

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Sintesi di poliesteri bio-based a partire da olio di pirolisi di biomassa

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Alessio Mastrovito

RELATORE

Dott.ssa Laura Mazzocchetti

CORRELATORE

Dott.ssa Tiziana Benelli

Indice

Abstract	3
Acronimi	5
Introduzione	7
1.1 Poliesteri	7
1.2 Poliesteri alifatici	8
1.3 Poliesteri aromatici	9
1.4 Polimeri bio-based	10
1.5 Materie prime rinnovabili	15
1.6 Lignina	20
1.7 Processi di estrazione della lignina	24
1.8 Applicazioni della lignina	25
1.9 Pirolisi di biomassa	26
Scopo della tesi	29
Risultati e discussione	31
3.1 Olio di pirolisi	31
3.2 Monomeri da fonti rinnovabili	33
3.3 Sintesi di poliesteri aromatici a partire da olio di pirolisi di lignina e anidride maleica	34
3.4 Studio dell'effetto del tempo di reazione	36
3.5 Confronto tra anidride succinica e anidride maleica	37
3.6 Analisi termica del prodotto di reazione	39
3.7 Studio della reazione di esterificazione in assenza di solvente	42
3.8 Reazione di esterificazione diretta tra olio di pirolisi e acido succinico ...	44
Conclusioni	47
Parte sperimentale	49
5.1 Solventi e reagenti	49
5.1.1 Olio di pirolisi	49
5.2 Strumenti utilizzati	49
5.3 Anidrifazione olio di pirolisi	50
5.4 Scelta del solvente per la reazione di funzionalizzazione dell'olio di pirolisi di lignina con l'anidride maleica	51

5.5	Studio dell'effetto del tempo di reazione	52
5.6	Confronto tra anidride maleica ed anidride succinica.....	52
5.7	Reazione di esterificazione in massa tra olio di pirolisi ed anidride.....	53
5.8	Reazione di esterificazione diretta tra olio di pirolisi e acido succinico....	54
	Bibliografia	55

Abstract

In questo lavoro di tesi si è studiato un nuovo procedimento per la sintesi di biopoliesteri aromatici sintetizzati a partire da derivati delle biomasse lignocellulosiche. La scelta di produrre polimeri di origine rinnovabile nasce non solo dalla necessità di trovare validi sostituiti per i prodotti petrolchimici, ma anche dall'esigenza di valorizzare gli scarti lignocellulosici dell'industria cartaria e del settore agricolo. In particolare è stata studiata la reattività del bio oil ottenuto dalla pirolisi di biomassa e costituito principalmente da derivati della lignina, con molecole di origine vegetale come anidride maleica e succinica.

Dopo aver studiato la composizione dell'olio di pirolisi, è stata messa a punto la reazione di esterificazione, in termini di solvente, tempo e temperatura.

The aim of this research is to study a new procedure for the production of aromatic bio-based polyesters, starting from lignocellulosic biomasses. The choice to produce polymers that has renewable origins comes not only from the necessity of finding valid substitutes for the petrochemical products, but also from the need to enhance the lignocellulose waste coming from the paper industry and from the agricultural sector. Particularly we studied the reactivity of the bio oil obtained from biomass pyrolysis and consisting of lignin derivatives, with molecules that could have natural origin, like maleic and succinic anhydride. At first, we studied the composition of the pyrolysis oil to understand its possible reactivity; afterwards we studied the best condition of esterification reaction, with particularly attention to solvent, time and temperature.

Acronimi

OL	olio di lignina
SAn	anidride succinica
SAc	acido succinico
MAn	anidride maleica
MAc	acido Maleico
THF	tetraidrofurano
1-MI	1-metilimidazolo

Introduzione

1.1 Poliesteri

I poliesteri sono polimeri contenenti gruppi esterei nella catena principale e sono generalmente ottenuti per policondensazione di acidi organici polifunzionali e alcoli polifunzionali, in cui ogni molecola deve recare almeno due gruppi reattivi; la possibilità di selezionare diverse molecole di partenza per la reazione di polimerizzazione permette di ottenere poliesteri con differenti proprietà meccaniche e chimico-fisiche e ciò consente a questa versatile classe di polimeri di avere un'ampia gamma di applicazioni.

In base alle funzionalità e/o alla diversa distribuzione strutturale e spaziale degli atomi si dividono in polimeri lineari, ramificati e reticolati.

Inoltre in funzione dei monomeri di partenza i poliesteri si distinguono in alifatici ed aromatici; la differenza principale tra i due è rappresentata dalla presenza di anelli benzenici nell'unità monomerica: i primi non presentano strutture aromatiche, mentre i secondi contengono uno o più anelli aromatici.

I poliesteri sono tra i polimeri industriali più utilizzati e trovano largo impiego per una vasta gamma di applicazioni come nel settore biomedicale, negli imballaggi, nella produzione di vernici e di resine e nella produzione di parti di veicoli.

Il settore tessile è stato uno dei primi ad impiegare fibre poliestere per la produzione di tessuti ed indumenti sintetici ed ancora oggi riveste un ruolo molto importante nell'utilizzo di questi materiali: infatti la produzione di fibre sintetiche poliestere ha superato enormemente la produzione di fibre naturali come il cotone e la lana; il vantaggio di questi tessuti rispetto a quelli tradizionali è da ricercarsi nella grande resistenza e nella elevata durabilità nel tempo delle fibre poliestere rispetto a quelle naturali.

Un altro vasto campo di utilizzo dei poliesteri, ed in particolare del PET (polietilen tereftalato, poliestere aromatico), è il settore alimentare per la produzione di bottiglie di plastica ed altri contenitori per alimenti.

Infine uno dei principali utilizzi di questi polimeri è nella formazione di resine poliesteri insature che recano gruppi insaturi reattivi lungo la catena poliesterica, e possono quindi successivamente essere reticolate aggiungendo alla matrice polimerica dei monomeri, come lo stirene, in presenza di perossidi organici, che promuovono la formazione di catene polimeriche che includono i doppi legami presenti nel poliesteri insaturo, portando all'indurimento della miscela originariamente liquida o comunque fluida; si ottengono così resine insolubili e infusibili molto resistenti e che possono essere utilizzate anche per la produzione di pezzi tramite stampaggio. Molto spesso le resine poliesteri insature vengono additate di materiali rinforzanti, come ad esempio le fibre di vetro nella produzione della cosiddetta vetroresina. Le resine poliesteri sono molto utilizzate sia nell'edilizia che nel settore dei trasporti.

1.2 Poliesteri alifatici

I poliesteri alifatici sono tra i polimeri sintetici più conosciuti; sono idrolizzabili, risultano generalmente essere facilmente biodegradabili e presentano buone proprietà di biocompatibilità, per questo sono molto interessanti per applicazioni biomediche.

In Figura 1 sono riportate le possibili strutture generiche di un poliesteri alifatico; la prima rappresenta un poliesteri ottenuto per condensazione tra un diolo ed un diacido, mentre la seconda rappresenta un poliesteri ottenuto per condensazione di un unico monomero alfa-omega idrossiacido.

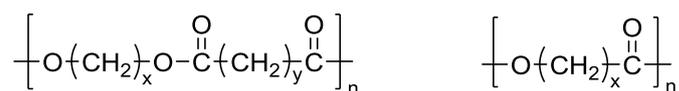


Figura 1: strutture generiche di un poliesteri alifatico

Oltre alla policondensazione di diacidi e polialcol, un altro metodo riportato in letteratura per la produzione di poliesteri alifatici è l'apertura dell'anello (ROP, Ring Opening Polymerization) di lattoni, lattidi o glicolidi. Questa via di sintesi presenta alcuni vantaggi rispetto alla policondensazione in quanto può essere condotta in condizioni più blande che limitano le reazioni secondarie, sono

necessari tempi più brevi e non è indispensabile il controllo stringente della stechiometria, che invece è un requisito indispensabile quando si conduce una reazione di policondensazione, al fine di ottenere pesi molecolari ragionevolmente elevati per poter sfruttare industrialmente il polimero ottenuto.

1.3 Poliesteri aromatici

I poliesteri aromatici sono quelli più prodotti a livello industriale, poiché presentano eccellenti proprietà meccaniche, adatte alla produzione di film e fibre. Tra questi occupano un posto di grande rilievo i poliesteri contenenti il residuo tereftalico.

La struttura chimica generale di questa classe di polimeri è riportata in Figura 2:

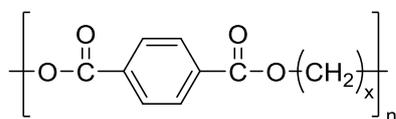


Figura 2: struttura generica di un poliester aromatico

I poli (alchilen tereftalati) possono essere preparati attraverso vari metodi, ma le due vie di sintesi più sfruttate e studiate sono quelle che prevedono le reazioni di glicoli con l'acido tereftalico (TPA) per esterificazione diretta, oppure con il dimetil tereftalato (DMT) per transesterificazione.

In generale, i poliesteri tereftalici sono materiali semicristallini e mostrano ottime proprietà fisiche e meccaniche, che risultano fortemente dipendenti dalla lunghezza del segmento glicolico alifatico; la componente alifatica della catena polimerica impartisce determinate caratteristiche: più lungo è il segmento, maggiore è la flessibilità e minore è la polarità del materiale corrispondente e di conseguenza si ha una variazione della temperatura di transizione vetrosa del polimero che si abbassa al crescere della lunghezza del tratto alifatico.

I poliesteri tereftalici sono materiali piuttosto resistenti e la loro resistenza all'impatto cresce col peso molecolare. Sottoposti a test di creep e fatica resistono ad una forte deformazione ed ai cedimenti per lunghi periodi di tempo,

anche sotto alti carichi di stress. Grazie alla loro elevata cristallinità, sono resistenti a molti reagenti chimici quali acqua, acidi e basi deboli, chetoni, alcoli, glicoli, idrocarburi alifatici, gasolio e idrocarburi alifatici clorurati.

Questa classe di materiali offre un'ampia gamma di caratteristiche e proprietà, ottenibili variando il peso molecolare, il livello di orientazione ed il grado di cristallinità; per questo sono adatti alle più svariate applicazioni in campo industriale. Sono molto utilizzati nel mondo del packaging, e le loro proprietà barriera aumentano con l'aumentare della lunghezza del tratto alifatico.

1.4 Polimeri bio-based

I polimeri bio-based sono materiali che vengono prodotti a partire da fonti rinnovabili, ovvero la fonte di carbonio per la loro sintesi è rappresentata dalla biomassa invece che dal petrolio, che è una materia prima non rinnovabile in tempi brevi.

I polimeri biodegradabili, invece, sono definiti come materiali che hanno proprietà fisiche e chimiche che subiscono un deterioramento o che vengono completamente degradati quando esposti a microorganismi, anidride carbonica, metano o acqua, attraverso processi aerobici o anaerobici.

Materiali da fonti rinnovabili		
Non biodegradabili	<p>Biopolimeri</p> <p><u>Non biodegradabili e da fonti rinnovabili</u></p> <p>Esempi: Bio-PET</p>	<p>Biopolimeri</p> <p><u>Biodegradabili e da fonti rinnovabili</u></p> <p>Esempi: PLA, PHA</p>
	<p>Polimeri convenzionali</p> <p><u>Non biodegradabili e da fonti fossili</u></p> <p>Esempi: maggioranza dei polimeri commerciali</p>	<p>Biopolimeri</p> <p><u>Biodegradabili e da fonti fossili</u></p> <p>Esempi: PCL</p>
Materiali da fonti fossili		
Biodegradabili		

Figura 3: classificazione di biopolimeri e polimeri convenzionali¹

Il termine biopolimero è spesso usato in letteratura come sinonimo di una delle due categorie appena citate, ma in generale si può utilizzare per indicare indistintamente sia polimeri biodegradabili, sia i polimeri bio-based, sia i polimeri che possiedono entrambe le caratteristiche precedentemente discusse (Figura 3).¹

Attualmente i polimeri da fonti rinnovabili in commercio sono ancora una frazione molto piccola rispetto al mercato totale delle materie plastiche. La ricerca mondiale riguardo ai polimeri bio-based è aumentata molto negli ultimi anni per il desiderio e la necessità di trovare polimeri di origine non fossile; questo interesse è confermato dalla crescita esponenziale dei brevetti riguardo a polimeri bio-based negli ultimi anni (Figura 4).

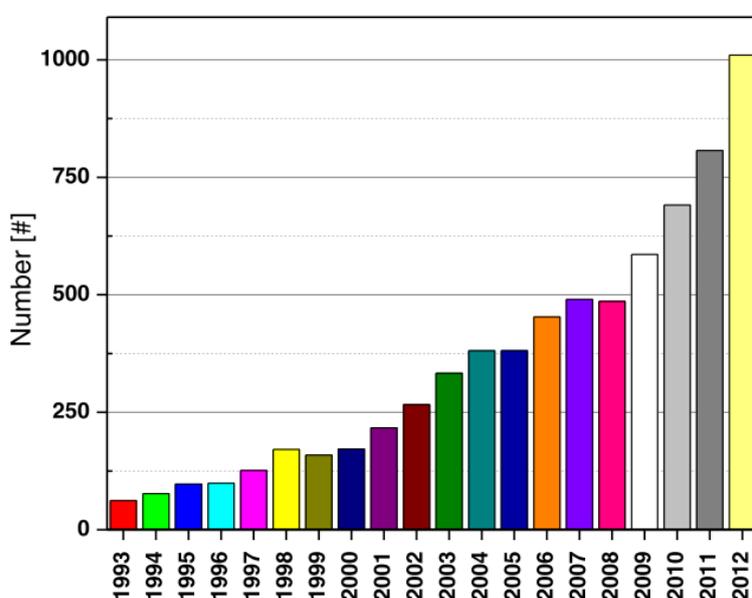


Figura 4: numero di brevetti su polimeri bio-based per anno²

I polimeri da fonti rinnovabili offrono un importante contributo nel ridurre la dipendenza dalle fonti fossili e a migliorare l'impatto ambientale dei processi industriali e la diminuzione delle emissioni di CO₂.

