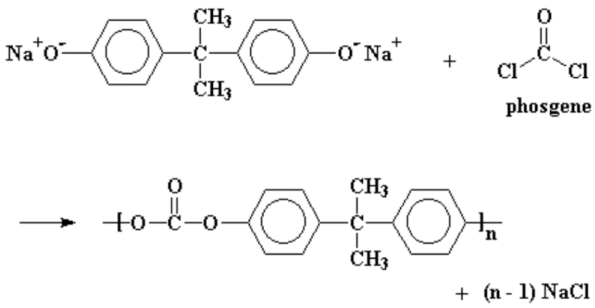


Figura 2.2-3: schema di sintesi del PC

Il processo più comune è tra bisfenolo A e fosgene in ambiente basico creato da NaOH in un processo a stadi dove l'intermedio è il sale sodico del BPA (Figura 2.2-3). Il fosgene, comunque, data la sua reattività elevata può reagire anche con il BPA non attivato e produrre HCl come prodotto uscente. Più in dettaglio, il processo consiste nel far reagire bisfenolo A con fosgene a 20-40°C in una miscela bifasica formata da una fase acquosa alcalina e una fase organica immiscibile (come diclorometano); il BPA è disciolto nella fase acquosa e il fosgene in quella organica ed il contatto fra le due fasi porta alla formazione di oligomeri. Generalmente viene impiegato un 10-20% molare di fosgene in eccesso, in quanto una piccola parte di esso viene idrolizzata; inoltre, per minimizzare questo problema, viene utilizzato un pH compreso tra 9 e 11. Dopo la formazione di oligomeri di policarbonato viene aggiunto un catalizzatore, generalmente ammine terziarie alifatiche, in modo da aumentare il peso molecolare del prodotto e catalizzare l'idrolisi dei gruppi terminali cloro-carbonati dovuti all'eccesso di fosgene.

Questo tipo di polimerizzazione, chiamata polimerizzazione interfacciale, ha numerosi svantaggi impiantistici ed ambientali: il largo eccesso di solventi clorurati va ad inquinare l'ambiente e le acque di lavaggio, oltre ad aumentare i problemi di corrosione già dovuti alla presenza di acidi forti e di conseguenza tutto si ripercuote sulla purezza del polimero. Una nuova alternativa verde per la produzione di PC è il processo *Asahi* che sfrutta come materie prime ossido di etilene (EO) e CO_2; essendo quest'ultima un sottoprodotto dell'industria dell'EO, in questo modo si evita il suo rilascio in atmosfera.

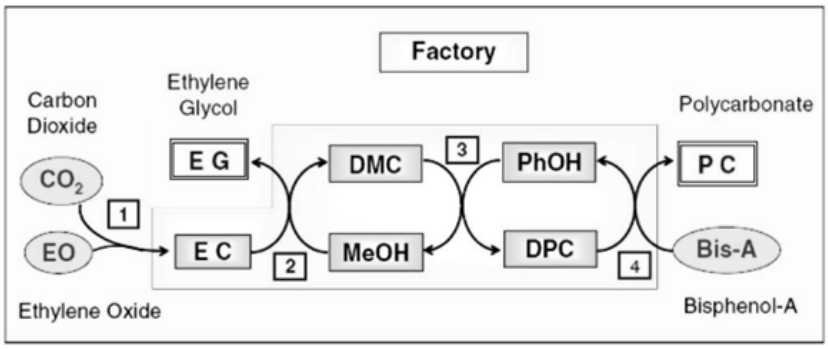


Figura 2.2-4: schema del processo Ashai

L'unico sottoprodotto è il glicole etilenico (MEG), che può essere commercializzato anche in grandi quantità e quindi è un ricavo. Il reattore utilizzato per la polimerizzazione in fase liquida utilizza solo la gravità come forza motrice, consentendo un importante risparmio di energia. Infine, non sono necessarie fasi di separazione e purificazione del policarbonato.

Il PC sebbene presenti qualche regolarità nella struttura macromolecolare viene catalogato come materiale amorfo. La sua struttura complessa, caratterizzata da aromaticità, determina le proprietà fisiche e chimiche della molecola: il materiale è molto tenace e riesce ad assorbire e distribuire l'energia dell'urto grazie alla capacità del gruppo carbonile (O-C=O) di ruotare attorno al legame con l'anello aromatico e quindi di disperdere l'energia dell'impatto.

Il riciclo meccanico prevede una triturazione degli scarti previa purificazione, alla quale segue un processo di re-etrusione. Un esempio è nel campo automobilistico: il PC di scarto dagli interni dell'auto viene riprocessato per produrre pezzi non in vista (es: tubature dell'aria condizionata).

Il riciclo chimico del PC prevede una reazione di glicolisi (Figura 2.2-5). Viene impiegato glicole etilenico e si ha lo sviluppo di CO_2 come sottoprodotto e come prodotto principale il bisfenolo A; l'impiego principale di questa miscela, costituita da composti generalmente chiamati polioli, è nella produzione di espansi rigidi.

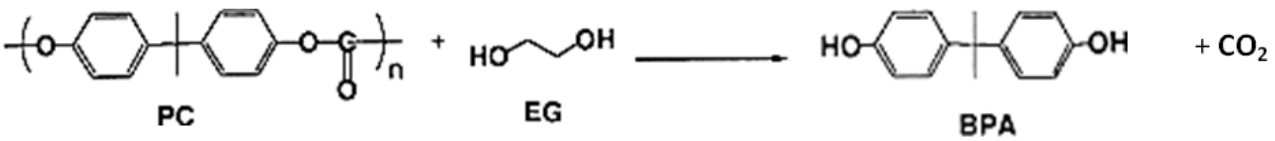


Figura 2.2-5: glicoli del PC ad opera del MEG

2.3. Il problema del Bisfenolo A [10-14]

Il BPA è il composto principale che viene prodotto dalla glicolisi del PC, oltre alla formazione di polioli quali il mono idrossietil-etere di bisfenolo A (MHE-BPA) ed il bis idrossietil-etere di bisfenolo A (BHE-BPA). La pericolosità di questo composto è un problema nell'applicazione di queste miscele in quanto se ne è presente una concentrazione troppo elevata deve essere catalogata come sostanza cancerogena.

Il problema principale legato alla presenza di bisfenolo A è causato dalla sua tossicità in quanto interferente endocrino. In generale, l'esposizione a BPA può verificarsi in condizioni in cui il monomero, residuo nel manufatto polimerico per la non completa polimerizzazione o per idrolisi, migra dal contenitore verso gli alimenti o le bevande contenute in esso. L'esposizione a cui è soggetta una persona al BPA avviene principalmente attraverso il cibo posto in contatto con materiali contenenti tale sostanza (es: biberon in policarbonato, articoli per la tavola, contenitori e lattine per alimenti e bevande rivestite con resine epossidiche); oppure, più raramente, il BPA può essere trasferito sulla pelle da certi tipi di carta da stampa come alcune tipologie di ricevute. Oltre alle esposizioni di queste tipologie, possono essere esposti a contaminazione anche chi lavora nella fabbricazione di prodotti contenenti BPA. Altre fonti di esposizione relativamente minori sono: sigillanti per fessure dentali, rivestimenti superficiali a base di resine epossidiche e adesivi.

Il bisfenolo A possiede alcune caratteristiche simili agli ormoni; di conseguenza può interferire con i cicli ormonali e causare preoccupazioni su possibili rischi per la salute; in dettaglio sono stati studiati gli effetti su vari macrosistemi del corpo umano quali quello enzimatico, androgeno, neurologico, epatico e riproduttivo e in diversi stadi della vita umana quali lo stato fetale, l'infanzia e l'età adulta. È stato riscontrato che il BPA è un interferente endocrino cioè secondo la definizione adottata dalla Unione Europea è una sostanza esogena, o una miscela, che altera la funzionalità del sistema endocrino, causando effetti avversi sulla salute di un organismo, oppure della sua progenie o di una (sotto)popolazione" (*European Workshop on the Impact of Endocrine Disrupters on Human Health and Wildlife, Weybridge, UK, 2-4/12/1996, via European Commission, The Endocrine Disruptor Website*).

Gli interferenti endocrini, differentemente ad altre sostanze, esercitano relazioni di effetti di esposizione opposti poiché le basse dosi esercitano spesso effetti più potenti rispetto alle dosi più elevate. Esistono prove palesi che indicano come gli interferenti endocrini creino un aumento della probabilità di cancro, problemi dello sviluppo, diabete, obesità e sindrome metabolica e sembra altamente probabile che possano contribuire alla sterilità della persona soggetta. Infatti, sono stati condotti vari studi per quanto riguarda gli effetti tossici del bisfenolo A sulla la riproduzione maschile:

i dati mostrano come l'esposizione cronica al BPA ha un forte impatto sul primo ciclo di spermatogenesi e da qui viene l'importanza di un controllo sull'esposizione agli interferenti endocrini durante le fasi iniziali della vita con particolare attenzione a gravidanza, allattamento e infanzia. È stato dimostrato inoltre, che il BPA si trova in quasi tutti i campioni di siero umano, soprattutto in quello di persone provenienti da paesi sviluppati; inoltre, ne è stata riscontrata la presenza nell'urina, nel liquido amniotico, nel tessuto placentare e nel sangue del cordone ombelicale. Come risultato dei problemi di salute legati all'esposizione umana al bisfenolo A, questo composto è ora strettamente monitorato in prodotti specifici, compresi i beni per bambini.

Dal 2008, diversi paesi hanno sostenuto studi per indagare sul BPA e fissare i livelli di soglia per un'esposizione sicura. Negli Stati Uniti, la *Food and Drug Administration* (FDA) fissa il livello di sicurezza giornaliero a 5 mg/kg, mentre, in Europa, l'*Autorità Europea per la Sicurezza Alimentare* (EFSA) ha fissato il livello di sicurezza giornaliero a 4 µg/kg.

I numerosi studi condotti per la valutazione degli effetti del bisfenolo A sulle risposte immunitarie degli animali in laboratorio hanno riportato una varietà di effetti, alcuni dei quali contraddittori. Per indirizzare questi risultati divergenti, è stato condotto uno studio completo ed ufficiale di trattamento cronico del BPA testato sui ratti. L'alterazione più sostanziale è stato l'aumento della linfoproliferazione (sindrome autoimmune) in ratti maschi di età di un anno. Ad eccezione di questo risultato, le variazioni statisticamente significative associate all'esposizione al BPA nei ratti sono per lo più sporadiche e non dipendenti dalla dose. Inoltre, tali alterazioni sono per lo più di magnitudine moderata e non hanno mostrato alcuna tendenza persistente in un periodo superiore ad un anno. Sulla base di questi risultati, si è affermato che le alterazioni dovute al BPA difficilmente alterano la competenza immunitaria nei ratti adulti. Purtroppo, nel caso del bisfenolo A il numero limitato di studi sugli esseri umani esposti non è sufficiente per giungere a conclusioni in merito al possibile rischio nelle fasi di sviluppo o di riproduzione. In Tabella 2.3-1 vengono riportati gli effetti avversi del bisfenolo A in funzione seconda della dose assimilata.

Il prodotto in esame

Dose $\left[\frac{\mu g}{kg \cdot giorno}\right]$	**Effetti misurati in studi su ratti e topi**
0.025	"Cambiamenti permanenti nei genitali"
0.025	"Cambiamenti nel tessuto mammario che predispongono le cellule all'azione degli ormoni e sostanze cancerogene"
1	"Effetti avversi sulla riproduzione e cancerogeni a lungo termine"
2	"Incrementa il peso della prostata del 30%"
2	"Perdita di peso, riduzione della distanza ano-genitali in entrambi i sessi, segni di pubertà precoce."
2.4	"Diminuzione del testosterone nei testicoli."
2.5	"Cellule del seno predisposte al cancro"
10	"Cellule della prostata più sensibili agli ormoni e cancro"
10	"Diminuzione comportamenti materni"
30	"Invertito le normali differenze sessuali nella struttura del cervello e comportamento"
50	Effetti avversi neurologici si verificano in primati non umani
50	Disturbi nello sviluppo ovarico
50	Limiti correnti sull'esposizione al bisfenolo A U.S. (linee guida dell'EPA)

Tabella 2.3-1: effetti avversi del BPA in funzione della dose assorbita

Capitolo 3

Materiali Impiegati

In questo capitolo vengono riportati tutti i materiali impiegati, suddivisi in base al loro impiego, distinguendo tra quelli utilizzati nel processo di abbattimento e quelli necessari alla produzione di nuove schiume.

3.1. Materiali per l'abbattimento del BPA

Per abbattimento si intente la serie di reazioni atte a diminuire la concentrazione di bisfenolo A trasformandolo nei rispettivi idrossieteri.

3.1.1. Bisfenolo A

Il composto da abbattere è il bisfenolo A la cui formula chimica è $C_{15}H_{16}O_2$, e la cui formula di struttura è presentata in Figura 3.1-1.

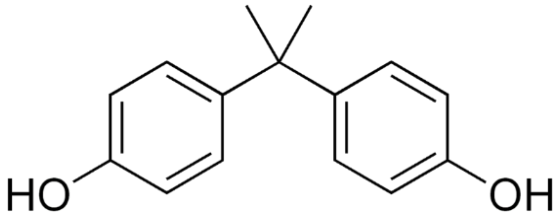


Figura 3.1-1: struttura del bisfenolo A

Come riportato in Figura 3.1-2, viene preparato tramite condensazione dell'acetone (da cui il suffisso A nel nome) e del fenolo in rapporto molare 1:2 [15]. La reazione è catalizzata da un acido (acido cloridrico o una resina sulfonata poliesterea).

Materiali Impiegati

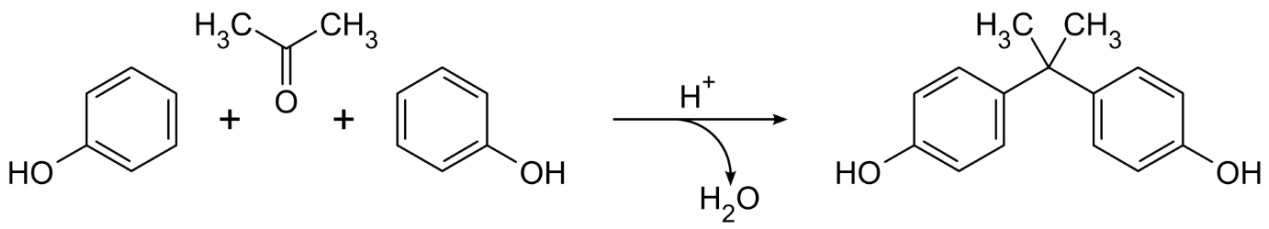


Figura 3.1-2: reazione di sintesi del bisfenolo A

Le principali caratteristiche chimiche e fisiche del BPA vengono riportate in Tabella 3.1-1, mentre il suo spettro FT-IR viene riportato in Figura 3.1-3.

Proprietà	Valore
Densità [g/cm^3]	1.195
Punto di fusione [°C]	158
Massa molare [u.m.a.]	228,3
Solubilità a 22°C [ppm]	120-300

Tabella 3.1-1: principali proprietà del bisfenolo A

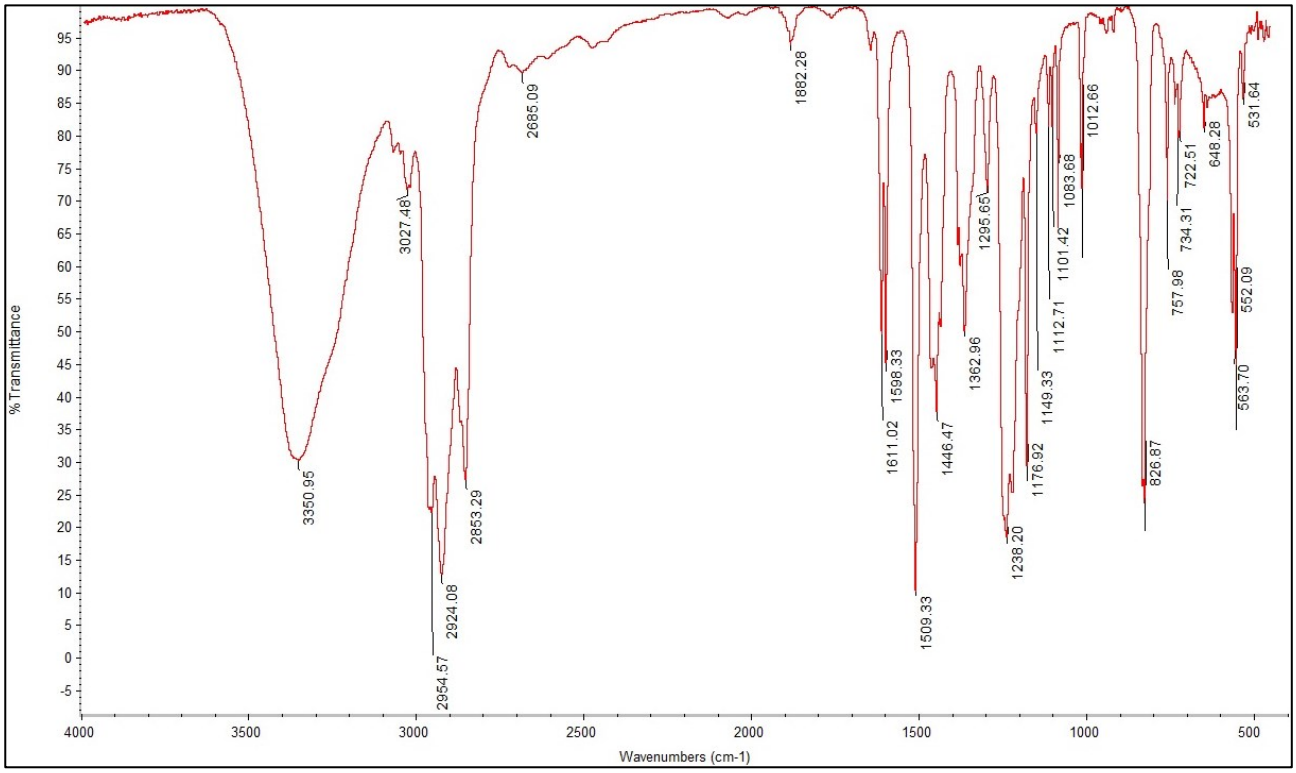


Figura 3.1-3: Spettro FT-IR del bisfenolo A

In questo studio si utilizza il BPA puro per fare una serie di prove. Per la serie successiva, il BPA è contenuto nella miscela di polioli perché prodotto dalla glicolisi del policarbonato.

3.1.2. Glicoli

Vengono impiegati due tipi di glicole

- il dietilenglicole che viene sfruttato dalle reazioni di abbattimento con etilen carbonato (primo set di prove) nelle quali funge da solvente di reazione.
- il monoetilenglicole usato nelle reazioni con urea dove funge da solvente di reazione e anche da reagente (secondo set di prove).

3.1.2.1. DEG

Il glicole dietilenico (DEG), la cui formula chimica è $C_4H_{10}O_3$, presenta la struttura mostrata in Figura 3.1-4.

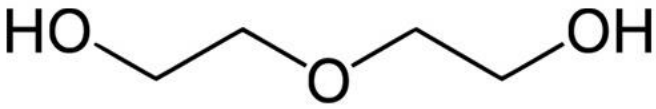


Figura 3.1-4: struttura del glicole dietilenico

Viene ottenuto come prodotto secondario nella produzione del glicole etilenico [16], come riportato al paragrafo 3.1.2.2.

Le principali caratteristiche chimiche e fisiche del DEG vengono elencate nella Tabella 3.1-2 mentre il suo spettro FT-IR viene presentato in Figura 3.1-5.

Proprietà	**Valore**
Densità [g/cm^3]	1.12
Punto di ebollizione [°C]	245
Massa molare [u.m.a.]	106.1
Viscosità a 25°C [cPoise]	36.8
Numero di ossidrile $\left[\frac{mg_{KOH}}{g}\right]$	1057

Tabella 3.1-2: principali proprietà del glicole dietilenico

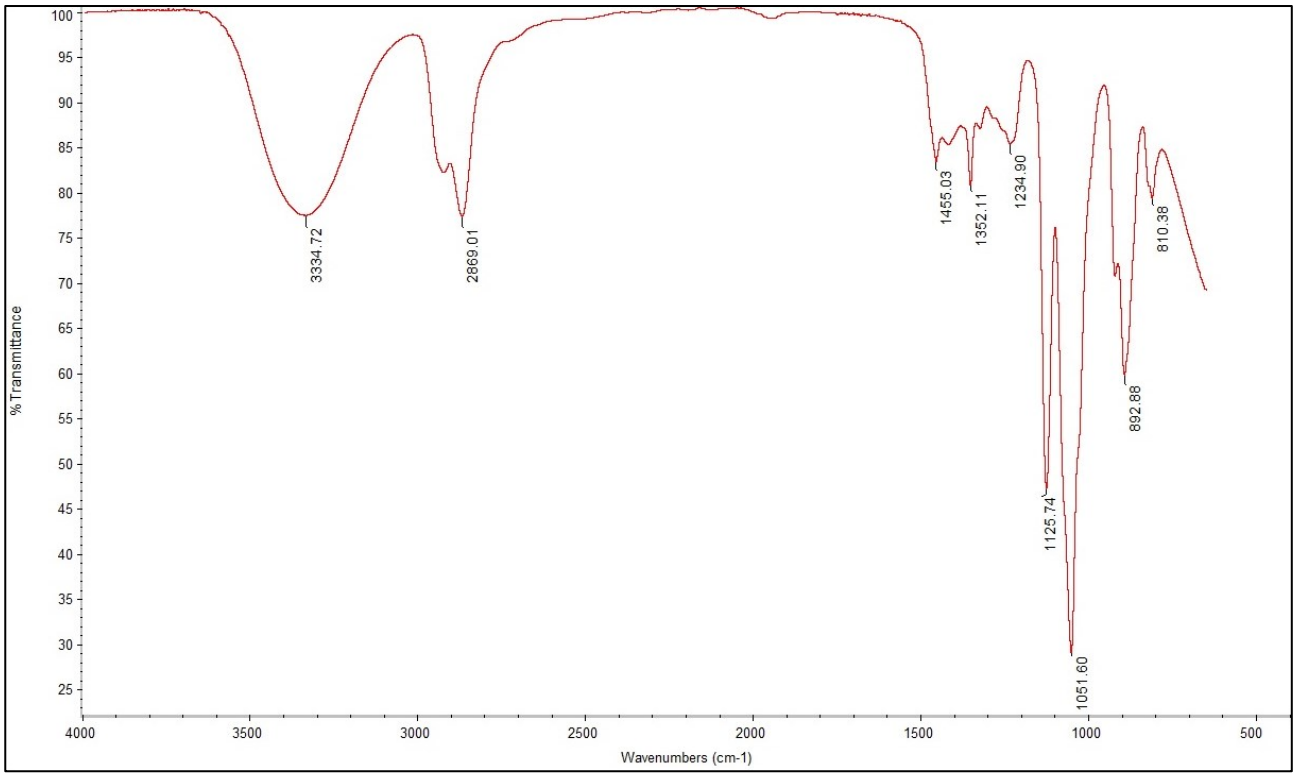


Figura 3.1-5: spettro FT-IR del DEG

3.1.2.2. MEG

Il glicole etilenico (MEG), la cui formula chimica è $C_2H_6O_2$, presenta la struttura molecolare mostrata in Figura 3.1-6.

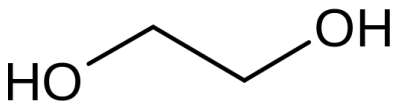


Figura 3.1-6: struttura del glicole etilenico

Industrialmente è il prodotto dell'idrolisi dell'ossido di etilene (reazioni in Figura 3.1-7), condotta in presenza di un catalizzatore acido o basico; il processo ha una resa totale del 95%. Durante il processo si possono ottenere altri glicoli: ad esempio per addizione di una molecola di glicole etilenico all'ossido di etilene si ottiene il dietilen glicole [17-18].

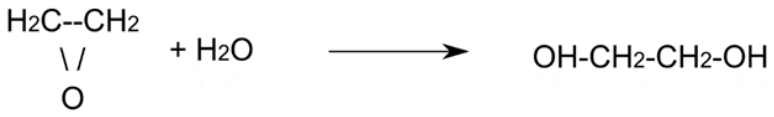


Figura 3.1-7: reazione di sintesi del glicole etilenico

Le principali caratteristiche chimiche e fisiche del MEG vengono elencate nella Tabella 3.1-3 mentre lo spettro FT-IR viene presentato in Figura 3.1-8.

Proprietà	Valore
Densità [g/cm^3]	1.11
Punto di ebollizione [°C]	198
Massa molare [u.m.a.]	62,07
Viscosità a 25°C [cPoise]	21
Numero di ossidrile $\left[\frac{mg_{KOH}}{g}\right]$	1807

Tabella 3.1-3: principali proprietà del glicole etilenico

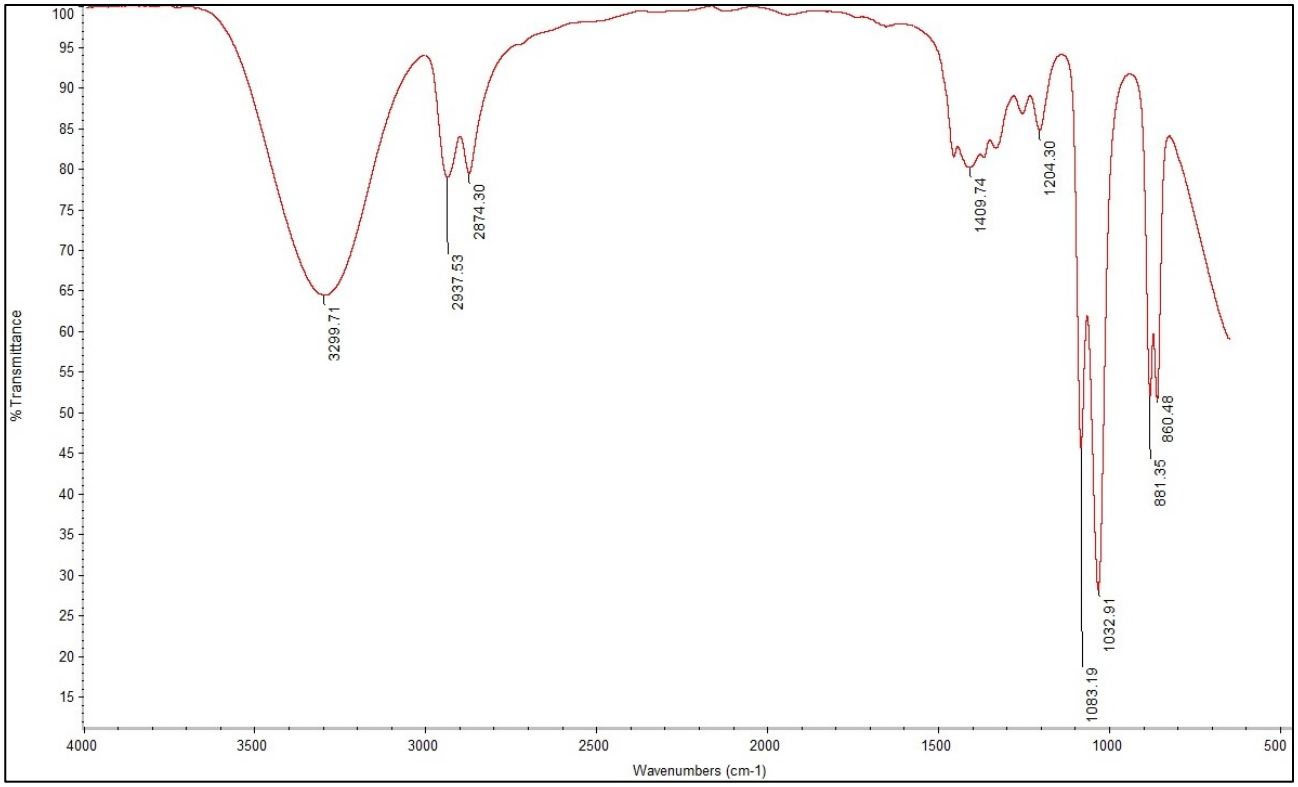


Figura 3.1-8: spettro FT-IR del MEG

3.1.3. Etilen Carbonato

L'etilen carbonato (EC) ha formula chimica $(CH_2O)_2CO$ e presenta la struttura mostrata in Figura 3.1-9.

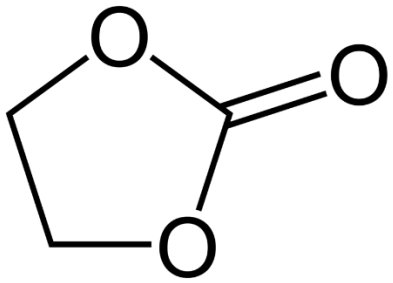


Figura 3.1-9: struttura dell'etilen carbonato

Industrialmente è prodotto dalla reazione tra ossido di etilene e anidride carbonica [19-20], secondo lo schema riportato di seguito in Figura 3.1-10:

$$(CH_2)_2O + CO_2 \rightarrow (CH_2O)_2CO$$

Figura 3.1-10: schema di sintesi di etilen carbonato

Tale reazione può essere catalizzata da diversi cationi metallici o da complessi metallo-organici.

Le principali caratteristiche chimiche e fisiche del etilen carbonato vengono elencate nella Tabella 3.1-4 mentre il suo spettro FT-IR è riportato in Figura 3.1-11.

Proprietà	Valore
Densità [g/cm^3]	1.32
Punto di fusione[°C]	34-37
Massa molare [u.m.a.]	88

Tabella 3.1-4: principali proprietà dell'etilen carbonato

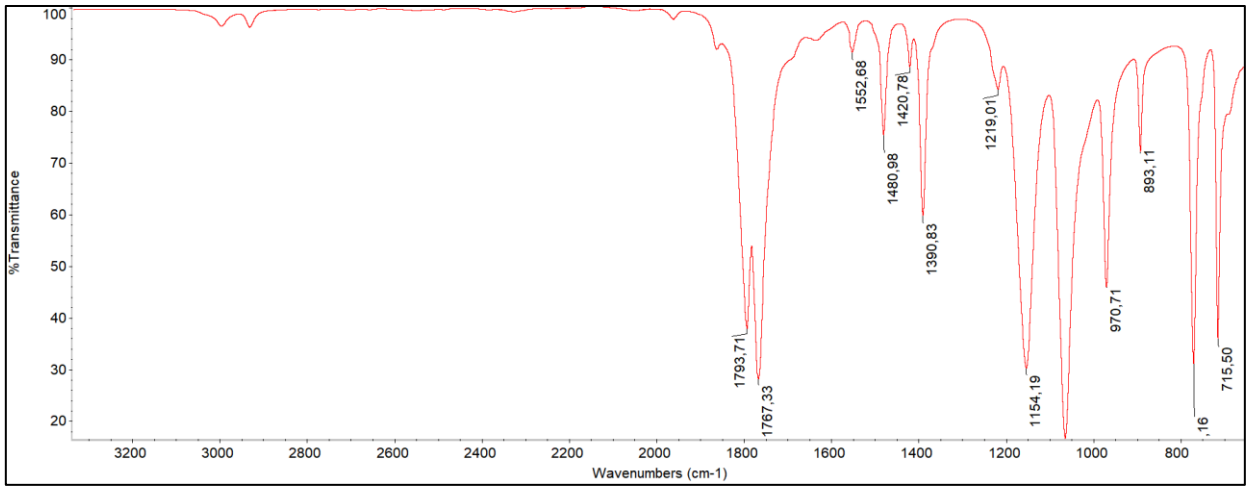


Figura 3.1-11: spettro FT-IR di EC

3.1.4. Urea

L'urea la cui formula chimica è CH_4N_2O ha formula di struttura riportata in Figura 3.1-12.

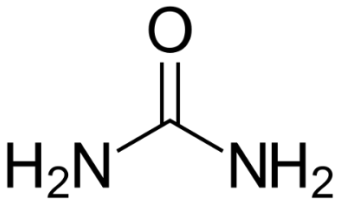


Figura 3.1-12: struttura dell'urea

L'urea viene sintetizzata industrialmente sfruttando il processo *Bosch-Meiser*[21], le cui reazioni sono riportate di seguito in Figura 3.1-13:

$$2\,NH_3 + CO_2 \longrightarrow H_2N{-}COONH_4$$
$$H_2N{-}COONH_4 \longrightarrow (NH_2)_2CO + H_2O$$

Figura 3.1-13: reazione di sintesi dell'Urea (processo B-M)

Le principali caratteristiche chimiche e fisiche dell'urea vengono elencate in Tabella 3.1-5 mentre il suo spettro FT-IR viene riportato in Figura 3.1-14.

Proprietà	Valore
Densità [g/cm^3]	1.33
Punto di fusione [°C]	133
Massa molare [u.m.a.]	62,07
Solubilità in H_2O a 25°C [g/L]	1133

Tabella 3.1-5: principali proprietà dell'Urea

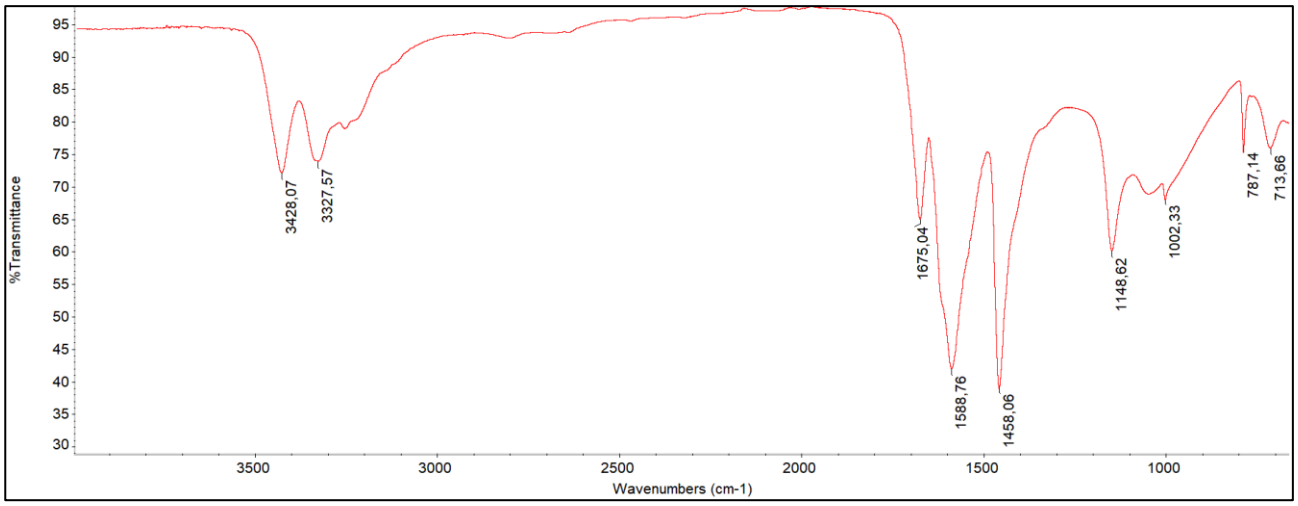


Figura 3.1-14: spettro FT-IR dell'Urea

3.1.5. Catalizzatori

Per quanto concerne i catalizzatori, sono stati utilizzati l'acetato di potassio e l'idrossido di sodio.

