

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

***Relazione per la prova finale
«Processi innovativi di glicolisi di
schiume di poliuretano viscoelastico»***

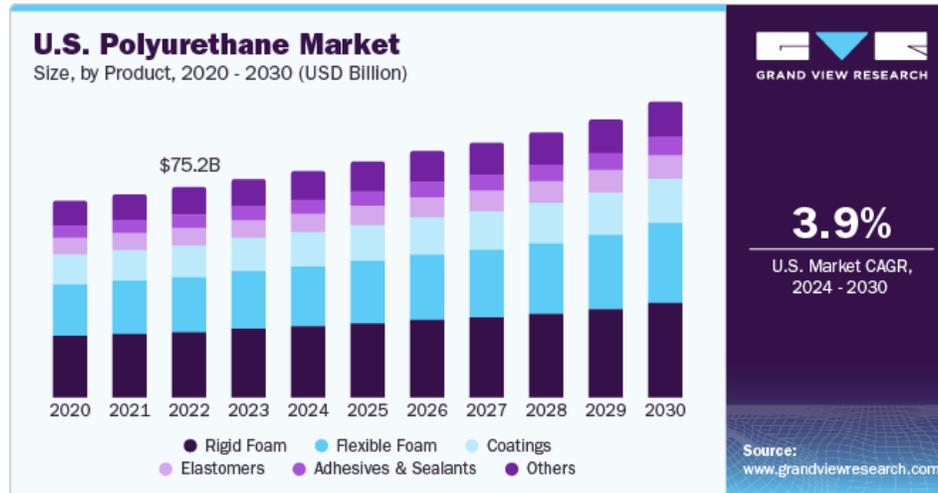
Tutor universitario: Prof.ssa Roberta Bertani

Laureando: *Ugo Rosanò*

Padova, 16/07/2024

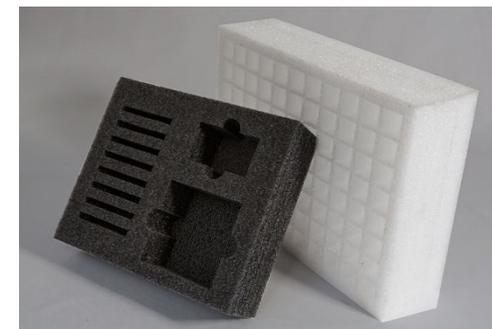
L'economia del poliuretano

Il poliuretano è una delle plastiche più utilizzate al mondo per via della sua versatilità



Usi del poliuretano

- Isolamento termico
- Imbottiture
- Imballaggi
- Industria tessile



L'economia circolare

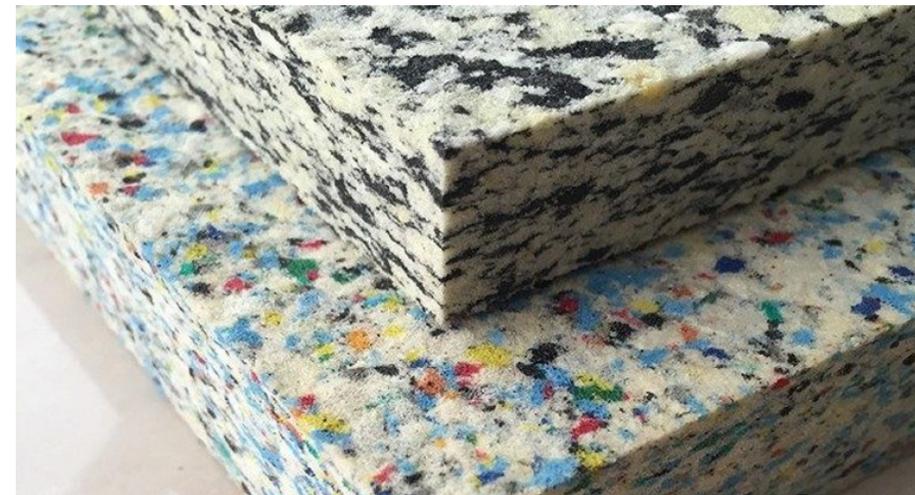
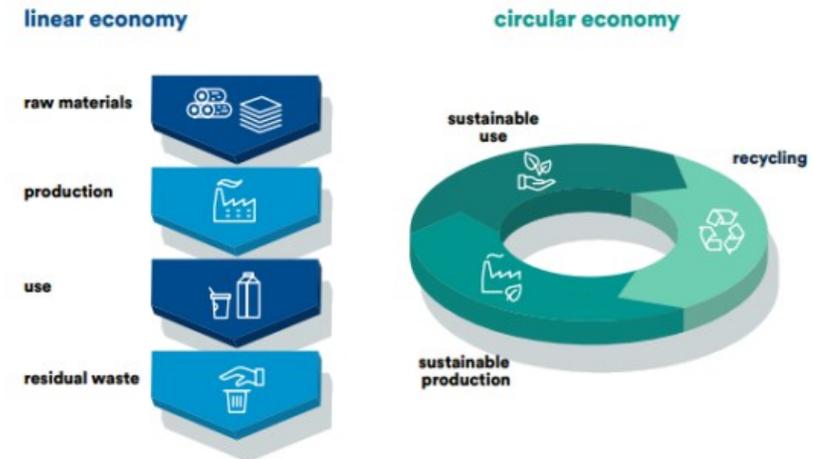
Si basa sulla riduzione degli scarti riutilizzando i prodotti a fine ciclo di vita in nuovi processi produttivi

Zero Waste Goal

Si tratta di sostituire i processi di smaltimento in discarica o incenerimento con quelli di riutilizzo e il riciclo dei materiali

Riciclo

- Fisico (prodotti finali di qualità bassa)
- Chimico (riottenimento materie prime)

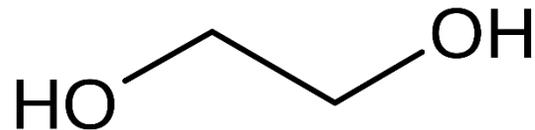


Studio del processo di glicolisi in glicole etilenico di poliuretano viscoelastico promossa da microonde in presenza dei tre diversi catalizzatori sotto riportati in diverse concentrazioni (1.1g, 0.5g, 0.1g, 0.05g su 4.5g di PU)