Sono possibili quattro vie per la produzione di polimeri da fonti rinnovabili:

- a) Utilizzare polimeri naturali, previa purificazione (ad esempio la cellulosa, le proteine, la seta, la lana...)

- b) Usare polimeri naturali a seguito di una loro modifica chimica che ne adatti le proprietà a quelle desiderate (ad esempio gli esteri di cellulosa);
- c) Produrre per fermentazione o tramite processi di chimica tradizionale monomeri da fonti rinnovabili anziché da petrolio e successivamente effettuare la polimerizzazione con metodi tradizionali (ad esempio l'acido polilattico, PLA, o il biopolietilene prodotto a partire da bioteanolo);
- d) Produrre polimeri direttamente attraverso l'utilizzo di batteri, utilizzando scarti di lavorazioni agricole o alimentari (ad esempio i poli idrossi alcanati, PHA).²

Per quanto riguarda i poliesteri molti di questi possono essere considerati biopolimeri: infatti la presenza del legame estero in catena crea la possibilità di idrolisi e, soprattutto i poliesteri alifatici, possono facilmente degradare in presenza di umidità ambientale, permettendo una facile decomposizione a monomeri o oligomeri che sono facilmente metabolizzati dai microorganismi fino a completa digestione. Di conseguenza molta ricerca è stata fatta e viene ancora effettuata in questo settore della chimica macromolecolare poiché le caratteristiche meccaniche e le proprietà chimico fisiche dei poliesteri ne favoriscono l'impiego in un'ampia gamma di applicazioni e ne garantiscono una più semplice gestione dal punto di vista della sostenibilità.

Un settore in cui ancora pochi risultati si sono ottenuti, ed in cui di conseguenza si concertano notevoli sforzi di ricerca è la produzione di poliesteri aromatici da fonti rinnovabili in quanto questi ultimi possiedono eccellenti proprietà meccaniche; l'obiettivo è trovare monomeri aromatici, identici o analoghi in prestazione, che provengano da fonti naturali per la sintesi di nuovi poliesteri, in parte o interamente bio-based.

L'importanza dei poliesteri di tipo aromatico a livello industriale viene giustificata anche solo prendendo in considerazione il PET il quale, vista la sua ampia gamma di applicazioni, risulta essere, come già accennato, uno dei polimeri più utilizzati industrialmente ed il poliestere più conosciuto. Numerosi studi sono attualmente condotti per individuare una strategia di produzione di un PET interamente bio-based o per l'identificazione di un materiale di origine naturale

che possa sostituirlo. Di seguito si riportano una serie di esempi che rendono chiaro l'interesse industriale in questo particolare settore dei polimeri.

Va ricordato che il glicole etilenico preparato da fonti rinnovabili è già largamente disponibile, in quanto per via fermentativa del glucosio si ottiene etanolo che viene successivamente deidratato ad etilene ed in seguito a processo ossidativo si ottiene il glicole; non è lo stesso per l'acido tereftalico (TPA).

Attualmente un consorzio di compagnie costituito da Coca-Cola, Heinz, Ford, Procter and Gamble e Nike sta incoraggiando la ricerca per la produzione del bio acido tereftalico. Queste compagnie sono infatti consapevoli che un prodotto il cui imballaggio sia interamente bio-based risulterà indubbiamente più gradito al consumatore. Anche l'azienda Pepsi-Cola si muove attualmente in questa direzione, avendo già dichiarato in passato che un PET di origine rinnovabile sarebbe stato prodotto entro la fine dell'anno 2012.³

Sono state proposte più strategie per l'ottenimento del bio-acido tereftalico; una delle possibili vie di sintesi proposte consiste nel produrre p-xilene da biomassa ed in seguito ossidarlo per ottenere l'acido tereftalico, come rappresentato in Figura 5:

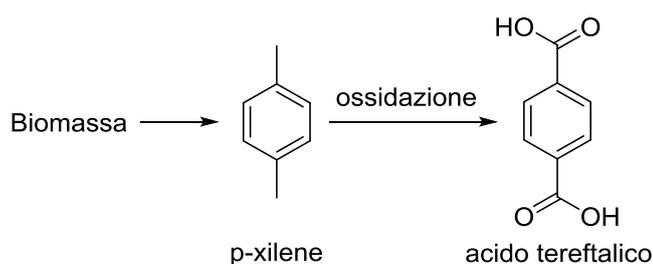


Figura 5: produzione dell'acido tereftalico da biomassa via p-xilene⁴

Gevo ha brevettato una via di produzione del TPA a partire da p-xylene ottenuto da bio-isobutanolo, attraverso un processo a tre passaggi che includono deidratazione, oligomerizzazione e infine ciclizzazione a dare p-xileni. Il processo Gevo è rappresentato nella figura seguente:⁵

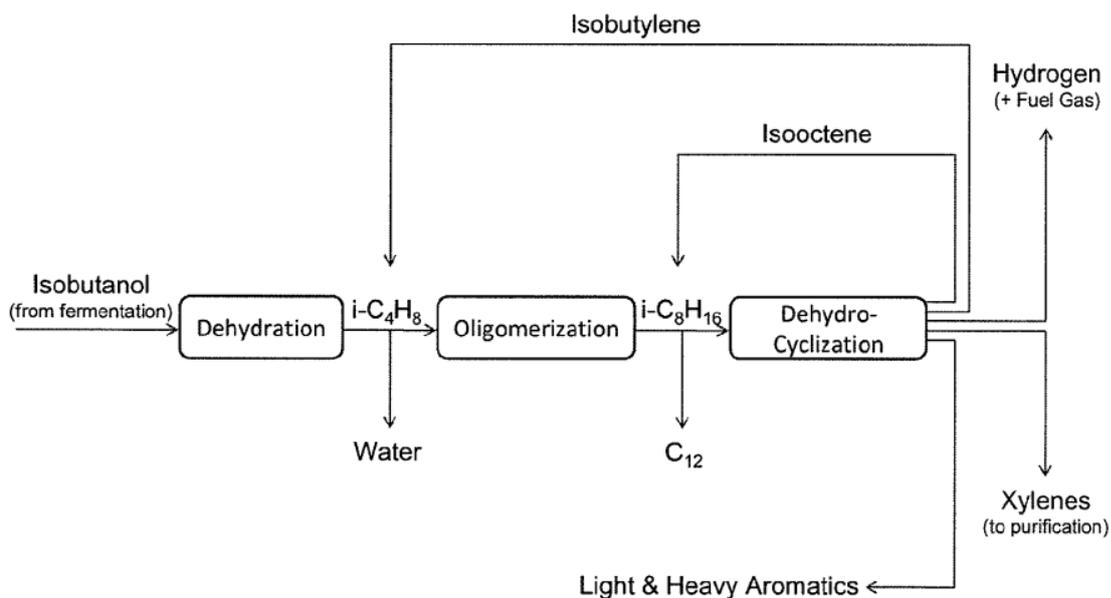


Figura 6: processo Gevo di produzione del p-xilene da isobutanolo⁵

Una seconda possibile via di sintesi del p-xilene parte da zuccheri rinnovabili, passando per la sintesi del dimetilfurano, come in Figura 7:

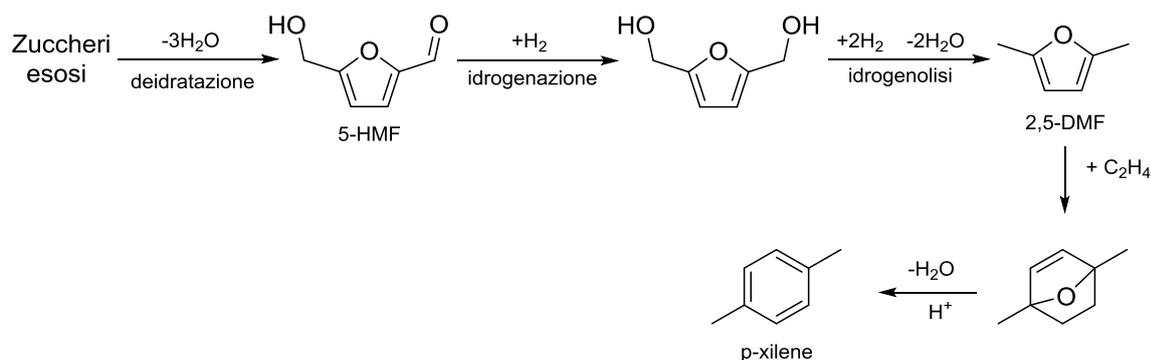


Figura 7: sintesi di p-xilene da zuccheri via dimetilfurano⁴

Un'altra strategia sintetica per arrivare a produrre acido tereftalico utilizza la furfurale, che si ottiene dalla deidratazione dello xilosio, attraverso la produzione dell'anidride ftalica seguendo i passaggi descritti nella seguente immagine:

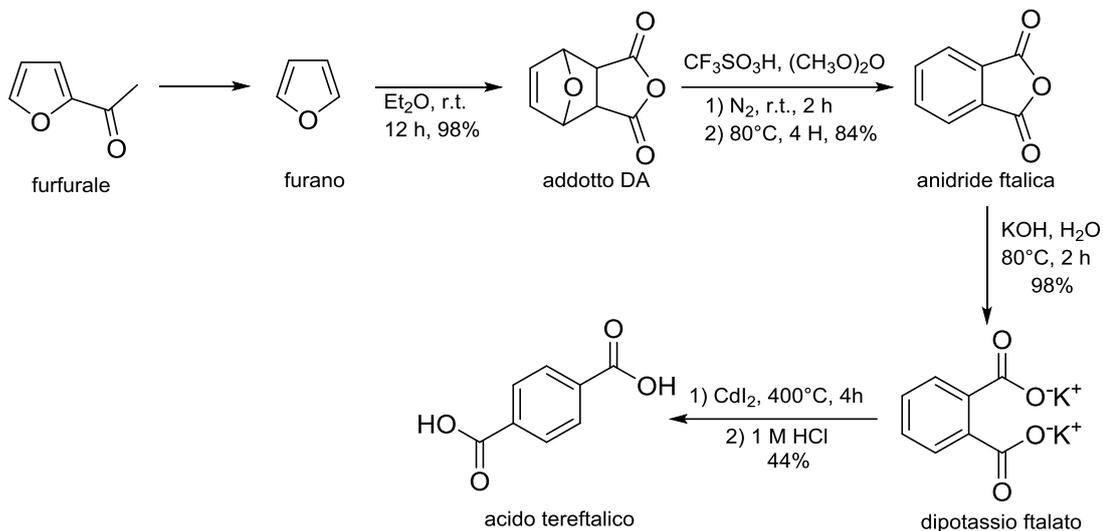


Figura 8: sintesi di acido tereftalico a partire da furfurale⁴

Infine è stato messo a punto un processo che prevede l'ottenimento del TPA dall'acido muconico; quest'ultimo può difatti essere ricavato dalle biomasse e, tramite fermentazione con isomerizzazione enzimatica, convertito in acido tereftalico.⁶

1.5 Materie prime rinnovabili

L'interesse per tutti i prodotti derivanti da materie prime rinnovabili è alimentato dalla necessità di sviluppare fonti di materie prime alternative al petrolio che siano economicamente, ambientalmente e socialmente sostenibili, a causa delle numerose problematiche connesse allo sfruttamento dell'oro nero; alcune di queste sono da ricercarsi nei danni ambientali che l'estrazione, il trasporto e la lavorazione del petrolio producono, in particolare per quanto riguarda l'inquinamento di terreni e bacini idrici, nonché per le notevoli emissioni di CO_2 , che è responsabile dell'effetto serra e del conseguente surriscaldamento del pianeta.

Inoltre, in chiave geopolitica, l'impiego del petrolio implica altresì la difficoltà a distaccarsi dalla dipendenza dai Paesi produttori, che sono spesso politicamente instabili e che fanno parte di organismi portati a fissare unilateralmente il prezzo del greggio. Ciò provoca crisi periodiche di approvvigionamento e grave fluttuazione dei prezzi sul mercato.

Infine, la necessità di trovare risorse alternative al petrolio è dettata anche, e non secondariamente, dall'esaurimento dei giacimenti petroliferi e dal conseguente aumento del prezzo del barile di greggio, che a sua volta causa un aumento del costo di tutti i prodotti derivanti dalla sua lavorazione.

Per uno sviluppo sostenibile è necessario, quindi, affiancare alla risorsa fossile petrolio l'impiego di risorse rinnovabili per la produzione di energia, di combustibili, di prodotti chimici e di materiali. Mentre per la produzione di energia si può ricorrere a diverse fonti primarie (vento, sole, acqua, nucleare, ecc.), l'ottenimento di combustibili, prodotti chimici e materiali da fonti rinnovabili non può che far ricorso alle biomasse, provenienti in particolare dal mondo vegetale. Queste risorse in effetti, sono sempre state impiegate in parallelo al petrolio, al carbone e al gas naturale per produzioni particolari ma molto importanti (carta, cellulosa e suoi derivati, amido, destrina, zucchero, furfurolo, acido lattico, acido levulinico, saponi, detersivi, margarina, oli vegetali e grassi animali). Oggi si guarda però alla risorsa costituita dalle biomasse con maggiore attenzione e con l'intento di utilizzarle nel modo più ampio e razionale possibile.⁷

L'importanza della biomassa nel quadro mondiale come risorsa di carbonio del futuro è testimoniata anche dalla Direttiva Europea 2009/28/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio sulla *promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili*, in cui si riporta la biomassa tra le principali fonti di energia e come materia prima rinnovabile definendola come *“la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (vegetali o animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse (comprese la pesca e l'acquacoltura) nonché la parte biodegradabile dei rifiuti solidi urbani”*.⁸

In generale le biomasse sono rappresentate dai prodotti agricoli per l'alimentazione umana ed animale oppure coltivati appositamente, dagli scarti della lavorazione del legno e della carta, delle lavorazioni agricole e zootecniche e delle produzioni industriali e dai rifiuti urbani organici. Da ciò si capisce come la composizione delle biomasse sia molto complessa e variabile a seconda della fonte (ad esempio alberi, arbusti, paglia, sterpaglie, erba ecc.), ma in linea di massima i prodotti base che compongono questa materia prima sono carboidrati,

lignina, proteine, grassi, e in percentuale minore altre sostanze come vitamine, essenze aromatiche, coloranti, sapidanti e terpeni.⁷

All'uso delle biomasse sono associati diversi vantaggi. Innanzitutto esse rappresentano l'unica fonte di carbonio sostenibile e rinnovabile; l'anidride carbonica che viene dalla degradazione dei prodotti delle biomasse non causa un incremento di quella già presente a livello ambientale, ma è la stessa che i vegetali hanno assorbito per il loro sviluppo e che, alla fine del loro ciclo vitale, tornerebbe nell'atmosfera in seguito alla degradazione di tali sostanze organiche.