- L'acetato di potassio (KOAc) ha formula bruta $C_2H_3KO_2$ e una struttura molecolare riportata di seguito in Figura 3.1-15:

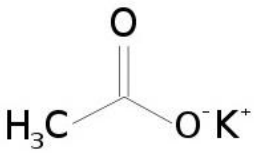


Figura 3.1-15: struttura molecolare di KOAc

È il sale di potassio dell'acido acetico ottenuto industrialmente per reazione acido- base tra quest'ultimo ed il KOH.

Le sue principali caratteristiche sono riassunte in Tabella 3.1-6.

Proprietà	Valore
Densità [g/cm^3]	1.57
Intervallo di fusione [°C]	303-307
Massa molare [u.m.a.]	98.14

Tabella 3.1-6: principali proprietà dell'acetato di potassio

- L'idrossido di sodio la cui formula è NaOH è ottenuto mediante il processo elettrolitico cloro-soda, tramite il quale si produce Cl_2 e NaOH partendo da NaCl.
  Le sue principali caratteristiche sono riportate in Tabella 3.1-7.

Proprietà	Valore
Densità [g/cm^3]	2.13
Intervallo di fusione [°C]	323
Massa molare [u.m.a.]	40

Tabella 3.1-7: principali proprietà dell'idrossido di sodio

3.2. Materiali per la produzione di schiume

A seguito dell'abbattimento del BPA, il prodotto ottenuto (che è una miscela di polioli) viene sperimentato nella sintesi di espansi poliuretanici rigidi per verificare che le reazioni non compromettano le proprietà della miscela di polioli di riciclo. Nella produzione di questi espansi, chiamati alternativamente schiume, sono coinvolte una serie di materie prime, quali altri polioli vergini, catalizzatori, siliconi, agenti espandenti e isocianato.

3.2.1. Polioli

La struttura molecolare di un poliolo è presentata di seguito in Figura 3.2-1:

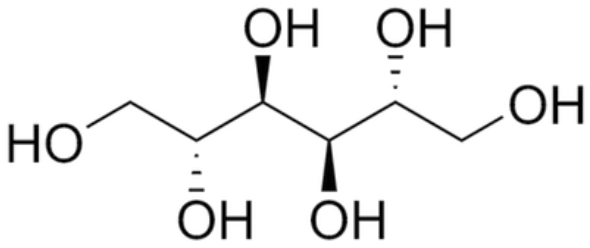


Figura 3.2-1: struttura generica di un poliolo

Dove il numero di gruppi ossidrile e la loro disposizione spaziale varia da molecola a molecola. La scelta della tipologia di poliolo impiegato per la sintesi di un espanso è di fondamentale importanza in quanto caratterizza fortemente il prodotto finale.

A livello industriale esistono due principali categorie di polioli:

- Polieteri: sintetizzati mediante reazioni di poliaddizione di epossidi (ossido di etilene o propilene) ad iniziatori polifunzionali (ammine o glicoli); hanno una viscosità bassa e una scarsa resistenza all'ossidazione e alla luce.

- Poliesteri: derivano dalla reazione di esterificazione di un acido bicarbossilico con un eccesso di alcool polifunzionale; hanno una viscosità più elevata e proprietà migliori, ma un costo maggiore rispetto ai polieteri.

La differenziazione principale tra diversi polioli riguarda il loro peso molecolare e la loro funzionalità, ossia il numero di gruppi ossidrile per ogni mole di poliolo; tali caratteristiche risultano essere molto influenti sul grado di reticolazione e la rigidezza dell'espanso prodotto.

Il parametro più interessante in un poliolo è il numero di ossidrile che conteggia il numero di gruppi -OH per unità di peso; viene espresso in $\frac{mg_{KOH}}{g_{Poliolo}}$. Conoscendo il peso molecolare e la funzionalità di un poliolo, il relativo numero di ossidrile può essere calcolato agevolmente con la seguente formula: $nOH = 56100 \cdot \frac{f}{PM}$. Per la sintesi degli espansi è stato usato come poliolo commerciale, il quale è stato sostituito in diverse percentuali con quello da riciclo, il poliolo polietere Isoter 802 SA (Coim) caratterizzato da alta funzionalità, medio numero di ossidrile (pari a 400 $\frac{mg_{KOH}}{g}$) e una viscosità a 25°C di 2800 cPoise.

Questi polioli vergini vengo poi mescolati con il poliolo di riciclo post abbattimento in diverse percentuali, in modo da studiare l'influenza che il prodotto di riciclo ha sull'espanso finale (in particolare sulle proprietà termiche e meccaniche).

I polioli di riciclo sono ottenuti dalla glicolisi di un *blend* PC-PET utilizzato nel settore dell'automotive impiegando come glicole il DEG. La scelta del DEG tra altri possibili agenti di glicolisi è motivata da studi precedenti; il basso peso molecolare che lo rende particolarmente reattivo, l'elevata temperatura di ebollizione e il carattere lipofilo, fanno sì che il DEG possa dissolvere facilmente il *blend* e agire allo stesso tempo da mezzo di reazione oltre che da reagente. È infine da tener presente anche il costo inferiore rispetto agli altri glicoli utilizzati in altri studi presenti in letteratura, come ad esempio il dipropilenglicole (DPG).

3.2.2. Isocianato

L'isocianato è il secondo reagente fondamentale per la produzione di un poliuretano; esso è caratterizzato dalla presenza del gruppo isocianico (-NCO) che reagisce in modo spontaneo con i gruppi ossidrili del poliolo, a formare il gruppo uretanico. Gli isocianati vengono prodotti per fosgenazione di ammine, i più utilizzati sono il difenilmetanodiisocianato (MDI) la cui formula di struttura è riportata in Figura 3.2-2, e il suo derivato polimerico PMDI.

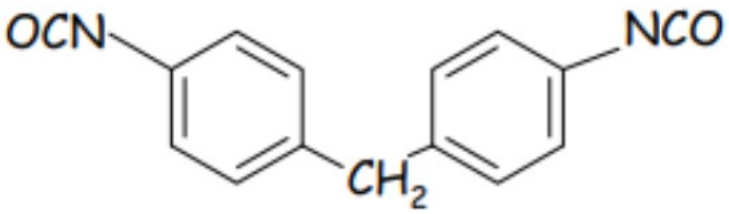


Figura 3.2-2: struttura molecolare di MDI

La concentrazione media di isocianato è definita dal numero di isocianato, indicato come %NCO, per il quale vale la seguente relazione: $\%NCO = 42 \cdot \frac{f}{MW}$ in cui 42 è il peso molecolare del gruppo isocianato, f è la funzionalità del composto e MW è il peso molecolare dello stesso.

In questo lavoro come isocianato per la produzione degli espansi viene utilizzato come isocianato Isocom M, con funzionalità pari a 2.85, %NCO di 30-32% e viscosità a 25°C pari 500-800 cPoise.

3.2.3. Catalizzatori

I catalizzatori servono ad influenzare i tre tempi caratteristici del processo di crescita delle schiume: il tempo di crema, il tempo di *gel* e il tempo di *tack free*. La spiegazione dettagliata di tali tempistiche viene riportata nel Capitolo 7.

Ogni catalizzatore va a controllare l'azione su ciascuno dei tempi, indipendentemente dagli altri. Ci sono i catalizzatori di:

- *Blow:* consentono di diminuire il tempo di crema favorendo l'espansione della schiuma in quanto accelerano la produzione di anidride carbonica attraverso la reazione tra isocianato e acqua.
- *Gel:* accelerano la reazione tra i gruppi alcolici e l'isocianato riducendo il tempo di gel e il tempo di *tack free*.

Nei formulati studiati si utilizza solo DMCHA o anche chiamata *N,N-dimetilcicloesilammina* ($C_8H_{17}N$), un'ammina terziaria che influenza il tempo di gel. La struttura molecolare è riportata in Figura 3.2-3.

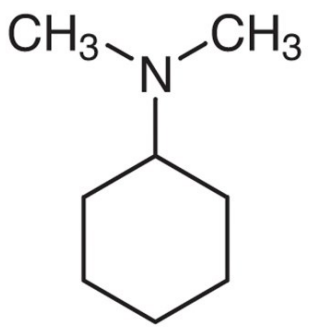


Figura 3.2-3: struttura molecolare di DMCHA

3.2.4. Siliconi

Nei formulati sono impiegati tensioattivi siliconici, i quali permettono di stabilizzare le bolle formate dai gas espandenti durante la fase di reazione, fino a che la struttura non si solidifica; in questo modo si evita che la schiuma collassi su sé stessa nelle fasi iniziali. Infine, i siliconi devono permettere di non peggiorare il comportamento al fuoco dei polimeri ed essere compatibili con le altre specie all'interno della formulazione dell'espanso. I siliconi permettono di facilitare l'emulsione dei reagenti e di stabilizzare la crescita della schiuma fino al punto in cui questi hanno una loro struttura meccanica che gli autosostiene. Viene usato come silicone il '*Tegostab B8443* (*Evonik Industries*)'.

3.2.5. Espandenti

Servono per aumentare il volume della schiuma; il principio di funzionamento è originare bolle di gas che formano la struttura a celle degli espansi. Tali gas possono essere prodotti per via chimica o fisica:

- *espandenti chimici*: reagiscono chimicamente con altre sostanze presenti nel formulato della schiuma come riportato nello schema in Figura 3.2-4; impiegando l'acqua che reagisce con l'isocianato viene liberata anidride carbonica (reazione esotermica). La quantità di acqua da utilizzare viene calcolata con l'equazione seguente:

$$m_{H2O} = \frac{m_{poliolo} + m_{isocianato} + m_{catalizzatore}}{\rho \cdot \frac{22{,}414}{PM_{H_2O}} \cdot \frac{T}{T_0} - 1}$$

  nella quale è necessario attribuire un valore target per la densità ρ e per il rapporto $\frac{T}{T_0}$; in questo studio l'acqua viene però mantenuta costante ad una quantità pari a 2,26 g.

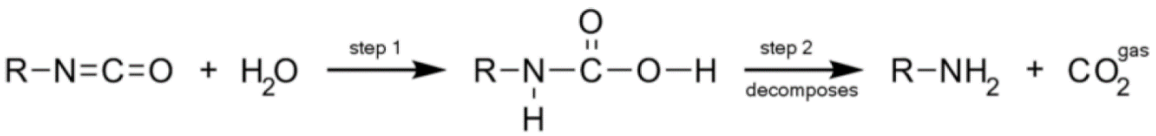


Figura 3.2-4: reazione fra isocianato e acqua

- *espandenti fisici*: sono sostanze che semplicemente evaporano in seguito al calore liberato dalla reazione; solitamente sono liquidi bassobollenti e la presenza di tali sostanze all'interno del formulato determina le proprietà isolanti delle schiume perché vanno a ristagnare nelle

celle. Nello studio viene impiegato come espandente n-pentano, la cui quantità viene calcolata per ogni schiuma prodotta con l'equazione seguente:

$$m_{espand} = \frac{m_{formulato} - \frac{\rho \cdot V_0 \cdot m_{H_2O} \cdot T}{PM_{H_2O} \cdot T_0}}{\frac{\rho \cdot V_0 \cdot T}{PM_{espand} \cdot T_0} - 1}$$

3.2.6. Aditivi Antifiamma

Come antifiamma viene impiegato il tris-2-cloroisopropil fosfato (abbreviato in TCPP) che è un ritardante di fiamma. La molecola, la cui struttura molecolare viene riportata in Figura 3.2-5, è un organofosfato clorurato ed è uno dei principali ritardanti impiegati nella produzione di schiume; in questo lavoro ne viene usata una quantità costanti paria a 20 g.

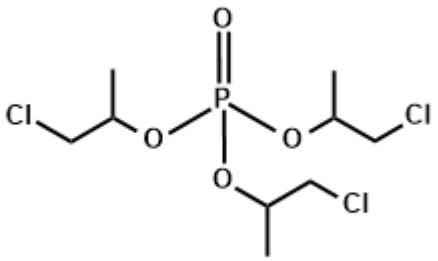


Figura 3.2-5: struttura molecolare di TCPP

Capitolo 4

Strumentazione e metodi

In questo capitolo vengono descritte tutte le apparecchiature utilizzate durante i test ed i metodi implementati per la determinazione delle sostanze o delle proprietà.

4.1. Layout del reattore di laboratorio

Per il processo di studio viene utilizzato un pallone a 4 colli dal volume di 1 L in vetro pyrex. Due dei colli vengono utilizzati per posizionare un condensatore a ricadere e una termocoppia, mentre attraverso uno viene effettuato il carico delle sostanze e dall'ultimo rimanente i vari prelievi. La temperatura del pallone viene mantenuta da una pentola in acciaio, la quale è riscaldata da una piastra riscaldante; tale piastra fornisce anche un campo magnetico per l'agitazione della soluzione, la quale è attuata da un'ancoretta magnetica all'interno del pallone. Il condensatore, dove lato mantello si fa fluire acqua, è necessario ad evitare perdite di glicole e di eventuali composti più bassobollenti. Nelle varie reazioni si è operato nel seguente modo per dosare le quantità:

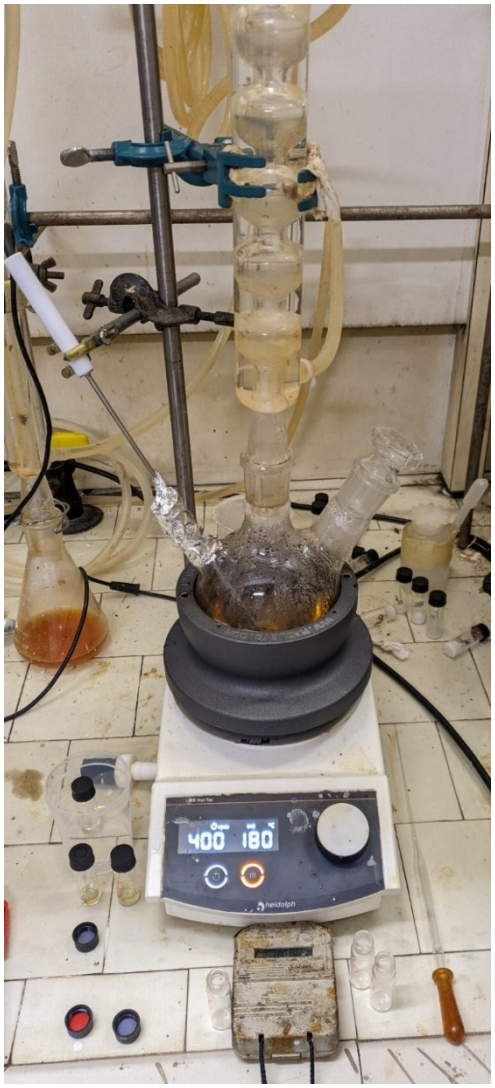


Figura 4.1-1: layout reattore di laboratorio

- Con i puri: si è portato a temperatura il glicole con disciolto il bisfenolo A e catalizzatore/catalizzatori; raggiunta la temperatura operativa, a seconda della reazione da eseguire, si sono aggiunti i reagenti opportuni nelle quantità calcolate precedentemente.

- Con il prodotto di glicolisi: si è portato a temperatura la miscela di polioli dove è stato prima disciolto il catalizzatore; raggiunta la temperatura operativa si è aggiunto il reagente opportuno.

È importante riportare che ogni volta che si aggiungeva il reagente la temperatura misurata nel pallone diminuiva di 20/30°C. Si è comunque deciso di fare partire la misurazione del tempo dal momento esatto in cui si vengono aggiunti i reagenti in modo da aver uniformità e possibilità di confronto fra le varie prove. Attendere che la temperatura risalga a 180°C non è un'opzione in quanto la diminuzione di questa non è mai costante, ma dipende dalle quantità di reagente aggiunte.

4.2. Strumentazioni e metodi per l'analisi

Una volta terminata la prova di glicolisi, i prelievi intermedi e i prodotti finali vengono analizzati con le tecniche descritte successivamente.

4.2.1. Spettroscopia in infrarosso in trasformata di Fourier (FT-IR)

È l'analisi infrarossi più diffusa. L'FT-IR utilizza tecniche di interferometria basate sulla combinazione di specchi per registrare informazioni del materiale in analisi producendo un grafico intensità/posizione specchio; tutte queste informazioni vengono convertite dalla trasformata di Fourier producendo spettri di intensità/lunghezza d'onda che sono quelli di nostro interesse. Può essere utilizzato come strumento singolo o in accoppiata ad altri strumenti. Il principio di funzionamento si basa sulla deformazione dei legami di una molecola quando un fascio di radiazione infrarosso attraversa un campione: accade che alcune lunghezze d'onda vengono assorbite dai legami e altre invece vengono trasmesse; il segnale entrante nel rivelatore è uno spettro che rappresenta questi assorbimenti. L'utilità e la versatilità della tecnica è dovuta al fatto che strutture di legame sono diverse in ogni molecola perché ogni legame interatomico può vibrare in diversi modi con l'effetto finale che si producono differenti impronte spettrali. Solitamente gli assorbimenti di allungamento, che modificano la lunghezza del legame (*stretching*), producono picchi più forti rispetto alla flessione (*bending*), che invece agisce sugli angoli di legame; però gli assorbimenti di flessione possono essere utili per differenziare tipi simili di legami (ad esempio sostituzione aromatica). La radiazione viene assorbita solo se la frequenza è uguale o un multiplo dell'energia necessaria al movimento vibrazionale. Questo vuol dire che ogni legame presenta una specifica frequenza di assorbimento e di conseguenza analizzando un campione tramite una sequenza radiazioni monocromatiche è possibile ottenere l'informazione completa su tutti gli assorbimenti; in questo modo si individuano i gruppi funzionali della molecola. Inoltre, vibrazioni simmetriche non causano l'assorbimento delle radiazioni IR.

Con la spettroscopia in trasformata di Fourier, invece di puntare un raggio di luce monocromatico sul campione, si punta un raggio contenente molte frequenze di luce e si misura quanto di quel raggio viene assorbito dal campione. Successivamente, il raggio viene modificato per contenere un'ulteriore combinazione di frequenze, fornendo un secondo punto dati. Questo processo viene ripetuto rapidamente molte volte in un breve lasso di tempo, creando una tecnica di analisi molto rapida rispetto al fascio monocromatico. Il raggio viene prodotto da una sorgente policromatica ed inviato all'Interferometro di Michelson, uno strumento in grado di dividerla in tutte le lunghezze d'onda da 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}; la radiazione colpisce uno specchio semitrasparente (*beamsplitter*) che fa giungere il 50% della radiazione ad un secondo specchio fisso percorrendo una distanza fissa; l'altra metà arriva su uno specchio mobile che si muove lungo l'asse con velocità costante percorrendo una distanza variabile. Poi i due raggi intercettano di nuovo uno specchio semitrasparente ricombinandosi per essere infine inviati al campione; il raggio ricombinato passa attraverso il campione che assorbe tutte le lunghezze d'onda (λ) caratteristiche del suo spettro. Grazie al movimento dello specchio mobile si creano fenomeni di interferenza costruttiva e distruttiva, in modo tale che il segnale ricombinato sia un'onda sinusoidale che prende il nome di interferogramma, che rappresenta il segnale acquisito. Successivamente, grazie alla Trasformata di Fourier, un algoritmo matematico, l'interferogramma viene convertito da grafico nel dominio del tempo (o dello spazio) a grafico nel dominio della frequenza. Il grafico prodotto dall'elaboratore è lo spettro IR finale, che si presenta come una serie di bande di intensità e forma diversa, nel quale vengono riportate: la frequenza della radiazione IR assorbita espressa in numero d'onda (*wavenumbers*) nelle ascisse ed in ordinata è riportata l'assorbanza (A) o in alternativa la percentuale della trasmittanza (T%) cioè la percentuale di radiazione incidente che passa attraverso il campione senza essere assorbita. È possibile eseguire le analisi FT-IR in trasmissione o in riflettanza. Nel primo caso il campione viene attraversato completamente dal raggio, mentre con la seconda tecnica il raggio penetra per 1-5 µm di spessore. La trasmissione garantisce una miglior risoluzione dei risultati, ma è richiesta la costanza dello spessore per poter comparare i dati. L'analisi del prodotto studiato viene effettuata appoggiando sullo strumento una goccia di campione liquido, il cui spessore non è sempre costante e ciò comporta una diversa lunghezza di cammino ottico e perciò si usa l'analisi in riflettanza totale attenuata (ATR). In questa tecnica il campione viene posto sulla superficie di un materiale con alto indice di rifrazione in modo che gli assorbimenti di questo materiale siano in grado di attenuare il raggio che si riflette all'interfaccia. Solitamente è di routine andare ad eseguire il *background*, cioè l'analisi IR dell'ambiente di misura (dove sono presenti assorbimenti dovuti a vapore acqueo e CO_2 dell'atmosfera). Successivamente l'elaboratore sottrae da ogni analisi questo spettro, in modo da avere uno spettro netto del composto d'interesse.

Lo strumento utilizzato per le analisi di laboratorio è lo spettrofotometro *Nicolet IS50 Thermoscientific*, che viene mostrato nella Figura 4.2-1; esso è dotato dell'accessorio *Smart iTR*, un cristallo di diamante che permette la riflessione del raggio solo una volta (*single-bounce*); vengono effettuate 32 scansioni tra 4000 cm^{-1} e 650 cm^{-1} ad una risoluzione di 4 cm^{-1}.

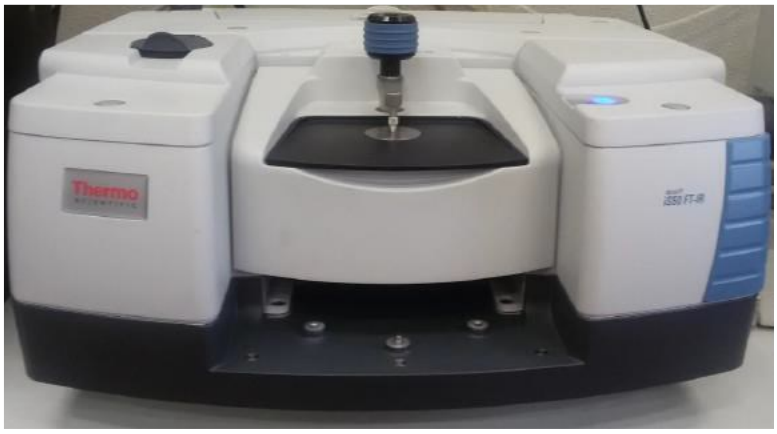


Figura 4.2-1: spettrofotometro FT-IR utilizzato

4.2.2. Misurazione della viscosità

Una misura effettuata sui prodotti finali a seguito dell'abbattimento è il calcolo della viscosità; la si misura per verificare che il valore sia lo stesso del prodotto pre-abbattimento in modo da confermare il fatto che durante la reazione non avvengono reazioni secondarie che portano alla polimerizzazione dei polioli in miscela. Per questa misurazione viene utilizzato il viscosimetro di Brookfield: attraverso la rotazione di una girante, a forma di disco o cilindrica, con velocità angolare costante si misura il momento torcente esercitato dallo strumento per contrastare la resistenza del fluido al movimento. Infatti, la viscosità (μ) può essere definita dal rapporto tra lo sforzo di taglio (τ) che si esercita sulla parete mobile, il quale poi è correlato al momento torcente, e il gradiente di velocità che si genera nel fluido (γ), secondo la relazione seguente:

$$\mu = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{F}{A} \Big/ \frac{v}{x}$$

Il viscosimetro utilizzato per le prove in esame è il modello *Brookfield Dv-I* (Figura 4.2-2), il quale lavora con la seguente formula:

$$\mu = \frac{M}{K \cdot \omega} = \frac{\%\, M_{MAX}}{K \cdot \omega} = \frac{\%K'}{\omega}$$

Dove M corrisponde al momento torcente e può essere scritto come percentuale del momento torcente massimo, K è una costante geometrica dello *spindle*, ω esprime la velocità di rotazione in rpm e K' è una costante tipica dello strumento.

Le giranti hanno diametri diversi per poter esplorare un più ampio range di viscosità; in particolare più il fluido è viscoso, più ridotto sarà il diametro della girante adatta. Il momento torcente applicato va da 20% all'80% del fondo scala.

Figura 4.2-2: Viscosimetro Brookfield e giranti utili

4.2.3. Cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC)

È una tecnica di separazione basata sulla cromatografia liquida; la differenza rispetto ad altre cromatografie liquide è proprio l'utilizzo di elevate pressioni, che permettono di separare miscele molto complesse in poco tempo grazie a colonne adatte a sopportare tali pressioni.

Il suo principio di funzionamento sfrutta l'affinità esistente tra una fase stazionaria, posta dentro la colonna e costituita da particelle porose, e una fase mobile, un liquido che fluisce attraverso essa che può essere monocomponente o pluri-componente. L'eluizione può essere cioè:

- Isocratica: effettuata con un unico eluente a composizione costante.

- In gradiente: con due o più solventi a diversa polarità che vengono miscelati prima della colonna.

La molecola a seconda della sua struttura chimica avrà una diversa "affinità" per la fase mobile e per la fase stazionaria. Se una specie risulta essere più affine alla fase stazionaria rispetto a quella mobile, essa impiega più tempo a percorrere la colonna cromatografica e quindi uscirà a tempi maggiori, cioè ha un maggior tempo di ritenzione, rispetto ad un composto con ridotta affinità per la fase stazionaria ed elevata per la fase mobile. Il campione da analizzare è iniettato con un volume specifico nella

colonna cromatografica, dove avviene la separazione dei vari componenti attraverso la fase stazionaria e fase mobile. Per ottenere un'elevata efficienza nella separazione sono necessarie particelle del riempimento della fase stazionaria molto ridotte nelle dimensioni (di solito hanno diametri compresi da 3 a 10 µm) e per tale motivo è indispensabile applicare un'elevata pressione se si vuole mantenere una ragionevole velocità di flusso dell'eluente e quindi un tempo di analisi adeguato. Alla fine della colonna è posto un rilevatore (UV-VIS o spettrometro di massa); grazie all'ausilio di un PC si riesce ad effettuare un'analisi in continuo dell'uscita della colonna e quindi quantificare e/o identificare (a seconda del rilevatore) le sostanze iniettate tramite apposito cromatogramma caratteristico di ogni rilevatore.

I componenti principali dell'apparecchiatura per HPLC sono:

- Eluenti: devono necessariamente essere privi di impurità, compresi gas disciolti e particolato, per non inficiare la bontà dell'analisi. Possono contenere altre sostanze per migliorare la risoluzione del cromatogramma (acido formico, ammoniaca, acido trifluoroacetico, ecc.).

- Colonna cromatografica: è dove le sostanze in miscela sono separate; a seconda dei solventi e del flusso, gli analiti possono raggiungere diverse velocità di eluizione. Il materiale più impiegato per la costruzione dell'involucro delle colonne per HPLC è l'acciaio inossidabile, mentre per quanto riguarda il materiale con cui sono preparate le fasi stazionarie è estremamente variabile, a seconda della tipologia di colonna più adeguata all'analisi in questione. La lunghezza delle colonne è di solito compresa tra 10 e 30 cm, ma è possibile disporre di colonne più lunghe per particolari esigenze. Per aumentare la vita media delle colonne analitiche si applicano colonne di protezione o pre-colonne, più corte delle colonne analitiche, in cui la fase mobile viene fatta passare prima di accedere alla colonna vera e propria. Queste pre-colonne fungono da filtro perché nonostante i solventi impiegati in HPLC siano appositamente purificati, è sempre possibile che contengano contaminanti; le contaminazioni possono anche provenire dalla soluzione da analizzare. In questo studio si è utilizzata una colonna *C18 XBridge BEH* lunga 15 cm e con diametro dei pori della fase stazionaria di 2.5µm.

- Sistema di pompe: possono essere a pistone (nella maggior parte dei casi), a siringa o pneumatiche.

- Sistemi di introduzione del campione: la quantità di campione introdotto è il punto critico per la precisione quantitativa di un'analisi. I sistemi attuali riescono a raggiungere precisioni relative dello 0,1% e di variare la quantità di campione introdotto in un intervallo compreso tra 5 e 500 µL. In questo studio viene utilizzato un sistema quaternario di pompe accoppiato ad un campionatore automatico *Waters Alliance e2695.*

- Fornetto riscaldante: è un sistema dotato di resistenze elettriche nel quale viene alloggiata la colonna e ha il compito di mantenere a temperatura costante quest'ultima in modo che il tempo di ritenzione delle sostanze non vari con la temperatura. In questo lavoro viene utilizzato Waters TCM.

- Rivelatori: sono i sistemi mediante i quali si effettuano analisi qualitative e quantitative sulle sostanze separate. È importante che gli eluenti utilizzati non siano rilevabili da questi rilevatori, o che il segnale che emettono sia molto inferiore rispetto a quello emesso dalle sostanze presenti nel campione. Un rilevatore assai usato è l'UV-Visibile, che è un rilevatore ad assorbanza. Lo strumento permette di fare analisi quantitative, sfruttando la lege di Lambert-Beer; quindi, bisogna conoscere il tempo di ritenzione del composto incognito. Un altro rilevatore ampiamente utilizzato è lo spettrometro di massa, il cui principio di funzionamento è basato sulla possibilità di separare una miscela di ioni in funzione del loro rapporto massa/carica, generalmente tramite campi magnetici. Tale miscela è ottenuta ionizzando le molecole del campione facendole attraversare da un fascio di elettroni. Le molecole così ionizzate sono instabili e si frammentano in ioni più leggeri secondo schemi tipici in funzione della loro struttura chimica, assumendo quindi una carica (+ o -). Quindi nel separatore (quadrupolo in questo caso) avviene la separazione. Lo strumento in dotazione è dotato di un analizzatore UV-Vis (*Water 2489 Photodiode Array Detector dual lamda*) al quale è collegato in serie uno spettrometro di massa (*Waters Acquity QDa Detector*).

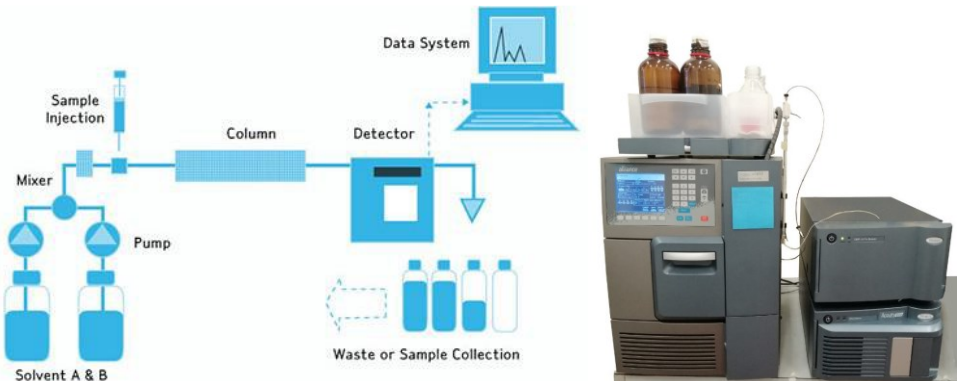


Figura 4.2-3: schematizzazione layout HPLC generico e strumentazione utilizzata in laboratorio

Nell'analisi condotta in questo studio si è operato nel seguente modo: nell'HPLC viene usata una portata di eluenti costante, pari a 0,5 mL prodotta dalla pompa; il campione posto su un carosello rotante è prelevato con un ago ed iniettato nel flusso di eluente diretto alle colonne dove avviene la separazione. Nel nostro caso si è lavorato con un'eluizione in gradiente, pertanto, la composizione della fase mobile varia nel tempo e quindi è possibile ottenere tempi di ritenzione diversi per ogni composto.

In Tabella 4.2-1 sono riportati i solventi utilizzati e le condizioni adottate nelle prove:

Parametro	**Condizioni**
Eluente A	Acqua MilliQ +0,5% NH_3
Eluente B	Metanolo (MeOH) +0,5% NH_3
Portata	0,5 mL/min
Eluizione	5% →95% di MeOH
Durata	30 min
Velocità gradiente	%min
Volume iniettato	10 µL
Temperatura Colonna	40 °C

Tabella 4.2-1: parametri operativi per le analisi HPLC svolte

L'uscita della colonna è collegata al rivelatore UV-Vis, programmato in modalità single cioè per analizzare una lunghezza d'onda: 280nm. In queste condizioni di gradiente e temperatura, il picco d'interesse caratteristico del Bisfenolo A esce tra i 23,5 minuti e i 24,5 minuti.

L'assorbanza di ogni campione è direttamente proporzionale alla sua concentrazione come dimostrato dall'equazione di Lambert-Beer: $A = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot C$, dove i parametri corrispondono a:

- ε_λ: coefficiente di assorbimento molare; è considerato costante per una data sostanza a una data lunghezza d'onda solo all'interno di un dato intervallo di concentrazioni.

- C: molarità della soluzione.

- l: cammino geometrico.

Dato che il coefficiente di assorbimento molare è molto complesso da calcolare, per poter valutare la concentrazione di BPA presente nei campioni è necessaria la costruzione di una retta di taratura, la quale viene costruita con i punti elencati in Tabella 4.2-2.

Concentrazione [ppm]	**Area Picco BPA**
9333	109376460
6222	85313654
4667	63219103
3733	50883244
1867	25765815
1244	18023496
933	13292202
747	11661271
622	8915268
533	6973057
467	6818082
373	5415596
187	3075123
124	188707

Tabella 4.2-2: concentrazioni e relative aree dei campioni per la retta di taratura

Questi punti, collezionati in un unico grafico, costituiscono la retta di taratura che viene usata per la quantificazione del BPA contenuto nei campioni (Figura 4.2-4).