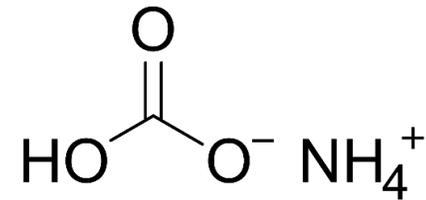


Schiuma di poliuretano viscoelastico

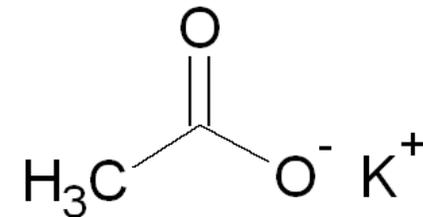
Glicole Etilenico



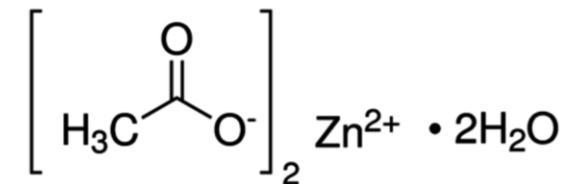
Acetato di Potassio



Acetato di Zinco

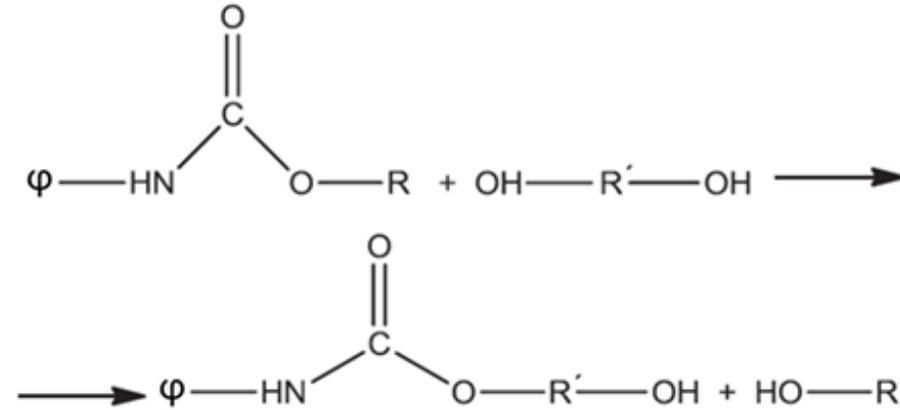


Bicarbonato di ammonio



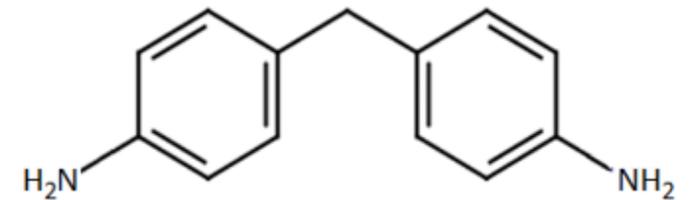
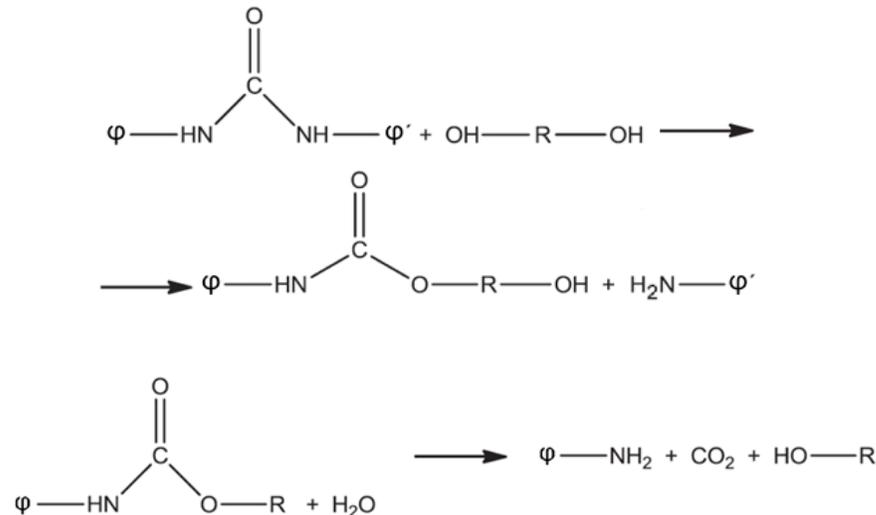
Glicolisi

Depolimerizzazione del poliuretano tramite una reazione con un glicole. Porta al riottenimento dei prodotti iniziali