A queste sostanze si può associare l'aggettivo di "rinnovabili" poiché non sono destinate ad esaurirsi visti i brevi tempi di rinnovamento, e sono quindi considerabili disponibili per tempo indefinito. Infatti, come si può vedere dalla Figura 9, il ciclo che porta al rinnovamento della materia prima petrolio ha una durata di milioni di anni, mentre quelle delle materie prime vegetali è estremamente inferiore e può essere paragonato come durata al ciclo di vita delle materie plastiche.

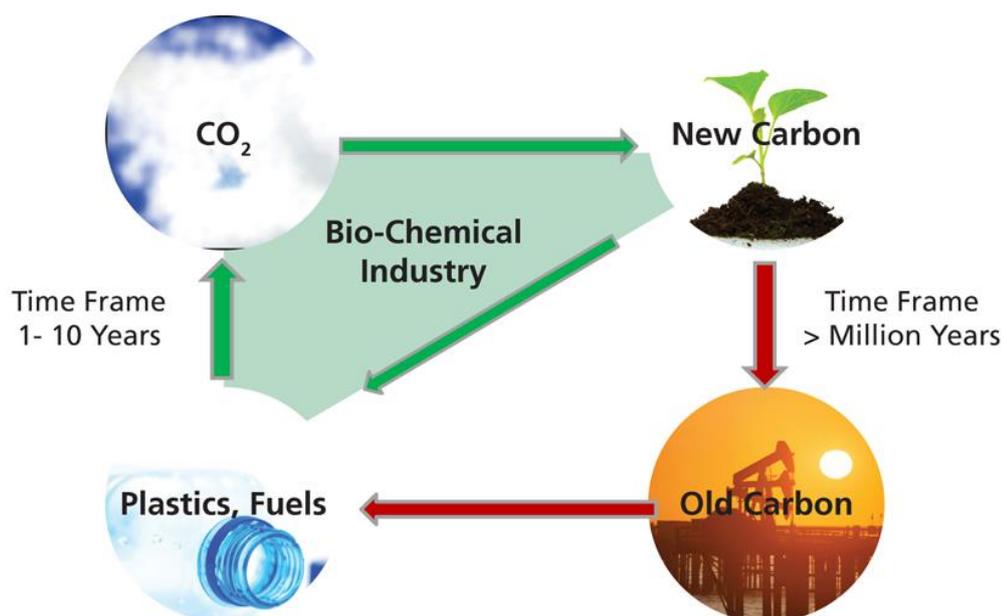


Figura 9: tempi di rinnovamento di biomassa e petrolio⁹

Le biomasse possiedono altri aspetti positivi, in quanto permettono di avere a disposizione molecole stereochimicamente ed enantiomericamente pure che possono essere sfruttate per la sintesi di nuovi materiali, mentre ciò non è possibile (o risulterebbe estremamente complicato e costoso) partendo dalle classiche molecole derivate dal petrolio.

Infine un altro dei principali vantaggi è la minore oscillazione del prezzo rispetto quello del petrolio, in quanto il suo costo non dipende né dalla situazione politica mondiale, né dalla reperibilità delle risorse.

Considerando tutti questi aspetti si può intuire come solo i materiali bio-based siano in grado di *chiudere il ciclo* in una vera economia circolare; nella figura seguente sono rappresentati i principali aspetti del ciclo di vita dei materiali ottenuti da biomassa.

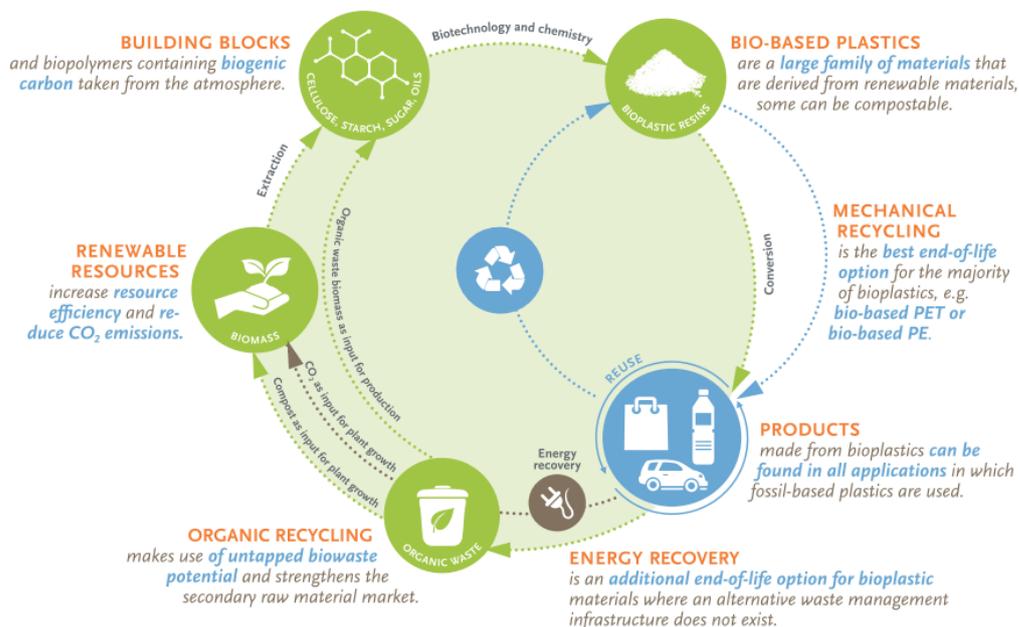


Figura 10: modello del ciclo di vita delle bioplastiche¹⁰

Nonostante l'adozione di strategie che prevedano l'impiego delle biomasse rappresenti sempre più una tendenza per il futuro, allo stato attuale, lo sviluppo di progetti di ricerca ed industriali collegati allo sfruttamento delle risorse rinnovabili risultano in genere di più difficile implementazione rispetto a quelli connessi alla petrolchimica. I costi per la messa a punto di processi industriali per l'ottenimento di prodotti chimici (e quindi anche di monomeri e polimeri) da

biomasse si confermano infatti significativamente più elevati rispetto a quelli legati alla preparazione di prodotti petrolchimici per i quali, invece, si fa riferimento a percorsi di produzione ormai ampiamente consolidati e ad un'economia di scala ormai da tempo raggiunta.

Lo sfruttamento di terreni per la coltura di biomasse, inoltre, può rappresentare un problema etico e morale da non sottovalutare, in quanto può andare a soppiantare colture destinate all'alimentazione umana; da questo punto di vista è necessaria un'attenta valutazione delle coltivazioni e delle risorse da utilizzare per la biochimica. Negli anni si sono sviluppate diverse generazioni di biomassa: la prima è quella che utilizza biomasse provenienti dall'alimentazione umana ed animale, la seconda sfrutta scarti di altre attività, mentre le biomasse di terza generazione provengono da modifiche genetiche di coltivazioni energetiche o alimentari (proprio per facilitarne l'utilizzo in chimica).¹¹

In quest'ottica la scelta da privilegiare per evitare problemi di competizione con l'alimentazione umana è sicuramente quella di sfruttare al meglio materiali di scarto o sottoprodotti di altri processi su larga scala.

Nonostante resti fondamentale la scelta di non competere con l'agricoltura tradizionale per le produzioni alimentari e di mangimi animali, va sottolineato come la quantità di biomassa necessaria per soddisfare il fabbisogno delle bioplastiche rappresenti solamente lo 0,02% delle coltivazioni dei terreni agricoli mondiali, e quindi, in sostanza, si può considerare trascurabile rispetto alle produzioni alimentari (Figura 11).

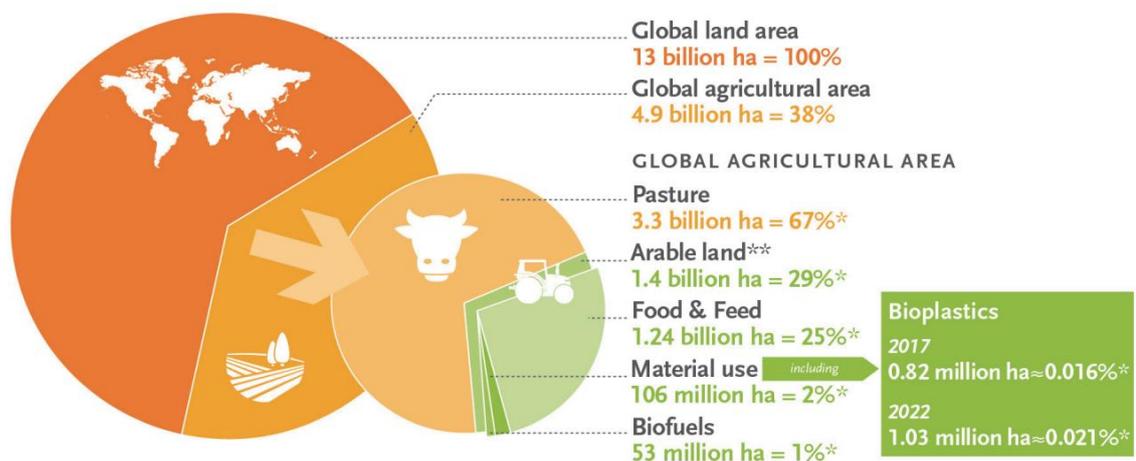


Figura 11: stima dell'uso dei terreni per la produzione di bioplastiche¹⁰

Un ultimo aspetto da valutare riguardo alla chimica da biomasse concerne i quantitativi di risorse a disposizione: dei grandi quantitativi di petrolio che vengono consumati quotidianamente, la maggior parte viene sfruttata per la produzione di energia e carburanti, mentre solo una piccola percentuale viene utilizzata per la produzione di prodotti petrolchimici; considerando i problemi legati allo sfruttamento di terreni destinati a colture alimentari, si stima che con le quantità di biomassa a disposizione per la bio-chimica si possa andare a sostituire il petrolio solamente per quanto riguarda la produzione di chemicals. Per questo motivo risulta conveniente concentrare le ricerche scientifiche nell'ambito della produzione di sostituti dei prodotti petrolchimici.¹²

1.6 Lignina

I maggiori componenti delle biomasse lignocellulosiche (LCBM) sono cellulosa, emicellulosa e lignina; la ripartizione delle tre componenti nella matrice organica è riportata nella Figura 12.

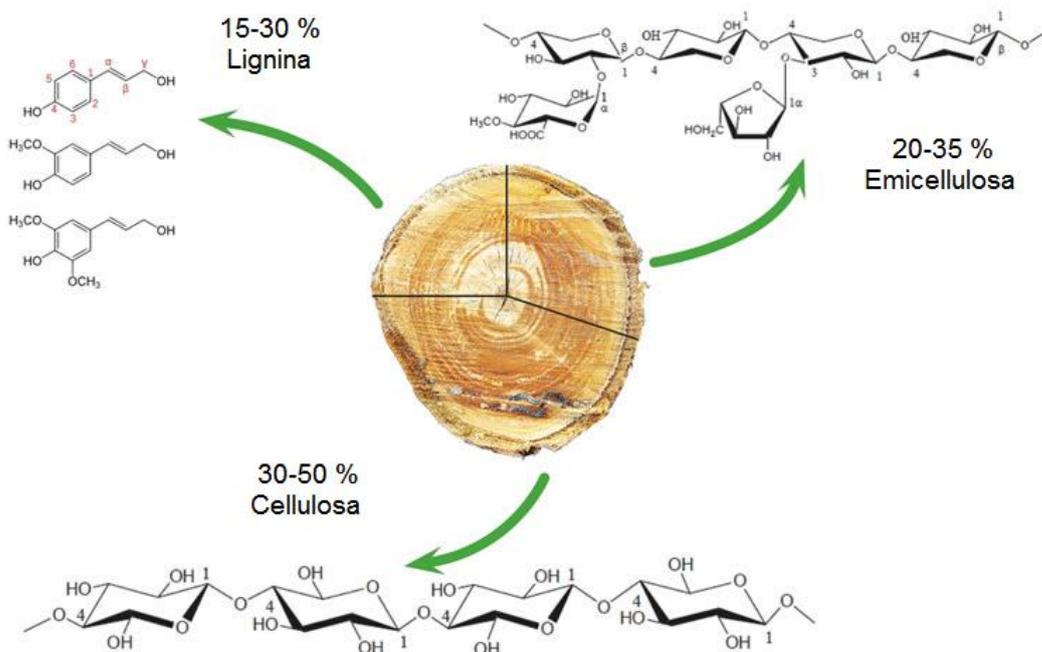


Figura 12: componenti delle biomasse lignocellulosiche

La cellulosa è un polisaccaride che costituisce circa il 30-50% di LCBM secche; l'emicellulosa è una miscela di vari etero polimeri contenenti diversi polisaccaridi ed è presente circa al 20-35% all'interno delle LCBM; l'ultima grande frazione, circa il 15-30%, è costituita dalla lignina che è un polimero fenolico multi sostituito.