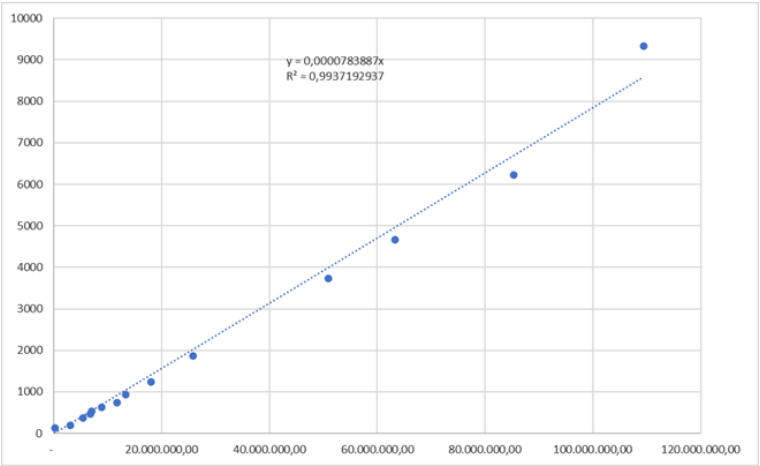


Figura 4.2-4: retta di taratura per il BPA

L'equazione interpolatrice è:

$$C = 7{,}84 \cdot 10^{-5} \cdot A$$

Per le prove eseguite per la quantificazione del BHET puro invece usa come miscela eluente H_2O e acetonitrile (CH_3CN) con 0,1% di acido difluoro acetico; l'eluizione passa da un gradiente di 70% ad un gradiente di 30% di acetonitrile in 14 minuti. La colonna di separazione è la medesima usata precedentemente e la temperatura è 40°C

La retta di taratura per la determinazione della concentrazione di BHET ha la seguente equazione:

$$A = 3{,}407 \cdot 10^{-5} \cdot C_{BHET}$$

4.2.4. Determinazione del numero di ossidrile

La procedura si basa sull'esterificare il gruppo -OH con anidride acetica e poi titolarne la restante con KOH (previa trasformazione dell'anidride in acido acetico aggiungendo H_2O). È una procedura di titolazione inversa dove la concentrazione di un analita (-OH) viene determinata facendolo reagire con una quantità nota di reagente in eccesso (anidride acetica). Il reagente in eccesso rimanente viene quindi titolato con un altro secondo reagente (KOH). Il risultato della seconda titolazione mostra la quantità di reagente in eccesso utilizzata nella prima titolazione, consentendo così di calcolare la concentrazione dell'analita originale. La procedura standard per l'analisi di titolazione consiste prima nella dissoluzione di ≈ 0,5 g di campione in 30 mL della soluzione catalitica; quindi, si aggiungono

10 mL della soluzione acetilante (composta da 1 parte di anidride acetica e 10 parti di 1-metil-2-pirolidone in volume) ed il tutto viene agitato per un'ora. Successivamente, si aggiungono 3 mL di acqua alla miscela per idrolizzare l'anidride acetica rimanente e trasformarla in acido acetico, agitando per ulteriori 15 minuti. Infine, la titolazione viene eseguita con un titolante basico, usando una soluzione 0,5 N di idrossido di potassio in metanolo.

Il numero di ossidrile viene infine calcolato con la seguente formula:

$$nOH = \frac{(V_{bianco} - V_{campione}) \cdot 56.1}{m \cdot 2}$$

Dove i parametri corrispondono a

- V_{bianco}: quantità di KOH per titolare il solo acido acetico (non viene aggiunto il campione).

- $V_{campione}$: quantità di KOH a seguito della titolazione del poliolo.

- m: massa di poliolo pesata.

Lo strumento utilizzato durante questo lavoro è *Titrator Compact G20S* di Mettler Toledo, mostrato in Figura 4.2-5.

Figura 4.2-5: titolatore per la determinazione del numero di ossidrile

4.3. Strumentazioni e metodi per l'analisi degli espansi poliuretanici

Dopo il processo di glicolisi, i prodotti sono impiegati per la sintesi di espansi poliuretanici rigidi, che vengono poi caratterizzati con le tecniche di analisi esposte si seguito.

4.3.1. Analisi della conducibilità termica

Il principale impiego degli espansi è per fare isolamento termico; perciò, risulta di fondamentale importanza la misurazione della conducibilità termica in quanto tale parametro determina lo spessore finale richiesto ad una certa applicazione. Il principio su cui si basa la misura è la legge di Fourier, espressa dalla formula

$$q = -k \cdot \frac{dT}{dx}$$

Dove

- q rappresenta il flusso termico, espresso in $\frac{W}{m^2}$.
- k è la conducibilità termica, in $\frac{W}{m \cdot K}$.
- T la Temperatura.
- x la posizione.

La procedura di preparazione del campione prevede di ricavare un pannello delle dimensioni circa 10x10 cm, il quale viene posto all'interno del termoconduttimetro *Holometrix Micromet (Netzsch),* costituito da due piastre parallele. La piastra inferiore viene raffreddata grazie all'azione di un ciclo frigo collegato alla strumentazione, mentre quella superiore viene mantenuta a temperatura più elevata, ad un ΔT di 20°C rispetto a quella inferiore. Le due piastre operativamente sono mantenute all'incirca alle temperature di 0°C e 20°C in modo da mantenere un gradiente di 20°C e una temperatura media di 10°C tra le due facce del pannello.

In questo modo il valore di conducibilità dell'espanso viene calcolato con la formula:

$$k = \frac{Q \cdot s}{A \cdot \Delta T}$$

Dove:

- k rappresenta la conducibilità termica $\left[\frac{W}{m \cdot °C}\right]$.
- Q indica il flusso di calore [W].
- s è lo spessore del pannello [m].
- A la sezione posta perpendicolarmente al flusso di calore [m^2].
- ΔT rappresenta la differenza di temperatura tra le due superfici [°C].

Un fattore importante da considerare durante la misura della conducibilità è il tempo trascorso tra il taglio della schiuma e l'analisi che deve essere ridotto al minimo in modo da avere risultati affidabili e confrontabili; infatti, nel tempo successivo al taglio, l'espandente che conferisce proprietà isolanti viene liberato causando così un aumento della conducibilità.

Figura 4.3-1: termoconduttimetro Holometrix Micromet

4.3.2. Analisi delle proprietà meccaniche

La proprietà meccanica delle schiume che si testa solitamente è la resistenza a compressione. Si misura utilizzando un dinamometro *Galdabini SUN 2500* seguendo la procedura ISO 844 (2014): essa prevede di eseguire il test su 5 provini per ogni campione, di forma cilindrica o cubica, aventi una superficie tra 25 e 230 cm^2 e uno spessore equivalente a 5 cm; la velocità di deformazione deve corrispondere al 10% dell'altezza del provino in un minuto, ossia 5 mm/min e la durata di ogni prova corrisponde ad un minuto. Nelle prove effettuate vengono impiegati provini cubici di lato 5 cm e dunque superficie di 25 cm^2. Inoltre, a causa della forte anisotropia degli espansi, che risultano essere molto più resistenti se sottoposti a sforzi in direzione parallela al verso di crescita della schiuma, le prove sono state effettuate tutte seguendo questa direzione.

Figura 4.3-2: Galdabini SUN 2500

Capitolo 5

Prove sperimentali con etilen carbonato

La glicolisi del policarbonato utilizzando il glicole etilenico ed in assenza di un catalizzatore porta alla formazione del bisfenolo A come composto principale (in elevata quantità) e di carbonato di etilene. Tuttavia, con l'aggiunta di un catalizzatore basico (come ad esempio KOAc, NaOH, KOH, Na_2CO_3) si ha, oltre alla formazione del bisfenolo A, anche la produzione degli eteri etilici corrispondenti, il monoidrossietil-etere del BPA e il bisidrossietil-etere del BPA e la conseguente liberazione di CO_2 come studiato da *A.Oku e S.Tanaka*[23]. La reazione segue lo schema ipotetico in Figura 5-1.

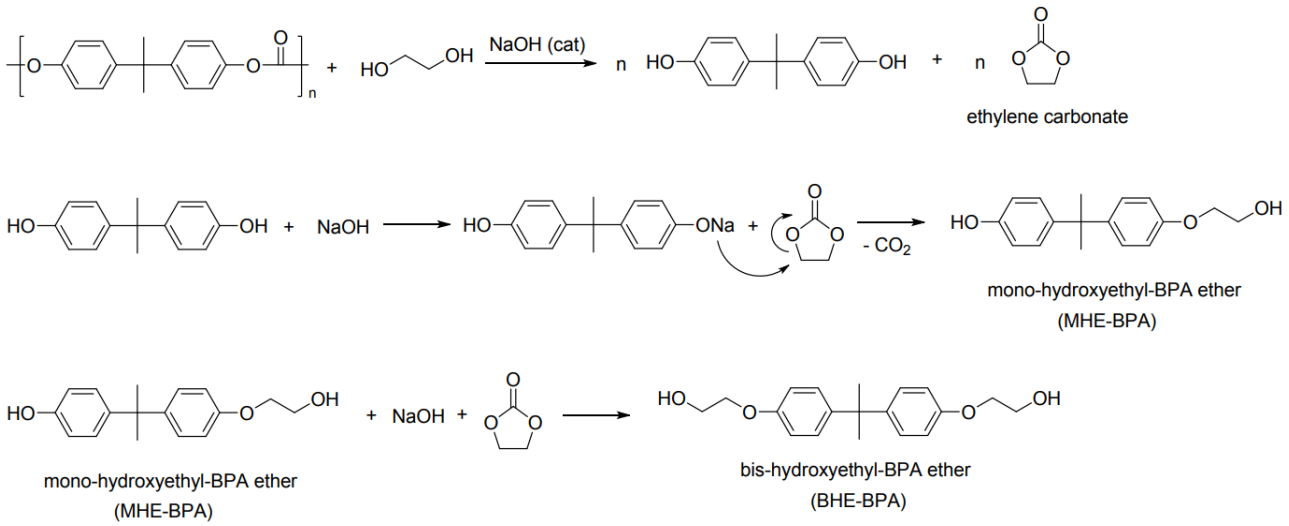


Figura 5-1:meccanismo di reazione gicolisi e successiva formazione degli idrossieteri

Nel loro studio le quantità in moli che si formano a seguito della glicolisi, eseguita a 230°C con un 10% molare di NaOH sono: 42% di BPA, 42% di MHE-BPA e 11% di BHE-BPA[23].

Si nota che la reazione, diversamente da quella senza catalizzatore, si svolge in due step; il primo porta alla formazione di un carbonato ciclico, l'etilen carbonato e nel secondo questo carbonato reagisce con lo stesso BPA prodotto producendo l'etere del BPA (MHE-BPA) e liberando la CO_2. Tale etere può rimanere così com'è oppure reagire con ulteriore EC producendo l'etere bisostituito (BHE-BPA).

Appare quindi evidente che la glicolisi con glicole etilenico produca un intermedio di reazione che è questo carbonato ciclico, l'EC, in grado di reagire con parte del BPA prodotto e liberando successivamente la CO_2 come prodotto di scarto. Come riportato in Figura 5-1, l'aggiunta di ulteriore EC favorisce la reazione portando alla completa (doppia) modifica della molecola di BPA. In particolare, secondo *Oku* e collaboratori, l'aggiunta preventiva nell'ambiente di reazione, in rapporto 1.8:1 rispetto alle moli di PC, porta alla formazione del solo BHE-BPA [23].

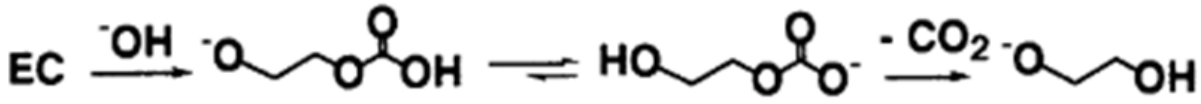


Figura 5-2: reazione parassita di decarbossilazione dell'etilen carbonato (meccanismo di reazione)

L'eccesso di EC risulta necessario dato che una parte del carbonato viene perso per decarbossilazione catalizzata dall'ambiente basico; tale reazione di decarbossilazione, riportata in Figura 5-2, è stata confermata da una sperimentazione in laboratorio; si è sciolto in un pallone da 500ml contenente DEG (che funge da solvente) una quantità di etilen carbonato assieme a catalizzatore basico (NaOH) e si è portato l'ambiente di reazione alla temperatura di 180°C: si è ottenuta la formazione di bolle probabilmente dovuta alla CO_2 che si libera.

Lo studio di questa tesi, come introdotto precedentemente, si concentra sulla fase di post-glicolisi del *blend* PC-PET al 70:30 in peso dei due polimeri; la glicolisi di questo *blend* polimerico è stata fatta usando come glicole il dietilen glicole (DEG), perché questo glicole ha un numero di ossidrile che è inferiore rispetto al MEG; di conseguenza, la quantità di isocianato successivamente necessaria alla produzione degli espansi rigidi da questa miscela di polioli è significativamente inferiore. Da questo processo di depolimerizzazione del *blend* PC-PET pero si ottiene un prodotto con una concentrazione di BPA pari al 16% in peso, valore che è di gran lunga oltre i limiti consentiti dalla legge; ciò presumibilmente è dovuto al fatto che la resa di formazione di carbonati simil-etilen carbonato è molto bassa ma non totalmente assente in quanto, comunque, si registra la formazione del MHE-BPA dall'analisi HPLC-UVvis (riportata nel paragrafo 5.1.1), ma non sufficiente ad abbattere tutto il BPA presente. Per lo studio in esame si è quindi scelto di utilizzare l'etilen carbonato come reattivo per abbattere il BPA libero nel glicolizzato. Con l'impiego di tale reagente, la reazione segue il meccanismo riportato precedentemente in Figura 5-1, ma che più nel dettaglio si sviluppa nel modo descritto in Figura 5-3.

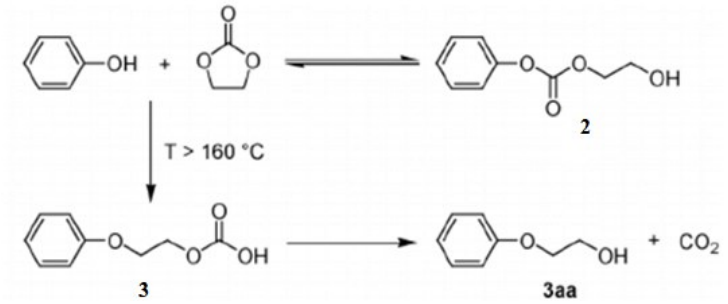


Figura 5-3: vie di reazione tra alcool arilico ed etilen carbonato in funzione della temperatura

Come si può intuire la reazione può procedere in due vie e quindi si deduce che è necessario lavorare a temperature superiori a 160°C per favorire la seconda via e ottenere l'eterificazione desiderata con produzione di MHE/BHE-BPA. La prima via, che porta alla formazione di un altro carbonato (Figura 5-3: composto 2), è una reazione di equilibrio che probabilmente è spostata verso i reagenti alla temperatura di esercizio in quanto il composto 4 è molto instabile e degrada riformando il BPA.

5.1. Prove sul BPA puro

Prima di eseguire i vari test sulla miscela di polioli derivante dalla glicolisi del *blend* PC-PET, sono state effettuate delle reazioni con il BPA puro per confermare l'autenticità della reazione e determinare le quantità ottimali di EC da aggiungere per ottenere l'abbattimento del composto richiesto a livello legislativo.

Innanzitutto, bisogna decidere il solvente dove condurre la reazione: è stato usato il DEG, lo stesso tipo di glicole scelto negli studi precedenti per la deplolimerizzazione del *blend* PC-PET, data la sua elevata temperatura di ebollizione rispetto alla temperatura operativa e al fatto che a tale temperatura non reagisce con il BPA (come approfondito in studi precedenti [24]). Il BPA che viene disciolto in questo solvente è ≈ 9÷10% in peso. La temperatura di reazione è sempre mantenuta a 180°C, eccetto una reazione a temperatura inferiore per stabile se, lavorando al di sotto di 160°C, il meccanismo di reazione segue la prima via in Figura 5-3, cioè il decorso verso il prodotto 2. Data la necessità di un ambiente basico, è stato testato l'effetto di due tipi di catalizzatori: acetato di potassio (KOAc) ed idrossido di sodio (NaOH) a due concentrazioni differenti ognuno (0,5 e 1% in peso sulla massa totale di reazione).

Il rapporto molare di $\frac{EC}{BPA}$ viene testato a 5 valori differenti, e tale rapporto è calcolato per un ossidrile della molecola di BPA perché l'obbiettivo minimo è la reazione ad un solo ossidrile del BPA,

ottenendo il MHE-BPA; quindi, basta anche che solo un ossidrile reagisca per ottenere l'abbattimento richiesto. Di seguito vengono riportati i rapporti $\frac{EC}{BPA}$ utilizzati:

- 1 (quantità stechiometrica per reagire con uno ossidrile, in difetto per entrambi)
- 2 (eccesso del 100% per un ossidrile, stechiometrico per due)
- 2,5 (eccesso del 150% per un ossidrile, e del 25% per due)
- 3 (eccesso del 200% per un ossidrile, del 50% per due)
- 4 (eccesso del 300% per un ossidrile, del 100% per due)

Le prove eseguite sul composto puro sono riportate in Tabella 5.1-1

	rapporto EC:BPA	**T [°C]**	**Tipologia cat**	**cat [% sul tot]**
R4	2	180	NaOH	1,0%
R5	2	180	NaOH	1,0%
R8	2	180	NaOH	0,5%
R7	3	180	NaOH	1,0%
R21	3	180	NaOH	0,5%
R6	4	180	NaOH	1,0%
R9	4	180	NaOH	0,5%
R13	2	180	KOAc	1,0%
R14	2	180	KOAc	0,5%
R17	2,5	180	KOAc	1,0%
R18	2,5	180	KOAc	0,5%
R15	3	180	KOAc	1,0%
R16	3	180	KOAc	0,5%
R11	4	180	KOAc	1,0%
R12	4	180	KOAc	0,5%
R20	3	130	KOAc	0,5%

Tabella 5.1-1: prove effettuate sul bisfenolo A puro

5.1.1. Analisi del prodotto tramite HPLC

Durante il procedere di ogni reazione vengono fatti dei campionamenti a intervalli temporali per monitorare successivamente l'andamento della reazione grazie ad un'analisi UV-Vis. Per ognuno di questi campionamenti viene preparato il campione da analizzare, ad una concentrazione del 3%÷5% in peso: lo si fa sciogliendo circa 0,1 g del campione da analizzare in 3 ml di una soluzione di KOH allo 0.1 N in metanolo ed infine il tutto viene sonicato per un'ora e filtrato con dei filtri in PTFE dalla dimensione dei pori di 0,25 µm per evitare che la presenza di solidi non disciolti possano otturare i pori della colonna; infine vengono prelevati circa 150 µL di queste soluzioni e versati nelle apposite vials da HPLC pronte per l'analisi (i campioni possono necessitare di diluzione, qualora l'assorbanza sia troppo elevata).

L'assorbanza è direttamente proporzionale alla concentrazione del campione secondo la legge di Lambert-Beer e quindi con l'ausilio della retta di taratura, riportata nel Capitolo 4, è possibile ricavarne la concentrazione dei campioni incogniti.

La concentrazione del campione incognito viene quindi calcolata mediante la seguente formula

$$\%_{BPA} = \frac{m \cdot A + q}{C} \cdot d \cdot \frac{V_{rif}}{V_{inj}}$$

dove i parametri corrispondono a:

- m: coefficiente angolare della retta di taratura;
- q: intercetta della retta di taratura;
- C: concentrazione m/m del campione preparato;
- V_{rif}: 10 µL (iniettato per ottenere la retta di taratura);
- V_{inj}: volume iniettato [µL];

Si riporta in Figura 5.1-1 il cromatogramma relativo al campione del tempo iniziale prima di aggiungere l'etilen carbonato all'ambiente di reazione: il picco che si può vedere fra 23,5 e 24,5 minuti è quello rappresentativo la molecola di BPA.

Prove sperimentali con etilen carbonato

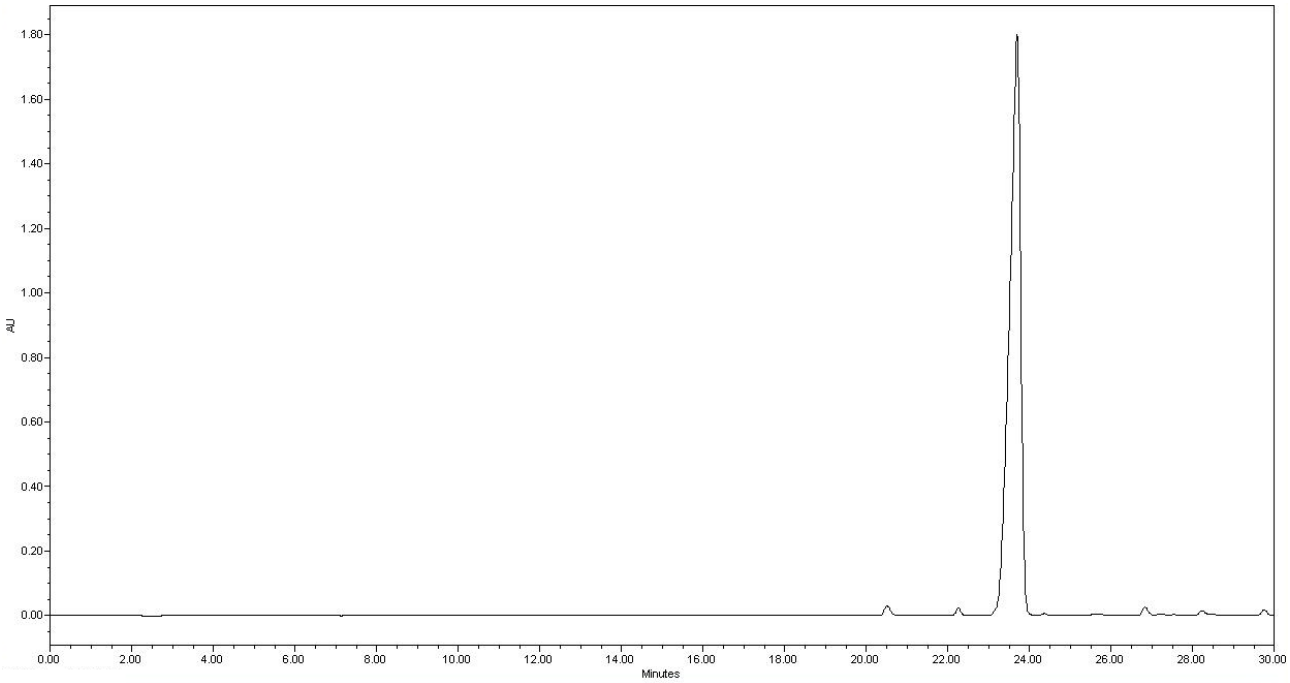


Figura 5.1-1: cromatogramma HPLC prima dell'aggiunta di EC (nel pallone presente solo DEG, BPA e KOAc)

A titolo esemplificativo viene riportato in Figura 5.1-2 il cromatogramma dei campionamenti a diversi tempi di reazione, per una sola specifica reazione; come vedremo in seguito la reazione R16, scelta per questo esempio, è quella che permette di ottenere l'abbattimento necessario di BPA ed è quindi quella con le quantità ottimali di reagente.

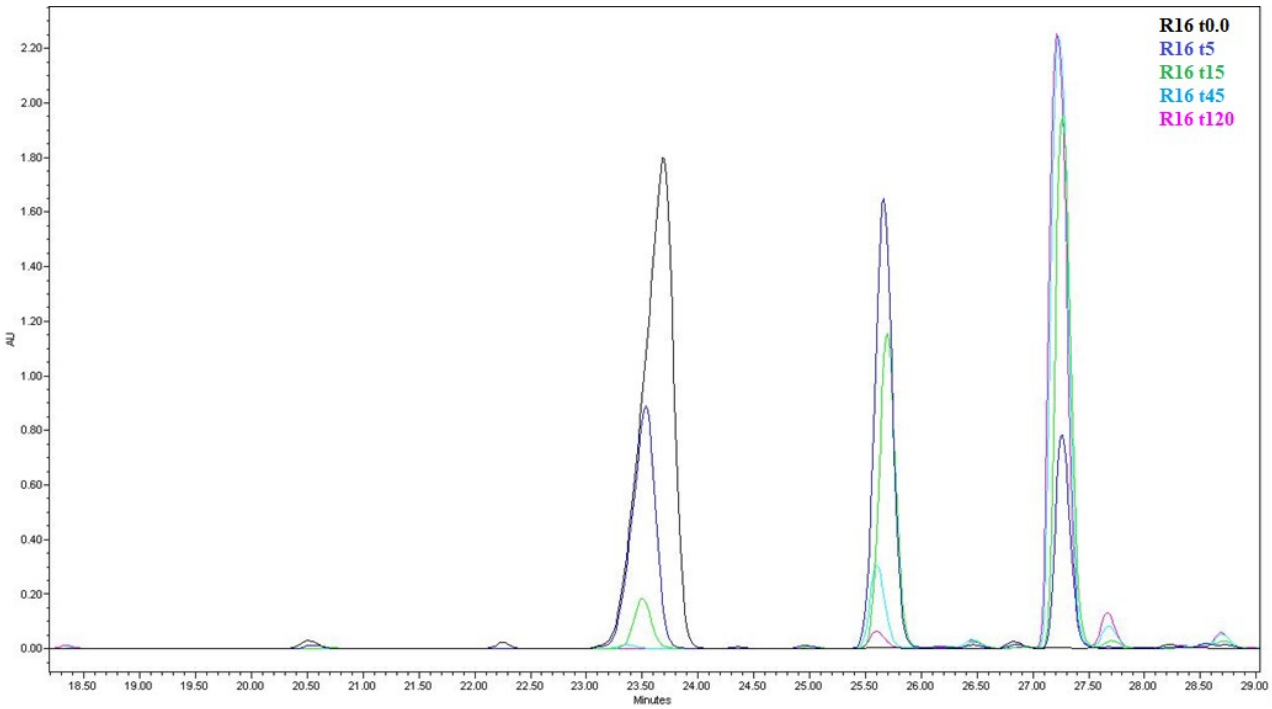


Figura 5.1-2: cromatogramma HPLC dei diversi tempi di campionamento relativi alla reazione 'R16'

Dai cromatogrammi sono possibili innanzitutto delle considerazioni qualitative sull'andamento della reazione; si può notare che il picco del BPA diminuisce repentinamente nei tempi iniziali per poi stabilizzarsi nei campioni dopo 60 minuti di reazione. In secondo luogo, si nota la formazione di altri due picchi, a tempi di eluizione leggermente maggiori rispetto a quello del BPA. L'intensità di questi due picchi aumenta al procedere del tempo di reazione; in particolare il picco uscente a 25,6 minuti aumenta d'intensità nei tempi iniziali per poi diminuire a favore della formazione del picco uscente a 27,3 minuti; questi due picchi sono rispettivamente relativi agli eteri mono e bi sostituiti del BPA ed il composto monosostituito (il cui tempo di eluizione è pari a 25,6 minuti nel cromatogramma HPLC) nel corso della reazione subisce la reazione anche al secondo ossidrile trasformandosi nel bisidrossietil-etere (il cui tempo di eluizione è pari a 27,3 minuti nel cromatogramma HPLC).

Tali composti escono a tempi superiori al BPA in quanto hanno meno affinità con la fase acquosa perché leggermente più apolari a causa della catena etilica addizionata, ma la conferma di ciò deve essere eseguita mediante un'analisi in massa (riportata al paragrafo 5.1.2).

I risultati delle analisi in HPLC UV-Vis di tutte le reazioni di abbattimento sul BPA puro ad alcuni tempi caratteristici sono riportati in Tabella 5.1-2 e l'andamento di alcune reazioni, a tipo di catalizzatore e concentrazione fissati, sono riportati in Figura 5.1-3.

	rapporto EC:BPA	T [°C]	Tipologia cat	cat [% sul tot]	ppm_0	ppm_45	ppm_120	ppm_240
R4	2	180	NaOH	1,0%	82.055	48.832	78.245	
R5	2	180	NaOH	1,0%	85.718	11.476	8.105	
R8	2	180	NaOH	0,5%	90.151	14.272	8.066	
R7	3	180	NaOH	1,0%	80.371	3.365	1.679	
R21	3	180	NaOH	0,5%	81.959	195	164	
R6	4	180	NaOH	1,0%	81.841	153	78	
R9	4	180	NaOH	0,5%	86.956	597	182	
R13	2	180	KOAc	1,0%	103.116	9.916	6.863	
R14	2	180	KOAc	0,5%	106.180	8.041	7.082	
R17	2,5	180	KOAc	1,0%	111.144	2.641	2.031	
R18	2,5	180	KOAc	0,5%	100.132	1.806	968	
R15	3	180	KOAc	1,0%	110.207	134	116	
R16	3	180	KOAc	0,5%	101.897	366	63	
R11	4	180	KOAc	1,0%	105.842	59	52	
R12	4	180	KOAc	0,5%	103.570	1.141	133	
R20	3	130	KOAc	0,5%	86.602	65.165	39.245	29.276

Tabella 5.1-2: risultati relativi a tutte le prove eseguite sul BPA puro con EC

5.1.1.1. *Effetto del rapporto* $\frac{EC}{BPA}$

In Figura 5.1-3 si riporta l'andamento della concentrazione di BPA parametrico rispetto alla quantità di reagente impiegato, in modo da poter confrontare l'effetto di tale variabile operativa, mantenendo costanti temperatura, tipologia e quantità di catalizzatore. Si nota che dopo 60 minuti tutte le reazioni hanno raggiunto un plateau di concentrazione di BPA e la reazione è praticamente giunta a completezza. In prima istanza, dai dati raccolti in Tabella 5.1-2, si comprende che con i rapporti $\frac{EC}{BPA}$=1 e $\frac{EC}{BPA}$=2 non si ottiene l'abbattimento richiesto. Il rapporto minimo che permette di abbattere il BPA ad un valore inferiore a 1000 ppm (come richiesto per legge) è $\frac{EC}{BPA}$=2,5; tuttavia, il valore che si raggiunge è di poco inferiore ad esso e quindi si è deciso che il rapporto ottimale di lavoro è $\frac{EC}{BPA}$=3.

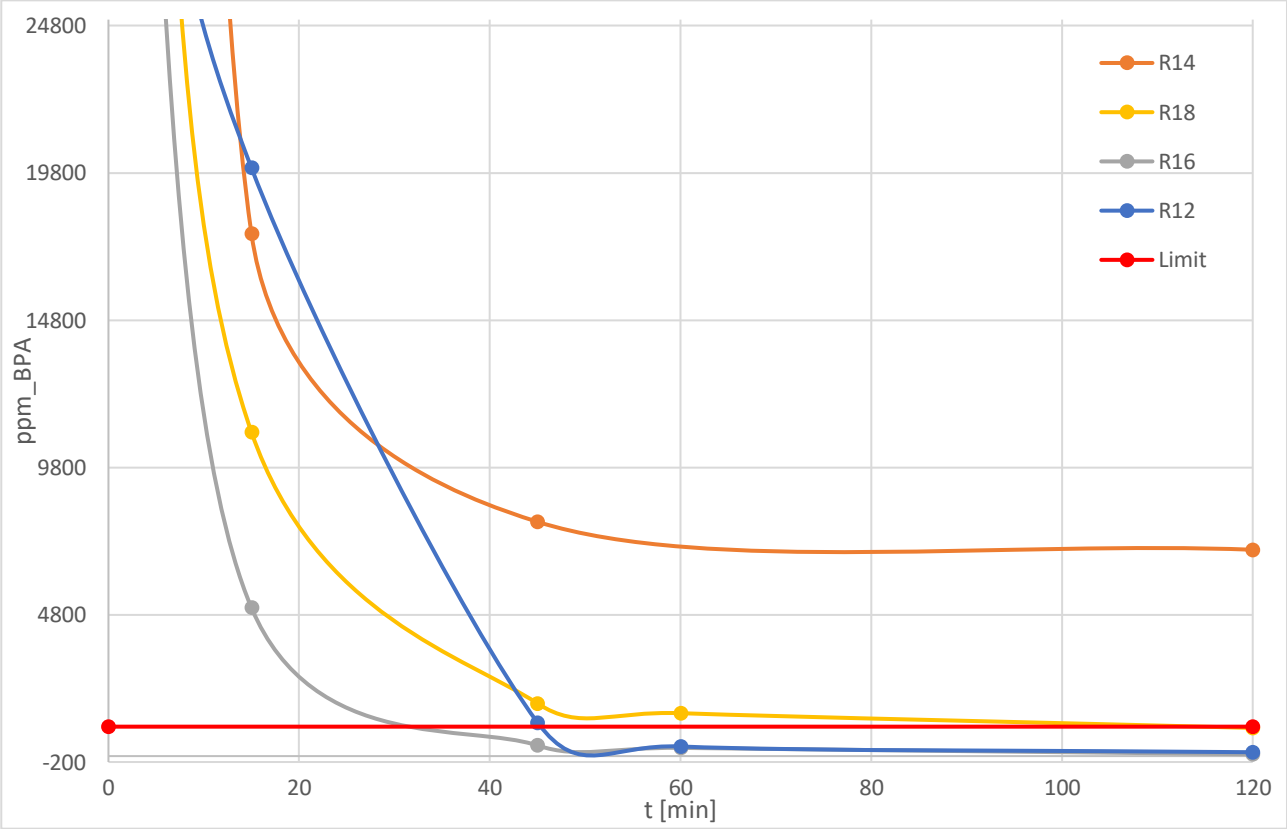


Figura 5.1-3: andamento delle prove relative ai quattro rapporti di lavoro con 0,5% di catalizzatore KOAc

5.1.1.2. *Effetto della quantità di catalizzatore*

Come si può notare dal grafico in Figura 5.1-4, la concentrazione di catalizzatore sembra avere un'influenza abbastanza accentuata sulla concentrazione finale, presumibilmente perché la presenza

di più catalizzatore può degradare più velocemente ed in maggior quantità l'EC, sottraendolo all'ambiente di reazione.