Problema

Formazione di ammine aromatiche, tra le quali l'MDA 4,4'- la quale è cancerogena



Reattore a microonde



Spettrometro NMR



Spettrometro FTIR

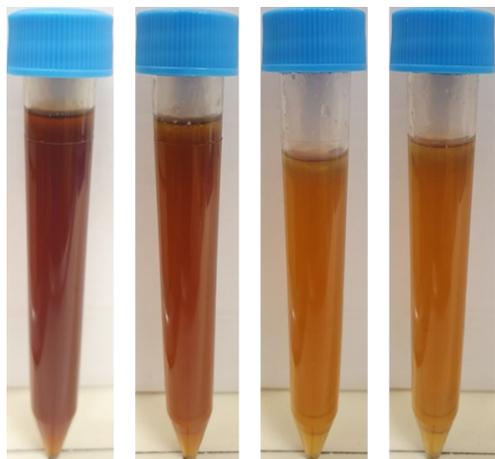


Spettrometro di massa

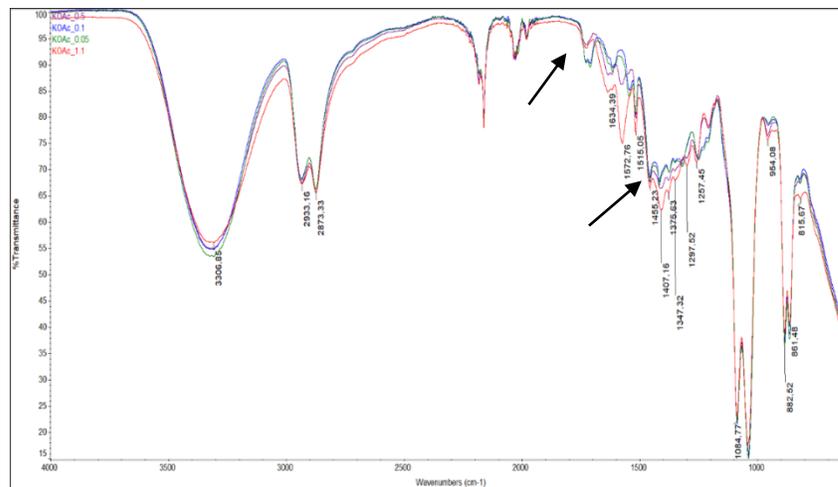


Catalizzatore	Quantità catalizzatore (g)	Aspetto prodotto fine reazione	Residuo solido
NH_4HCO_3	1.1	Un' unica fase	No
	0.5	Un' unica fase	No
	0.1	Due fasi: fase superiore più chiara e fase inferiore arancio/marrone	Tracce di PU non reagito
	0.05	Due fasi: fase superiore più chiara e fase inferiore arancio/marrone	Tracce di PU non reagito
CH_3COOK	1.1	Un' unica fase	No
	0.5	Un' unica fase	No
	0.1	Un' unica fase	No
	0.05	Un' unica fase	No
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$	1.1	Due fasi: fase superiore più chiara e fase inferiore arancio/marrone	Si
	0.5	Due fasi: fase superiore più chiara e fase inferiore arancio/marrone	Si
	0.1	Due fasi: fase superiore più chiara e fase inferiore arancio/marrone	Si
	0.05	Due fasi: fase superiore più chiara e fase inferiore arancio/marrone	Tracce di solido

Prodotti di reazione



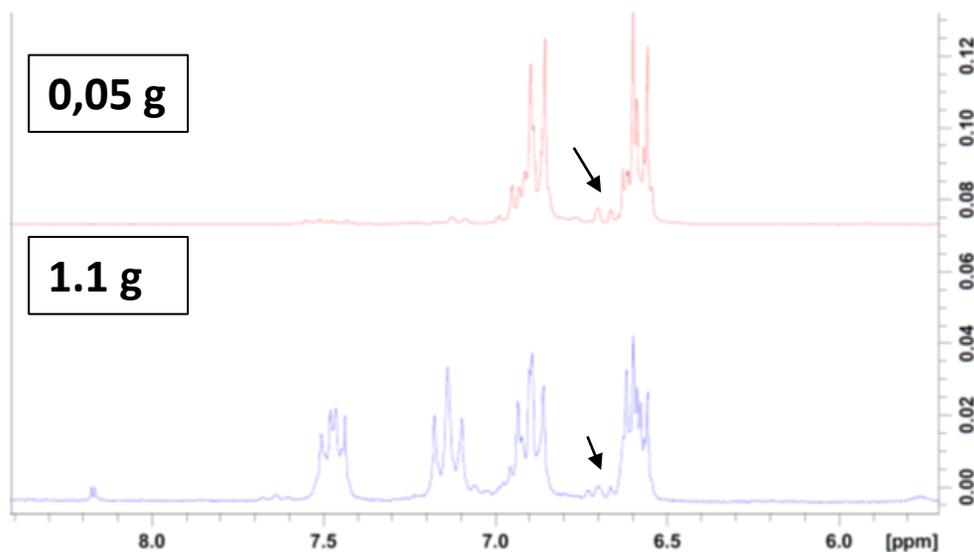
Spettro FTIR dei prodotti



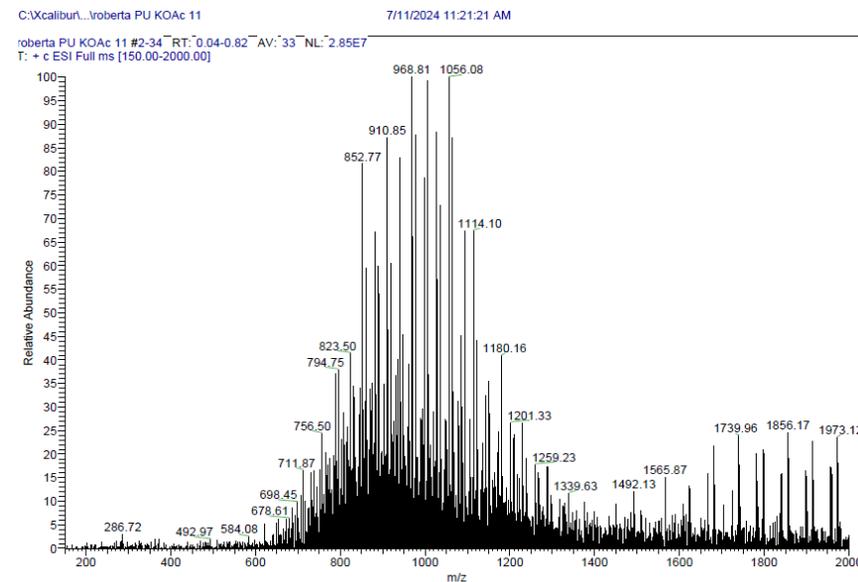
Schiuma poliuretanicamente completamente disgregata.

- Per tutte le concentrazioni di catalizzatore si forma un'unica fase.
- FTIR:** 1720 cm⁻¹ –NCOO- e 1455 cm⁻¹ Ar
- ¹H NMR:** nuove specie si formano all'aumentare del catalizzatore; molto poca MDA come confermato da
- ESI:** segnale a m/z 199 molto piccolo rispetto a tutti gli altri

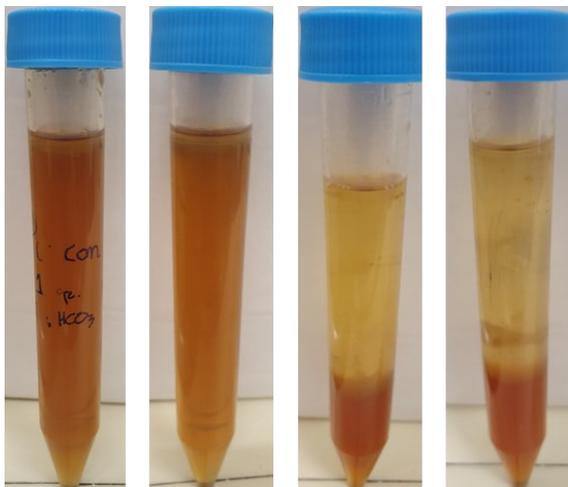
Spettro NMR dei prodotti con 1.1g e 0.05g di catalizzatore



Spettro di massa del prodotto con 1.1g di catalizzatore



Prodotti di reazione



Schiuma poliuretanicamente completamente disgregata.