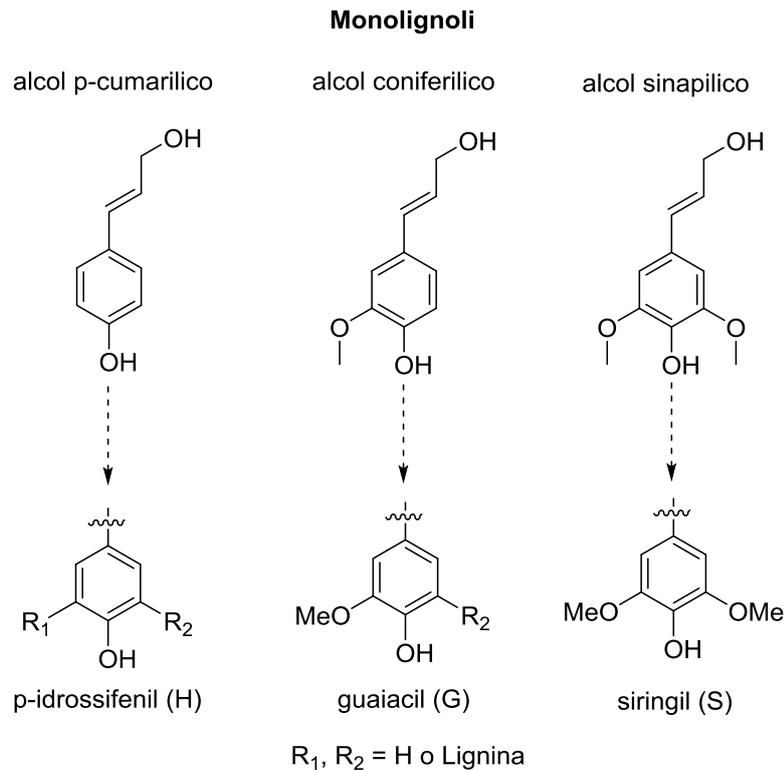
La lignina è il biopolimero aromatico più abbondante sulla Terra (la compongono fino al 30% dei carboni organici presenti sulla crosta terrestre) e per questo motivo può essere utilizzato come riserva rinnovabile di carbonio.

La produzione annuale di lignina raggiunge circa i 70 milioni di tonnellate in quanto sottoprodotto dell'industria cartaria, tuttavia solo il 2% viene utilizzata per produrre materiali con un valore aggiunto, mentre la restante percentuale viene smaltita oppure bruciata per produrre energia, consumando preziose risorse di carboni aromatici come rifiuti. Al momento quindi la lignina costituisce uno scarto oneroso per le lavorazioni che la coinvolgono, e una sua valorizzazione avrebbe dunque il duplice vantaggio di convertire un costo in un valore aggiunto dal punto di vista produttivo.

La lignina è un polimero fenolico altamente reticolato, amorfo ed irregolare (Figura 14); la funzione della lignina nella parete cellulare delle piante è di supporto, trasporto di acqua e nutrienti, e di barriera.¹³

Nonostante la sua composizione sia molto complessa, è generalmente accettato che la lignina abbia una struttura di natura fenil-propionica generata mediante polimerizzazione radicalica enzimaticamente iniziata di alcol *p*-cumarilico, alcol coniferilico ed alcol sinapilico (Figura 13).

I tre monomeri sono incorporati diversamente nelle lignine delle varie specie vegetali. Le gimnosperme hanno una lignina (softwood lignin) costituita prevalentemente da unità guaiaciliche (G), le angiosperme dicotiledoni mostrano una lignina (hardwood lignin) contenente quantità significative di unità guaiaciliche e siringiliche (GS), mentre le angiosperme monocotiledoni hanno lignine (grass lignin) che presentano anche unità *p*-idrossifeniliche (GSH).



Residui nella lignina

Figura 13: alcol cumarilico, alcol coniferilico ed alcol sinapilico costituenti della lignina e rispettivi residui nella macromolecola

La lignina si differenzia dagli altri polimeri biologici nella mancanza di una regolarità di sequenza e di legame intermonomero. Infatti, a causa della natura radicalica del processo di biosintesi, esistono almeno 10 tipi diversi di legami tra i monomeri.

Il primo stadio della polimerizzazione è la formazione di strutture dimere, le quali vengono anche chiamate *dilignoli*. La successiva reazione a catena di tipo *end wise polymerization* procede tramite *steps way coupling* di mono lignoli con i gruppi fenolici di di- od oligo- lignoli, portando ad un polimero altamente ramificato con catene di tri-, tetra-, penta- e oligo- lignoli.

Risulta evidente che le macromolecole di lignina non si formano con un meccanismo regolare, descritto geneticamente, ma per un accoppiamento casuale di lignoli a dare un polimero non lineare; la costituzione finale della lignina è quindi determinata preminentemente dalla reattività e dalla frequenza delle unità costituenti coinvolte nella polimerizzazione.

La Figura 14 mostra un modello generale della lignina proposto da Brunow che permette di comprenderne la complessità:

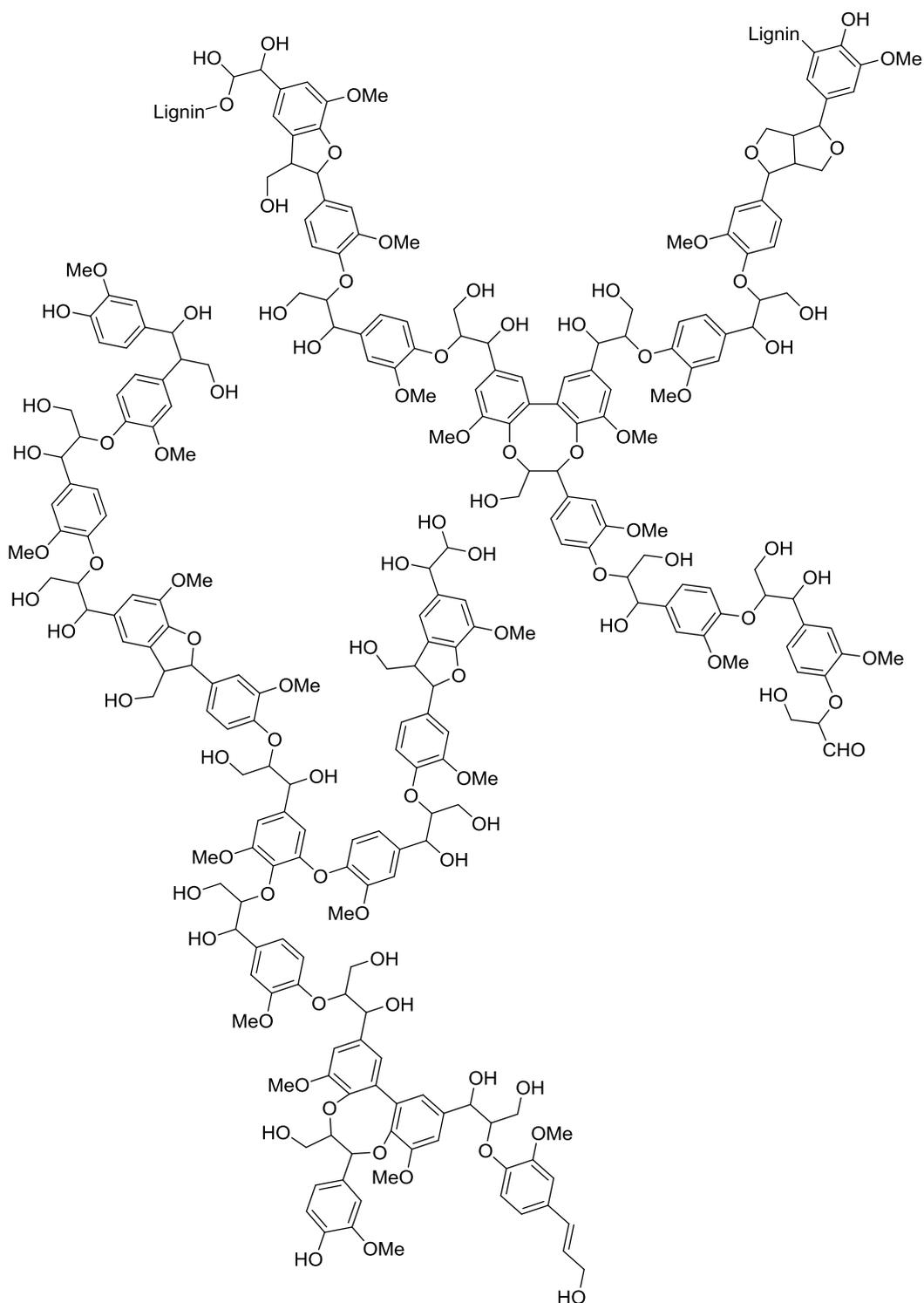


Figura 14: modello della struttura della lignina proposto da Brunow¹⁴

1.7 Processi di estrazione della lignina

La lignina viene estratta dalle pareti cellulari delle biomasse lignocellulosiche attraverso un processo di separazione che prende il nome di *pulping*, che sta alla base della lavorazione del legno per la produzione di carta o di estrazione della cellulosa per altri fini industriali. Esistono varie soluzioni possibili, che differiscono per condizioni operative e tipologia di trattamento (chimico o fisico). In relazione a ciò la chimica della lignina dipende fortemente dal processo di estrazione impiegato e non solo dalla tipologia di biomassa di provenienza.

Durante l'estrazione, i legami esterei ed eterei tra le unità fenilpropanoiche vengono distrutti ed i frammenti di lignina si disperdono in un liquido scuro da cui si ottiene il prodotto commerciale tramite essiccazione.

Queste metodologie di estrazione possono essere distinte in due categorie principali ovvero in processi che utilizzano lo zolfo e processi liberi da zolfo.

Tra i meccanismi di estrazione tramite l'utilizzo di zolfo vi sono il processo Kraft e quello che sfrutta i solfiti.

Il primo, il cui nome deriva dal tedesco e significa resistente, sfrutta una miscela basica a pH 13 di NaOH e Na₂S ad una temperatura di circa 170°C per un paio di ore; questo trattamento rompe le macromolecole della lignina per azione degli ioni solfuro.

Il secondo invece tratta la biomassa con sali di solfiti (SO₃⁻) o bisolfiti (HSO₃⁻) con controioni come sodio, potassio, calcio, magnesio e ammonio; le temperature variano tra i 130 ed i 150°C, il pH è compreso tra 1,5 e 5 a seconda del sale utilizzato e la durata del processo varia dalle 3 alle 7 ore. Le reazioni che avvengono sono di idrolisi, condensazione e solfonazione, e proprio grazie a quest'ultima si ottiene una lignina lignosulfonata solubile in acqua.

Con i processi che non utilizzano zolfo si ottengono lignine con un peso molecolare medio più basso rispetto ai processi sopra citati, ma sono più utili per l'ottenimento di composti aromatici e fenolici a basso peso molecolare. Si dividono in due classi: *organosolv lignin* e *soda lignin*.

Dal primo si ottengono molecole con molte ramificazioni e siti attivi che possono essere utili per reazioni successive; si utilizzano miscele di acqua e solventi organici e a seconda della natura di questi ultimi i processi prendono nomi

diversi. La separazione della lignina avviene per solubilizzazione e di conseguenza la struttura chimica del polimero risulta meno alterata rispetto agli altri processi.

Nel procedimento soda lignin per dissolvere la lignina invece si utilizza NaOH; da questo trattamento si ottiene una lignina molto più simile a quella naturale rispetto ai processi che sfruttano lo zolfo. Questa caratteristica rende il materiale biocompatibile, e perciò può essere utilizzato in ambiti quali l'alimentazione animale.

1.8 Applicazioni della lignina

Grazie alla natura così ricca di diversi gruppi funzionali, la lignina si presta ad essere una materia prima molto versatile, utilizzabile per molte applicazioni, come indica l'altissimo numero di lavori di letteratura scientifica che la riguardano.

I vantaggi legati al suo utilizzo come materia prima per l'industria sono diversi:

- è una fonte rinnovabile
- è disponibile in grandi volumi e a basso costo, in quanto sottoprodotto dell'industria cartaria
- ha un alto contenuto energetico a causa della presenza di anelli aromatici
- possiede un numero elevato di atomi di ossigeno e ciò può consentire di evitare ulteriori reazioni di ossidazione
- grazie ai tanti gruppi funzionali si presta ad essere modificata chimicamente per ottenere molecole con un elevato valore aggiunto

I principali settori di impiego sono mostrati in Figura 15.

Il valore dei prodotti che si ottengono dalla lignina è sempre maggiore spostandosi verso destra sul diagramma di Figura 15. Tuttavia il settore energetico è quello che sfrutta maggiormente la lignina; nonostante ciò ne fa un uso non efficiente in quanto non sfrutta appieno più del 40% del carbonio immagazzinato tramite la fotosintesi, che viene quindi rilasciato in atmosfera sotto forma di CO₂.

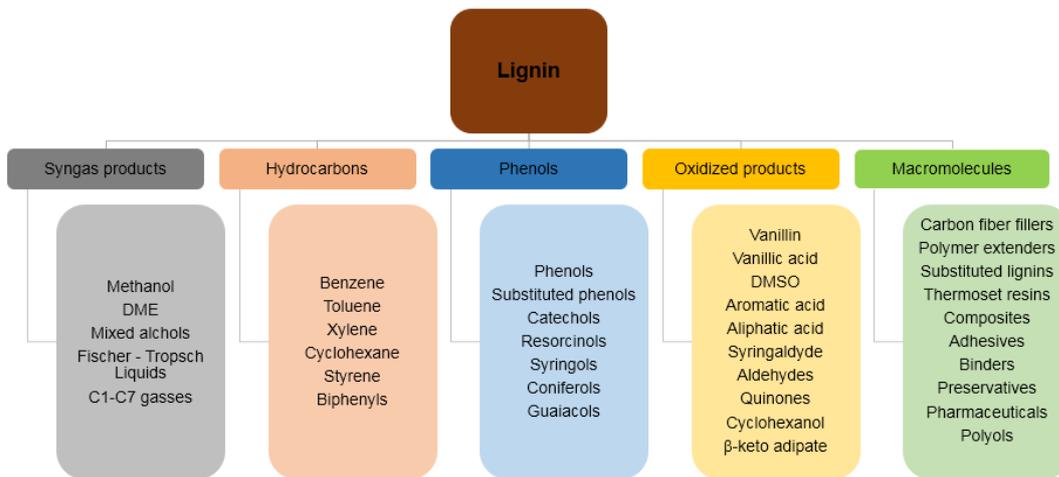


Figura 15: applicazioni della lignina¹⁵

Gli altri principali utilizzi sono legati all'impiego della lignina nei materiali polimerici e come fonte rinnovabile di aromatici. Quest'ultimo uso, in particolare, la rende estremamente utile per ottenere alcuni intermedi per la sintesi di numerosi prodotti chimici di uso quotidiano, come plastiche, adesivi o collanti e vanillina, ampiamente utilizzata nell'industria alimentare.