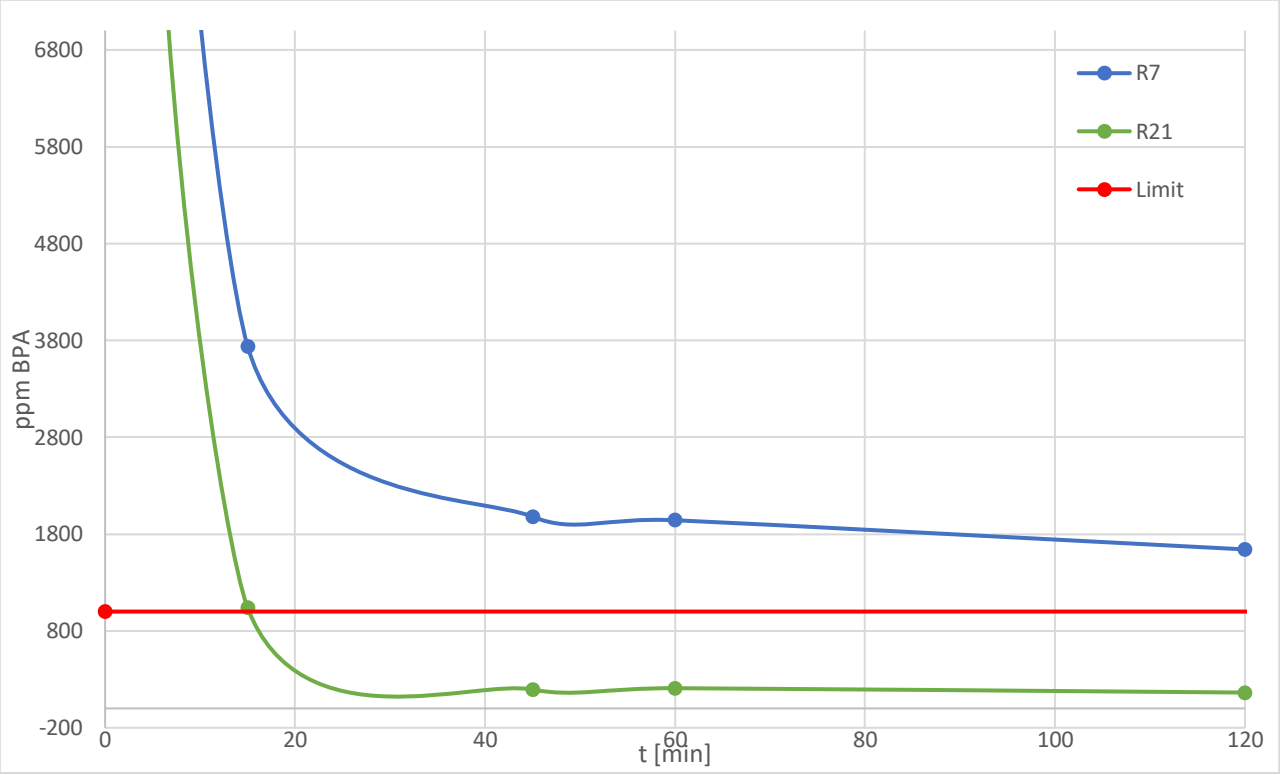


Figura 5.1-4: confronto di reazioni a rapporto di lavoro e tipo di cat. fissato ($\frac{BPA}{EC}$ =3 e KOAc), ma diversa quantità (0,5% e 1%)

5.1.1.3. Effetto della tipologia di catalizzatore

Si può notare che per uno specifico rapporto $\frac{EC}{BPA}$, il confronto fra differenti tipologie di catalizzatore ha un'influenza sul processo in quanto usando NaOH al posto di KOAc la concentrazione a plateau di BPA è maggiore. Questo probabilmente è dovuto al fatto che NaOH è una base molto più forte di KOAc, e di conseguenza la degradazione di EC sarà maggiore con effetti negativi nella concentrazione finale di BPA. A conferma di ciò, vien riportato un grafico in Figura 5.1-5 dove sono riportati gli andamenti di due reazioni a rapporto reagente e concentrazione di catalizzatore uguale, ma diversa tipologia di quest'ultimo. Di conseguenza si decide che il catalizzatore più adatto è il KOAc (il medesimo impiegato nella glicolisi del *blend* PC-PET) e la concentrazione dello stesso viene scelta la minore (0,5% in peso) per minimizzare la reazione di degradazione di EC.

Prove sperimentali con etilen carbonato

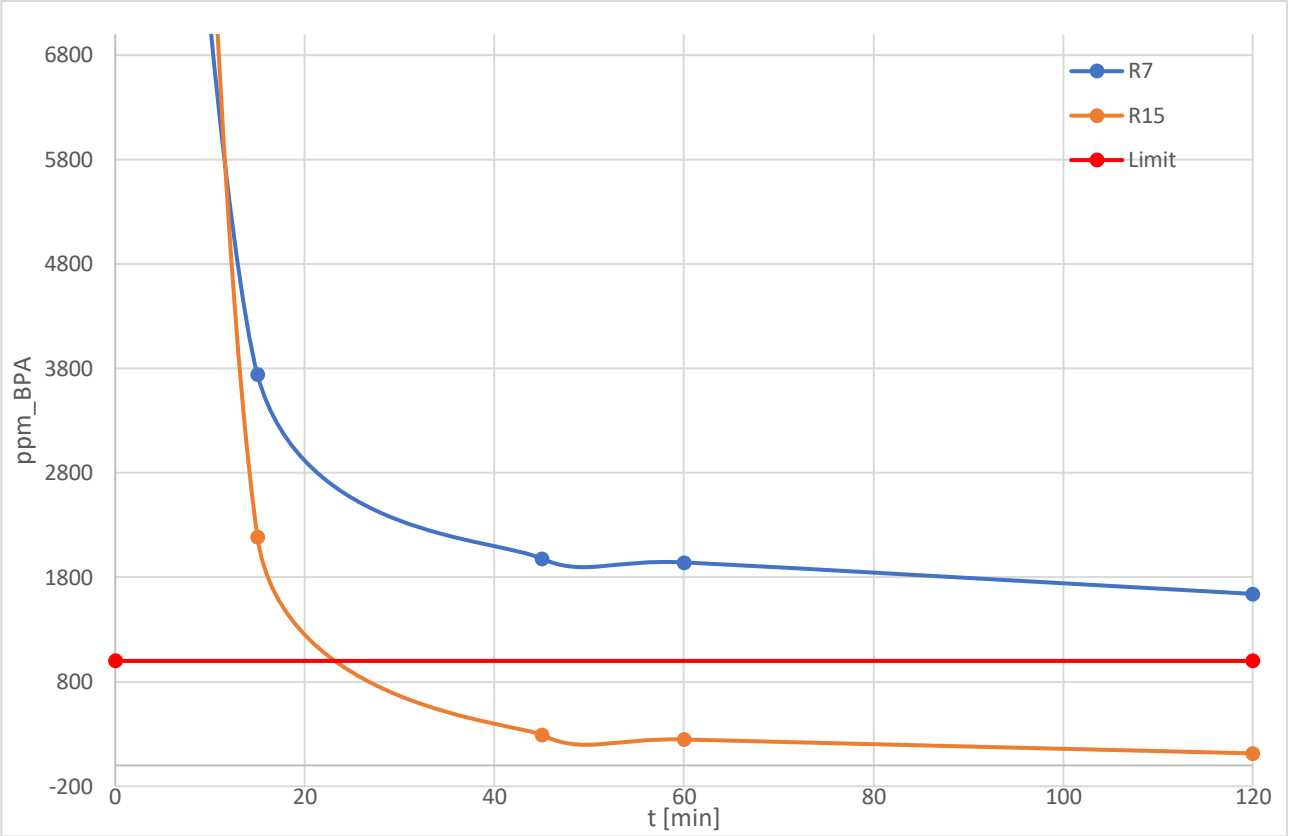


Figura 5.1-5: confronto di reazioni a rapporto di lavoro e quantità di catalizzatore fissato ($\frac{BPA}{EC}$ =3 e 0,5%), ma diversa tipologia (NaOH e KOAc)

Si può quindi concludere, dall'analisi sui composti puri, che le condizioni di reazione ottimali sono un eccesso molare di EC rispetto ad una mole di $OH_{in\ BPA}$ di 3 volte (quindi un eccesso molare del 50% sul BPA) con un'aggiunta di KOAc dello 0,5% sul totale massivo dell'ambiente di reazione.

5.1.1.4. *Effetto della temperatura*

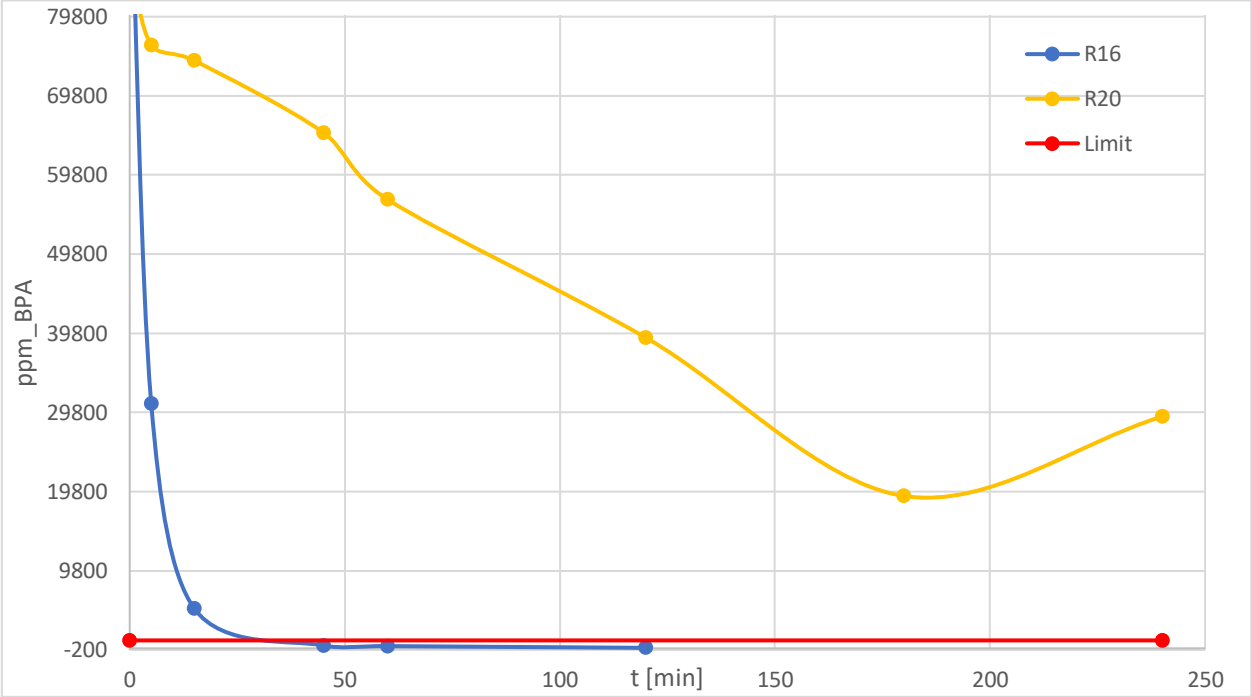


Figura 5.1-6: confronto di reazioni a rapporto di lavoro, tipo e quantità di catalizzatore fissati ($\frac{BPA}{EC}$ = 3 e 0,5% KOAc), ma diversa temperatura (180°C e 130°C)

In Figura 5.1-6 vengono confrontate due reazioni equivalenti che differiscono per la temperatura a cui sono state condotte, una a 180°C e l'altra 130°C. La reazione che è condotta alla temperatura di 130°C (R20) ha comunque dato un abbattimento del bisfenolo A fino ad un minimo di 19800ppm (seppur con velocità molto inferiore rispetto a quella condotta a 180 °C); inoltre c'è una probabile inversione della reazione deducibile dalla concentrazione di BPA che aumenta dopo180 minuti. Tale aumento del contenuto di BPA è probabilmente dovuto dell'equilibrio della prima reazione nello schema in Figura 5-3 e bisognerà dedurre dalle analisi IR se c'è la presenza del composto 2.

5.1.2. Analisi tramite spettrometria di massa

Per confermare la formazione di MHE-BPA e BHE-BPA si è proceduto eseguendo un'analisi in massa del tempo finale di reazione. La spettrofotometria di massa permette di separare una miscela di ioni in funzione del loro rapporto massa/carica, grazie a campi magnetici; le molecole sono prima ionizzate perché portate alla temperatura di 600°C e nel caso più semplice perdono un protone, in altro modo posso perdere gruppi più grandi. Poi, grazie ad un analizzatore (nel nostro caso un quadrupolo), avviene la separazione massa/carica.

Il grafico in Figura 5.1-7 riporta il risultato di questa analisi in massa al tempo finale della reazione R16.

Prove sperimentali con etilen carbonato

I pesi molecolari ricercati sono:

- 227 u.m.a per il BPA

- 271,4 u.m.a per il MHE-BPA

- 311,4 u.m.a per il BHE-BPA

Da questo grafico si traggono le seguenti conclusioni:

- Il peso molecolare della molecola di BPA deprotonata di 227 u.m.a viene rilevato a tre differenti tempi: al tempo di eluzione della molecola di BPA ed anche in corrispondenza degli altri due picchi rilevati dal cromatogramma HPLC analizzato con rivelatore UV-Vis. Questo perché a seguito della ionizzazione di BPA, MHE-BPA e BHE-BPA si ottiene lo stesso frammento (a seconda che perdano rispettivamente un H oppure uno o due CH_2-CH_2-OH). Nel grafico in massa in cui è presente solo il frammento di 227 u.m.a, cioè quello rilevato nel cromatogramma a 24 minuti, si individua la molecola di BPA.

- Nel picco del cromatogramma UV-Vis a 26 minuti viene rilevato il peso molecolare di 271,4 u.m.a insieme al frammento di peso molecolare di 227 u.m.a: questo picco è rappresentativo del MHE-BPA.

- Nel picco del cromatogramma UV-Vis a 28,6 minuti viene rilevato il peso molecolare di 311 u.m.a insieme al frammento di peso molecolare di 227 u.m.a: questo picco è rappresentativo del BHE-BPA.

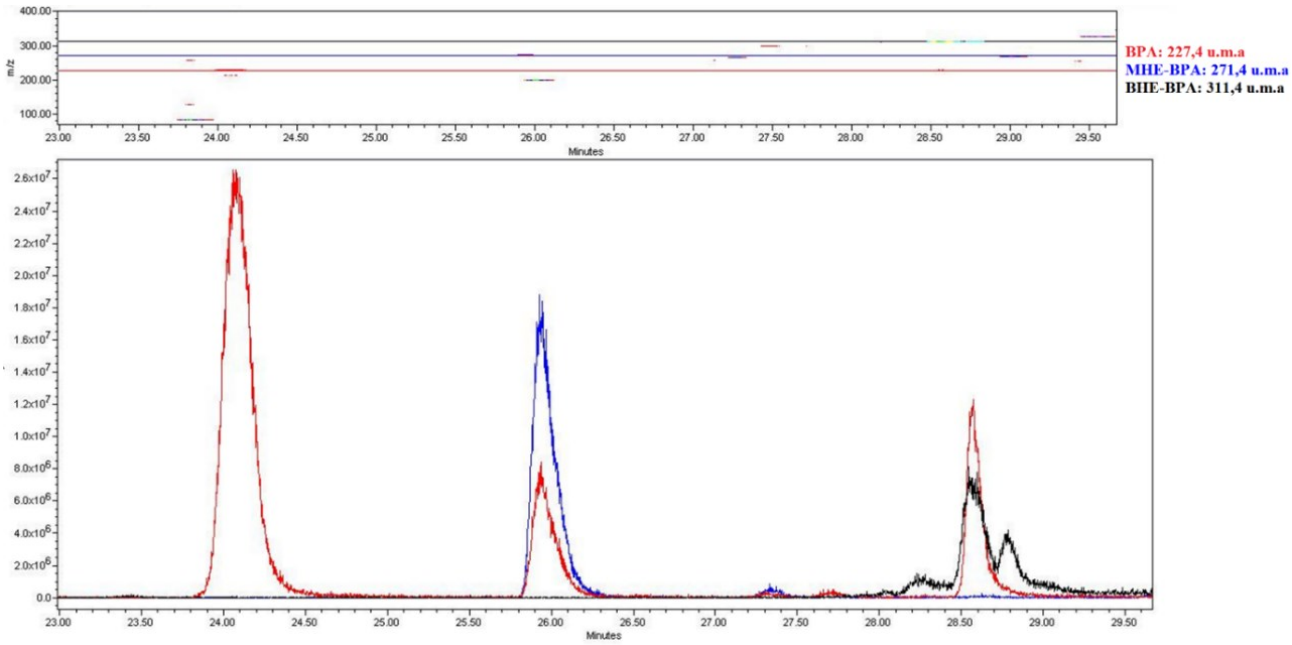


Figura 5.1-7:spettrofotometria in massa del campione di R16 dopo 120 minuti di reazione

Si ha quindi la conferma che c'è l'eterificazione voluta del BPA producendo MHE-BPA e BHE-BPA. In tale grafico l'intensità non è da correlarsi alla concentrazione in quanto queste molecole subiscono una ionizzazione differente. Per poter fare una determinazione quantitativa bisogna eseguire un'analisi in massa di tipo SIMS (spettrometria di massa di ioni secondari).

5.1.3. Analisi del prodotto tramite spettrofotometria FT-IR

La spettroscopia in infrarosso (FT-IR) permette di ottenere uno spettro, i cui picchi riportati rappresentano le lunghezze di assorbimento di movimenti caratteristici di determinati legami che compongono una molecola e perciò consente di comprendere grossolanamente la struttura molecolare di un composto e i legami che lo compongono.

In prima istanza, viene presentato lo spettro FT-IR del bisfenolo A in soluzione di DEG prima di essere sottoposto ad abbattimento, come mostrato in Figura 5.1-8.

Prove sperimentali con etilen carbonato

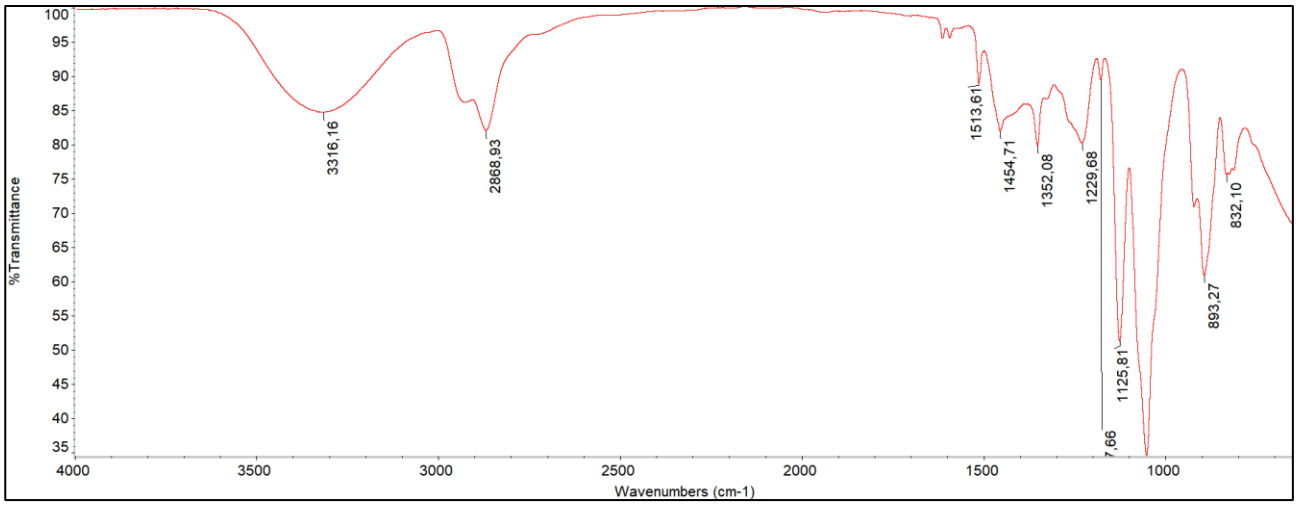


Figura 5.1-8: spettro FT-IR del BPA in soluzione di DEG

Di seguito in Tabella 5.1-3 vengono riportati alcuni dei picchi caratteristici delle molecole di BPA in soluzione di DEG.

Lunghezza d'onda [cm^{-1}]	**Tipo di vibrazione**
3316	Stretching ossidrile alcolico
2868	Stretching C-H alcano
1611	Stretching C=C scheletro aromatico
1513	Vibrazione C=C scheletro aromatico
1450	Bending C-H (gruppo metilico)
1230	Stretching C-O arilico
1051 (riferimento)	Stretching C-O-C

Tabella 5.1-3: picchi principali dello spettro FT-IR in Figura 5.1-8

5.1.3.1. Prove eseguite alla temperatura di 180°C

In Figura 5.1-9 sono riportati gli spettri FT-IR dei prelievi intermedi della reazione R16, ossia quella scelta con le migliori condizioni di lavoro.

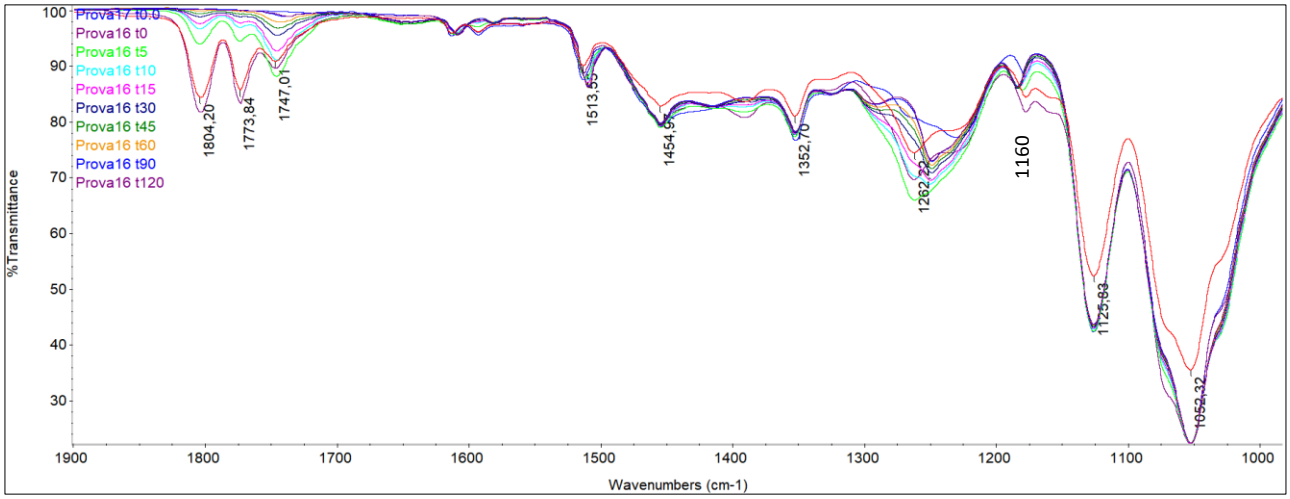


Figura 5.1-9: spettri dei vari campioni relativi alla reazione R16

Di seguito in Tabella 5.1-4 vengono riportati i picchi caratteristici d'interesse:

Lunghezza d'onda [cm^{-1}]	**Tipo di vibrazione**
1804 e 1773	Stretching C=O carbonile EC
1747	Stretching C=O carbonile intermedio
1262	Stretching C-O arilico
1160	Stretching C-O estere

Tabella 5.1-4: picchi principali dello spettro FT-IR in Figura 5.1-9

Nell'andamento dei picchi si notano delle variazioni nel tempo, che possono essere così interpretate:

- 1804 cm^{-1} e 1773 cm^{-1}: diminuiscono nel tempo, segno che l'EC reagisce.

- 1747 cm^{-1}: aumenta nei primi tempi, raggiungendo il massimo dopo 5 minuti e poi diminuisce. È imputabile al carbonile del composto intermedio che degrada a CO_2 (c'è una produzione di bolle molto intensa).

- 1262 cm^{-1}: la forma nel tempo varia notevolmente, indicazione che varia la struttura atomica adiacente al legame C-O arilico.

- 1160 cm^{-1}: comportamento medesimo del precedente; potrebbe essere l'estere del composto intermedio.

In conclusione, possiamo dire che la concentrazione di EC diminuisce nel tempo con formazione nei primi istanti di un composto intermedio, che successivamente degrada producendo presumibilmente il mono e bis etere del BPA. Dall'analisi FT-IR, tuttavia, non è possibile individuare chiaramente questi due composti in quanto i legami caratteristici sono equivalenti a quelli del BPA.

5.1.3.1.1. Effetto del rapporto $\frac{EC}{BPA}$

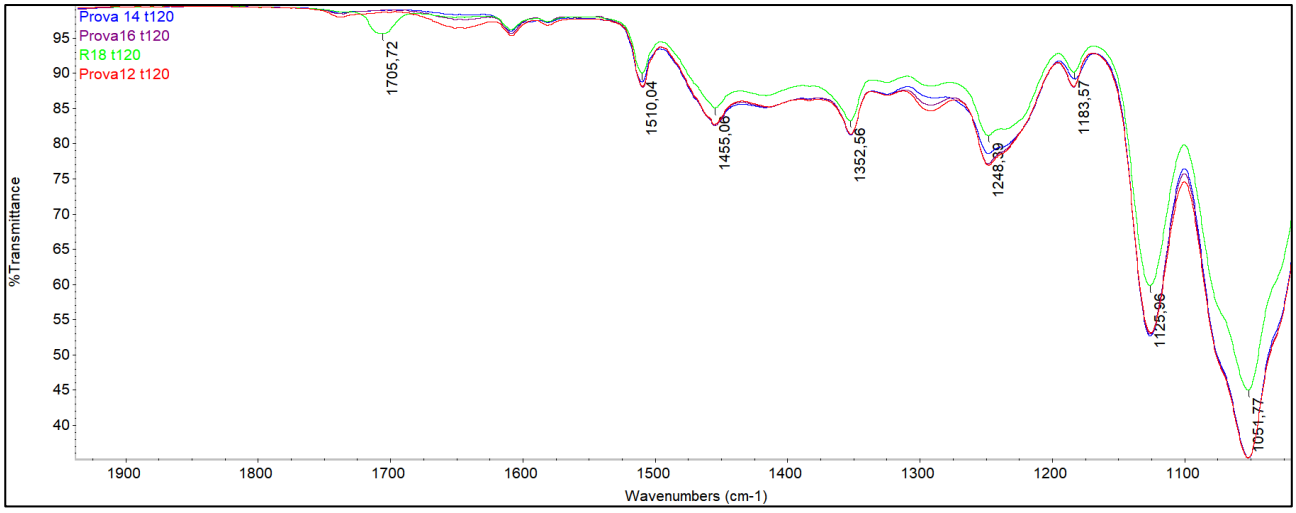


Figura 5.1-10: spettro FT-IR dei campionamenti a 120 minuti al variare del rapporto $\frac{EC}{BPA}$

Come è possibile osservare in Figura 5.1-10, non ci sono variazioni significative nel comportamento dei picchi e ciò sta a significare che il prodotto finale è sempre lo stesso. Quindi tali variabili non hanno incidenza sul prodotto finale che si ottiene.

5.1.3.1.2. Effetto del tipo di catalizzatore

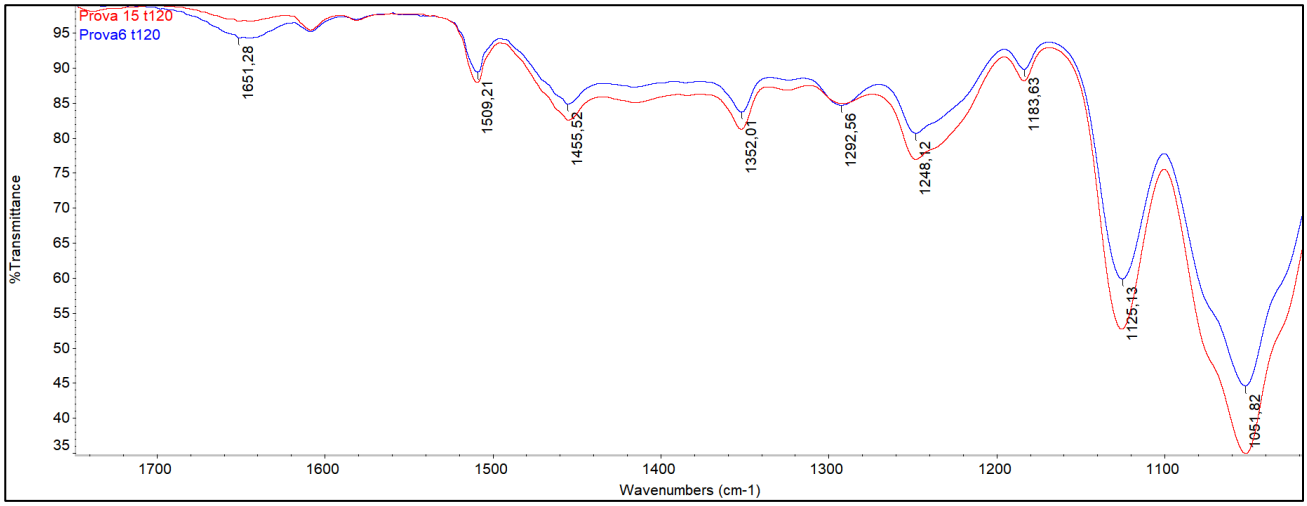


Figura 5.1-11: spettro FT-IR dei campionamenti a 120 minuti al variare del tipo di catalizzatore

Come è possibile osservare in Figura 5.1-11, non ci sono variazioni significative nel comportamento dei picchi e ciò sta a significare che il prodotto finale è sempre lo stesso. Quindi tali variabili non hanno incidenza sul prodotto finale che si ottiene.

5.1.3.1.3. Effetto della quantità di catalizzatore

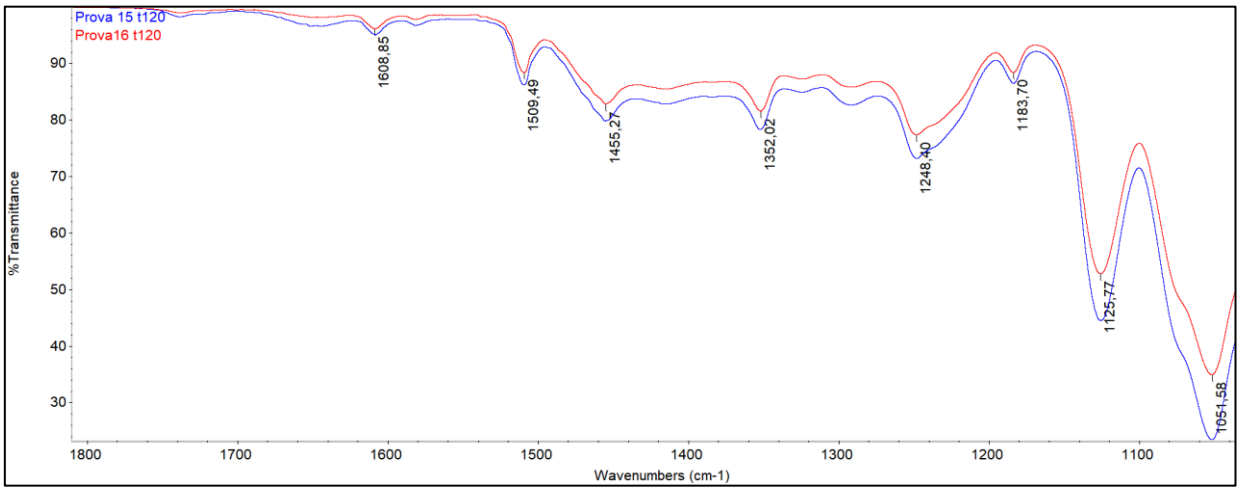


Figura 5.1-12:spettro FT-IR dei campionamenti a 120 minuti al variare della quantità di catalizzatore

Come è possibile osservare in Figura 5.1-12, non ci sono variazioni significative nel comportamento dei picchi e ciò sta a significare che il prodotto finale è sempre lo stesso. Quindi tali variabili non hanno incidenza sul prodotto finale che si ottiene.

5.1.3.2. Prove eseguite alla temperatura di 130°C

Le analisi FT-IR della reazione condotta alla temperatura di 130°C danno invece i risultati riportati in Figura 5.1-13. Si può notare un diverso andamento dei picchi rispetto a quanto visto per la reazione equivalente a 180°C:

- l'area dei picchi a 1804 cm^{-1} e 1773 cm^{-1} dell'EC diminuisce nel tempo ma con velocità inferiore.

- il picco a 1746 cm^{-1} permane per molto più tempo ad indicare che anche la reazione di consumo del composto intermedio è più lenta.

La minore entità del secondo step di reazione a temperatura inferiore viene inoltre confermato dalla non produzione di CO_2 durante la reazione, segno che si segue la prima via di reazione dello schema riportato in Figura 5-3.

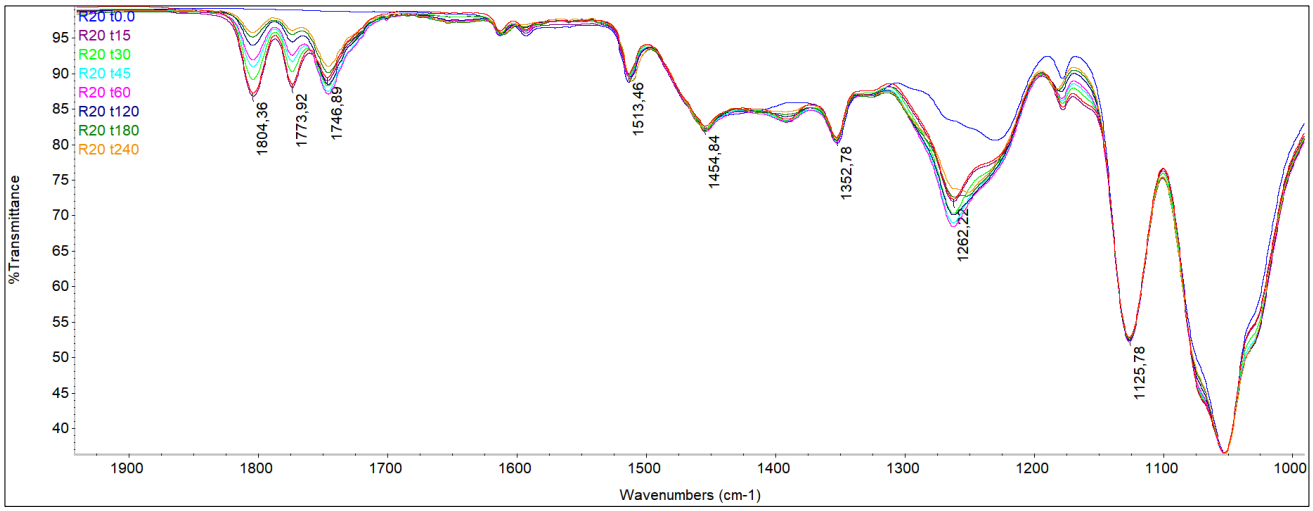


Figura 5.1-13: spettri dei vari campioni relativi alla reazione R20

5.2. Prove sperimentali sul blend PC-PET

Ora che sono state trovate le migliori condizioni di lavoro per l'abbattimento del BPA puro, si può lavorare sull'abbattimento del BPA nel prodotto di glicolisi del *blend* PC-PET d'interesse e studiare come le altre sostanze presenti in miscela possano influenzare l'abbattimento, comparando i risultati che si otterranno a quelli sul composto puro.