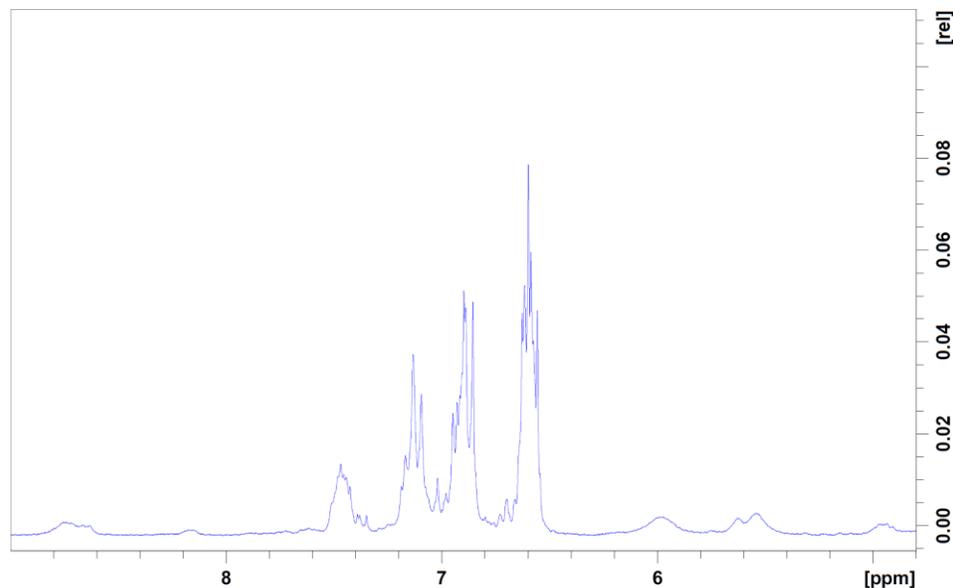
- Per le concentrazioni 1.1 g e 0.5 g di catalizzatore si forma un'unica fase. Per le concentrazioni più basse se ne formano 2.

FTIR: 1720 cm^{-1} –NCOO- e 1455 cm^{-1} Ar: il rapporto tra i segnali è molto diverso nei vari casi a indicare una diversa entità di glicolisi.

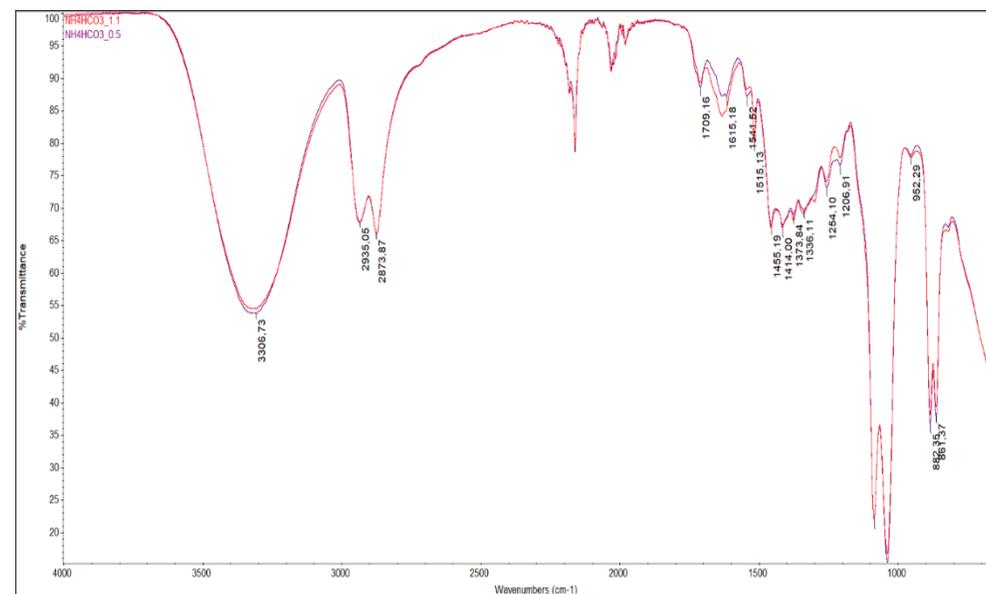
$^1\text{H NMR}$: diverse tra loro le zone aromatiche a indicare frammenti diversi formati.

ESI: Sono poi presenti oltre a un piccolissimo segnale a m/z 199 di MDA picchi a m/z 270 ($NH_2-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NH-CO-OCH_2CH_3$) e a m/z 287 ($NH_2-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NH-CO-OCH_2CH_2-OH$).