1.9 Pirolisi di biomassa

Uno dei metodi per trattare le biomasse lignocellulosiche evitando lunghi processi separativi e l'utilizzo di solventi, in certi casi pericolosi, è la pirolisi.

La pirolisi è un trattamento termico che consiste nella decomposizione del materiale organico ad alta temperatura in assenza di ossigeno; come prodotto di questo processo si ottiene, in rese molto elevate che possono raggiungere anche il 75%, un liquido che può essere utilizzato direttamente in una grande varietà di applicazioni oppure sfruttato come combustibile altamente energetico.

Durante il trattamento di pirolisi si ottengono sempre una fase gas, una liquida (o fase condensabile, nel senso che parte del flusso gassoso viene liquefatto in seguito all'abbassamento della temperatura) e una fase solida residua che raccoglie le frazioni non termicamente degradabili ed il residuo carbonioso amorfo; la proporzione tra le varie fasi però, può variare entro un grande range andando a modificare i parametri operativi del processo della pirolisi.¹⁶

Utilizzando temperature moderate e bassi tempi di contatto del flusso caldo con la biomassa si ottiene come prodotto principale il liquido che viene chiamato *bio-oil*, *olio di pirolisi* oppure *liquido di pirolisi*.¹⁷

Nella figura seguente si possono osservare i vari prodotti ottenibili attraverso diversi tipi di trattamenti termici.

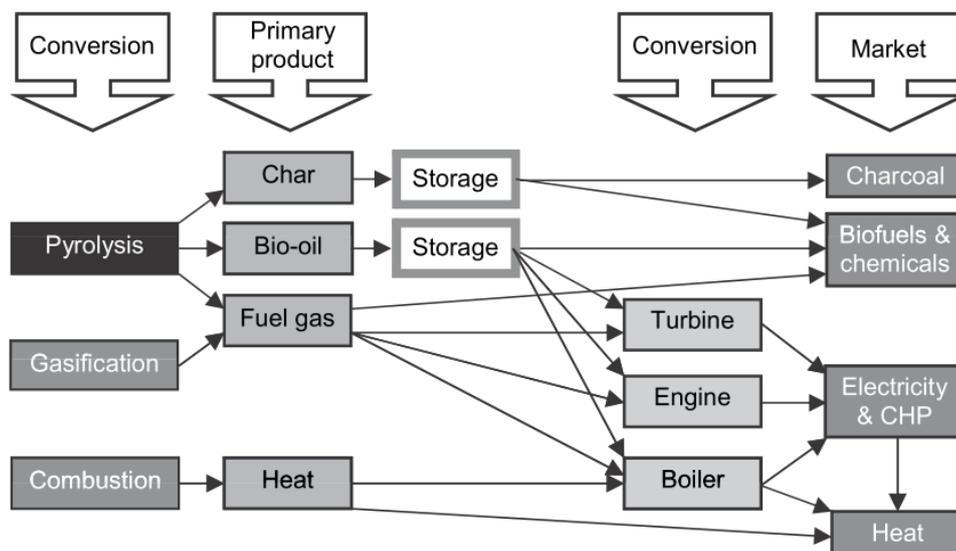


Figura 16: prodotti della conversione termica della biomassa¹⁶

Durante la pirolisi per la produzione del bio-oil la biomassa si decompone molto velocemente formando vapori ed aerosol, carbone e gas; raffreddando e condensando i prodotti del trattamento termico si ottiene un liquido viscoso, dal tipico odore di affumicato, e dal colore variabile a seconda della biomassa di partenza dal rosso-marrone scuro, al nero al verde scuro.¹⁶

Le proprietà di questo olio di pirolisi derivano dalla particolare composizione del liquido stesso e sono molto diverse da quelle dei prodotti derivati dal petrolio. Il bio-oil è una miscela multicomponente che comprende molecole di diverse dimensioni derivate principalmente dalle reazioni di depolimerizzazione e frammentazione dei tre *building blocks* della biomassa: cellulosa, emicellulosa e lignina.

Per molti anni l'olio di pirolisi di biomassa è stata la risorsa principale per ottenere alcune molecole come metanolo, acido acetico e trementina, ma ad oggi è più conveniente ottenere quelle molecole da altri processi e materie prime meno costosi; dato l'alto potere energetico del bio-oil un altro campo di

applicazione studiato fin da subito è stato quello della combustione per l'ottenimento di energia, anche se i limitati quantitativi di biomassa a disposizione rendono improbabile il suo utilizzo su scala industriale.

Il liquido di pirolisi può essere composto da oltre 300 molecole, le quali però sono presenti in piccoli quantitativi, quindi risulta molto difficile dal punto di vista pratico, e praticamente impensabile dal punto di vista economico, poter pensare di identificare e separare il bio-oil nei suoi vari componenti; data la sua ricchezza di molecole aromatiche ed ossigenate e di gruppi funzionali, l'obiettivo della ricerca si concentra sull'utilizzo del liquido di pirolisi tal quale, al fine di ottenere materiali con un più alto valore aggiunto, evitando lunghe e costose separazioni; dalla Figura 17 si può notare come sia vasto il campo di applicazioni dei prodotti della pirolisi di biomassa.¹⁷

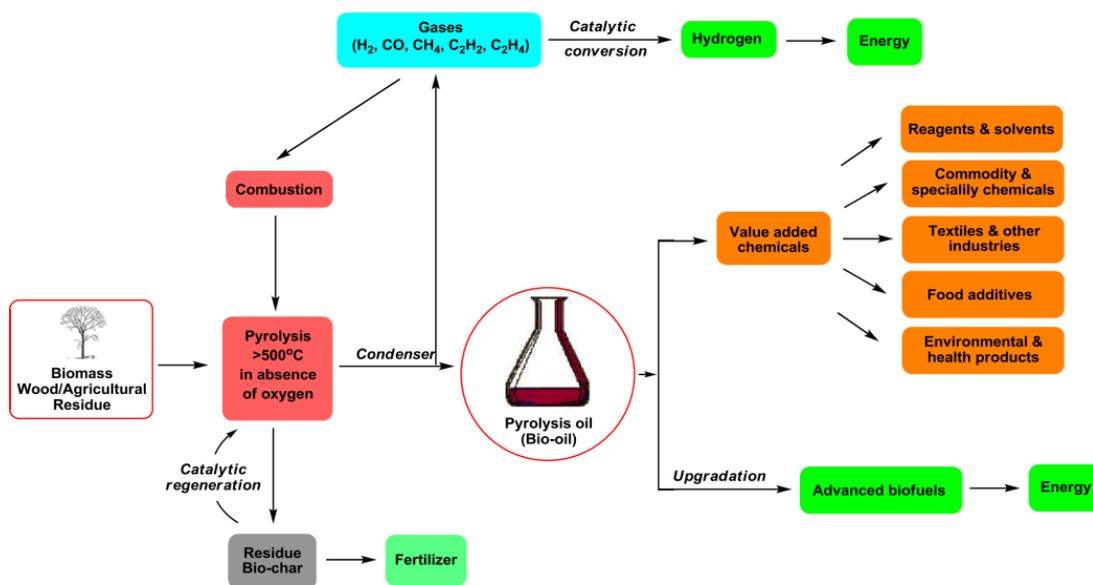


Figura 17: applicazioni dei prodotti della pirolisi di biomassa¹⁸

funzionali ossidrilici. Questi composti risultano quindi dei promettenti building blocks per la sintesi di poliesteri aromatici, interamente di origine vegetale.

In questo contesto è stato ritenuto interessante studiare la reazione tra l'olio di pirolisi, ottenuto dal trattamento di pellets di legno di conifere nell'impianto pilota del Prof. Torri situato presso i laboratori R. Sartori dell'Università di Bologna, con altre molecole derivate da biomassa, come l'anidride succinica e maleica.

In particolare, l'obiettivo di questo progetto di ricerca è stato valutare la possibilità di ottenere poliesteri a partire direttamente dall'olio di pirolisi tal quale, evitando processi di separazione o di estrazione delle molecole recanti almeno due o più funzionalità idrossiliche.

Per fare ciò, per prima cosa è stato analizzato approfonditamente l'olio di pirolisi per valutarne le caratteristiche e la solubilità in solventi tradizionali. Identificati i solventi organici migliori sono state eseguite delle sintesi preliminari e sono state messe a punto le condizioni di reazione migliori per l'ottenimento del prodotto. Successivamente si è provveduto a confrontare la diversa reattività dell'olio di pirolisi con l'anidride succinica e l'anidride maleica.

Sono state inoltre eseguite reazioni per verificare la possibilità di eliminare il solvente di reazione. Infine sono state eseguite prove di esterificazione diretta tra l'olio di pirolisi e l'acido succinico, composto di partenza per la sintesi di anidride succinica e maleica, attraverso un processo tradizionale acido catalizzato.

Risultati e discussione

3.1 Olio di pirolisi

La pirolisi della biomassa è stata effettuata nell'impianto pilota del Prof. Torri situato presso i laboratori R. Sartori dell'Università di Bologna, utilizzando, come materia prima, pellets di legno di conifere non trattati preliminarmente e utilizzando le condizioni operative messe a punto precedentemente.²⁰

Il liquido ottenuto si presenta come un sistema bifasico composto all'87% da una fase acquosa (della quale l'80% è acqua) e al 13% da una fase organica, formata sostanzialmente da lignina pirolitica.

La fase organica ha l'aspetto di un liquido nero molto viscoso con una densità di 1,14 Kg/L e contiene l'8% di acqua. L'analisi di questa frazione mediante GC-MS silylation (Figura 19) e NMR ha messo in evidenza la possibile composizione di questo olio di lignina (OL).

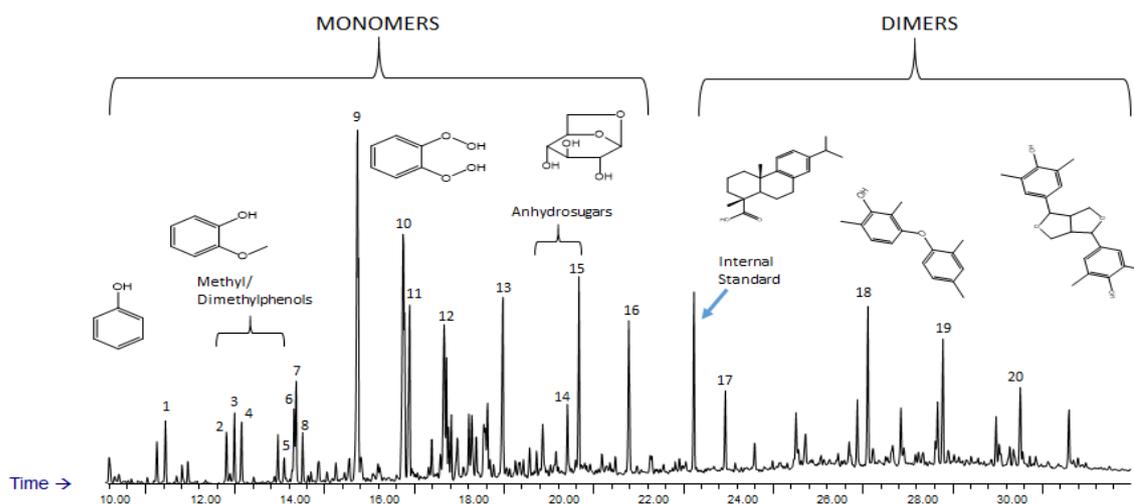


Figura 19: Analisi GC-MS della fase organica del bio-oil²⁰

L'olio di pirolisi è stato caratterizzato inoltre tramite spettroscopia FT-IR cercando di identificare i picchi caratteristici dei gruppi funzionali che confermano i dati ottenuti tramite analisi NMR e GC-MS.

In Figura 20 è riportato lo spettro IR dell'olio di pirolisi anidrificato, dal quale si possono distinguere alcuni picchi distintivi anche di altre lignine prodotte

attraverso processi differenti¹⁹. In particolare a circa 3400 cm^{-1} è presente una banda allargata caratteristica degli stretching dei legami O-H dei gruppi idrossilici mentre i segnali intorno a 2900 cm^{-1} sono dovuti allo stretching dei C-H alifatici; il segnale a 1605 cm^{-1} indica gli stiramenti del doppio legame C=C.

A 1701 cm^{-1} si trova un picco intenso che indica la presenza di gruppi carbonilici.