Dallo studio precedente si era individuata la reazione R16, ossia con rapporto $\frac{BPA}{EC} = 3$ e lo 0,5% di KOAc come catalizzatore, quella ottimale che permette il miglior compromesso tra abbattimento sotto il limite di 1000 ppm e minor consumo di reagenti. Per completezza dello studio, non ci si è limitati a eseguire solo la prova alle condizioni ottimali, ma si sono studiati anche altri due rapporti (2,5 che è quello limite e 4 che è un forte eccesso) e si è studiato l'effetto di una maggiore concentrazione di catalizzatore. Poiché nel prodotto di glicolisi del *blend* è già presente del catalizzatore residuo dalla reazione di depolimerizzazione (0,5% in peso), il quantitativo aggiunto per la reazione di abbattimento è stato calcolato tenendo in considerazione tale dato.

Le prove di abbattimento effettuate sul glicolizzato sono vengono riassunte in Tabella 5.2-1.

	rapporto EC:BPA	**T [°C]**	**Tipologia cat**	**cat [% sul tot]**
G1	4	180		
G2	4	180	KOAc	0,50%
G3	2,5	180		
G6	2,5	180	KOAc	0,50%
G8	2,5	180	KOAc	1,00%
G4	3	180		
G5	3	180	KOAc	0,50%
GG1	3	180	KOAc	0,50%

Tabella 5.2-1: prove effettuate sul prodotto di glicolisi

Si sono fatte come per i puri, analisi quantitative in HPLC con lo spettrofotometro UV-Vis ed analisi qualitative allo spettrofotometro FT-IR; in aggiunta si è misurata anche la viscosità ed il numero di ossidrile. Tali proprietà sono di fondamentale importanza per la successiva applicazione dei prodotti nella sintesi di schiume poliuretaniche.

5.2.1. Determinazione del numero di ossidrile

In Tabella 5.2-2 vengono riportati i risultati dell'analisi del calcolo del numero di ossidrile-espresso in $\left[\frac{mg_{KOH}}{g}\right]$-sulle varie reazioni di abbattimento condotte sul prodotto di glicolisi.

	rapporto EC:BPA	T [°C]	Tipologia cat	cat [% sul tot]	nOH
R4					534
G1	4	180			470
G2	4	180	KOAc	0,50%	502
G3	2,5	180			488
G6	2,5	180	KOAc	0,50%	637
G8	2,5	180	KOAc	1,00%	690
G4	3	180			484
G5	3	180	KOAc	0,50%	506
GG1	3	180	KOAc	0,50%	506

Tabella 5.2-2: valori dei numeri di ossidrile del glicolizzato a seguito delle varie reazioni di abbattimento

Dalle analisi si può concludere che a parità di rapporto di lavoro, il numero di ossidrile aumenta all'aumentare della quantità di catalizzatore aggiunta perché la soluzione è più basica. Inoltre, confrontando il glicolizzato da pre-abbattimento (R4) con le reazioni condotte in assenza di catalizzatore si nota che il numero di ossidrile diminuisce; questo è giustificato dal fatto che il peso molecolare dei composti in miscela aumenta a seguito dell'eterificazione e tale conclusione può essere applicata anche alle reazioni con aggiunta di catalizzatore.

5.2.2. Analisi del prodotto tramite HPLC

Il metodo di preparazione dei campioni ed il metodo di analisi sono i medesimi adottati precedentemente. Viene riportato in Figura 5.2-1 il cromatogramma del glicolizzato prima di essere sottoposto alla reazione di abbattimento del BPA. Nel cromatogramma in tale figura si nota la presenza del picco del BPA che esce a 25 minuti. Il picco che esce subito dopo, a 26 minuti, è relativo al monoetere del BPA, che si forma già in parte durante il processo di glicolisi e quello a 27,5 minuti relativo al bietere. Nel cromatogramma del glicolizzato si può notare la presenza di altri picchi relativi ad altri composti in miscela, derivanti dalla glicolisi del PC o del PET.

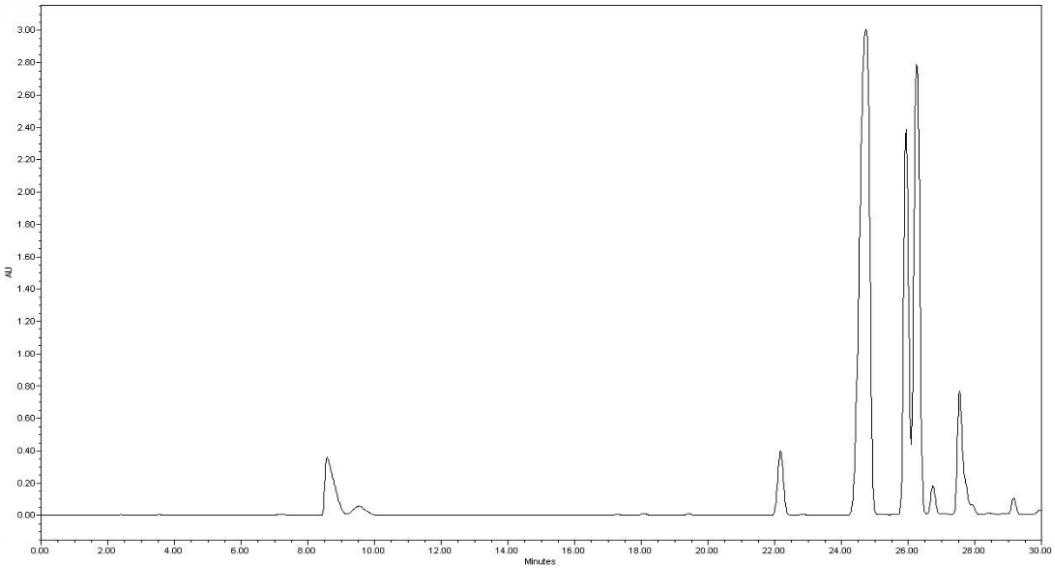


Figura 5.2-1: cromatogramma HPLC del glicolizzato prima dell'aggiunta di EC

In Figura 5.2-2 è presentato il cromatogramma dei campionamenti a diversi tempi di reazione, per una sola specifica reazione; come vedremo in seguito la reazione G5, scelta per questo esempio, è quella che permette di ottenere l'abbattimento necessario di BPA.

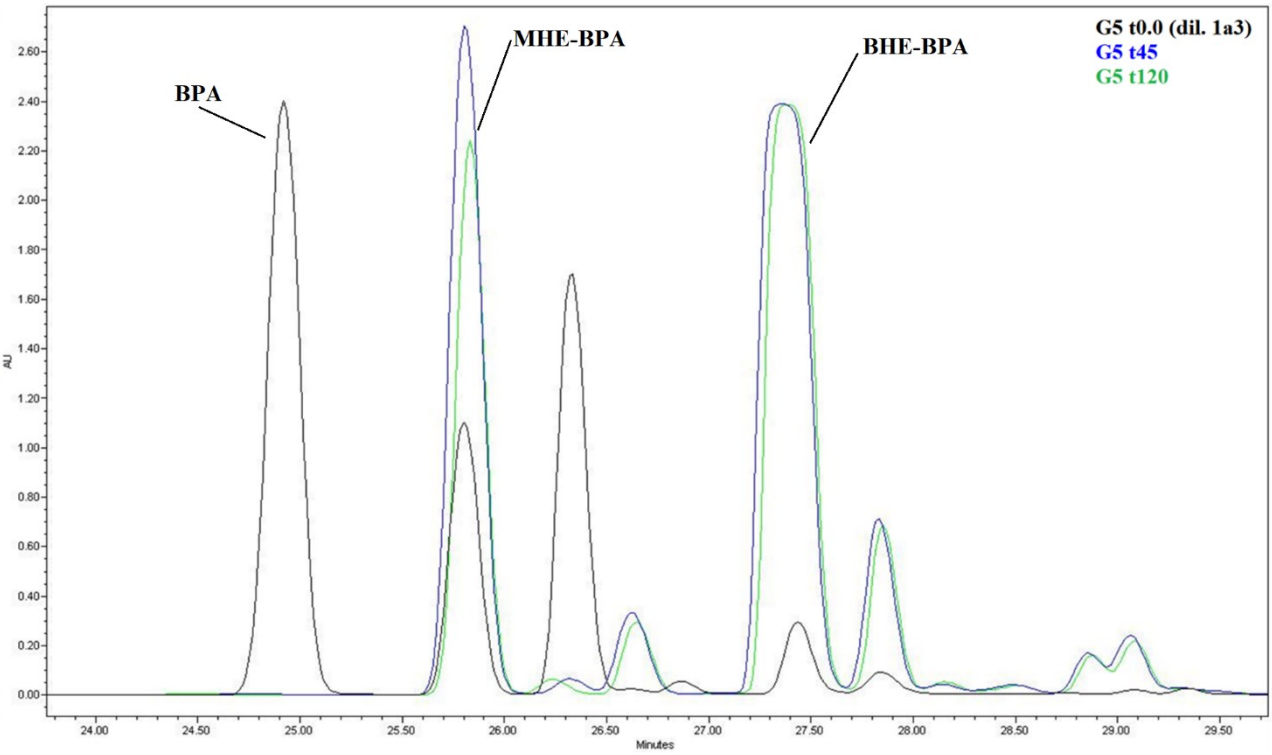


Figura 5.2-2: cromatogramma HPLC dei diversi tempi di campionamento relativi alla reazione 'G5'

Dove si ha, come nel caso dell'abbattimento del BPA puro, l'aumento di area dei picchi del monoetere (25,7 minuti) e bietere (27,5 minuti) a discapito della diminuzione del picco del BPA.

Rispetto alle prove con il BPA puro, non c'è la completa trasformazione del MHE-BPA in BHE-BPA, perché dopo 120 minuti di reazione c'è ancora il picco di questo composto diversamente da quanto accadeva con il composto puro; tale fatto può essere causato dal consumo di EC dovuto a reazioni secondarie di quest'ultimo con altri composti presenti nel glicolizzato, come ad esempio il composto uscente a 26,4 minuti il cui picco diminuisce fortemente d'intensità nel tempo.

Viene riportata in Tabella 5.2-3 la sintesi dei dati ottenuti:

	rapporto EC:BPA	T [°C]	Tipologia cat	cat [% sul tot]	ppm_0	ppm_45	ppm_120
G1	4	180			158.691	895	54
G2	4	180	KOAc	0,50%	152.508	66	56
G3	2,5	180			161.252	45.784	15.425
G6	2,5	180	KOAc	0,50%	167.576	3.525	2.988
G8	2,5	180	KOAc	1,00%	159.653	3.953	1.757
G4	3	180			153.355	27.226	4.750
G5	3	180	KOAc	0,50%	150.451	352	107
GG1	3	180	KOAc	0,50%	155.051	82	78

Tabella 5.2-3: schematizzazione dei risultati delle prove sul prodotto di glicolisi

5.2.2.1. *Effetto del rapporto* $\frac{BPA}{EC}$

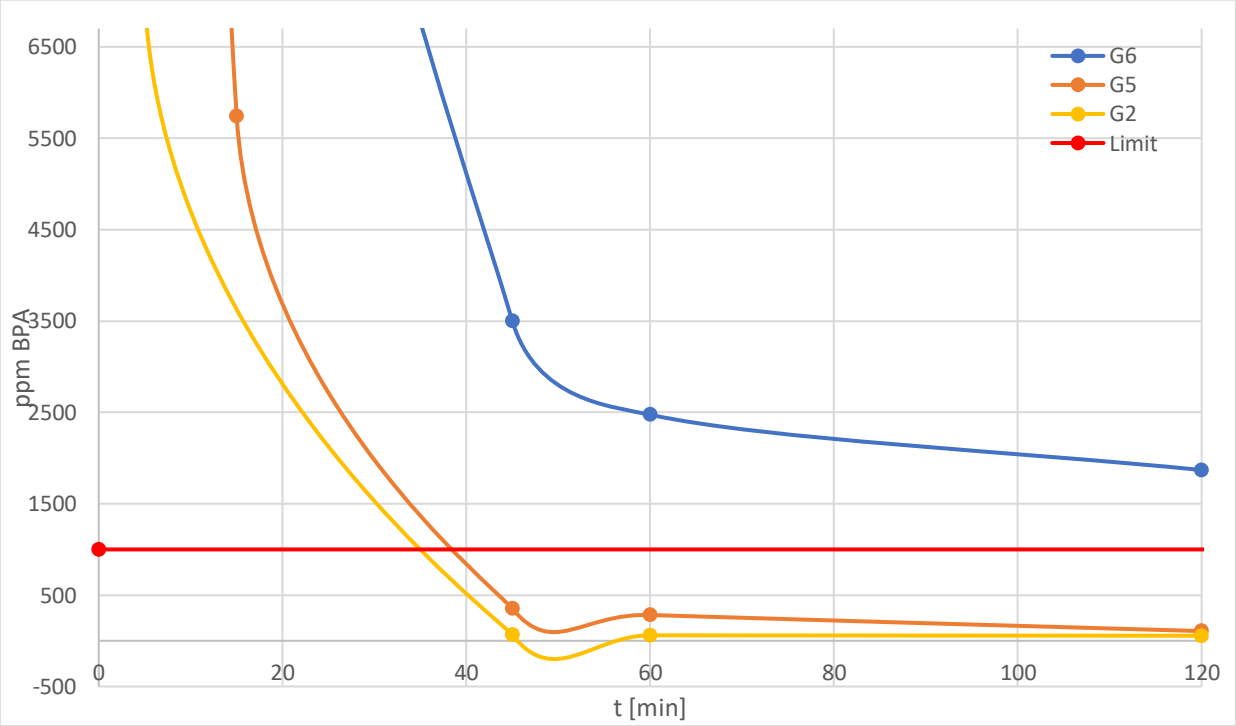


Figura 5.2-3: confronto di reazioni a tipo e quantità di catalizzatore fissato (KOAc 0,5%), ma diversi rapporti di lavoro $\frac{EC}{BPA}$

Osservando il grafico in Figura 5.2-3 si può concludere che il rapporto $\frac{EC}{BPA} = 2{,}5$ non è sufficiente per abbattere il BPA: molto probabilmente EC reagisce con altre sostanze presenti nell'ambiente di reazione come notato precedentemente nel cromatogramma in Figura 5.2-2. I rapporti $\frac{EC}{BPA} = 3$ e $\frac{EC}{BPA} = 4$ invece soddisfano le esigenze di abbattimento sotto il limite di legge.

5.2.2.2. Effetto della quantità di catalizzatore

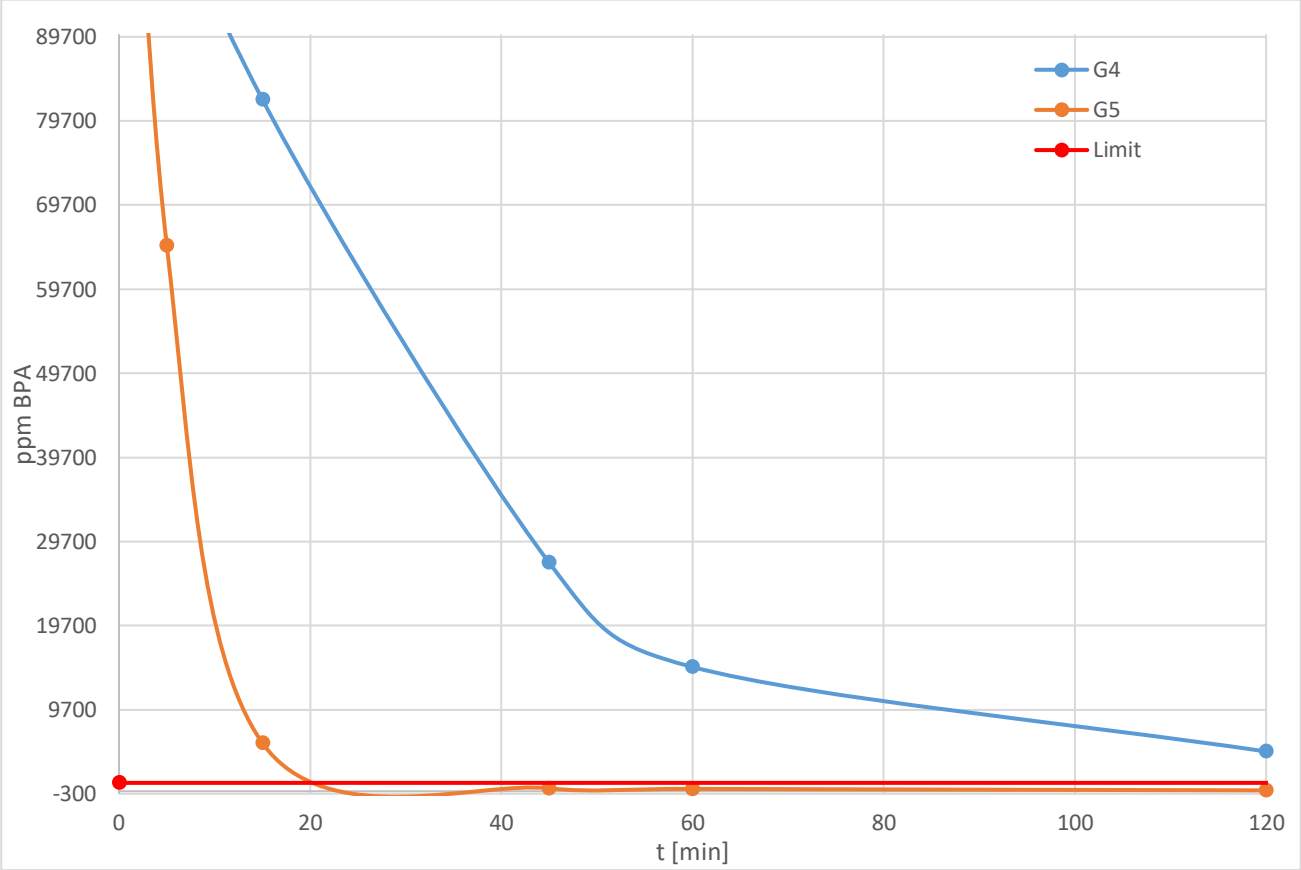


Figura 5.2-4: confronto di reazioni a rapporto di lavoro fissato ($\frac{EC}{BPA}$ =3) ma diversa quantità di catalizzatore KOAc (assente e 0,5%)

Il grafico in Figura 5.2-4 conferma che l'aggiunta ulteriore di catalizzatore è necessaria per l'abbattimento di BPA lavorando con il rapporto $\frac{EC}{BPA} = 3$; questo può essere dovuto al fatto che la quantità aggiunta per la glicolisi non è sufficiente per questa reazione oppure che il catalizzatore si consuma durante la glicolisi. Inoltre, confrontano i dati raccolti in Tabella 5.2-3 si può affermare che lavorando con il rapporto $\frac{EC}{BPA} = 4$, l'eccesso di etilen carbonato è sufficiente a sopperire ad un'eventuale mancanza di catalizzatore.

In conclusione, le condizioni di lavoro ottimali sono quelli di 'G5' cioè un rapporto $\frac{EC}{BPA} = 3 + 0{,}5\%\text{KOAc}$.

Tale reazione è stata ripetuta lavorando con maggiore di glicolizzato (300g rispetto ai 100 g usuali) per averne una quantità sufficiente per la produzione di diverse schiume poliuretaniche. Per tale reazione, denominata GG1, è stata inoltre misurata la viscosità dopo 120 minuti di reazione: il valore ottenuto è simile al valore del glicolizzato da pre-abbattimento (2464 cPoise per GG1 e 2880 cPoise per R4).

5.2.2.3. Confronto dell'abbattimento di BPA puro e sul prodotto di glicolisi

In Figura 5.2-5 sono riportati gli andamenti della concentrazione di BPA della prova di abbattimento sul composto puro e sul glicolizzato del *blend* con le condizioni di reazione ottimali scelte: si può affermare che l'andamento cinetico è il medesimo. Le concentrazioni di BPA nel glicolizzato ai tempi finali sono praticamente comparabili alle prove sul BPA puro, segno che l'eccesso utilizzato è sufficiente per l'abbattimento richiesto.

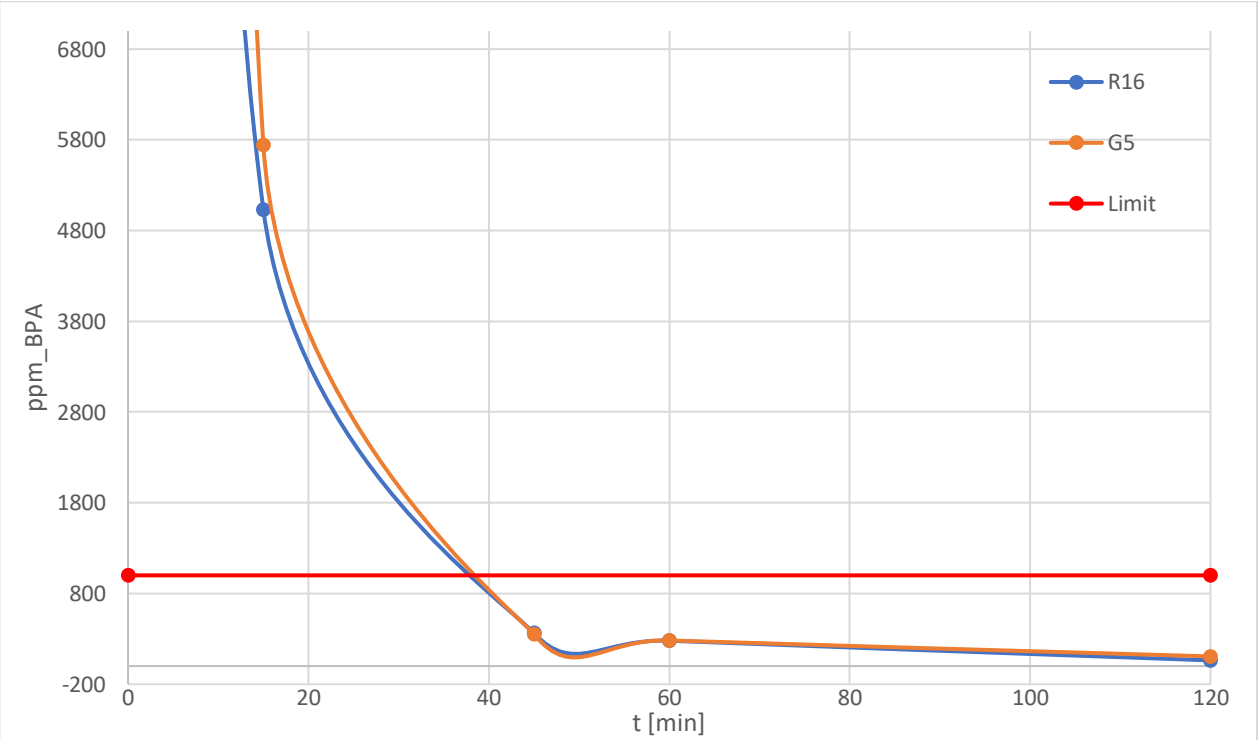


Figura 5.2-5: BPA puro VS glicolizzato a parametri operativi fissati ($\frac{EC}{BPA} = 3+0{,}5\%KOAc$)

5.2.3. Analisi del prodotto tramite spettrofotometria FT-IR

In prima istanza, in Figura 5.2-6, viene presentato lo spettro FT-IR del glicolizzato prima di essere sottoposto ad abbattimento, confrontato con il BPA puro.

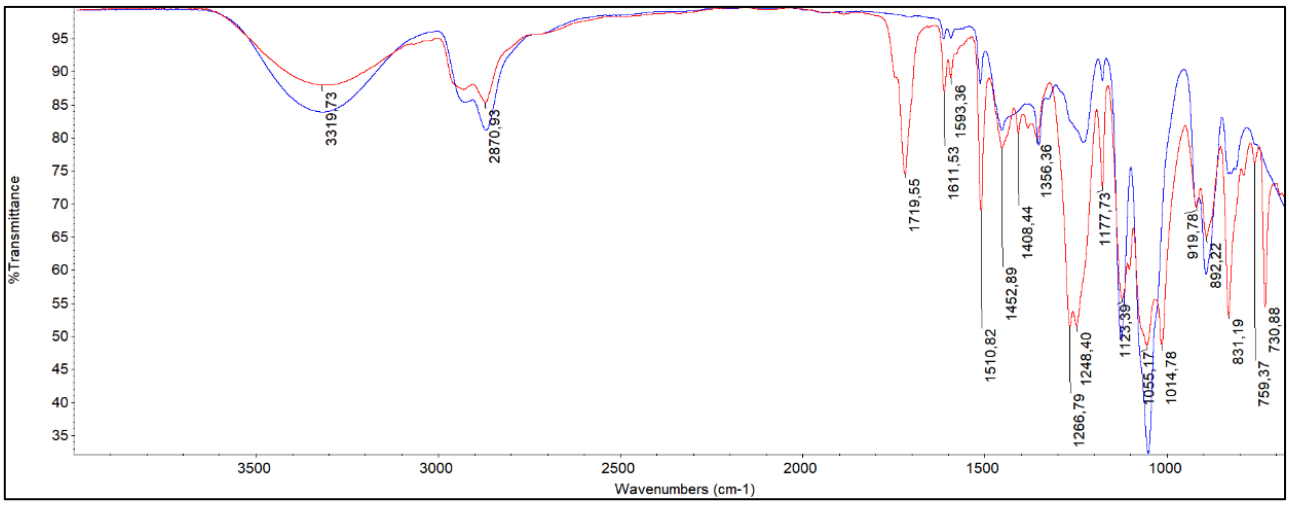


Figura 5.2-6: spettro FT-IR del prodotto di glicolisi (rosso) confrontato con la soluzione di BPA puro in DEG (blu)

Di seguito vengono riportati alcuni dei picchi caratteristici riassunti in Tabella 5.2-4.

Lunghezza d'onda [cm^{-1}]	**Tipo di vibrazione**
3320	Stretching ossidrile alcolico
2871	Stretching C-H alcano
1719	Stretching C=O del PET
1611	Stretching C=C scheletro aromatico
1511	Stretching C=C scheletro aromatico
1452	Bending C-H
1267	Stretching C-O arilico
1051 (riferimento)	Stretching C-O-C

Tabella 5.2-4: picchi principali dello spettro FT-IR in Figura 5.2-6

Rispetto al composto puro, si nota la presenza del picco a 1719 cm^{-1} e del picco a 1270 cm^{-1} (che sormonta quello a 1250 cm^{-1} del BPA), entrambi caratteristici del PET (o del suo monomero BHET, ottenuto dalla sua glicolisi).

Prove sperimentali con etilen carbonato

In Figura 5.2-7 sono riportati gli spettri FT-IR dei vari campionamenti della reazione G5, che è quella scelta con le migliori condizioni di lavoro.

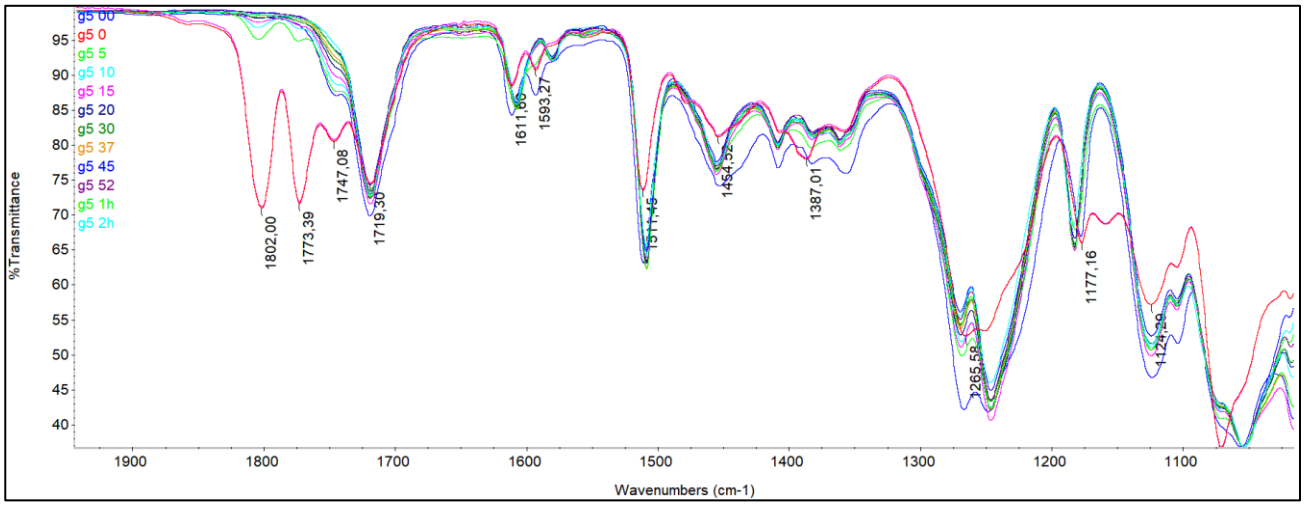


Figura 5.2-7: spettro FT-IR della reazione 'G5'

Di seguito vengono riportati i picchi caratteristici riassunti in Tabella 5.2-5:

Lunghezza d'onda [cm^{-1}]	**Tipo di vibrazione**
1801 e 1772	Stretching C=O carbonile EC
1747	Stretching C=O carbonile intermedio
1611	Stretching C=C scheletro aromatico
1511	Stretching C=C scheletro aromatico
1267	Stretching C-O arilico
1160	Stretching C-O estere

Tabella 5.2-5: picchi principali dello spettro FT-IR in Figura 5.2-7

Dall'andamento dei picchi si possono trarre le stesse conclusioni fatte per le reazioni di abbattimento sul composto puro. In più, una cosa molto importante da notare è che il picco a 1719 cm^{-1} corrispondente al C=O del PET non varia: ciò sta ad indicare che l'EC non va a reagire con il monomero del PET in una reazione secondaria, e quindi il picco uscente a 26,4 in Figura 5.2-2 è un composto secondario dovuto alla glicolisi del PC.

Capitolo 6

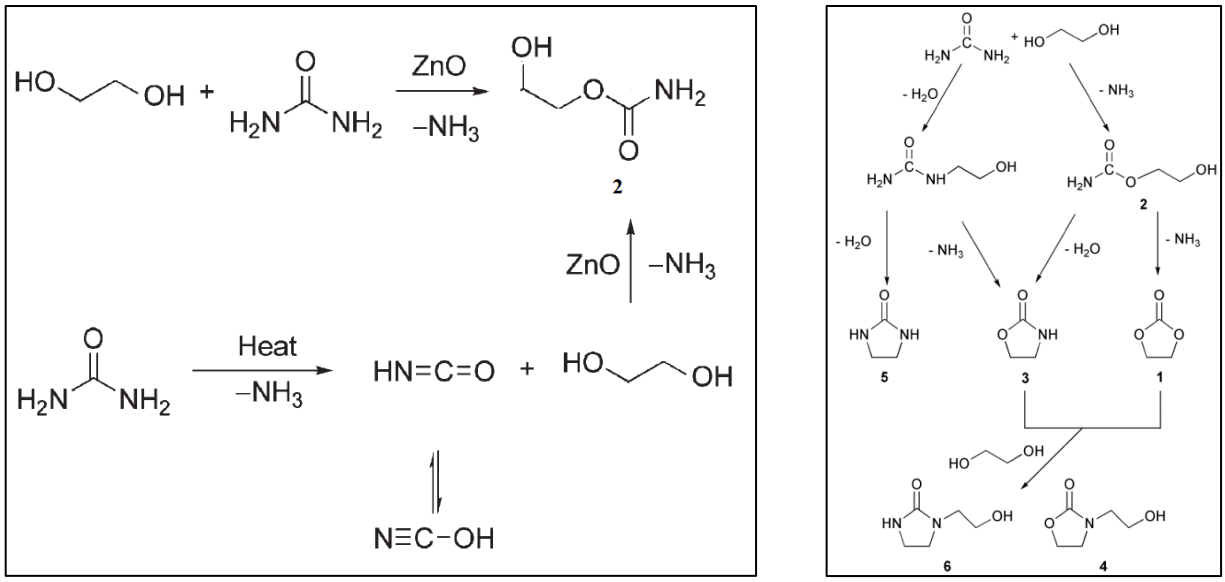
Prove sperimentali con urea e monoetilen glicole

Seppur le prove con EC funzionino in modo ottimale, questo reagente non ancora classificabile come *commodity*, nonostante ci siano dei processi di produzione più economici rispetto ai classici in fase di sviluppo. In questo capitolo vengono presentati i risultati dei test fatti sfruttando l'idea di *Jeung Gon Kim* e collaboratori [(22)]. *Kim* ha valutato che l'aggiunta di urea e ossido di zinco all'ambiente di glicolisi composto dal PC, MEG e un catalizzatore basico, favorisce la formazione di etilen carbonato e quindi la successiva formazione dell'etere del BPA.

6.1. Sintesi dell'etilen carbonato

Hising-Yo Lin ha studiato la sintesi di carbonati ciclici partendo da urea e glicole [(25)]. Nello schema di reazione in Figura 6.1-1-(a) vengono riportate le due vie di formazione dell'intermedio 2: un percorso può procedere attraverso l'attacco di glicoli al carbonio carbonilico dell'urea con eliminazione di NH_3 per produrre l'intermedio 2. L'altro percorso segue la decomposizione termica dell'urea per produrre NH_3 e acido isocianico come primo passaggio; quest'ultimo reagisce con il glicole portando alla formazione sempre dell'intermedio 2. Nello schema di Figura 6.1-1-(b) viene riportato l'attacco nucleofilo interno che porta alla ciclizzazione della molecola 2. La selettività di questa reazione è legata al catalizzatore e alla sua area specifica, nonché alla depressione applicata: in particolar modo, lavorando alla temperatura di 150°C usando un catalizzatore a base ZnO con area dei siti attivi di 40 m^2/g e vuoto spinto si ottiene una conversione massima di urea e una selettività quasi del 100% per EC. Aumentando la pressione la selettività diminuisce e a 100kPa (pressione atmosferica) si ha una selettività maggiore verso la formazione del composto 3 rispetto al composto 1.

Prove sperimentali con urea e monoetilen glicole



(a) (b)

Figura 6.1-1:possibili via di reazione che portano alla formazione di carbonati ciclici

Questa reazione è stata testata in laboratorio in due condizioni: con rapporto stechiometrico di urea e glicole ed in eccesso di glicole (triplo molare). In un pallone da 1 L, con il medesimo layout adottato per la glicolisi, si è versato il MEG ed il catalizzatore di ZnO (si è usato quello disponibile in polvere, di area superficiale non nota) e si è portato alla temperatura di 180°C. A questo punto si è versata l'urea e si ha fatto procedere la reazione per 3h. In questo tempo si è osservata la formazione di bolle ed il pH di questi vapori formatosi è fortemente basico; inoltre, in entrambe le condizioni di reazione si è osservata la formazione di un precipitato rosso bruno.

In 6.1-2 si riportano i risultati dell'analisi FT-IR, della reazione con rapporto stechiometrico di urea e glicole.