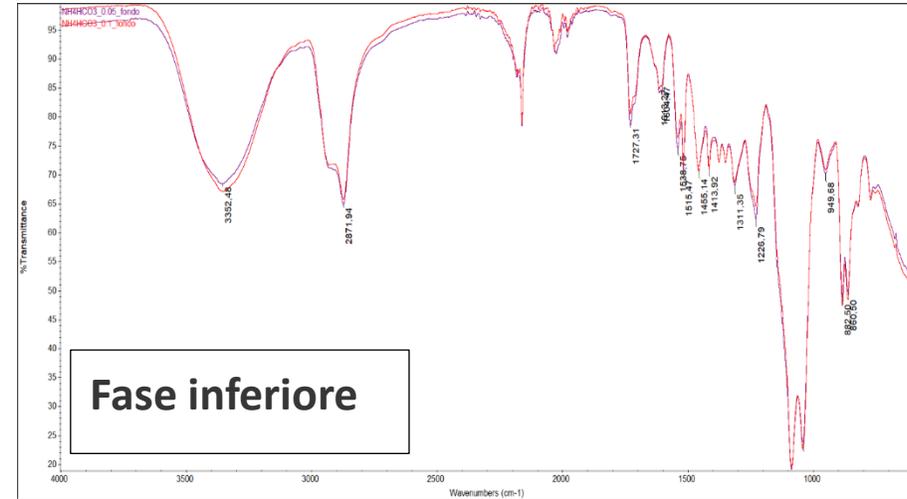
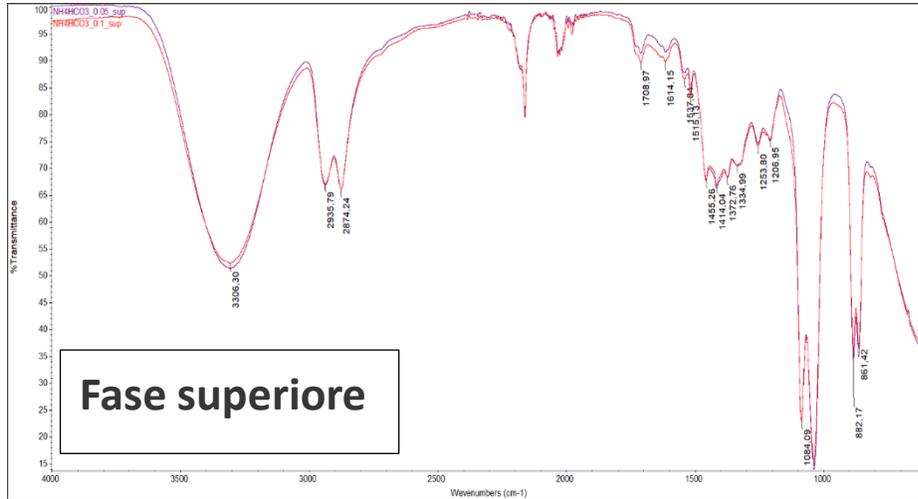
Spettro NMR del prodotto con 1.1g di catalizzatore



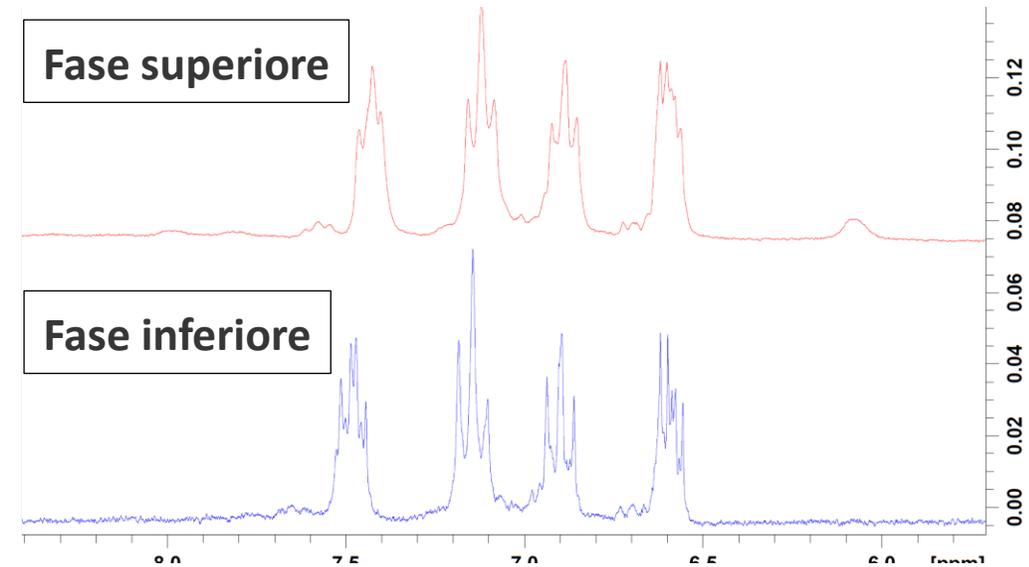
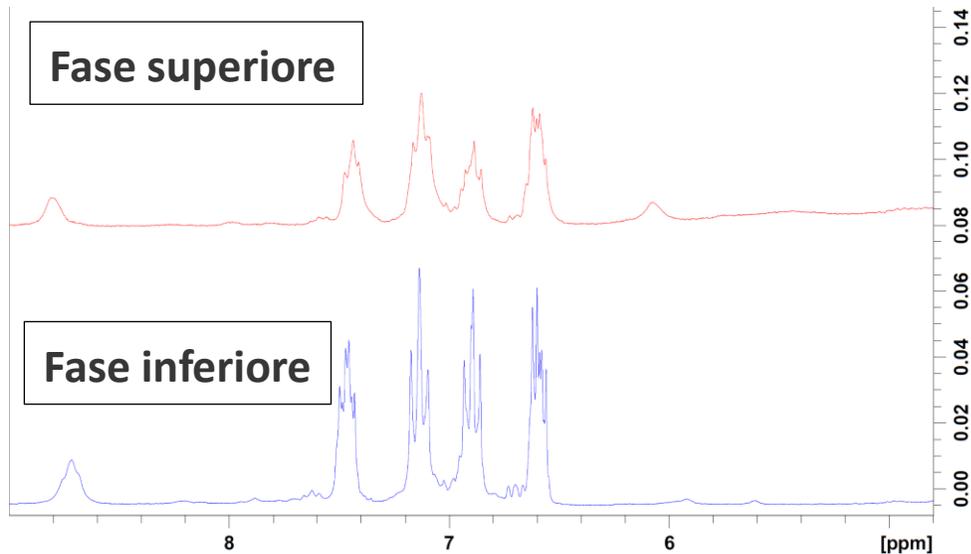
Spettro FTIR del prodotto con 1.1g e 0.5g di catalizzatore