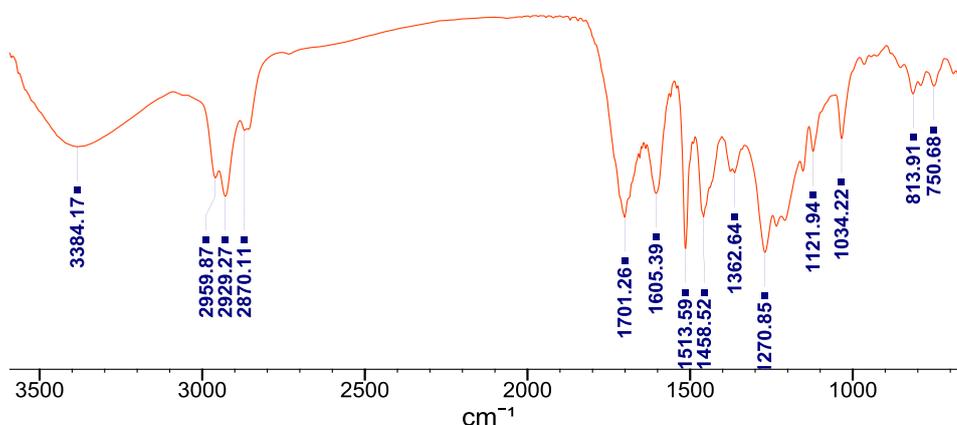


Figura 20: spettri IR dell'olio di pirolisi anidrificato

Dalle analisi condotte sul bio oil prodotto per pirolisi intermedia si conclude che sia composto principalmente da monomeri, dimeri, trimeri e tetrameri (Figura 21) contenenti almeno una funzionalità idrossilica per molecola.²⁰

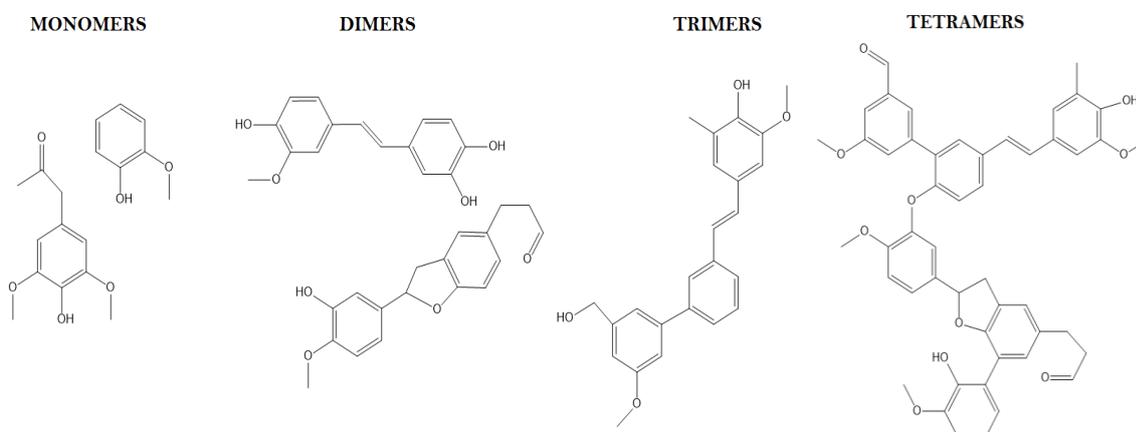


Figura 21: esempi dei principali componenti della lignina pirolitica²⁰

Nonostante la composizione dell'olio pirolitico sia estremamente complessa, data la presenza di molecole contenenti almeno un anello aromatico e la disponibilità di una o più funzionalità idrossiliche su di esse, si è pensato di poter

sfruttare questo bio oil per la produzione di poliesteri aromatici con proprietà paragonabili a quelle di altri polimeri già presenti sul mercato.

3.2 Monomeri da fonti rinnovabili

Al fine di sintetizzare bio-poliesteri che fossero completamente di origine rinnovabile sono stati cercati possibili co-monomeri per la reazione di polimerizzazione che potessero avere anch'essi un'origine vegetale.

Considerando la presenza di anelli aromatici nelle molecole dell'olio di pirolisi l'attenzione si è concentrata su possibili monomeri alifatici recanti alle estremità della catena due gruppi acidi. In particolare si è deciso di utilizzare derivati dell'acido succinico (o 1,4-butandioico) (Figura 22) che può essere sintetizzato a partire da glucosio.

Quest'acido può essere ottenuto a partire dalla fermentazione di carboidrati, dalla quale si ottiene glucosio, ed in seguito dalla ricombinazione operata da *E. Coli* in condizione anaerobiche.⁴

Bioamber ha inaugurato nel 2009 un impianto con una capacità annua di oltre 200 tonnellate per la produzione del bio-acido succinico con una purezza superiore rispetto a quello ottenuto dal petrolio e con il vantaggio aggiuntivo di consumare CO₂ nel corso del processo di produzione, caratteristica che gli conferisce un netto vantaggio rispetto al tradizionale procedimento petrolchimico.²¹

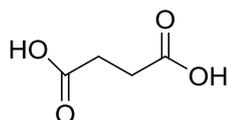


Figura 22: acido succinico o 1,4-butandioico

Si è deciso di studiare le reazioni di esterificazione dell'olio di pirolisi con anidride succinica e anidride maleica, che possono essere sintetizzate dall'acido succinico⁴ (Figura 23).



Figura 23: anidride succinica (sinistra) e maleica (destra)

3.3 Sintesi di poliesteri aromatici a partire da olio di pirolisi di lignina e anidride maleica

La reazione di esterificazione per la produzione di poliesteri è una reazione di condensazione all'equilibrio che porta alla produzione di acqua come coprodotto del polimero. È stato quindi necessario anidrificare l'olio di pirolisi di lignina prima di farlo reagire con l'acido o l'anidride.

L'anidrifazione è stata effettuata mediante due vie differenti: per distillazione azeotropica della miscela acqua/toluene e per trattamento termico in stufa a 110°C per 24 ore. La prima ha evidenziato una perdita di peso, riconducibile a perdita di acqua, del 5,7%; con il secondo procedimento, invece, si è registrata una perdita del 36,2%, che ha portato all'ottenimento di un solido.

Questo valore risulta molto superiore sia a quello ottenuto mediante distillazione azeotropica sia a quello determinato precedentemente dal gruppo di ricerca del Prof. Torri²⁰ mediante titolazione di Karl-Fischer. Questo fa presumere che oltre all'acqua sia stata rimossa anche una frazione di molecole a basso peso molecolare e bassobollenti, o che queste abbiano reagito in presenza di aria portando all'indurimento della sostanza.

È stato quindi deciso di effettuare l'anidrifazione mediante distillazione azeotropica.

Successivamente si è provveduto a valutare la solubilità dell'olio di pirolisi anidrificato in alcuni solventi organici tradizionali; in particolare si è tentato di sciogliere l'olio in acetone, diclorometano, cloroformio, esano, etere etilico, metanolo, etanolo, toluene e tetraidrofurano (THF). I risultati migliori si sono ottenuti con toluene, in cui il bio oil è solo parzialmente miscibile, e con THF, in cui la miscela risulta completamente omogenea, probabilmente a causa della maggiore polarità di quest'ultimo rispetto al toluene.

La sintesi dei poliesteri aromatici green a base di lignina è stata effettuata in presenza di 1-metilimidazolo come catalizzatore, in analogia a quanto riportato in letteratura per la funzionalizzazione di lignina con anidride succinica¹⁹ (Figura 24).

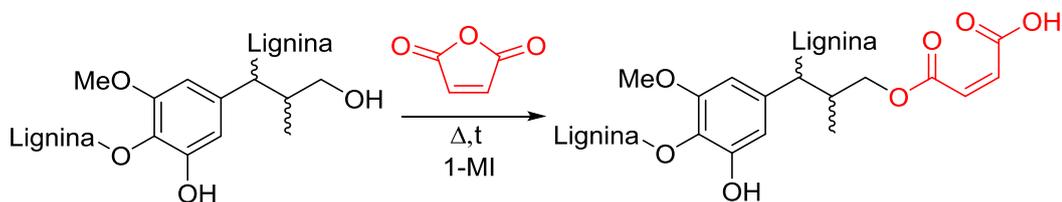


Figura 24: reazione di funzionalizzazione tra olio di pirolisi di lignina e anidride maleica

L'olio di pirolisi anidrificato è stato quindi fatto reagire con anidride maleica (20% in peso rispetto all'OL utilizzato).

Data la scarsa solubilità dell'olio di pirolisi si è deciso di effettuare delle prove di reazione utilizzando i due solventi che hanno dato risultati migliori in termini di solubilità ovvero toluene e tetraidrofurano (THF), allo scopo di individuare quale dei due potesse dare rese o selettività migliori.

Le reazioni sono state condotte a refluxo per 3 ore e in entrambi i casi si è notata la formazione di un precipitato marrone che mediante analisi FT-IR è risultato essere il prodotto esterificato.

Lo spettro FT-IR riportato in Figura 25, infatti, mostra la presenza del picco a 1752 cm^{-1} caratteristico del legame estereo e quelli a 1717 cm^{-1} e 3147 cm^{-1} relativi alla formazione dell'acido maleico; per quanto riguarda i reagenti risulta molto diminuita la banda allargata a circa 3400 cm^{-1} relativa agli OH dell'olio di pirolisi ed è ancora presente l'anidride maleica non reagita come testimoniano i picchi a 1785 cm^{-1} e 1862 cm^{-1} .

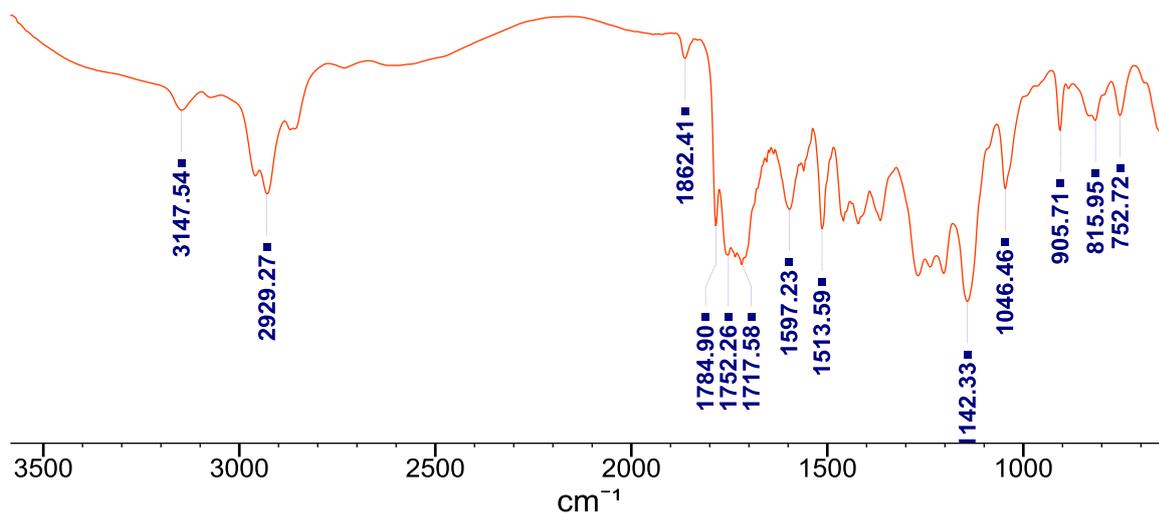


Figura 25: spettro FT-IR del prodotto di esterificazione tra l'olio di pirolisi e l'anidride maleica

Per la reazione effettuata in toluene la resa ottenuta è stata pari a 22,0 % mentre per la reazione in THF la resa è stata del 33,7 %: si ipotizza che la resa maggiore raggiunta utilizzando tetraidrofurano come solvente sia dovuta al fatto che esso riesca a solubilizzare completamente tutto l'olio di pirolisi mentre in toluene una frazione rimane insolubile e quindi non in grado di reagire completamente con l'anidride sciolta nel solvente.

Considerando i risultati migliori in termini di resa per la reazione condotta in THF, si è deciso di utilizzare quest'ultimo come solvente per le reazioni successive.

3.4 Studio dell'effetto del tempo di reazione

Per studiare l'andamento della reazione la miscela di reazione è stata analizzata tramite spettroscopia FT-IR a tempi diversi. In particolare sono stati valutati il consumo dei reagenti e la formazione dei prodotti monitorando la scomparsa dei segnali intorno a 1860 cm^{-1} e 1784 cm^{-1} che rappresentano gli stretching simmetrici ed asimmetrici dei carbonili relativi all'anidride e la formazione di un segnale a circa 1760 cm^{-1} caratteristico del legame estereo.

In Figura 26 sono riportati gli spettri IR della miscela a diversi tempi di reazione (1-5 ore di reazione). Si può notare che i segnali caratteristici del carbonile dell'anidride a circa 1780 cm^{-1} e della lignina a circa 1700 cm^{-1} , nel corso della reazione scompaiono per far posto al segnale relativo al gruppo estereo situato a

1758 cm^{-1} e a quello a 1714 cm^{-1} relativo alla formazione di acido maleico. In particolare si può notare chiaramente come nel corso della reazione il picco a circa 1780 cm^{-1} diminuisca mentre quello a 1758 cm^{-1} aumenti fino a rimanere costante a partire dalle 5 ore di reazione.

Si individua perciò il tempo di 5 ore come miglior tempo di reazione nella produzione dell'estere.

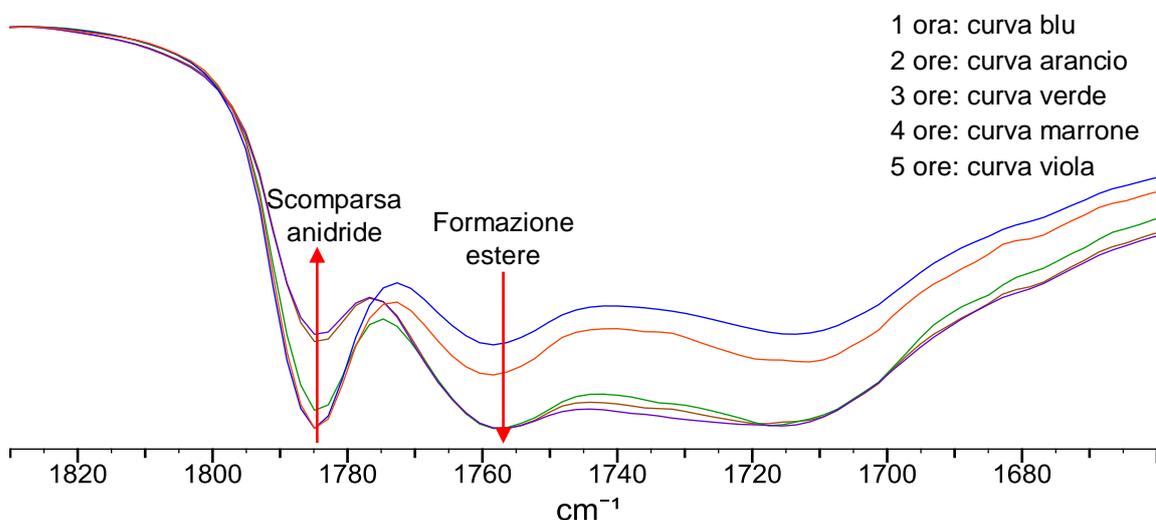


Figura 26: spettri FT-IR a diversi tempi di reazione

3.5 Confronto tra anidride succinica e anidride maleica

Vista la composizione estremamente variegata dell'olio di pirolisi è difficile stabilire il numero di molecole o di gruppi ossidrilici presenti per unità di massa di OL e quindi di conseguenza andare a calcolare il quantitativo di anidride stechiometrico necessario per una reazione completa di tutti i gruppi funzionali.