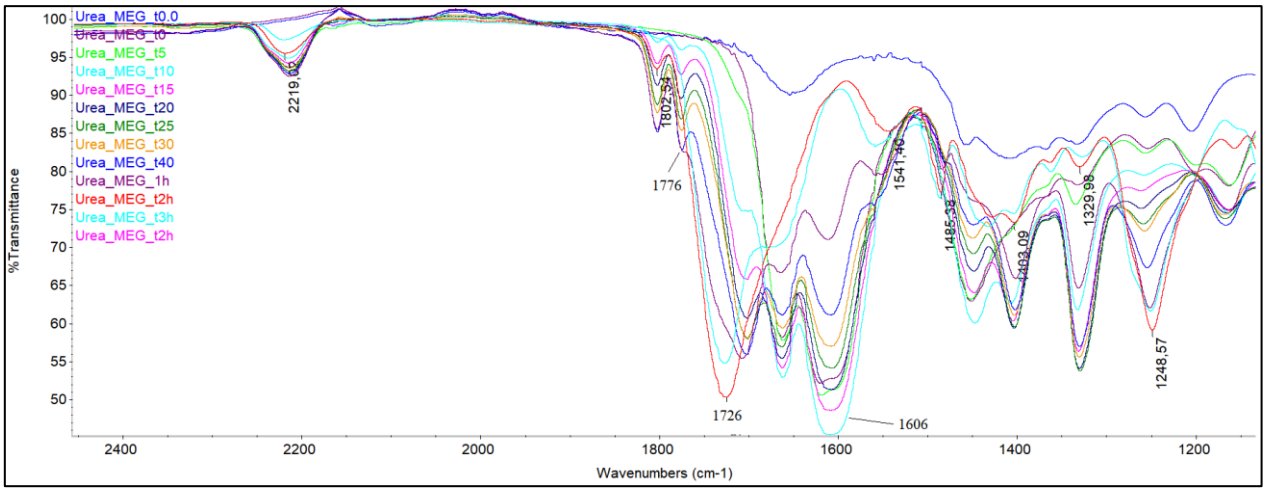


Figura 6.1-2: spettro FT-IR della reazione urea+MEG in rapporto stechiometrico

E in Tabella 6.1-1 i picchi caratteristici di tale reazione:

Lunghezza d'onda [cm^{-1}]	**Tipo di vibrazione**
3316	Stretching ossidrile alcolico e amminico
2200	Stretching C≡N isocianati
1802 e 1776	Stretching C=O di etilen carbonato
1726	Stretching C=O
1606	Bending N-H urea
1250	Stretching C-O arilico

Tabella 6.1-1:picchi caratteristici dello spettro FT-IR di Figura 6.1-1

Dall'andamento dei picchi si possono fare le seguenti deduzioni:

- Gli isocianati si producono a seguito della decomposizione dell'urea e diminuiscono di concentrazione nel tempo, presumibilmente formando il composto 2.

- I picchi caratteristici di EC raggiungono un massimo dopo 1 h di reazione ma a tempi superiori diminuiscono d'intensità probabilmente perché degradano.

- C'è la formazione di un picco a 1726 cm^{-1} che ha un massimo dopo 2h, ma già a 1h è molto intenso. Tale picco è presente anche nel solido rosso che si deposita sul fondo del pallone durante la reazione, il quale è identificato dal software di analisi degli spettri FT-IR Omnic® come il composto 3 (2-oxazolidone).

Risultati analoghi (eccetto per la non produzione di isocianati) si hanno anche dalla reazione con eccesso di glicole, le cui analisi FTIR vengono riportate in Figura 6.1-3. Possiamo quindi concludere che effettivamente la formazione di questi carbonati ciclici avviene, ma le condizioni disponibili in laboratorio non sono ideali ad ottenere una selettività elevata in etilen carbonato. Tale reazione però potrebbe essere implementata a livello industriale come via alternativa alla sintesi di EC.

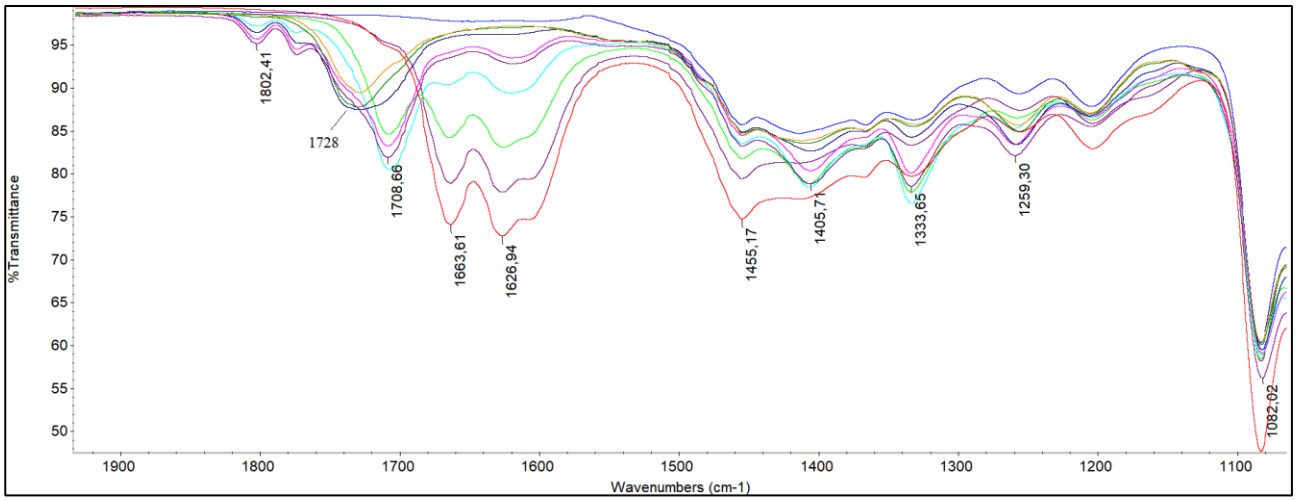


Figura 6.1-3: spettro FT-IR della reazione Urea+MEG in eccesso molare 1:3

Tuttavia, come studiato da *Hsing-Yo Lin e Shenghong A. Dai*[26], quando urea e MEG sono in presenza di Ar-OH il meccanismo di reazione segue la via riportata in Figura 6.1-4. Da tale schema si deduce che la reazione non passa direttamente per la formazione del carbonato ciclico (EC nel caso del MEG), ma ci sia la produzione di un'ammide che in presenza di glicole forma il composto 4. Quest'ultimo però degrada riformando Ar-OH e producendo il carbonato ciclico. Tale meccanismo corrisponde esattamente alla reazione inversa della prima via di reazione di EC con Ar-OH vista in Figura 5-3; di conseguenza si può supporre che sia un metodo indiretto di produzione di etilen carbonato che non passa per gli intermedi visti nel secondo schema di Figura 6.1-1 e quindi avrà una resa differente in EC. L'EC successivamente andrà a reagire con il fenolo riformato producendo l'etere di interesse e sviluppando CO_2 come sottoprodotto. Sarà inoltre immaginabile che l'abbattimento del BPA sia cineticamente più lento a causa della riformazione continua dello stesso. Come catalizzatori vengono usati sempre KOAc (1% in peso) e in aggiunta ZnO (0,5% in peso); quest'ultimo catalizzatore viene comunque utilizzato perché utile a minimizzare la reazioni fra urea e MEG che porterebbero alla formazione di carbammati ciclici come descritto in Figura 6.1-1.

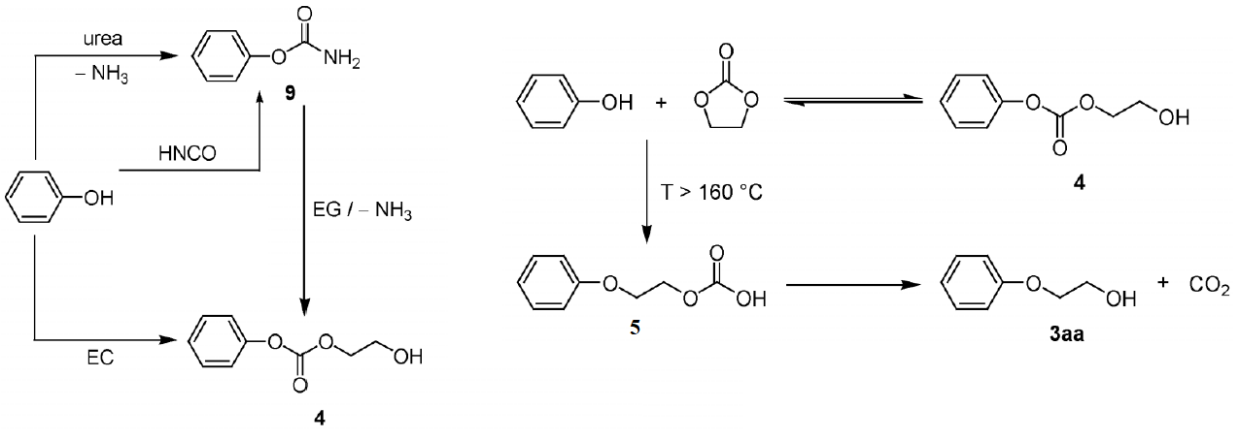


Figura 6.1-4: via di reazione degli alcoli arilici in presenza di urea e MEG

6.2. Prove sperimentali sul BPA puro

Il MEG in queste prove funge sia da reagente di reazione, sia da solvente nel quale viene disciolto il BPA; la soluzione di BPA in MEG viene riscaldata fino alla temperatura di 180°C, momento in cui si aggiungono i due catalizzatori e l'urea. Durante la reazione oltre alla formazione di bolle, probabilmente di CO_2 e NH_3 (quest'ultima rilevata data la forte basicità dei vapori usando una cartina al tornasole), si ha la formazione di un solido bianco che si deposita sulle pareti del condensatore.

Dato che è difficile prevedere l'andamento della reazione globale, a causa della presenza di numerose vie di reazione, equilibri di reazione e reazioni secondarie, si è proceduto per via iterativa nel determinare le quantità ottimali dei reagenti da utilizzare. L'obbiettivo in questa seconda parte dello studio, oltre ad abbattere il BPA, è utilizzare il meno glicole possibile in quanto questa sostanza alza il numero di ossidrile (questo parametro interessa le reazioni di sintesi di nuovi poliuretani, nelle quali i glicolizzati trovano impiego).

In Tabella 6.2-1 vengono riassunte le prove di abbattimento del BPA che sono state effettuate.

	Urea:BPA	MEG:BPA	T [°C]	Tipologia cat	cat [% sul tot]
P3	5,3	42	180	ZnO+KOAc	1% + 1%
P4	10,5	42	180	ZnO+KOAc	1% + 1%
P5	6	15	180	ZnO+KOAc	0,5% + 1%
P6	5	7,7	180	ZnO+KOAc	0,5% + 1%
P7	3	5	180	ZnO+KOAc	0,5% + 1%

Tabella 6.2-1: prove eseguite sul BPA puro

6.2.1. Analisi del prodotto tramite HPLC

Il metodo di preparazione dei campioni e il metodo di analisi è sempre il medesimo già descritto.

I risultati di tutte le reazioni sono riportatati in Tabella 6.2-2:

	Urea:BPA	MEG:BPA	T [°C]	Tipologia cat	cat [% sul tot]	ppm_0	ppm_60	ppm_120	ppm_180
P3	5,3	42	180	ZnO+KOAc	1% + 1%	70.496	337	75	51
P4	10,5	42	180	ZnO+KOAc	1% + 1%	83.480	52	46	20
P5	6	15	180	ZnO+KOAc	0,5% + 1%	116.347	799	354	42
P6	5	7,7	180	ZnO+KOAc	0,5% + 1%	266.724	2.032	1.570	173
P7	3	5	180	ZnO+KOAc	0,5% + 1%	334.422	24.810	2.040	751

Tabella 6.2-2: risultati delle prove sul BPA puro

I risultati positivi ottenuti per tutte queste reazioni dimostrano la fattibilità del processo; si è operato partendo da forte eccesso di urea e MEG ipotizzando una resa bassa della reazione, ma vista la rapidità

della reazione successivamente si sono diminuite le quantità dei due reagenti: è stata subito dimezzata l'urea (che crea il primo composto intermedio, l'ammide) e successivamente man mano si è diminuito il MEG.

I rapporti scelti come ottimali sono quelli corrispondenti a P6 (P7 dà comunque dei risultati soddisfacenti le richieste, ma la quantità finale di BPA è troppo vicina al limite massimo consentito). Vengono di seguito riportati i cromatogrammi di tale reazione in Figura 6.2-1.

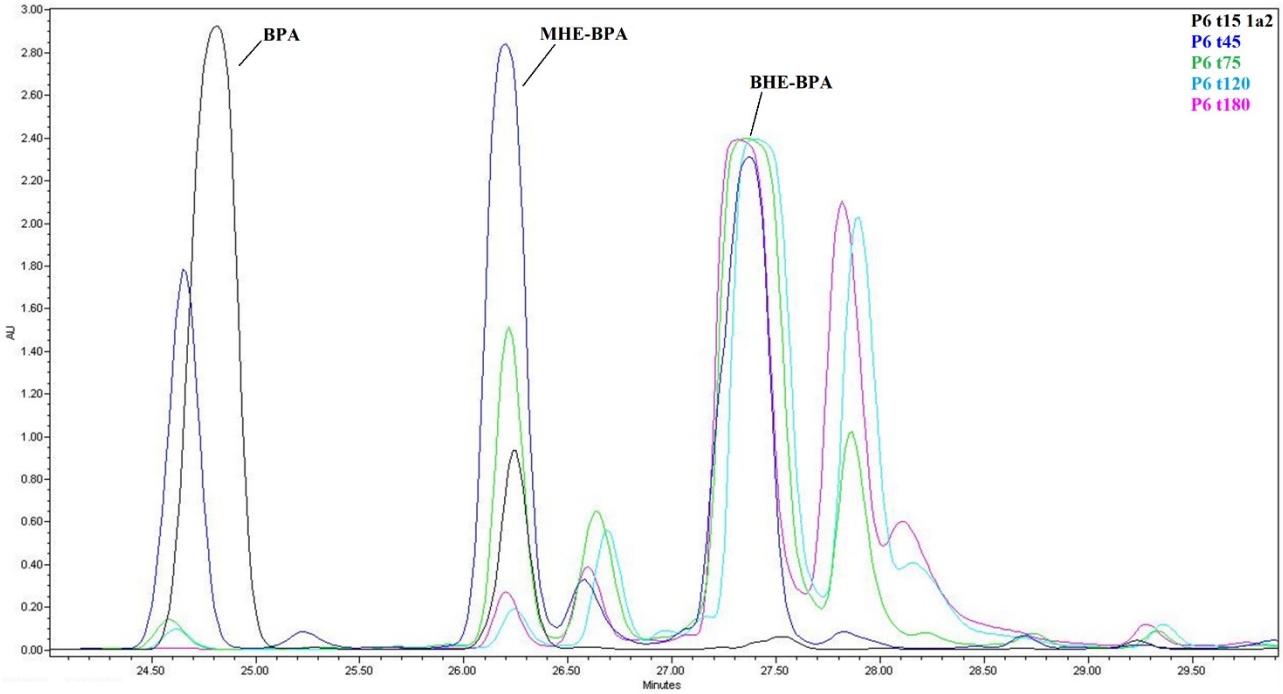


Figura 6.2-1: cromatogramma HPLC dei diversi tempi di campionamento relativi alla reazione 'P6'

Si nota che il picco del BPA a 24,7 minuti diminuisce nel tempo fino al suo appiattimento; in contemporanea a questa diminuzione si ha la formazione di un picco a 26,2 minuti (probabilmente relativo al MHE-BPA) il quale diminuisce d'intensità al procedere della reazione trasformandosi nel BHE-BPA rappresentato dal picco a 27,5 minuti. Questo comportamento è il medesimo ottenuto dalla reazione con EC.

Inoltre, si registra la formazione di un picco a 28 minuti che aumenta nei vari tempi di campionamento e raggiunge un massimo dopo 120 minuti; tale picco non presente nel caso della reazione del BPA puro con EC: potrebbe essere uno dei sottoprodotti o degli intermedi ipotizzati in Figura 6.1-4.

6.2.2. Analisi del prodotto tramite spettroscopia FT-IR

In prima istanza, viene presentato lo spettro FT-IR del bisfenolo A in soluzione di MEG prima di essere sottoposto ad abbattimento, come mostra la Figura 6.2-2.

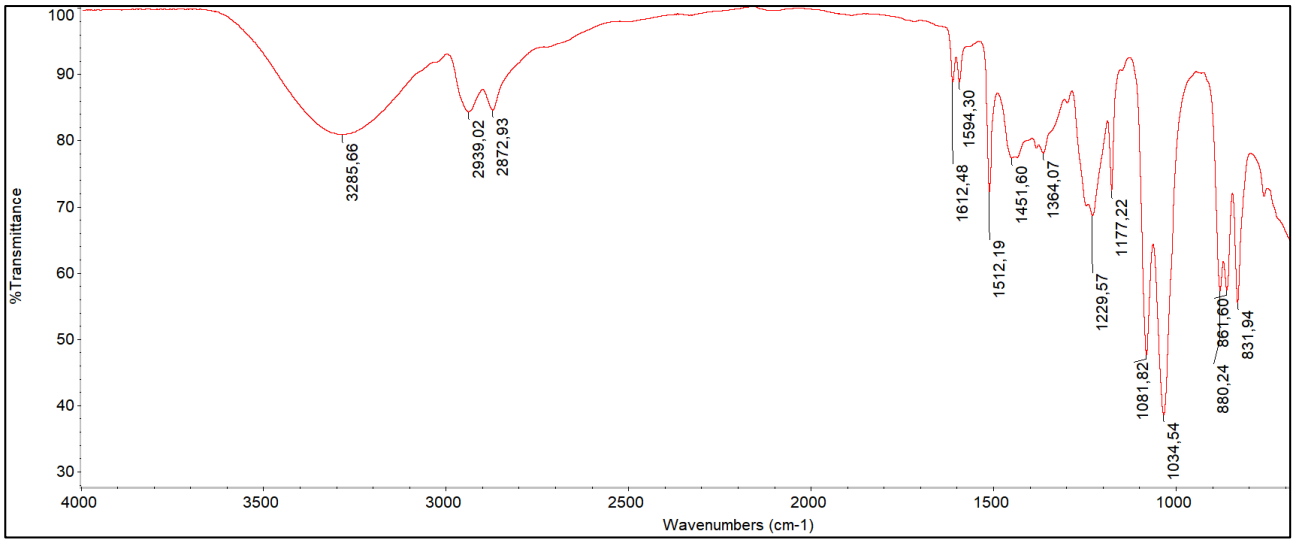


Figura 6.2-2: spettro FT-IR del BPA puro in soluzione di MEG

Di seguito vengono riportati alcuni dei picchi caratteristici in Tabella 6.2-3:

Lunghezza d'onda [cm^{-1}]	**Tipo di vibrazione**
3285	Stretching ossidrile alcolico
2939-2872	Stretching C-H alcano
1610	Stretching C=C scheletro aromatico
1512	Stretching C=C scheletro aromatico
1451	Bending C-H
1230	Stretching C-O arilico
1034 (riferimento)	Stretching C-O-C

Tabella 6.2-3: principali picchi dello spettro FT-IR in Figura 6.2-2

In Figura 6.2-3 sono riportati gli spettri FT-IR dei vari prelievi intermedi della reazione P6, che è quella scelta con le migliori condizioni di lavoro.

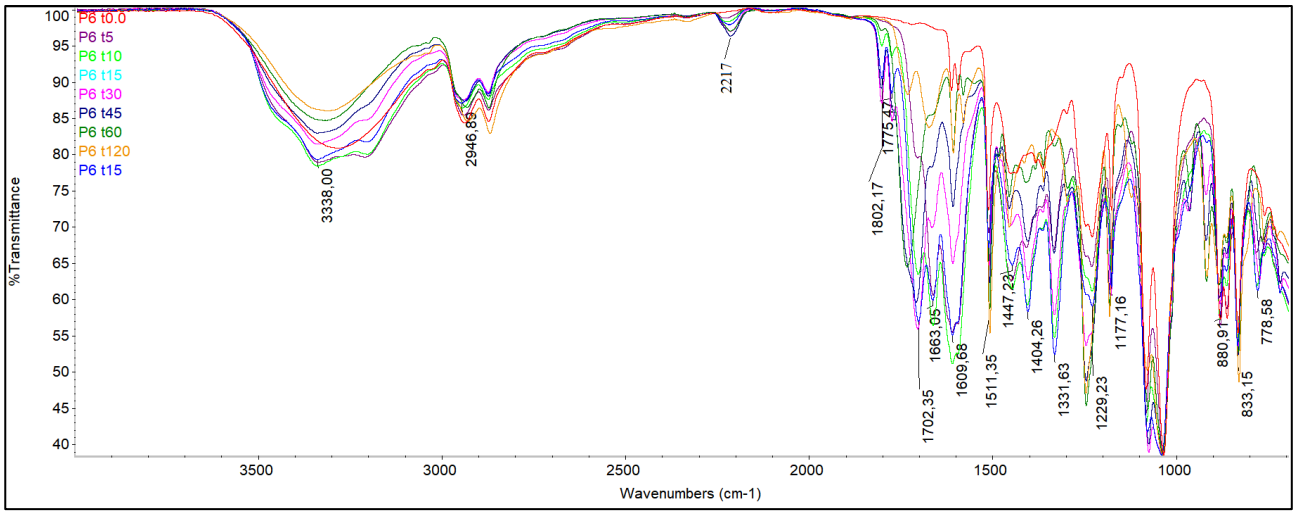


Figura 6.2-3: spettro FT-IR della reazione 'P6'

E di seguito in Figura 6.2-4 viene riportato lo stesso spettro FT-IR più zoomato nella regione d'interesse.

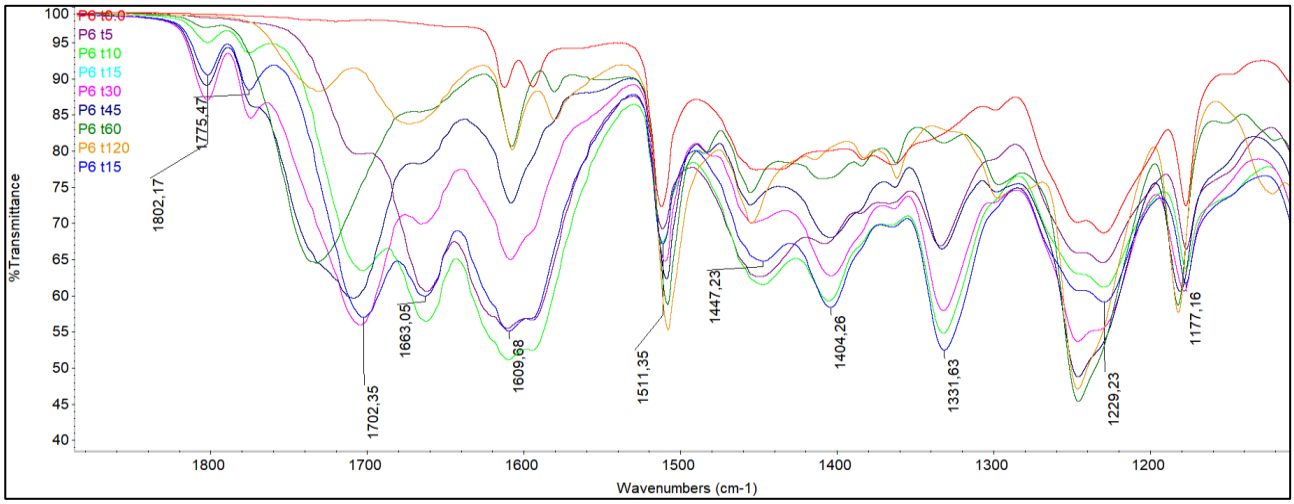


Figura 6.2-4: ingrandimento nella zona di interesse dello spettro in Figura 6.2-3

I picchi fondamentali sono riportati in Tabella 6.2-4.

Lunghezza d'onda [cm^{-1}]	**Tipo di vibrazione**
3316	Stretching ossidrile alcolico
2217	Stretching C≡N isocianati
1804 e 1775	Stretching C=O carbonile EC
1747	Stretching C=O carbonile intermedio 2°
1702	Stretching C=O carbonile intermedio ammide
1609	Bending N-H urea

1229	Stretching C-O arilico
1177	Stretching C-O estere

Tabella 6.2-4: principali picchi dello spettro FT-IR in Figura 6.2-3

Si può notare il seguente andamento dei picchi:

- La banda a 3316 cm^{-1} relativa ai gruppi -OH e -NH cambia forma nel tempo e diminuisce di intensità: questo perché si consumano urea e MEG.

- Il picco a 2200 cm^{-1} testimonia la produzione di isocianati dovuto alla degradazione dell'urea.

- C'è la formazione di una spalla a 1710 cm^{-1} dopo 5 minuti, probabilmente il composto 9 in Figura 6.1-4 (primo intermedio ammidico); successivamente si ha la formazione del secondo composto intermedio (carbossile) a 1747 cm^{-1} e contemporaneamente dell'EC (1804 cm^{-1} e 1773 cm^{-1}).

Il composto che si deposita condensatore è stato lavato con acetone (in acqua si è notato la dissoluzione) ed analizzato: lo spettro di tale composto viene riportato in Figura 6.2-5.

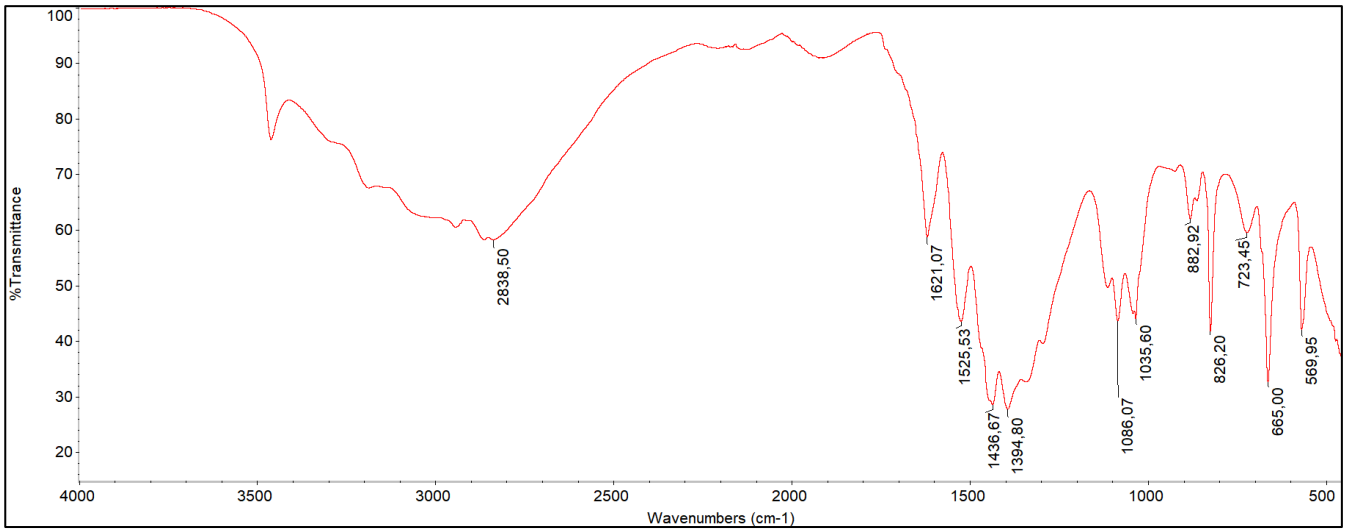


Figura 6.2-5: spettro FT-IR del solido depositato

Mediante l'aiuto del software di analisi degli spettri Omnic® è stato possibile identificare il prodotto come carbammato d'ammonio (di struttura chimica $H_2NCOONH_4$) derivante quindi da un'ulteriore reazione indesiderata tra l'ammoniaca e la CO_2.

6.3. Prove sul blend PC-PET

Ottenuti dei soddisfacenti risultati con il composto puro, si è passati alle prove sperimentali di abbattimento del BPA sul prodotto della depolimerizzazione del *blend* PC-PET. Dopo aver portato alla temperatura di 180°C il glicolizzato, si sono aggiunti i catalizzatori (ZnO e KOAc) e i reagenti (urea e MEG) e si sono eseguiti dei campionamenti a tempi intermedi. In Tabella 6.3-1 vengono riassunte le prove eseguite mentre nei paragrafi successivi si riportano le analisi effettuate.

	Urea:BPA	MEG:BPA	T [°C]	tipologia cat	cat [% sul tot]
A1	3	5	180	ZnO+KOAc	0,5% + 1%
A2	5	7,7	180	ZnO+KOAc	0,5% + 1%
A3	5	10	180	ZnO+KOAc	0,5% + 1%
A4	5	7,7	195	ZnO+KOAc	0,5% + 1%
A5 (glicole in 3 step di 30 min)	5	7,7	180	ZnO+KOAc	0,5% + 1%
A6 (aggiunta di reagenti dopo 2h)	5	7,7	180	ZnO+KOAc	0,5% + 1%
A11	10	7,7	180	ZnO+KOAc	0,5% + 1%
A12	20	7,7	180	ZnO+KOAc	0,5% + 1%

Tabella 6.3-1:prove eseguite sul glicolizzato

6.3.1. Analisi del prodotto tramite spettrofotometria FT-IR

Si riporta in Figura 6.3-1 l'andamento dei vari campionamenti per la reazione A2, quella con i rapporti ottimali scelti in precedenza.

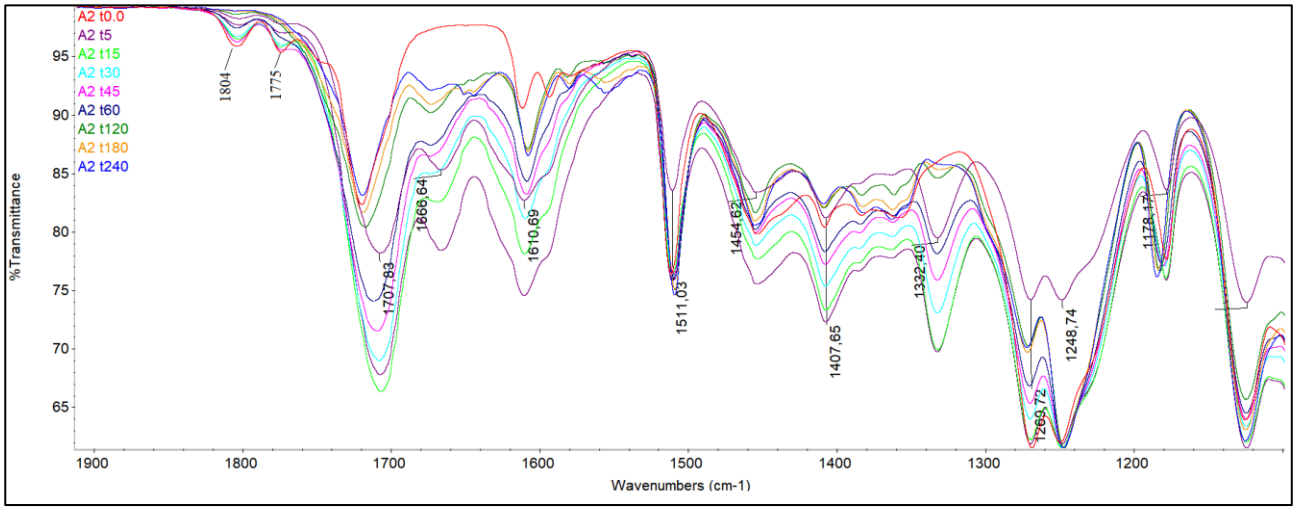


Figura 6.3-1: spetro FT-IR dei vari campionamenti della reazione A2

I picchi fondamentali sono riportati in Tabella 6.3-2:

Lunghezza d'onda [cm^{-1}]	**Tipo di vibrazione**
3339	Stretching ossidrile alcolico
2200	Stretching C≡N isocianati
1804 e 1775	Stretching C=O carbonile EC
1707	Stretching C=O PET
1610	Bending N-H urea
1269	Stretching C-O arilico
1178	Stretching C-O estere

Tabella 6.3-2: picchi principali dello spettro FT-IR in Figura 6.3-1

L'andamento dei picchi è lo stesso osservato per i composti puri. Inoltre, si nota una variazione del picco a 1707 cm^{-1} (picco del BHET), la cui altezza diminuisce nel tempo: questo può essere dovuto alla sovrapposizione con il picco del 2° carbonile intermedio o ad una reazione del BHET che consuma l'urea e MEG.

6.3.2. Determinazione del numero di ossidrile

In Tabella 6.3-3 vengono riportati i risultati dell'analisi del calcolo del numero di ossidrile -espresso in $\left[\frac{mg_{KOH}}{g}\right]$- sulle varie reazioni di abbattimento condotte sul prodotto di glicolisi.

	Urea:BPA	**MEG:BPA**	**T [°C]**	**tipologia cat**	**cat [% sul tot]**	**nOH**
A1	3	5	180	ZnO+KAc	0,5% + 1%	590
A2	5	7,7	180	ZnO+KAc	0,5% + 1%	680
A3	5	10	180	ZnO+KAc	0,5% + 1%	723
A4	5	7,7	195	ZnO+KAc	0,5% + 1%	650
A5 (glicole in 3 step di 30 min)	5	7,7	180	ZnO+KAc	0,5% + 1%	704
A6 (aggiunta di reagenti dopo 2h)	5	7,7	180	ZnO+KAc	0,5% + 1%	635
A11	10	7,7	180	ZnO+KAc	0,5% + 1%	496
A12	20	7,7	180	ZnO+KAc	0,5% + 1%	

Tabella 6.3-3: valori dei numeri di ossidrile a seguito delle diverse reazioni di abbattimento

Da questi risultati si può affermare che il valore del numero di ossidrile è influenzato da tutti i parametri: il valore aumenta all'aumentare del rapporto $\frac{MEG}{BPA}$ e diminuisce all'aumentare del rapporto $\frac{urea}{BPA}$; quest'ultimo fatto è dovuto alla maggiore conversione dei reagenti in A11 rispetto alle altre reazioni, che si traduce in una minore quantità di MEG non reagito. Inoltre, si nota un'influenza dalla

temperatura, probabilmente perché all'aumentare di questa variabile la quantità di MEG che evapora è maggiore.

6.3.3. Analisi del prodotto tramite HPLC

Il metodo di preparazione dei campioni e il metodo di analisi è sempre il medesimo già descritto.

I risultati di tutte le reazioni sono riportatati in Tabella 6.3-4.