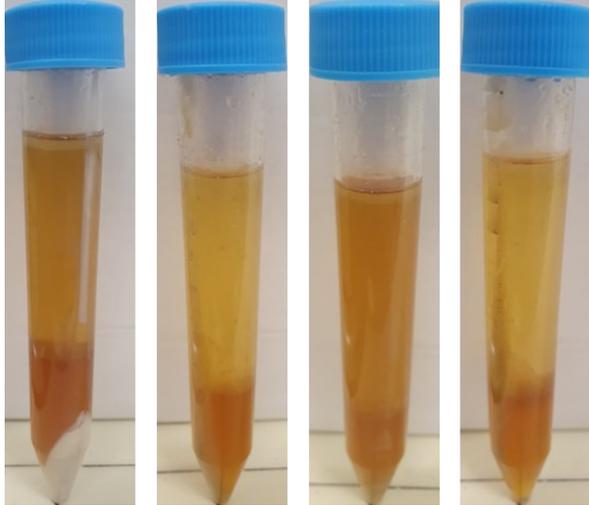
Spettri FTIR dei prodotti con 0.1g e 0.05g di catalizzatore



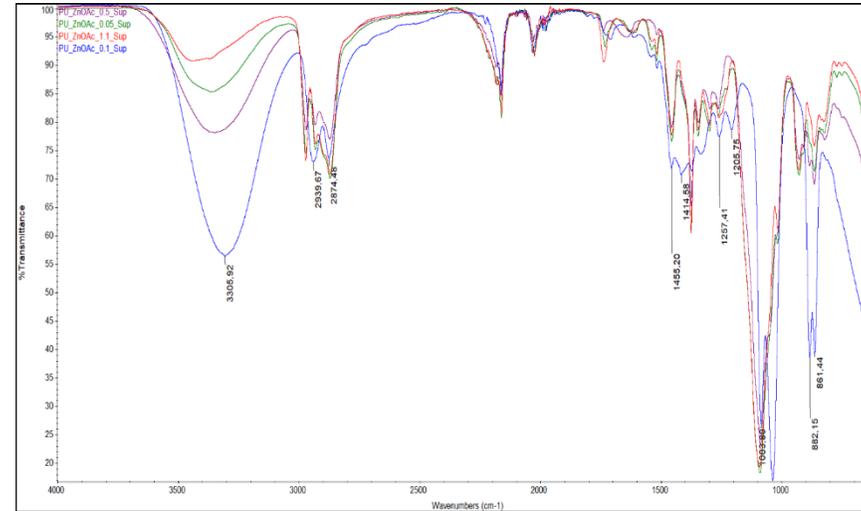
Spettri NMR dei prodotti con 0.1g e 0.05g di catalizzatore



Prodotti di reazione



Spettro FTIR della fase superiore

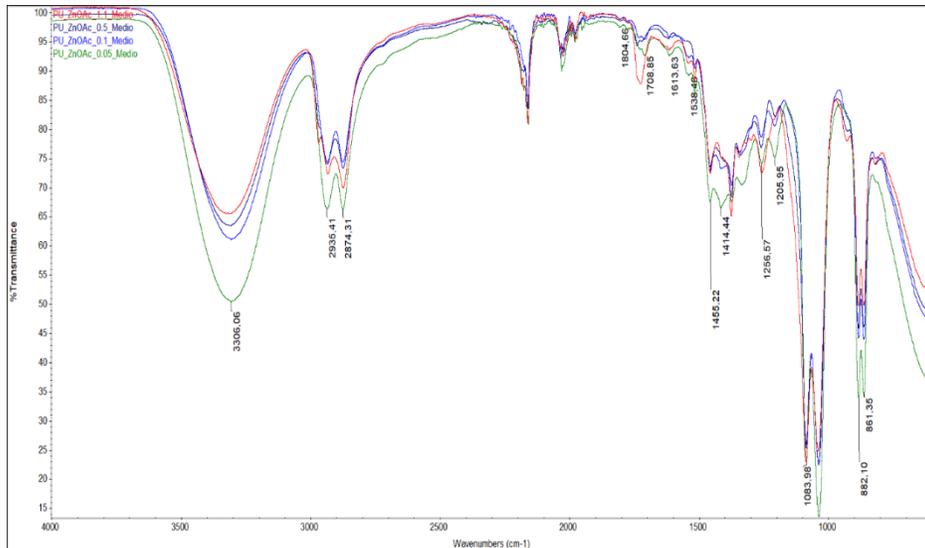


Schiuma poliuretanicamente completamente disgregata.

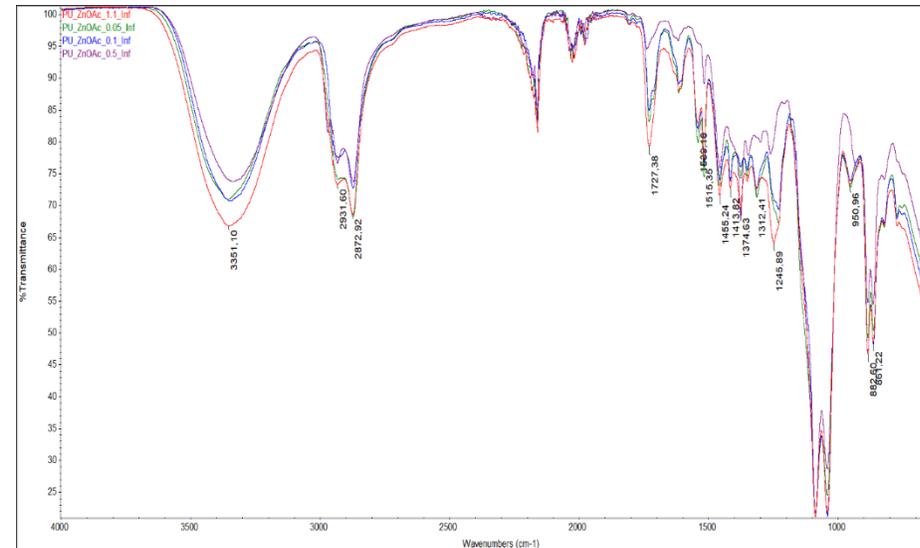
- Per tutte le concentrazioni di catalizzatore si formano 2+1 fasi.

FTIR: 1720 cm^{-1} –NCO– e 1455 cm^{-1} Ar, : il rapporto tra i segnali è molto diverso nei vari casi a indicare una diversa entità di glicolisi.