Per questo motivo, una volta identificate temperatura e tempo ideali per la reazione in questione, si è deciso di effettuare uno screening dell'andamento delle rese di reazione in funzione della quantità di anidride utilizzata calcolata come percentuale in peso rispetto alla quantità di OL presente. In particolare sono state effettuate diverse reazioni in presenza di un quantitativo crescente di anidride, dal 10% al 60% in peso rispetto all'olio di pirolisi.

La sintesi è stata effettuata sia con anidride succinica che con anidride maleica al fine di identificare il reagente che potesse fornire rese maggiori.

Le reazioni sono state condotte in THF, in presenza di 1-metilimidazolo come catalizzatore e mantenute a riflusso per 5 ore; tutte le reazioni sono state ripetute tre volte e si è calcolata la media delle rese ottenute.

Dallo spettro FT-IR del prodotto ottenuto con anidride maleica (Figura 25) il segnale dei gruppi ossidrilici risulta trascurabile, mentre, in quello ottenuto con l'anidride succinica (Figura 27), il segnale degli OH relativi all'olio di pirolisi, a circa 3400 cm^{-1} , risulta ancora comparabile con i segnali relativi ai CH alifatici ed il segnale relativo al gruppo estereo risulta presente solo come una leggera banda a fianco del segnale più intenso dell'acido succinico a 1711 cm^{-1} . Ciò suggerisce che la maggior parte del prodotto solido ottenuto da questa reazione sia acido succinico non reagito con l'olio di pirolisi.

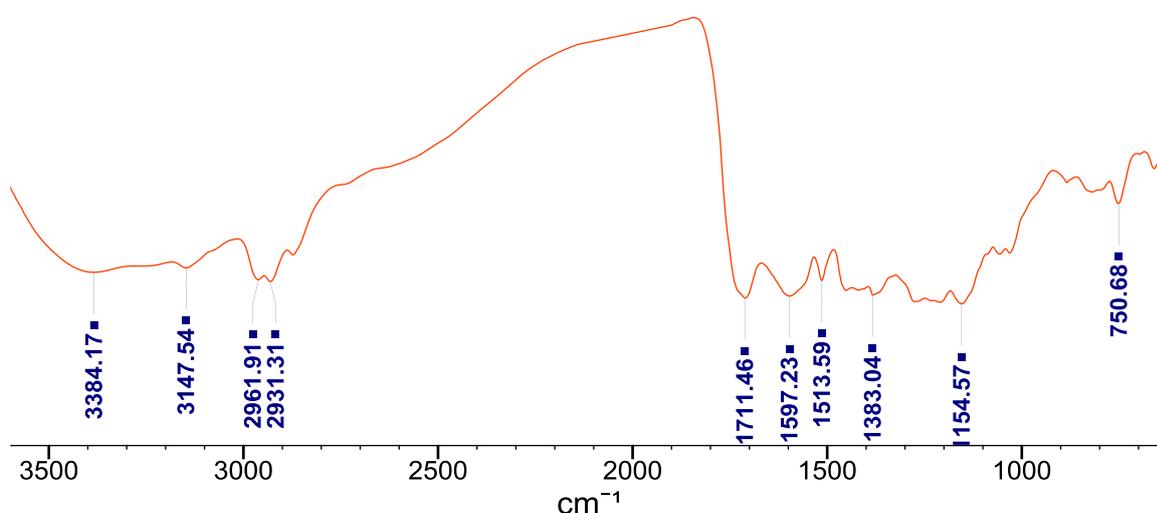


Figura 27: spettro FT-IR del prodotto di esterificazione tra l'olio di pirolisi e l'anidride succinica

Riportando in grafico la resa di reazione in funzione della quantità di anidride aggiunta (Figura 28) si nota come in presenza di anidride maleica, a parità di quantità, la resa risulta significativamente superiore rispetto a quella ottenuta con anidride succinica. Ciò può indicare una maggiore reattività dell'anidride maleica dovuta probabilmente alla presenza del doppio legame C-C che può a sua volta reagire.

Inoltre si nota che sia con anidride maleica che con quella succinica la resa aumenta fino a raggiungere un valore asintotico intorno al 40% di anidride, che può rappresentare la concentrazione necessaria per far reagire tutti i gruppi

ossidrilici dell'olio di pirolisi. La concentrazione del 40% di anidride reagente, quindi, può considerarsi vicino al valore stechiometrico per far reagire tutti gli ossidrili almeno per l'anidride maleica.

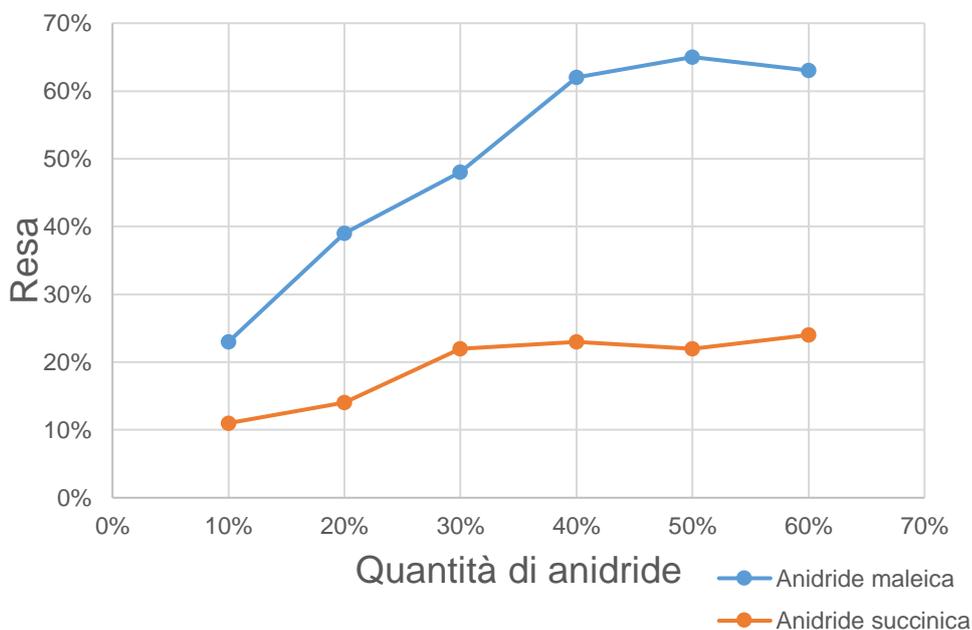


Figura 28: rese di reazione in funzione della quantità di anidride succinica o maleica

3.6 Analisi termica del prodotto di reazione

Tutti i prodotti di reazioni ottenuti sono stati analizzati mediante analisi termogravimetrica (TGA) e Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC).

Nel termogramma in Figura 29 è riportata l'analisi TGA (curva verde) del prodotto di reazione tra l'olio di pirolisi di lignina e l'anidride maleica condotta in atmosfera inerte (azoto); è stata riportata anche la derivata prima (curva blu) per evidenziare le principali perdite di peso. La prima perdita di peso che inizia segnalata dal picco della derivata è probabilmente dovuta all'evaporazione del solvente residuo all'interno del prodotto, mentre a circa 150°C inizia la vera e propria degradazione del materiale che continua fino a 600°C lasciando un residuo pari al 25% della massa iniziale. Passando in aria a 600°C il residuo

viene completamente eliminato. Il composto risulta quindi essere stabile fino alla temperatura di 120°C circa.

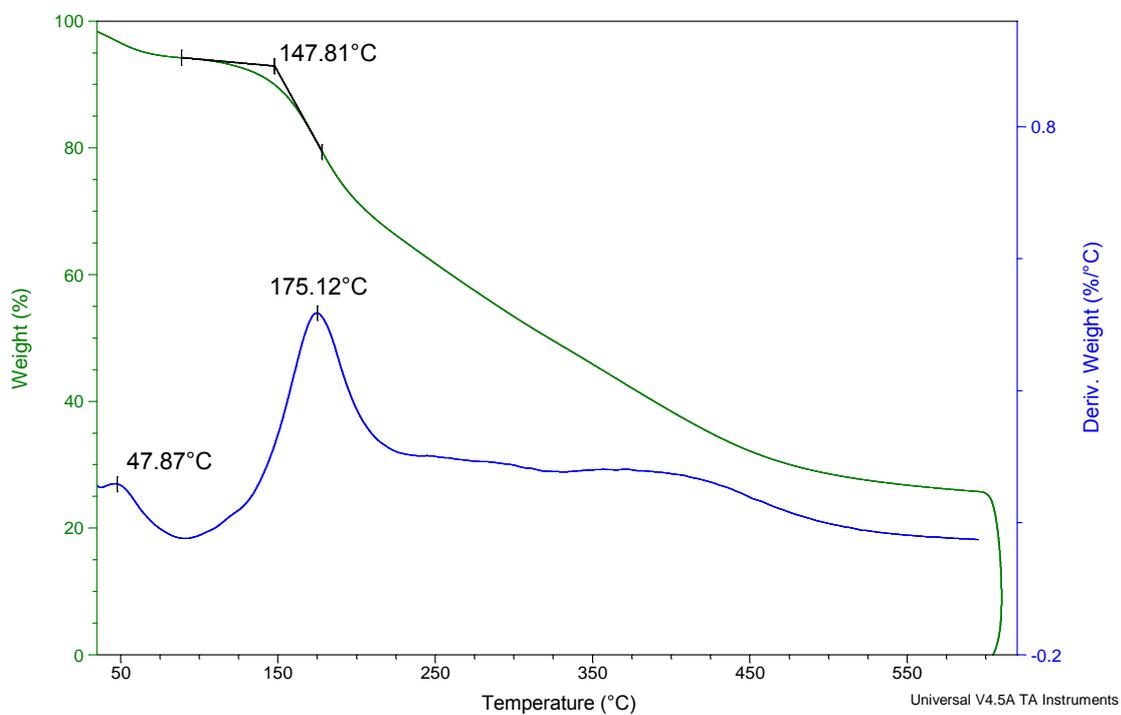


Figura 29: TGA del prodotto di reazione tra OL e anidride maleica

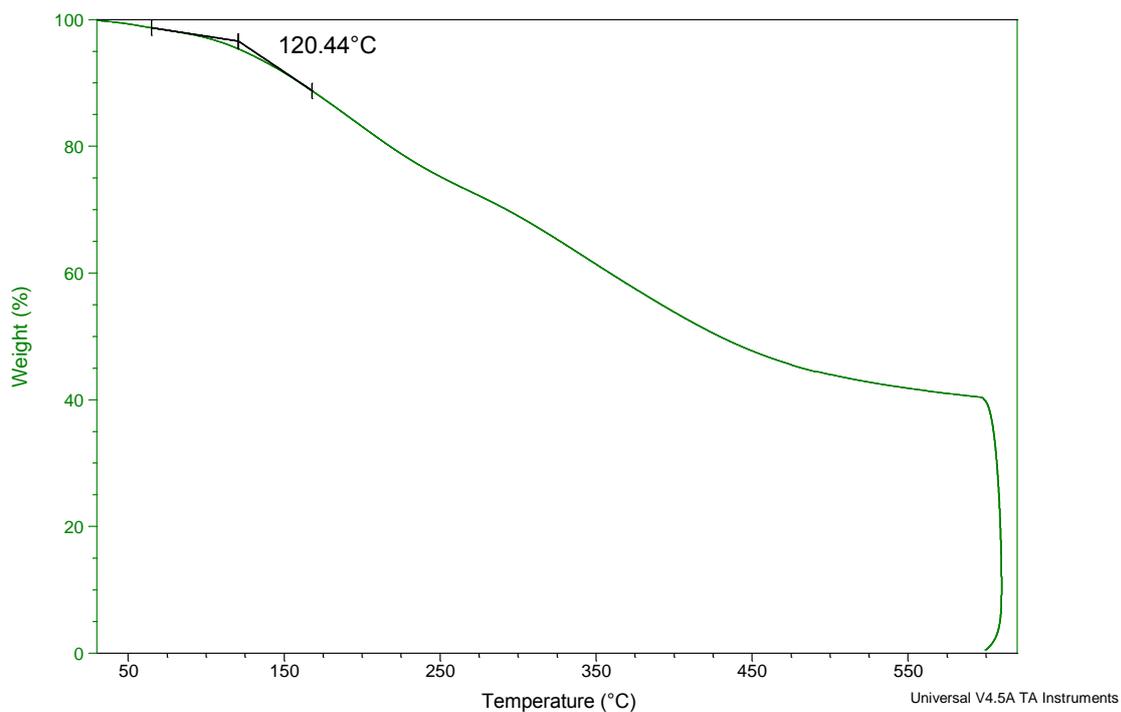


Figura 30: TGA del prodotto di reazione tra OL e anidride succinica

Dal termogramma di Figura 30, relativo al prodotto di reazione tra l'olio di pirolisi e l'anidride succinica, invece, si nota una temperatura di inizio degradazione di circa 120°C, quindi il prodotto presenta una resistenza alla temperatura inferiore rispetto a quello ottenuto da anidride maleica; inoltre raggiunta la temperatura di 600°C il residuo corrisponde ad un 40% circa della massa iniziale.