	Urea:BPA	MEG:BPA	T [°C]	tipologia cat	cat [% sul tot]	ppm_0	ppm_60	ppm_120	ppm_180	ppm_240	ppm_300
A1	3	5	180	ZnO+KOAc	0,5% + 1%	140.376	52.537	26.619	24.750		
A2	5	7,7	180	ZnO+KOAc	0,5% + 1%	131.772	32.126	9.666	11.326	17.430	
A3	5	10	180	ZnO+KOAc	0,5% + 1%	126.028	28.097	9.099	12.174	17.458	
A4	5	7,7	195	ZnO+KOAc	0,5% + 1%	128.817	8.694	19.918	27.453	29.052	
A5 (glicole in 3 step di 30 min)	5	7,7	180	ZnO+KOAc	0,5% + 1%	172.717	58.322	17.938	12.239	16.291	
A6 (aggiunta di reagenti dopo 2h)	5	7,7	180	ZnO+KOAc	0,5% + 1%	135.350	18.670	15.638	19.850	24.660	
A11	10	7,7	180	ZnO+KOAc	0,5% + 1%	163.799	70.347	23.683	6.880	4.437	8.819
A12	20	7,7	180	ZnO+KOAc	0,5% + 1%	131.273	69.718	49.855	38.236	30.779	24.167

Tabella 6.3-4: risultati analisi HPLC delle prove eseguite sul glicolizzato

Si può notare che non si ottengono mai, con nessuna combinazione di parametri operativi, i risultati previsti. Inoltre, si nota che la concentrazione di BPA raggiunge un minimo e successivamente torna ad aumentare; questo probabilmente è dovuto al composto 4 di Figura 6.1-4 che si degrada in Ar-OH e EC, ma successivamente l'EC risulta in difetto.

Viene riportato di seguito il cromatogramma dell'analisi A2 in Figura 6.3-2.

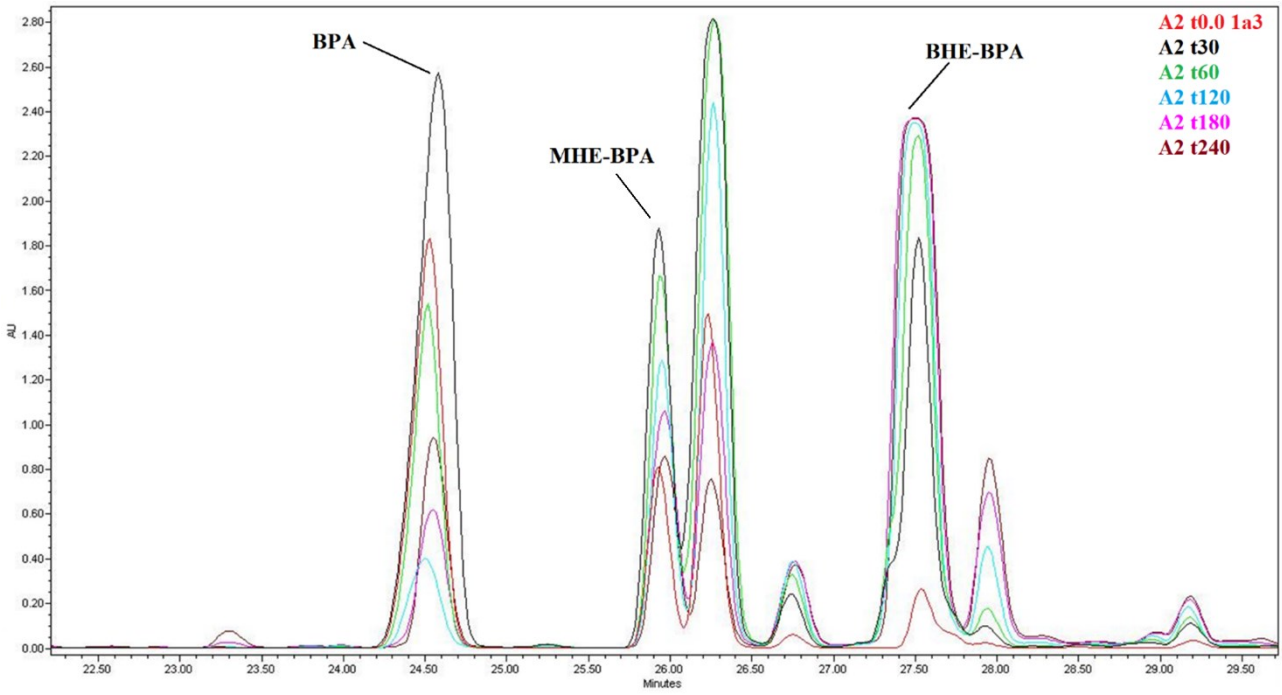


Figura 6.3-2: cromatogramma HPLC dei diversi tempi di campionamento relativi alla reazione 'A2'

Si può notare che ha lo stesso andamento di decrescita e crescita dei picchi visti in 5.2-2.

6.3.3.1. Effetto della quantità di MEG

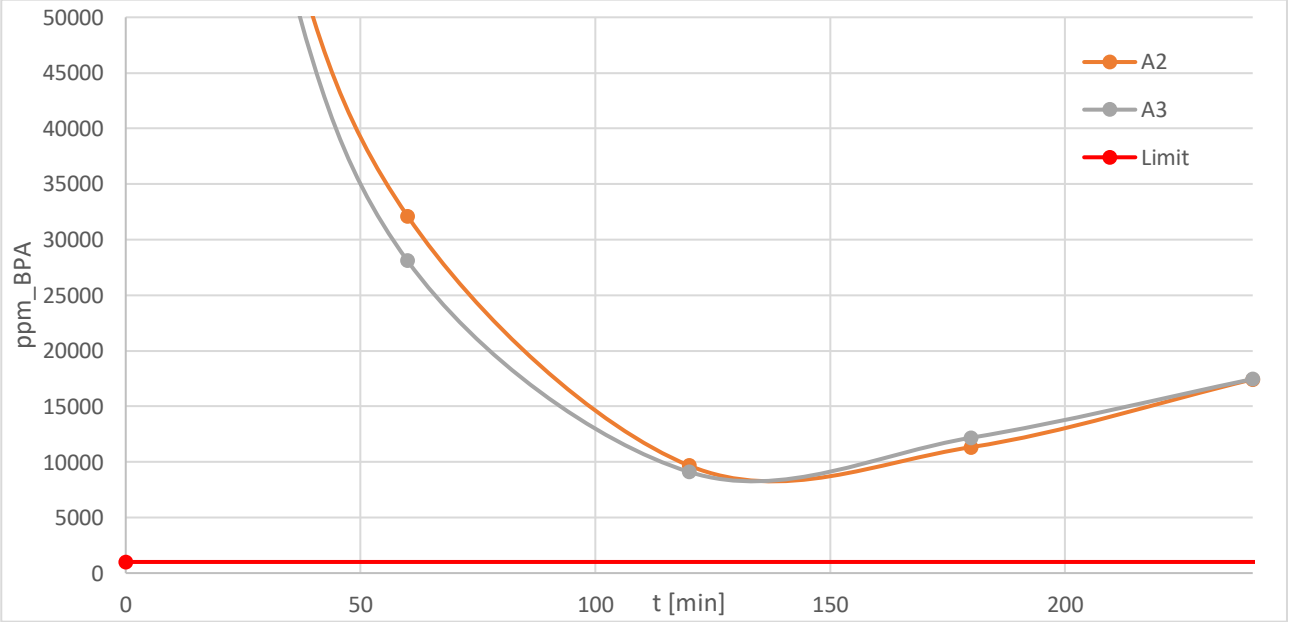


Figura 6.3-3: effetto del rapporto $\frac{MEG}{BPA}$

Dal grafico riportato in Figura 6.3-3 si nota che le due curve sono quasi sovrapponibili; di conseguenza si può dedurre che la quantità di MEG non ha effetti sull'andamento cinetico della reazione.

6.3.3.2. *Effetto della quantità di urea*

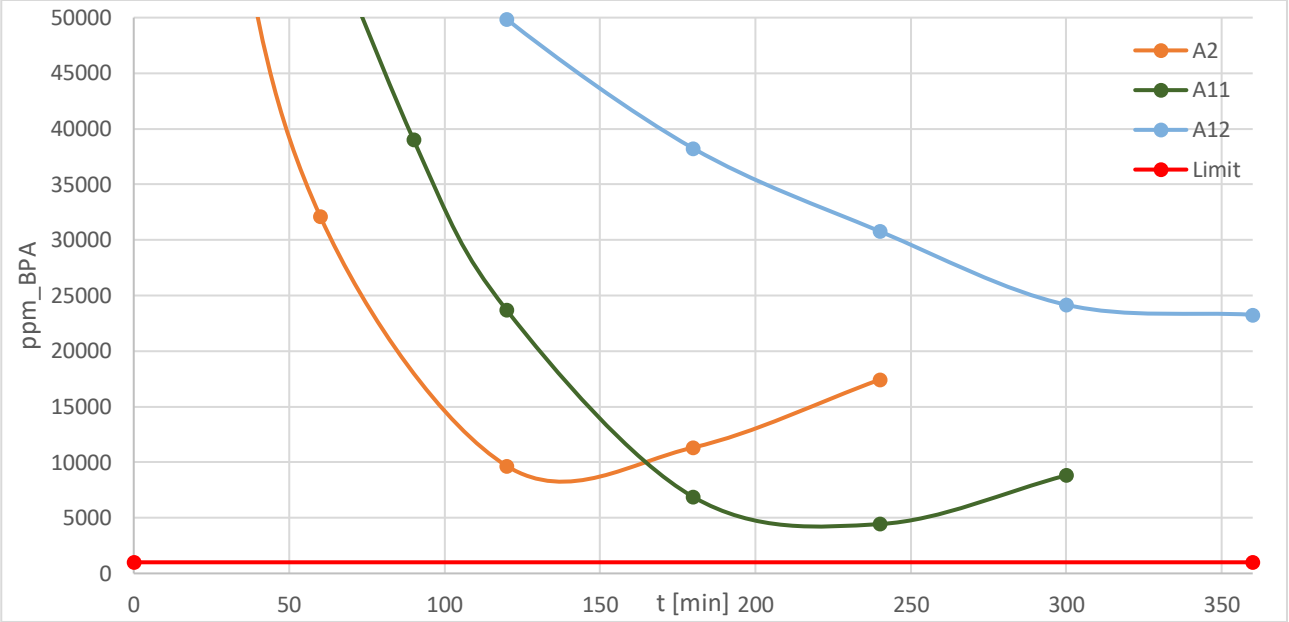


Figura 6.3-4:effetto del rapporto $\frac{Urea}{BPA}$

Dal grafico riportato in Figura 6.3-4 si può affermare che il rapporto $\frac{urea}{BPA}$ ha un effetto molto importante sull'andamento cinetico della reazione. In A11, operando con una un rapporto doppio ad A2, si ottiene un abbattimento del BPA doppio rispetto a quest'ultima (4400 ppm vs 9600 ppm). Il punto di minimo della concentrazione di BPA si ha a tempi maggiori in A11 rispetto che A2. Questo sta ad indicare che in A2 la quantità di urea è in difetto seppur usando lo stesso rapporto di P6, segno che c'è una reazione secondaria che consuma il reagente. In A12, dove si lavora con un rapporto quadruplo rispetto ad A2, si ha un comportamento opposto rispetto al caso precedente: il forte eccesso di urea viene consumato probabilmente nella reazione secondaria e in reazioni di degradazione del reagente, portando alla fine ad un peggioramento dei risultati rispetto ai casi precedenti.

6.3.3.3. *Effetto della temperatura*

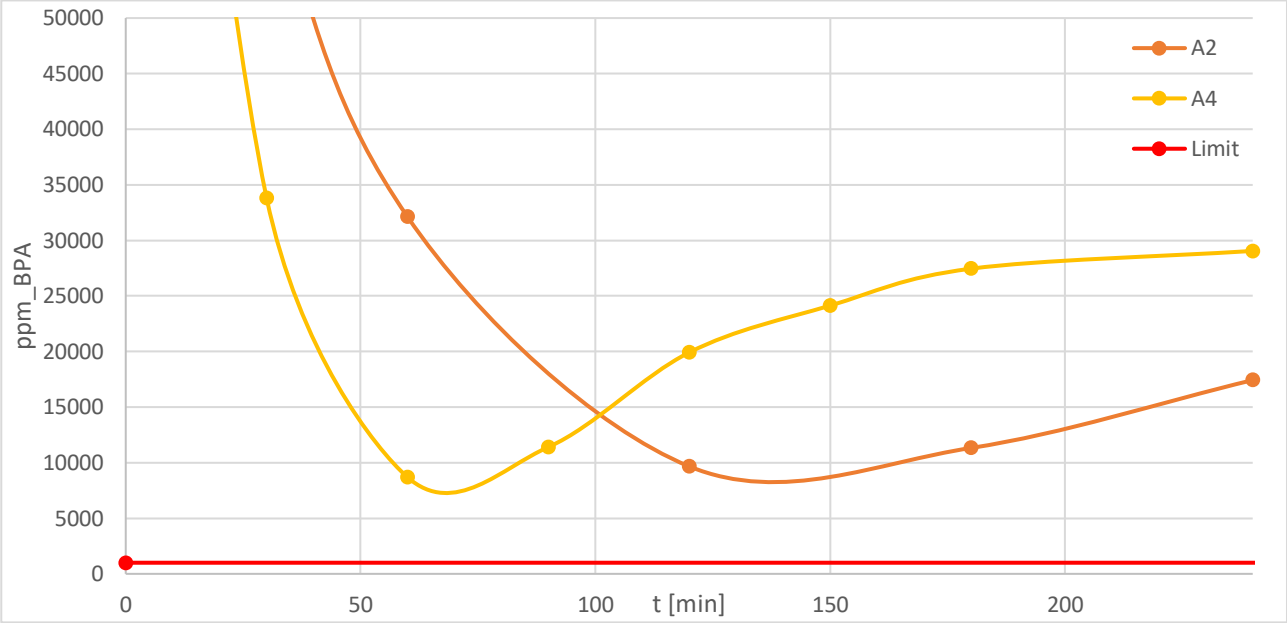


Figura 6.3-5: effetto della temperatura

Dal grafico in Figura 6.3-5 è possibile affermare che l'aumento della temperatura di reazione comporta una cinetica più veloce in quanto il punto di minimo della concentrazione di BPA si presenta a tempi inferiori; inoltre, si ha un leggero miglioramento nell'abbattimento (9600ppm vs 8600ppm) sempre per la cinetica più veloce.

6.3.3.4. *Effetto della procedura di carico dei reagenti*

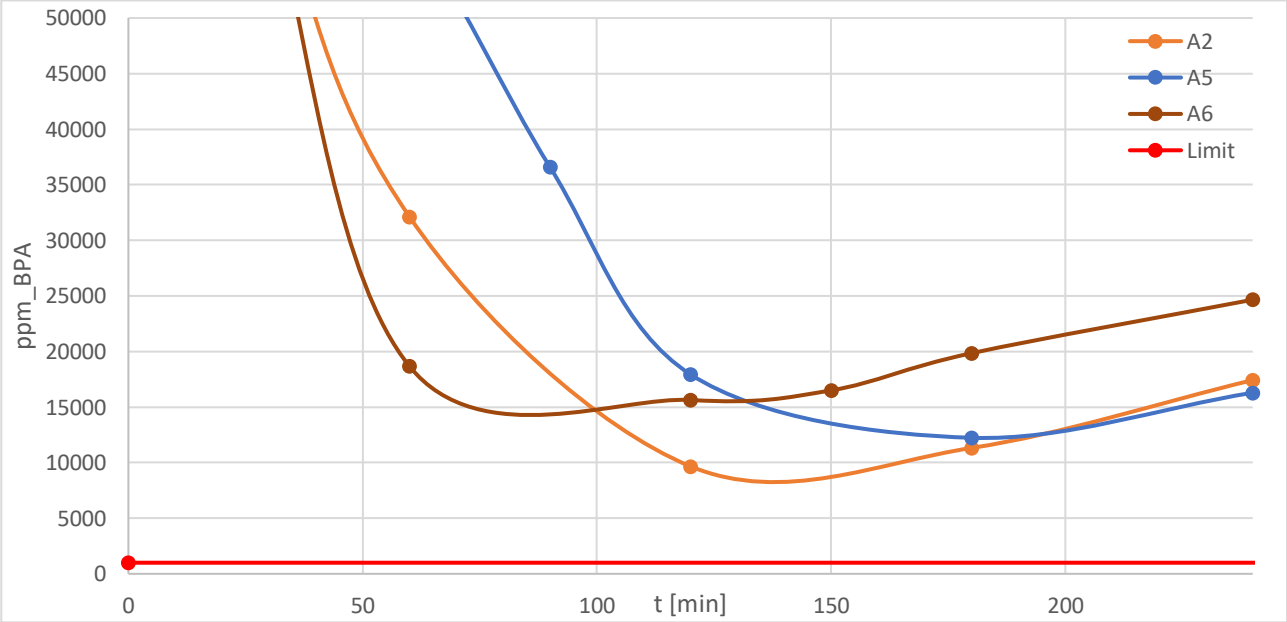


Figura 6.3-6: confronto diverso carico dei reagenti alle stesse condizioni operative

Prove sperimentali con urea e monoetilen glicole

Si sono provate diverse procedure di carico dei reagenti:

- In A5 si aggiunge il MEG in tre step, a distanza di 30 minuti uno dall'altro, per evitarne perdite data la temperatura operativa.

- In A6 si è aggiunta una quantità di reagenti extra dopo 120 minuti di reazione, calcolata appositamente per abbattere i restanti 9600 ppm basati sui risultati di A2.

In entrambi i casi però non si ottiene mai un miglioramento nell'abbattimento rispetto ad A2; quindi, le differenti metodologie di carico non giovano al processo.

6.3.3.5. Confronto fra i due diversi set di reagenti sull'abbattimento del BPA

Il confronto fra le situazioni ottimali con i due set di reagenti scelti è riportato in Figura 6.3-7, dove si ha un andamento più visivo di quello appena descritto. È facile concludere che le condizioni ottimali di reazione con EC permettono un abbattimento del BPA più rapido ed efficace delle condizioni ottimali individuate con l'utilizzo di urea.

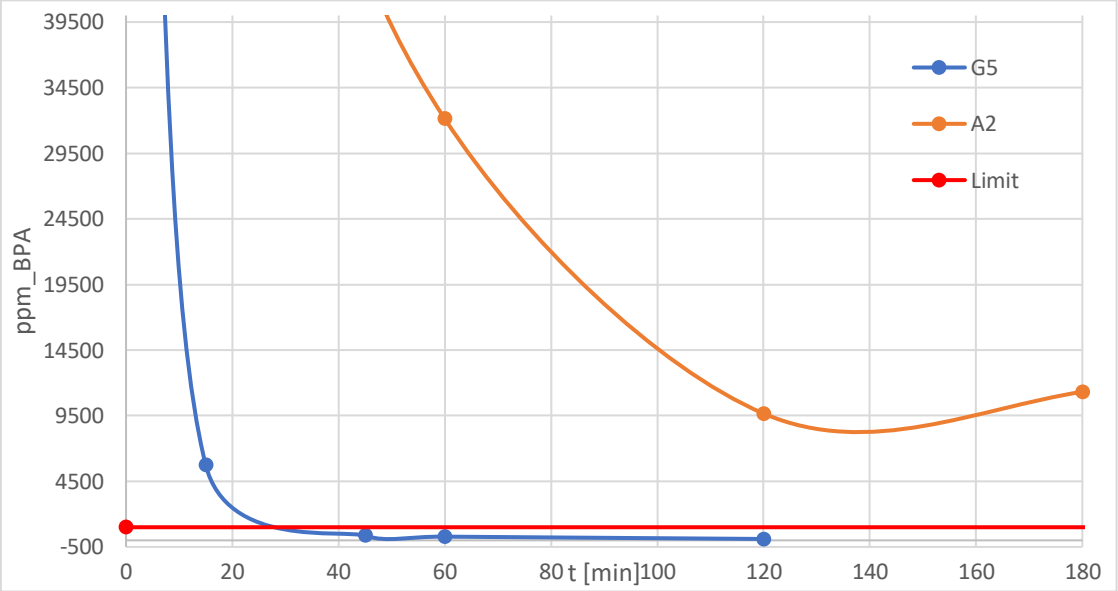


Figura 6.3-7: confronto fra i due set di reagenti

6.3.3.6. Confronto del tasso di abbattimento del BPA puro e del glicolizzato

Si riporta un grafico, in Figura 6.3-8, relativo al confronto della reazione di abbattimento del BPA con urea e MEG, sul composto puro e sul glicolizzato.

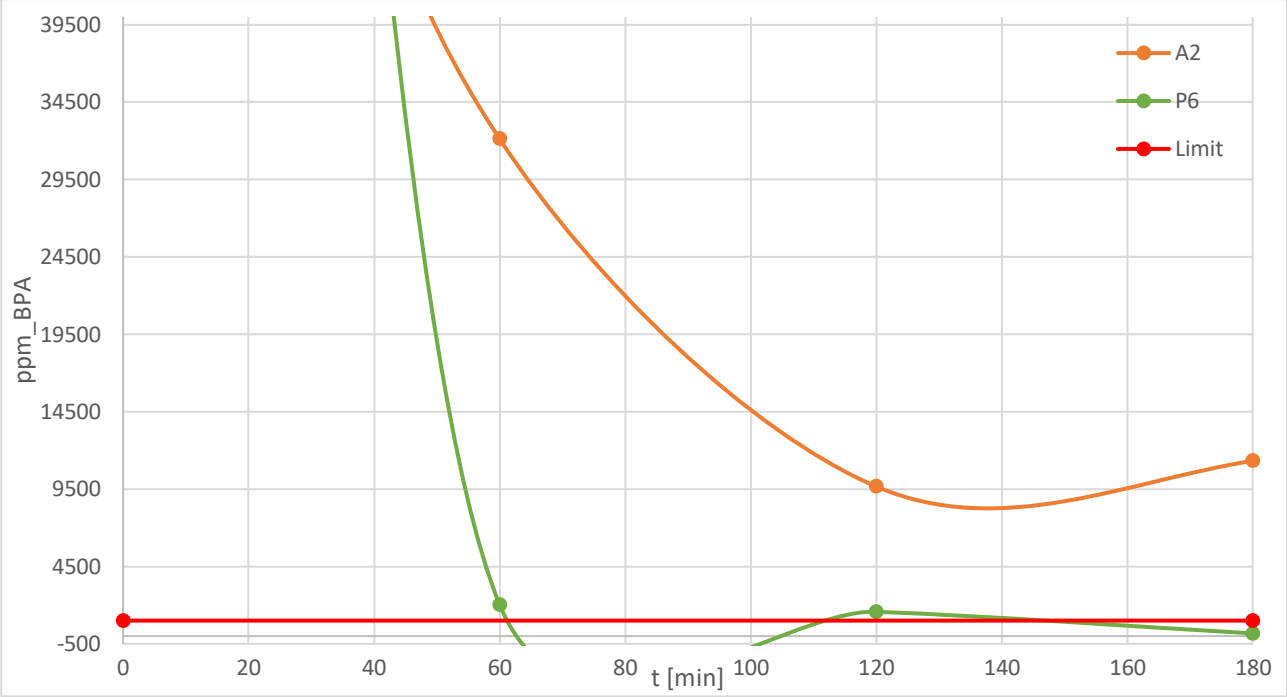


Figura 6.3-8: confronto abbattimenti del BPA puro vs prodotto di glicolisi

Si nota che l'abbattimento del BPA con urea è molto più lento nel glicolizzato rispetto a quanto accade nella reazione con BPA puro: ciò conferma il fatto che c'è una reazione secondaria consuma i reagenti. Ciò sta ad indicare, che quando si lavora con il glicolizzato nell'ambiente di reazione c'è qualche composto che reagisce con l'urea e con il MEG in una reazione secondaria parallela. Per capire se la sostanza interferente è dovuto alla glicolisi del PC o del PET, si sono fatte delle prove su un glicolizzato 100% PC e sul prodotto di glicolisi del PET.

6.3.3.7. Prove di abbattimento sul prodotto di glicolisi del policarbonato

I risultati che si sono ottenuti sono riportati in Tabella 6.3-5:

	Urea:BPA	MEG:BPA	T [°C]	tipologia cat	cat [% sul tot]	ppm_0	ppm_60	ppm_120	ppm_180	ppm_240
A8	5	7,7	180	ZnO+KOAc	0,5% + 1%	152.532	31.340	4.369	551	192
A9 (glicole in 3 step a 30 minuti)	5	7,7	180	ZnO+KOAc	0,5% + 1%	181.392	71.780	14.563	947	274

Tabella 6.3-5: risultati delle prove eseguite sul glicolizzato di solo PC

E di seguito in Figura 6.3-9 viene riportato il grafico di confronto della concentrazione di BPA nel tempo nelle reazioni di abbattimento con urea effettuate sul glicolizzato da solo PC e sul BPA puro.

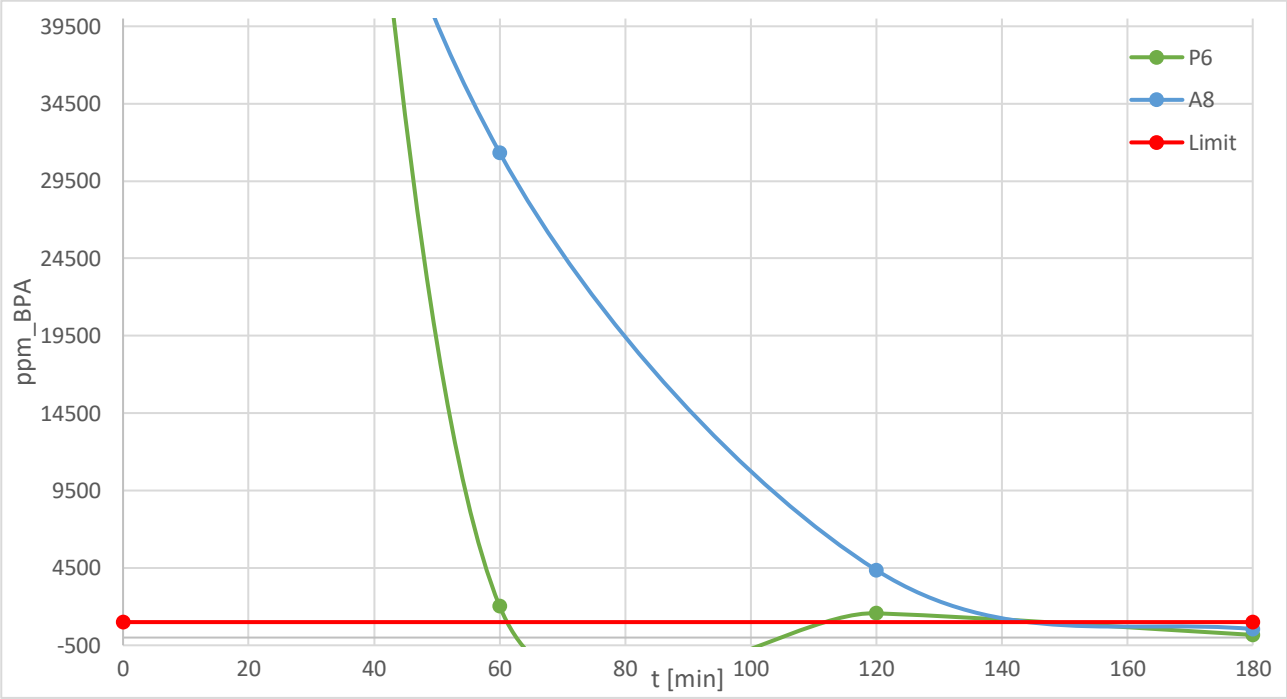


Figura 6.3-9: confronto abbattimento BPA puro vs glicolizzato 100%PC

Da questo grafico di confronto si deduce che i prodotti di glicolisi del PC creano una minima interferenza nella reazione di abbattimento: visto che la diminuzione di BPA è meno repentina nel tempo rispetto alla reazione con il composto puro. Tuttavia, tale differenza è minima e non compromette la capacità di abbattimento del metodo in esame.

Di conseguenza possiamo affermare che è qualche prodotto della glicolisi del PET che va a consumare i reagenti in una reazione secondaria parallela. Tale composto potrebbe essere il monomero del PET, il BHET, ma ciò verrà verificato in un'analisi successiva riportata al paragrafo successivo.

6.3.3.8. Prove di abbattimento sul BHET puro (prodotto di glicolisi del PET)

Il bis (2-idrossietil) tereftalato, avente struttura molecolare riportata in Figura 6.3-10, si produce a seguito della glicolisi del PET eseguita con MEG.

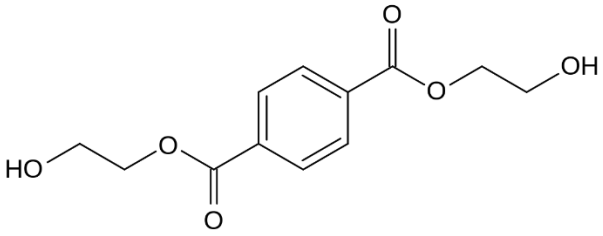


Figura 6.3-10: struttura molecolare del BHET

Le prove eseguite sono riassunte in Tabella 6.3-6:

	Urea:BHET	MEG:BHET	T [°C]	Tipologia cat	cat [% sul tot]
P8	5	7,7	180	ZnO+KOAc	0,5% + 1%
P9	5	7,7	180	ZnO	0,50%
P10	5	7,7	180		

Tabella 6.3-6: prove eseguite sul BHET

Per ognuno dei campionamenti viene preparato il campione da analizzare, ad una concentrazione del 3%÷5% in peso: lo si fa sciogliendo circa 0,1 g del campione da analizzare in 3 ml di una soluzione metanolo ed infine il tutto viene sonicato per un'ora e filtrato con dei filtri in PTFE dalla dimensione dei pori di 0,25 µm per evitare che la presenza di solidi non disciolti possano otturare i pori della colonna; infine i campioni vengono diluite di tre volte e se ne prelevano circa 150 µL e versati nelle apposite vials da HPLC pronte per l'analisi.

In Tabella 6.3-7 vengono riportati risultati dell'analisi HPLC UV-Vis.

	Urea:BHET	MEG:BHET	T [°C]	Tipologia cat	cat [% sul tot]	ppm_0	ppm_45	ppm_120	ppm_180	ppm_240
P8	5	7,7	180	ZnO+KOAc	0,5% + 1%	185.910	70.273	49.131	29.954	20.170
P9	5	7,7	180	ZnO	0,50%	181.971	89.165	60.270	56.441	45.985
P10	5	7,7	180			173.451	101.856	102.869	96.638	87.861

Tabella 6.3-7: risultati delle prove eseguite sul BHET

In Figura 6.3-11 si riporta il cromatogramma dei vari prelievi intermedi della reazione P8: si ha che l'intensità del picco del BHET (a 5 minuti nel cromatogramma) diminuisce notevolmente nel tempo a favore della formazione di altri picchi che escono ad un tempo inferiore del BHET, segno che tali composti hanno un'affinità maggiore con la fase acquosa. Dalle analisi è quindi possibile concludere che vi è un'effettiva interferenza del BHET nella reazione di abbattimento del BPA con urea. Si può notare infatti come la concentrazione di BHET diminuisce notevolmente a seguito della reazione con

l'urea, formando altri composti non ancora identificati. Si è testato inoltre l'effetto dei due catalizzatori impiegati nelle reazioni di depolimerizzazione e abbattimento (ZnO e KOAc) e si è notato che l'assenza dell'acetato di potassio rallenta sensibilmente tale reazione indesiderata; tuttavia, la sua rimozione dall'ambiente di reazione non risulta attuabile in quanto necessario per la depolimerizzazione del materiale e per l'attivazione dell'ossidrile del BPA per il suo abbattimento.

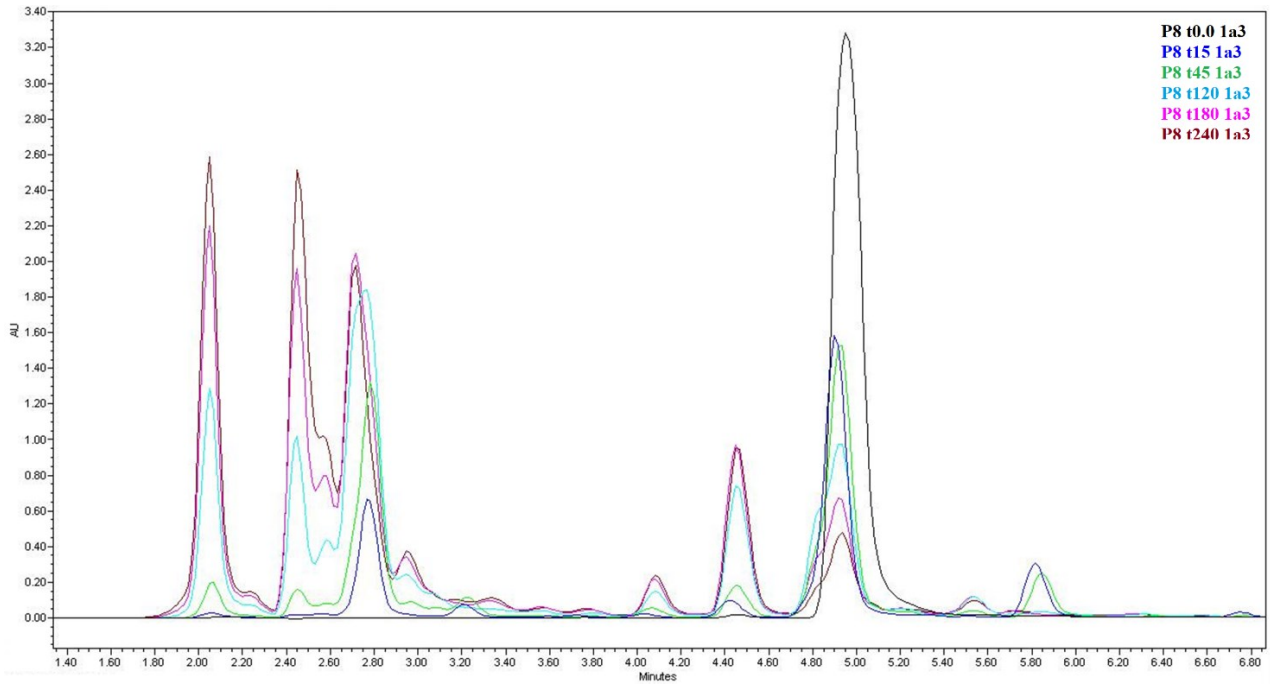


Figura 6.3-11: analisi HPLC dei vari campionamenti della reazione 'P8'

Gli spettri FT-IR della reazione fra BHET ed urea vengono riportati in Figura 6.3-12:

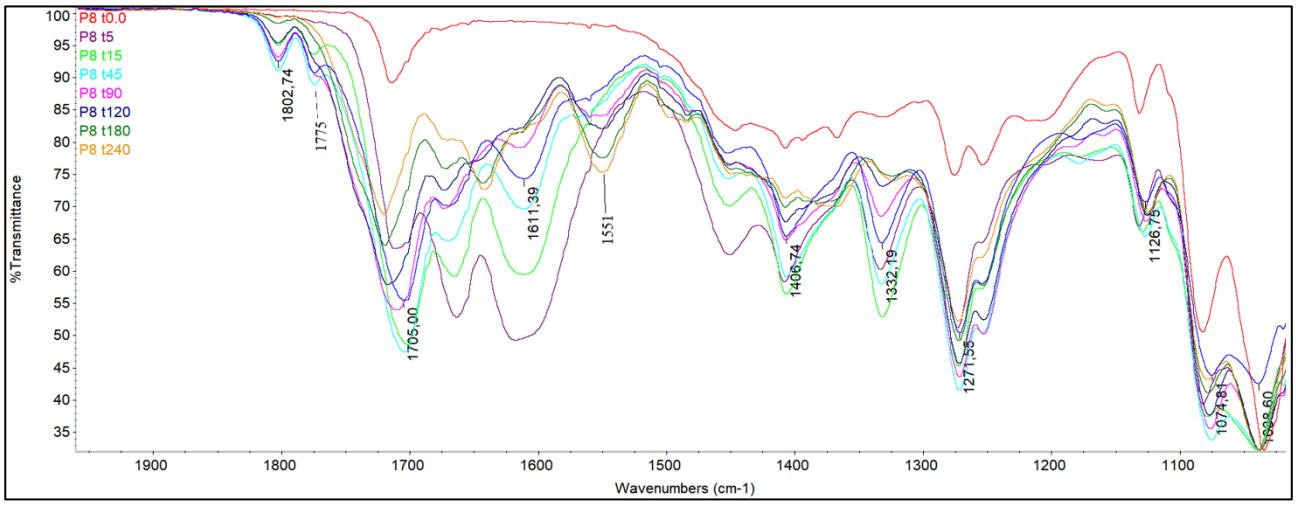


Figura 6.3-12: spettro FT-IR dei vari campionamenti della reazione 'P8'

I picchi caratteristici di questo spettro sono riportati in Tabella 6.3-8.