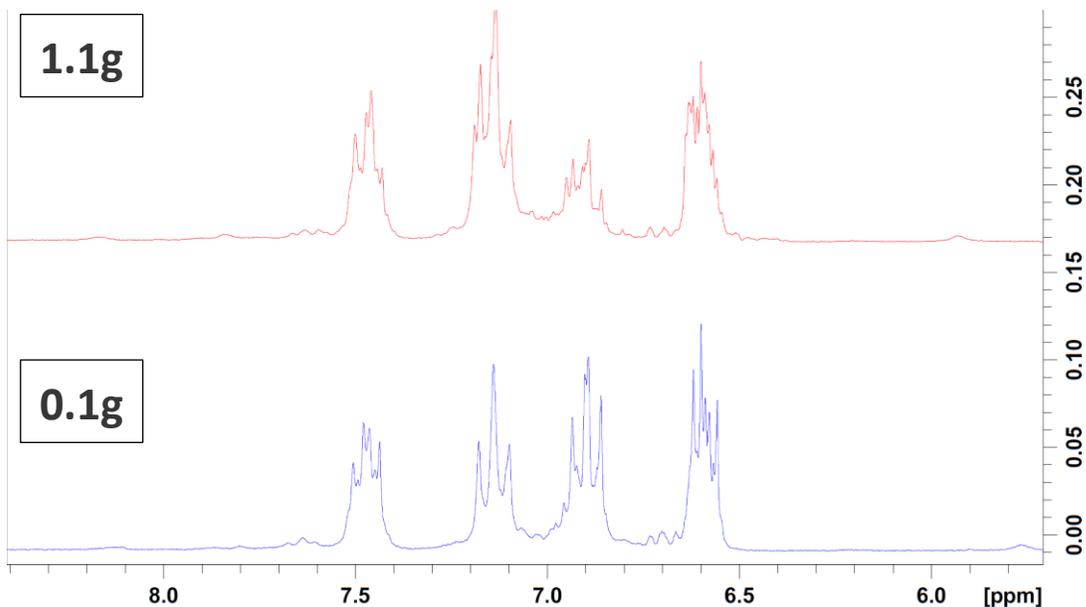
Spettro FTIR della fase intermedia



Spettro FTIR della fase inferiore



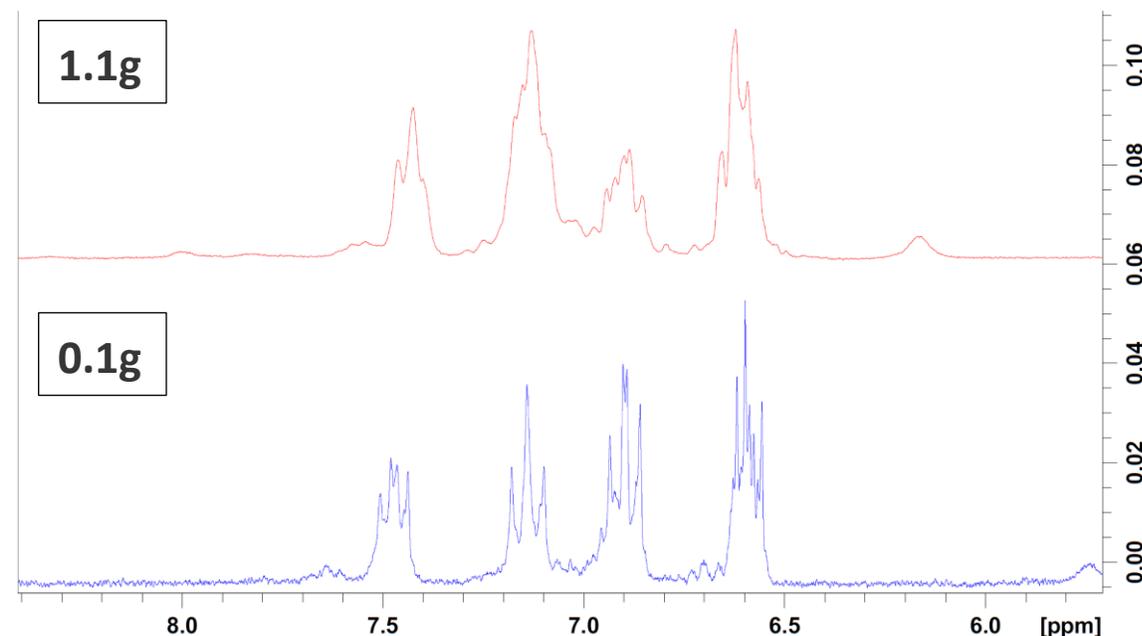
Spettro NMR della fase inferiore del prodotto