Lunghezza d'onda [cm^{-1}]	**Tipo di vibrazione**
3343	Stretching ossidrile alcolico
2217	Stretching C≡N
1803 e 1775	Stretching C=O carbonile EC
1711	Stretching C=O del PET
1705	Stretching C=O carbonile intermedio
1611	Bending N-H urea
1551	Stretching N=O
1271	Stretching C-O arilico

Tabella 6.3-8: principali picchi dello spettro FT-IR in Figura 6.3-12

Si nota che

- Il picco del C=O del BHET, nonostante sia sovrapposto al picco di un altro carbonile, diminuisce di intensità nel tempo, segno che reagisce.

- C'è la formazione di EC dalla reazione di urea e MEG (identificabile dai picchi a 1804 cm^{-1} e 1773 cm^{-1}), che poi si consuma a conferma dell'effettiva presenza di reazioni indesiderate tra BHET e i reagenti per l'abbattimento del BPA.

Prove sperimentali con urea e monoetilen glicole

Capitolo 7

Produzione degli espansi

Le miscela di polioli da glicolisi può essere impiegata per la sintesi di nuovi materiali in modo da completare il ciclo del riutilizzo e soddisfare il concetto di economia circolare; ovviamente, l'applicazione sarà totalmente differente rispetto all'impiego pre-riciclo. In particolare, nello studio in esame viene sperimentata la produzione di espansi poliuretanici rigidi il cui impiego finale è nell'isolamento termico di edifici. Importanti sono quindi le proprietà di conducibilità e resistenza meccanica, che vengono testate in modo da ottenere un materiale che risulti essere competitivo a livello industriale con i prodotti derivanti da materiali vergini. L'obbiettivo in questo capitolo sarà inoltre quello di valutare come la fase di post-trattamento del glicolizzato, per l'abbattimento del contenuto di BPA, va ad influire sulle caratteristiche dei nuovi poliuretani prodotti.

7.1. Fondamenti teorici

Per determinare la quantità stechiometrica di isocianato da far reagire con il poliolo si ricorre alla seguente relazione:

$$n_{eq,NCO} = n_{eq,OH}$$

che esprime l'uguaglianza del numero di equivalenti tra gruppi isocianato e gruppi ossidrilici del poliolo.

L'equazione può essere esplicitata in funzione di massa e peso equivalente corrispondenti ottenendo:

$$\frac{m_{NCO}}{P_{eq,NCO}} = \frac{m_{OH}}{P_{eq,OH}}$$

A questo punto è possibile esprimere il peso equivalente come il rapporto tra il peso molecolare dei composti e la funzionalità degli stessi:

$$P_{eq,NCO} = \frac{PM_{Isocianato}}{f_{Isocianato}} = \frac{4200}{\%_{NCO}}$$

$$P_{eq,OH} = \frac{PM_{Poliolo}}{f_{Poliolo}} = \frac{56100}{n_{OH}}$$

Sostituendo le due equazioni nella precedente, si esprime la massa di isocianato come:

$$m_{Isocianato} = \frac{4200}{5600} \cdot \frac{n_{OH}}{\%_{NCO}} \cdot m_{Poliolo} = 0.0747 \cdot \frac{n_{OH}}{\%_{NCO}} \cdot m_{Poliolo}$$

Con questa equazione è possibile calcolare la massa di isocianato stechiometrica; tuttavia, essa tiene conto esclusivamente del numero di ossidrile del poliolo e non degli altri componenti della miscela, come catalizzatori e agenti espandenti. Inoltre, tale formula non tiene conto di un parametro detto indice di isocianato (I_{NCO}), dato dal rapporto tra moli di isocianato e moli di poliolo, che esprime l'eccesso di isocianato rispetto al valore stechiometrico. Quindi, per considerare anche l'indice di isocianato e la presenza di ulteriori gruppi -OH in altre sostanze impiegate nel formulato della schiuma come acqua o catalizzatori, l'equazione viene corretta nel modo seguente:

$$m_{isoc} = \frac{0{,}0747}{\%_{NCO}} \cdot \left[\sum_i m_{pol,i} \cdot n_{OH,pol,i} + \sum_i m_{cat,i} \cdot n_{OH,cat,i} + m_{H_2O} \cdot n_{OH,(H_2O)}\right] \cdot \frac{I_{NCO}}{100}$$

Dove si è usata acqua come agente espandente chimico.

La quantità di espandenti, quindi l'acqua che funge da espandente chimico e n-pentano come espandente fisico, è funzione di un altro parametro della schiuma, cioè la densità apparente, che può essere scritta come:

$$\rho = \frac{m_{formulato} + m_{esp}}{V}$$

Dove m_{esp} rappresenta la massa di espandente esclusa dal formulato. Poiché il volume della schiuma è considerato formato per il 96% dall'espandente si può approssimare che questo corrisponda al volume totale. Il volume del gas può essere calcolato con la legge dei gas ideali, da cui si ottiene che una mole di gas in condizioni standard (0°C, 1 atm) occupa un volume $V_0 = 22{,}414\ L$. Alle condizioni di reazione, a pressione atmosferica, il volume può essere stimato come:

$$V = V_0 \cdot n_{esp} \cdot \frac{T}{T_0}$$

La temperatura in fase di espansione non è conoscibile a priori, ma va stimata e successivamente corretta sulla base dei dati sperimentali forniti dalla schiuma ottenuta.

Per le schiume prodotte in questa tesi si sono utilizzati sia espandenti fisici che chimici. La quantità di acqua viene mantenuta costante, mentre la massa di espandente fisico viene calcolata mediante la formula riportata al paragrafo 3.2.5.

Il formulato utilizzato prevede di utilizzare come poliolo commerciale il poliolo polietere Isoter 802SA con un numero di ossidrile pari a 400, simile a quello dei glicolizzati. I polioli di riciclo vengono utilizzati in sostituzione a diverse percentuali di tale poliolo all'interno del formulato. L'isocianato utilizzato è ISOCOM M, con $\%_{NCO}$ uguale a 30-32% e funzionalità 2.85. Come catalizzatore è stato usato DMCHA, come siliconi B8443, e come additivo antifiamma TCPP. Il valore target di densità fissato a 45 ± 5 kg/m3, mentre al rapporto $\frac{T}{T_0}$ viene assegnato un valore di tentativo compreso tra 1.5 e 1.7, che viene poi aggiustato sulla base della differenza tra la densità reale ottenuta e quella imposta. Per l'indice di isocianato invece viene fissato un valore di 1.2 e la quantità di acqua costante a 2,26.

Una volta calcolati tutti i valori per ottenere il prodotto desiderato, si procede con la fase di produzione. Il metodo è chiamato *one shot* e prevede l'introduzione in una caraffa di polioli, catalizzatori, siliconi, additivo antifiamma e infine dell'acqua e del pentano; questi reagenti vengono mescolati tramite agitazione meccanica e manuale per ottenere una miscela il più possibile omogenea. Ad ultimo si aggiunge l'isocianato alla quantità calcolata in modo molto rapido, per non permettere alla reazione di iniziare la reticolazione all'interno della caraffa. Dunque, la miscela viene mescolata per circa 10 secondi utilizzando l'agitatore meccanico e successivamente si versa il contenuto della caraffa in uno stampo cubico aperto sul lato superiore, il quale è stato precedentemente riscaldato a 70°C in modo da favorire l'inizio della reazione.

Dopo questa prima fase che di per sé è la più critica, la schiuma inizia ad espandere nello stampo e durante il processo vengono misurati tre tempi caratteristici del processo:

- il tempo di crema, in cui si verifica un cambiamento del colore del composto ed indica l'inizio dell'espansione.

- il tempo di *gel*, in cui si verifica la comparsa di filamenti se la superficie dell'espanso viene toccata e denota la formazione della struttura polimerica.

- il tempo di *tack free,* ossia il momento in cui toccando la schiuma non rimane alcuna impronta ed indica che la reazione di espansione ha raggiunto il 70-80% del suo completamento.

Per terminare il processo è necessario lasciare la schiuma in forno a 70°C per almeno 12 ore.

Successivamente al fine della caratterizzazione degli espansi vengono valutate le proprietà fisiche, meccaniche e termiche degli stessi, misurando rispettivamente densità, resistenza a compressione e conducibilità termica.

7.2. Risultati

I diversi formulati sintetizzati per testare l'efficacia dei polioli sono riportati in Tabella 7.2-1.

Polioli	RIF	50_R4	25_GG1	50_GG1	100_GG1	50_A11	50_A2	50_A1
prodotto gl. R4		50						
GG1			25	50	100			
A11						50		
A2							50	
A1								50
POLIOLO Isoter 802 SA	100	50	75	50	0	50	50	50
TCPP	20	20	20	20	20	20	20	20
Catalizzatori								
DMCHA	4,52	1,35	1,4	1,5	1,35	1,35	1,2	1
Siliconi								
B8443	2	2	2	2	2	2	2	2
Espandenti								
n-Pentano	6,18	5,78	5,36	5,58	6,55	5,68	7,06	6,37
H_2O	2,26	2,26	2,26	2,26	2,26	2,26	2,26	2,26
Isocianato								
ISOCOM M	157	176	165	172	188	171	198	185
Indice NCO	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
T/T_0	1,57	1,7	1,68	1,7	1,68	1,68	1,68	1,68
ρ	45	45	45	45	45	45	45	45

Tabella 7.2-1: formulato delle schiume prodotte con i diversi polioli

Innanzi tutto, sono riportati in Tabella 7.2-2 i valori dei tre tempi caratteristici ottenuti, misurati per tutte le serie di espansi prodotti.

Polioli	RIF	50_R4	25_GG1	50_GG1	100_GG1	50_A11	50_A2	50_A1
prodotto gl. R4		50						
GG1			25	50	100			
A11						50		
A2							50	
A1								50
Tempi [s]								
cream (12 - 15)	24	28	23	20	18	15	19	18
gel (35 - 45)	72	35	65	40	21	20	31	28
tack free	113	50	140	62	31	30	35	33

Tabella 7.2-2: tempi caratteristici degli espansi

Si nota una diminuzione netta dei tempi caratteristici passando dal glicolizzato trattato con EC a quello trattato con urea e MEG; ciò può essere ricondotto alla minor concentrazione di catalizzatore che era stata aggiunta in sede di abbattimento del BPA nel caso della reazione con EC.

Generalmente avere i tempi caratteristici più ridotti si riflette in migliori proprietà meccaniche delle schiume e più precisamente c'è una maggiore resistenza a compressione; tuttavia, se i tempi, in particolare il tempo di crema e di *gel*, risultano essere troppo rapidi, il processo di trimerizzazione viene favorito grazie all'azione di reazioni che liberano velocemente calore, ma la miscela può risultare non sufficientemente omogeneizzata (si notano zone non omogenee nel cuore della schiuma) ed il trimero può subire un inadeguato processo di formazione. Inoltre, un'eccessiva riduzione del tempo di crema può ostacolare il processo di crescita della schiuma a causa di una maggior ritenzione dell'agente espandente, mentre una dilatazione dello stesso tempo può portare a un impedimento dell'espansione dovuto al processo di reticolazione troppo accelerato.

In Figura 7.2-1 vengono mostrate le immagini di un espanso prima e dopo la fase di taglio.

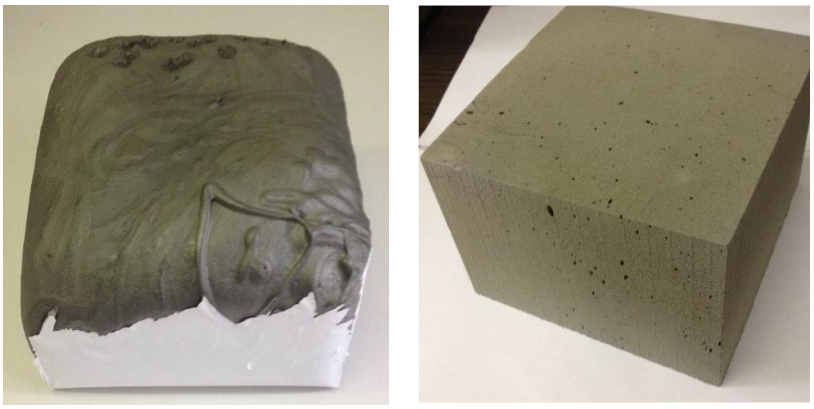


Figura 7.2-1: espanso poliuretanico subito dopo il processo di produzione e dopo il taglio

7.2.1. Proprietà fisiche e meccaniche

Di seguito vengo riportate le analisi e le conclusioni per le tre proprietà studiate:

- densità.
- resistenza a compressione.
- conducibilità termica.

7.2.1.1. Densità

In primo luogo, viene calcolata la densità apparente delle schiume realizzate con diverse percentuali di poliolo riciclato calcolando il rapporto tra massa pesata e volume misurato di un parallelepipedo ricavato dall'espanso prodotto.

La Tabella 7.2-3 mostra i risultati ottenuti per tutte le prove effettuate sugli espansi sintetizzati con i diversi prodotti di glicolisi.

Polioli	RIF	50_R4	25_GG1	50_GG1	100_GG1	50_A11	50_A2	50_A1
prodotto gl. R4		50						
GG1			25	50	100			
A11						50		
A2							50	
A1								50
densità[kg m^{-3}]	46,3	45,1	48,2	43,4	40,9	45,8	43,3	43,3

Tabella 7.2-3: densità degli espansi prodotti

Si nota che la maggior parte dei risultati rimane vicino al valore target di $45 \pm 3\ \frac{kg}{m^3}$ ed i risultai ottenuti sono soddisfacenti.

7.2.1.2. Resistenza a compressione

Successivamente sono state testate le proprietà meccaniche delle schiume, ricavando quattro campioni per ogni schiuma in modo da avere un risultato più preciso; su ogni campione viene effettuata una prova a compressione e alla fine i risultati vengono mediati in modo da avere un valore più attendibile per ogni espanso. In Tabella 7.2-4 vengono riassunti tutti i risultati ottenuti dalle prove di compressione delle schiume; dalle schiume vengono ricavati 4 campioni di dimensione (5x5)cm e per ogni campione vengono registrati tre valori:

- il valore del carico massimo (x_m);

- la varianza del carico (σ);

- la percentuale di deformazione a cui si verifica il carico massimo (ε).

Polioli	RIF	50_R4	25_GG1	50_GG1	100_GG1	50_A11	50_A2	50_A1
prodotto gl. R4		50						
GG1			25	50	100			
A11						50		
A2							50	
A1								50
Resistenza a compressione [kPa]	287	409	356	348	293	370	406	399
σ [kPa]	5	14	4	6	18	38	17	28
ε [%]	4,91	4,31	5,22	4,07	3,37	3,55	4,30	4,40

Tabella 7.2-4: sforzo a compressione e relativo allungamento degli espansi prodotti

Per ogni prova effettuata è necessario scegliere il valore più corretto per esprimere la resistenza a compressione: se il carico massimo si rivela prima del 10% di deformazione si prende il valore di x_m, mentre se la curva non presenta massimo oppure si trova oltre il 10% di deformazione viene considerato il valore di $x_{10\%}$. È utile confrontare i risultati degli sforzi a compressione con il valore del bianco, ossia dell'espanso prodotto senza prodotto di glicolisi ma utilizzando solamente il poliolo vergine, che corrisponde a 287 ± 5 kPa. Innanzitutto, va notato come l'utilizzo del 50% di poliolo derivante da glicolisi di PC/PET prima delle reazioni di abbattimento del BPA (schiuma 50_R4) porti un notevole incremento della resistenza a compressione della schiuma grazie alla presenza di gruppi aromatici nel prodotto di glicolisi del PC/PET che contribuiscono ad irrigidire la struttura dell'espanso e quindi a migliorarne le proprietà meccaniche oltre che favorire la compatibilità con la molecola aromatica dell'isocianato.

In Figura 7.2-2 è riportato il grafico rappresentante l'andamento delle proprietà meccaniche in funzione della quantità aggiunta di poliolo di riciclo a seguito dell'abbattimento con etilen carbonato. Si nota come i risultati delle prove a compressione sulle schiume con tale poliolo siano inferiori rispetto a quelli con la stessa quantità di poliolo da riciclo pre-abbattimento; questa diminuzione della resistenza a compressione può essere ricondotta alla maggiore linearità degli idrossieteri e quindi del poliolo. Tuttavia, per ogni percentuale di glicolizzato post-abbattimento con EC testata si è ottenuto un valore di resistenza a compressione maggiore o uguale a quello della schiuma di riferimento e

quindi si può ritenere che il prodotto così ottenuto sia idoneo all'utilizzo in sostituzione, anche totale, al poliolo vergine nella produzione di questa tipologia di PU.

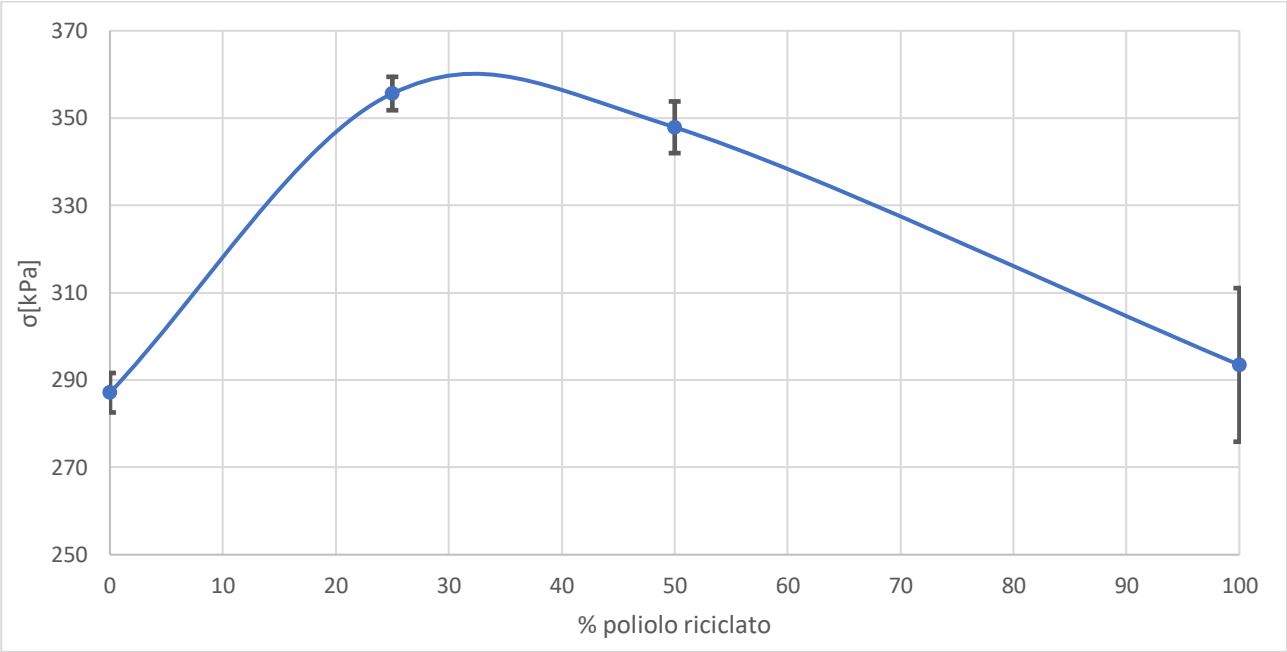


Figura 7.2-2:andamento dello sforzo a compressione in funzione della quantità di poliolo riciclato

Il grafico in Figura 7.2-3 riporta il carico a compressione delle schiume prodotte al variare del tipo di poliolo di riciclo, la cui percentuale viene mantenuta al 50%. Si nota che l'utilizzo di tutti i prodotti di glicolisi migliora notevolmente le proprietà in confronto al poliolo vergine. In secondo luogo, si nota che a seguito dell'abbattimento c'è un comportamento differente a seconda del set di reagenti utilizzato:

- usando etilen carbonato il prodotto ha proprietà meccaniche inferiori rispetto al poliolo di pre-abbattimento. Si può ipotizzare che l'idrossietere del BPA conferisca proprietà meccaniche inferiori rispetto al BPA.

- usando urea e MEG invece le proprietà si allineano maggiormente con il prodotto da pre-abbattimento. Questo si può supporre sia dovuto alla maggiore presenta di BPA residuo, che contribuisce ad avere una più elevata aromaticità del poliolo migliorandone le proprietà meccaniche.

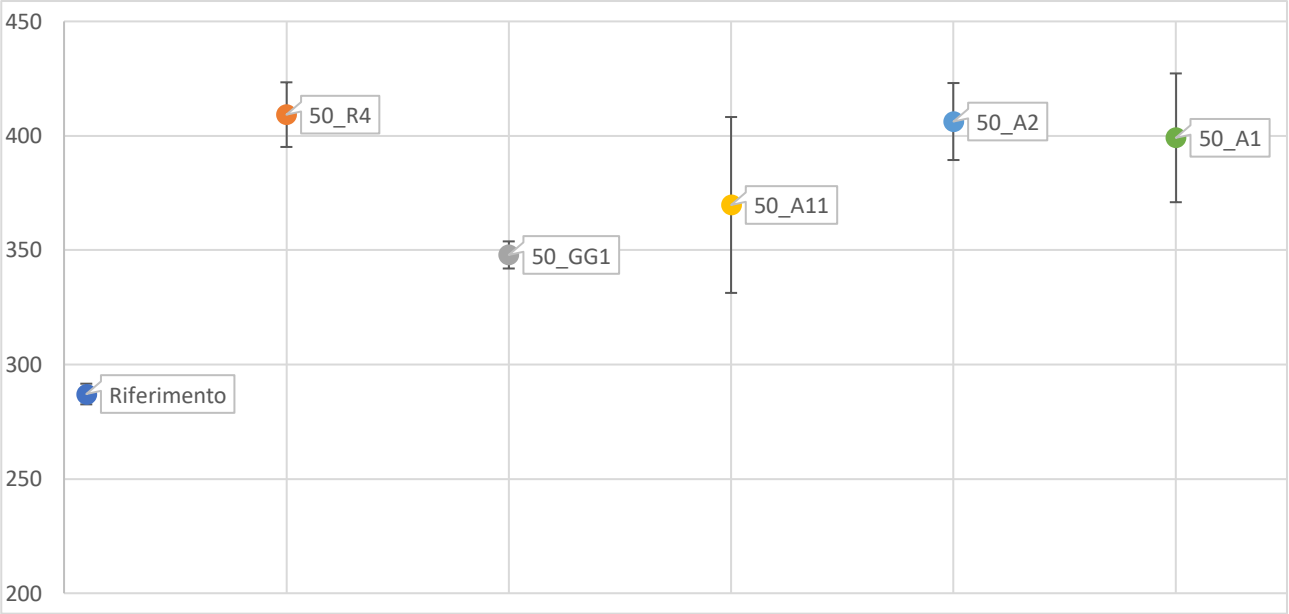


Figura 7.2-3:carico a snervamento degli espansi al variare del tipo di poliolo riciclato

7.2.1.3. Analisi della conducibilità termica

Oltre alle proprietà meccaniche, nella caratterizzazione di un espanso poliuretanico rigido è fondamentale la misurazione delle proprietà di conducibilità termica, in quanto il principale impiego di questi materiali consiste nell'isolamento termico. I valori ottenuti vengono riassunti in Tabella 7.2-5.

Polioli	RIF	50_R4	25_GG1	50_GG1	100_GG1	50_A11	50_A2	50_A1
prodotto gl. R4		50						
GG1			25	50	100			
A11						50		
A2							50	
A1								50
Conducibilità [W/ m K]	0,0224	0,0229	0,0226	0,0225	0,0229	0,0224	0,0222	0,0226

Tabella 7.2-5: conducibilità termica degli espansi prodotti

È evidente come i valori di conducibilità delle schiume prodotte con poliolo riciclato si stabilizzino all'incirca attorno ad un valore medio di 0.0225 $\frac{W}{m \cdot K}$, che risulta essere un ottimo valore per le proprietà di conducibilità termica. Ciò porta a concludere che questa miscela di polioli da glicolisi può essere tranquillamente adoperata per espansi da isolamento termico.

Produzione degli espansi

Conclusioni

In questo lavoro è stata studiata una modalità di abbattimento del bisfenolo A nei prodotti di glicolisi del *blend* PC-PET al fine di ridurne il contenuto entro i limiti di legge. La modifica strutturale della molecola di BPA ricercata in questo studio implica la sostituzione di uno o di entrambi i gruppi -OH terminali del BPA con una catena $-CH_2-CH_2-OH$.

Questa modifica strutturale viene fatta in due diverse vie che richiedono ciascuna dei reagenti differenti: nella prima strada si usa l'etilen carbonato come reattivo abbattente mentre nella seconda strada una combinazione di urea e glicole etilenico. Entrambe le vie richiedono la presenza di un catalizzatore basico (KOAc o NaOH) per attivare l'ossidrile dell'anello aromatico ed una temperatura di lavoro superiore ai 180°C.

Nella prima via si è ottenuto che un eccesso molare di EC di 3 volte rispetto al BPA presente e un'aggiunta di KOAc dello 0,5% in peso sul totale della massa di reazione consente un abbattimento del BPA sufficiente alle specifiche legislative, in un tempo di reazione di circa 45 minuti. È stato riscontrato che un impiego di ulteriore reagente non è necessario se non a velocizzare ulteriormente il processo e un impiego di maggior catalizzatore porta peggioramenti sui tassi di abbattimento del BPA. Bisogna però porre attenzione sul fatto che l'etilen carbonato non è classificato come *commodity* ed il suo prezzo è elevato se rapportato al prezzo di vendita dei polioli da riciclo; sarà quindi necessaria un'analisi economica in studi successivi al fine di confermare la fattibilità industriale del processo. Le schiume che vengono prodotte utilizzando questi polioli in miscela con polioli vergini hanno proprietà meccaniche migliori rispetto alle schiume di riferimento, presumibilmente grazie alle catene aromatiche presenti, ma inferiori rispetto al prodotto da pre-abbattimento.

Nella seconda via che impiega urea e MEG non si è in grado di ottenere l'abbattimento desiderato a causa di reazioni secondarie che coinvolgono i prodotti di glicolisi del PET; le analisi hanno evidenziato che il miglior tasso di abbattimento raggiungibile porta un minimo di circa 4000ppm di BPA (4 volte il valore limite), ma impiegando forte eccessi di reagenti. I reagenti utilizzati sono economici, ma oltre al non soddisfacente abbattimento si aggiunge il fatto che le quantità massive impiegate di reagenti sono molto elevate (circa 1:1 rispetto al glicolizzato) e questo porta un aumento notevole di densità e viscosità nelle fasi iniziali quando essi sono ancora solidi (fattore che impiantisticamente potrebbe essere un problema) oltre che un notevole aumento del numero di ossidrile e, cosa ancor più importante, la sensibile riduzione della percentuale di materiale riciclato

all’interno del poliolo finale. Gli espansi poliuretanici che si ottengono hanno proprietà meccaniche che paragonate a quelli prodotto da polioli trattati con EC sono migliori e sono paragonabili a quelle con il prodotto da pre-abbattimento.

In conclusione, si può dire che l’utilizzo di etilen carbonato soddisfa a pieno gli standard legislativi richiesti, ma è necessario uno studio economico a confermare la fattibilità impiantistica. L’utilizzo di urea e MEG non soddisfa gli standard, ma comunque porta ad una diminuzione importante del bisfenolo A ed anche in questo caso saranno necessario ulteriori studi per ottimizzare il processo.

Riferimenti Bibliografici

1. Datta, J. E P. Kopczyńska (2016). From polymer waste to potential main industrial products: actual state of recycling and recovering. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.,46, 905-946
2. Modesti, M. (2020). Riciclo dei materiali plastici. Appunti di lezione.
3. G. Riggio (2018). La strategia europea per la plastica in un'economia circolare. Aggiornamenti sociali, 254-255.
4. https://www.europarl.europa.eu/news/it/headlines/society/20170120STO59356/pacc hetto-sull-economia-circolare-nuovi-obiettivi-di-riciclaggio-dell-ue
5. https://ellenmacarthurfoundation.org/topics/circular-economy-introduction/overview
6. Breda A. (2011), Analisi comparativa di contenitori i ottenuti mediante stretch -blow-molding. Tesi di laurea in ingegneria dei materiali. Università degli studi di Padova.
7. V. Jankauskaitė, G. Macijauskas, R. Lygaitis (2008). Polyethylene Terephthalate Waste Recycling and Application Possibilities: a Review. Materials Science, Vol. 14, 2.
8. Zulian D. (2013) influenza dell'invecchiamento uv sulle caratteristiche meccaniche e dinamico-meccaniche di polimeri per sistemi di illuminazione a led. Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali. Università degli studi di Padova.
9. Lorenzetti, A. (2018). Processi chimici innovative. Appunti di lezione.
10. C. M. Ng, W. M. Reuter. Analysis of Bisphenol A in Toys by HPLC with Fluorescence Detection. PerkinElmer, Inc., USA.
11. R. Chianese, A. Viggiano, K. Urbanek, D. Cappetta, J. Troisi, M. Scafuro, M. Guida, G. Esposito, L. P. Ciuffreda, F. Rossi, L. Berrino, S. Fasano, R. Pierantoni, A. De Angelis, R. Meccariello (2018). Chronic exposure to low dose of bisphenol A impacts on the first round of spermatogenesis via SIRT1 modulation. Scientific reports, 8, 2961.
12. J. Li, A. Bach, R. B. Crawford, A. S. Phadnis-Moghe, W. Chen, S. D'Ingillo, N. Kovalova, J. E. Suarez-Martinez, J. Zhou, B. L.F. Kaplan, N. E. Kaminski (2018). CLARITY-BPA: Effects of chronic bisphenol A exposure on the immune system: Part 2– Characterization of lymphoproliferative and immune effector responses by splenic leukocytes. Toxicology 396–397, 54–67.
13. S. Preethi, K. Sandhya, D. Esther Lebonah, Ch. Venkata Prasad, B. Sreedevi, K. Chandrasekhar, J. Pramoda Kumari (2014). Toxicity of bisphenol a on humans: a review International Letters of Natural Sciences, 2300-9675, Vol. 27, pp. 32-46.

14. (Helmut Fiege, Heinz-Werner Voges, Toshikazu Hamamoto, Sumio Umemura, Tadao Iwata, Hisaya Miki, Yasuhiro Fujita, Hans-Josef Buysch, Dorothea Garbe, Wilfried Paulus, Phenol Derivatives, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim, Wiley-VCH, 2002.
15. Uglea, Constantin V.; Ioan I. Negulescu, Synthesis and Characterization of Oligomers, CRC Press, 1991, p. 103.
16. M. W. Forkner, J. H. Robson e W. M. Snellings, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, American Cancer Society, 2004.
17. Klaus Weissermel, Hans-Jürgen Arpe, Charlet R. Lindley, Industrial organic chemistry, 4ª ed., Wiley-VCH, 2003, pp. 152-158.
18. Siegfried Rebsdat, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Ethylene Glycol", Wiley-VCH, 2002.
19. Buysch, Hans-Josef (2012). "Carbonic Esters". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH.
20. Comerford, James W.; Ingram, Ian D. V.; North, Michael; Wu, Xiao (2015). "Sustainable metal-based catalysts for the synthesis of cyclic carbonates containing five-membered rings". Green Chemistry. 17 (4): 1966–1987.
21. Vaclav Smil, Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production, MIT Press, 2004.
22. *Jeung Gon Kim (2020)* Chemical recycling of poly(bisphenol A carbonate). Department of Chemistry and Research Institute of Physics and Chemistry, Jeonbuk National University, Jeonju, 54896, Republic of Korea.
23. A. Oku*, S. Tanaka, S. Hata (1999). Chemical conversion of poly(carbonate) to bis(hydroxyethyl) ether of bisphenol A. An approach to the chemical recycling of plastic wastes as monomers. Department of Chemistry, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan.
24. Dal Moro E. (2018). Studio della cinetica di glicolisi del pc/pet e valorizzazione dei relativi prodotti di transesterificazione. Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali.
25. Chao-Hsing Lin, Hsing-Yo Lin, Wei-Zhi Liao and Shenghong A. Dai (2006). Novel chemical recycling of polycarbonate (PC) waste into bishydroxyalkylethers of bisphenol A for use as PU raw materials. Department of Chemical Engineering, National Chung Hsing University.
26. Hsing-Yo Lin and Shenghong A. Dai (2010). One-Pot Alkoxylation of Phenols with Urea and 1,2-Glycols. Department of Chemical Engineering, National Chung-Hsing University, Taichung, Taiwan, R.O.C.