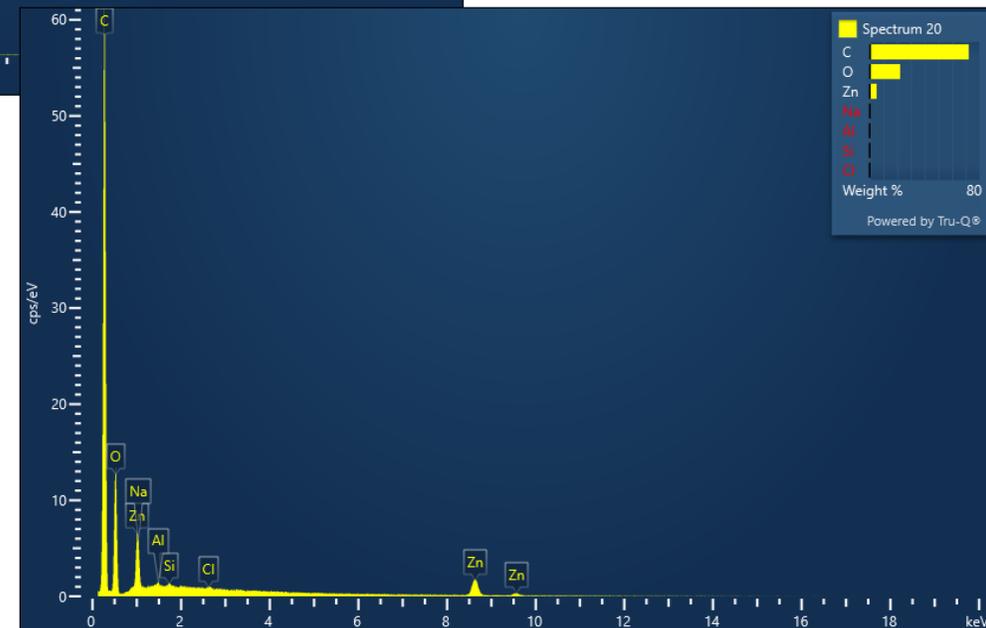
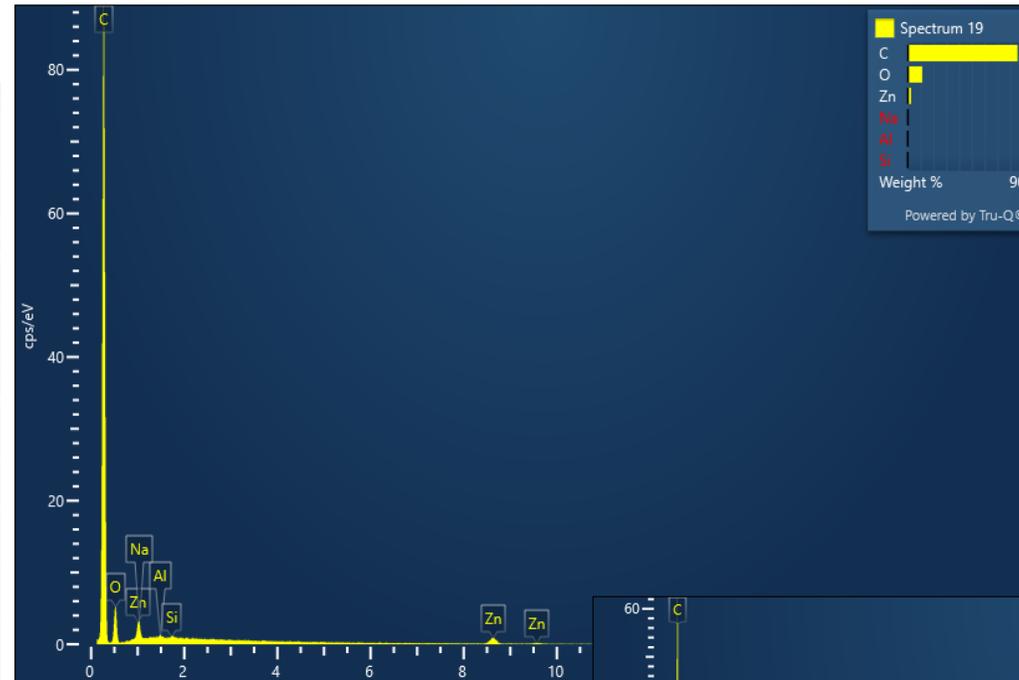
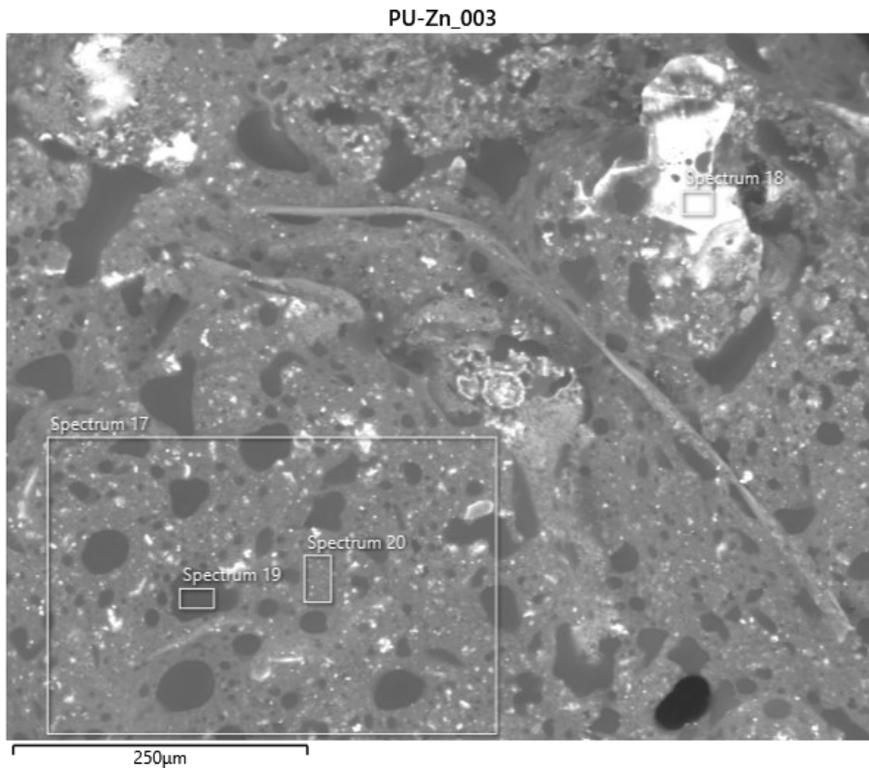


ESI: nella fase inferiore assente segnale a m/z 199; c'è segnale a m/z 287 ($NH_2-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NH-CO-OCH_2CH_2-OH$).
Nella fase superiore piccolo segnale a m/z 199 di MDA e picchi a m/z 287 ($NH_2-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NH-CO-OCH_2CH_2-OH$).

1H NMR: diverse tra loro le zone aromatiche a indicare frammenti diversi formati.

Spettro NMR della fase superiore





L'immagine ESEM di un piccolo frammento rimasto dalla glicolisi mostra che il glicole (analisi 19) è compenetrato nella struttura del poliuretano (analisi 20).

- ▶ Utilizzando le microonde si riesce in un tempo breve (30 min vs 2 ore) a ottenere la glicolisi di un poliuretano flessibile viscoelastico
- ▶ La glicolisi si ottiene anche in presenza di NH_4HCO_3 che degradandosi a NH_3 e CO_2 non contamina i frammenti di poliolo ottenuti che quindi possono essere più facilmente riutilizzati
- ▶ Tecniche FTIR sono in grado di fornire informazioni relative al grado di glicolisi
- ▶ E' in corso uno studio dettagliato mediante ^1H NMR e spettrometria di massa per individuare i frammenti che si formano
- ▶ In tutti gli esperimenti condotti, la quantità di MDA prodotta è risultata trascurabile