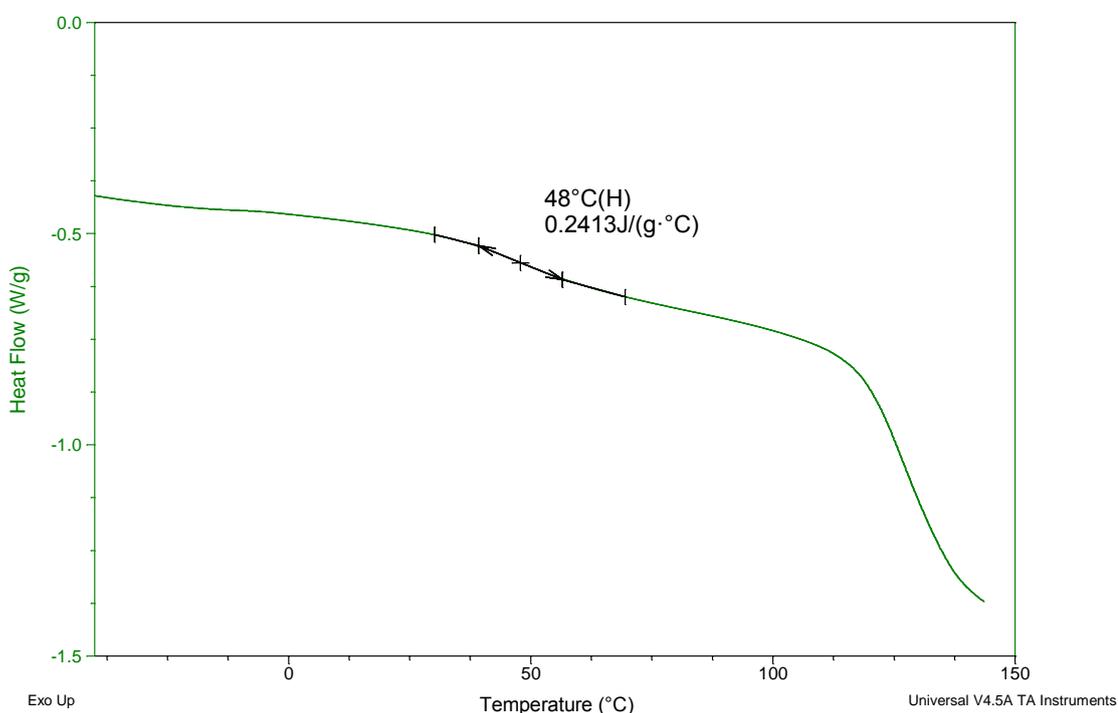


Figura 31: DSC del prodotto di reazione tra OL e anidride maleica

In Figura 31 è riportata l'analisi DSC del prodotto di reazione tra l'olio di pirolisi e l'anidride maleica. Considerato che dall'analisi TGA del prodotto si è evidenziata la presenza di solvente residuo e l'inizio della degradazione intorno ai 150°C si è deciso di effettuare un primo scan del prodotto fino alla temperatura di 120°C ed un secondo scan fino a 150°C per andare a determinare la presenza di la temperatura di transizione vetrosa del poliestere. Dal secondo scan è possibile notare la presenza di un flesso attribuibile alla transizione vetrosa ad una temperatura di circa 48°C. Questa T_g è superiore alla temperatura ambiente, ma risulta ancora troppo bassa per poter pensare di utilizzare questo materiale per applicazioni di uso quotidiano; basti pensare che il poliestere aromatico più utilizzato, il polietilentereftalato (PET), ha una temperatura di transizione vetrosa di 80°C.

Le ragioni del valore basso della T_g potrebbero derivare dalle impurezze dei reagenti ancora presenti nel prodotto oppure dalla bassa reticolazione dello stesso, dovute alla presenza di monomeri monofunzionali.

Dall'analisi DSC del prodotto di reazione tra l'OL e l'anidride succinica, invece, non si nota una transizione vetrosa probabilmente a causa della bassa quantità di prodotto esterificato.

3.7 Studio della reazione di esterificazione in assenza di solvente

Dopo aver individuato le condizioni di reazione ed il quantitativo di anidride che garantisse rese elevate di prodotto si è deciso di effettuare le reazioni in massa, per valutare la possibilità di eliminare il solvente dalla reazione e renderla di conseguenza più green.

Le sintesi sono state condotte mantenendo le miscele di reazione composte da OL, anidride (40% p/p) e 1-metilimidazolo in stufa a 60°C per 5 ore. Sono state effettuate tre prove sia per l'anidride maleica che per l'anidride succinica.

Terminate le reazioni nelle miscele non si è notata la formazione di prodotti solidi, ma l'aspetto era ancora di liquido viscoso caratteristico dell'olio di pirolisi. Si è deciso di esaminare tramite spettroscopia FT-IR i prodotti di reazione: dagli spettri di Figura 32 e Figura 33 risulta presente in entrambi i campioni il segnale prodotto di esterificazione (intorno a 1750 cm^{-1}) unitamente ai segnali relativi ai rispettivi acidi (a circa 1710 cm^{-1}).

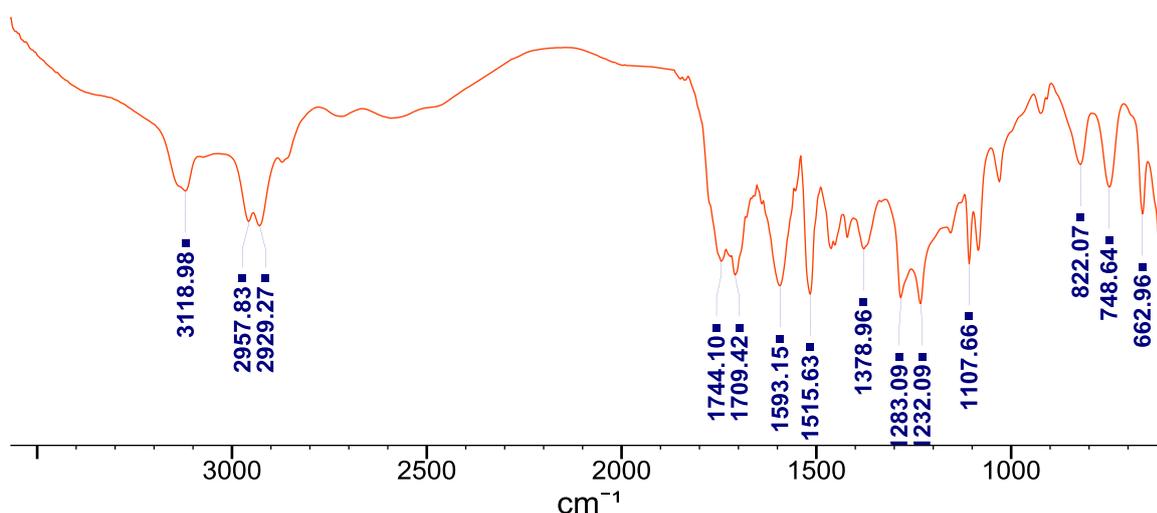


Figura 32: spettro FT-IR del prodotto della reazione in massa tra OL e anidride maleica

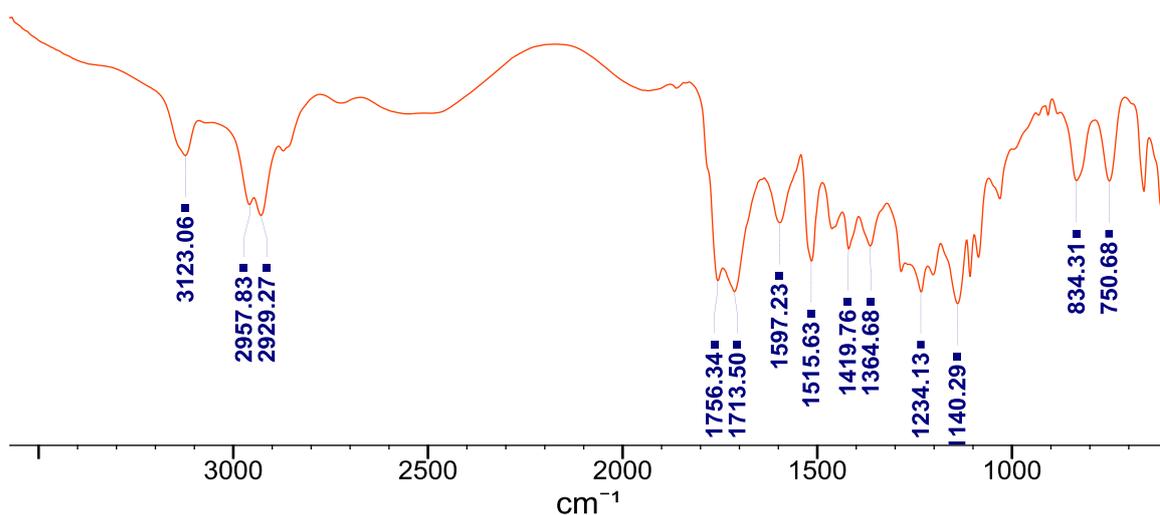


Figura 33: spettro FT-IR del prodotto della reazione in massa tra OL e anidride succinica

Sui prodotti di reazioni è stata eseguita anche un'analisi DSC per confrontarla con le analisi dei prodotti ottenuti con solvente. Per la reazione con l'anidride maleica è possibile osservare in Figura 34 la presenza di una T_g sostanzialmente alla stessa temperatura di quella che caratterizza il prodotto ottenuto con solvente. Per quanto riguarda invece la reazione con anidride succinica, anche in questo caso dall'analisi DSC (Figura 35) non si nota la presenza di una temperatura di transizione vetrosa.

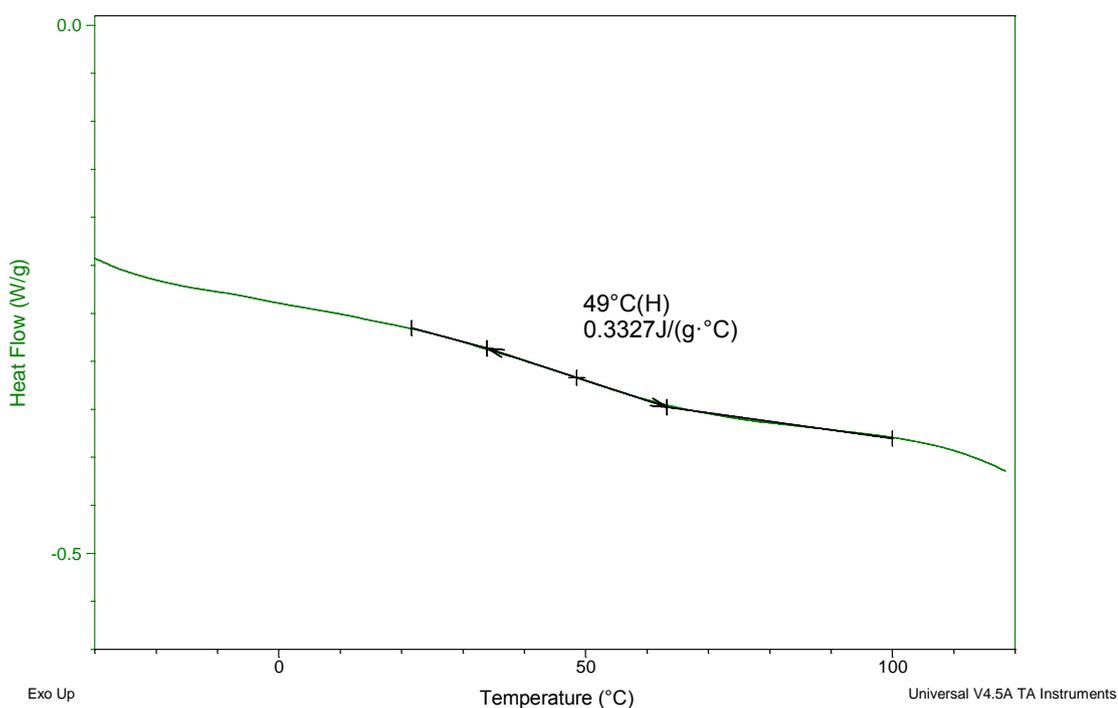


Figura 34: DSC del prodotto della reazione in massa tra OL e anidride maleica

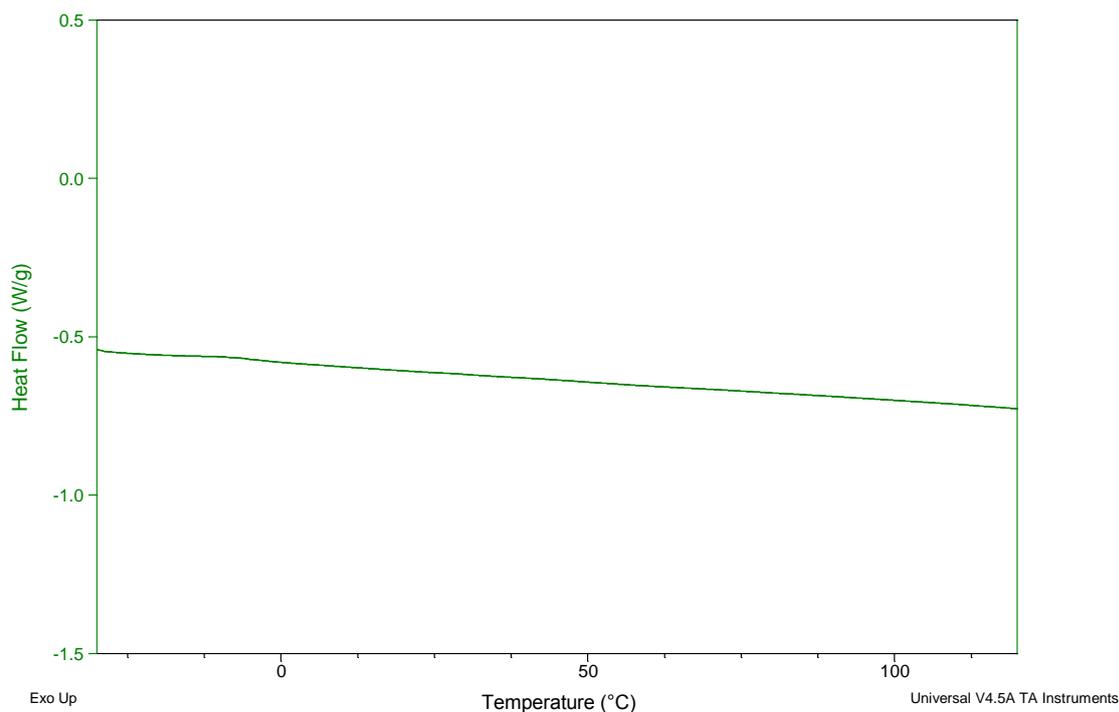


Figura 35: DSC del prodotto della reazione in massa tra OL e anidride succinica

Considerando che il prodotto delle reazioni precedenti con solvente era insolubile in THF si è deciso di provare a separare il prodotto dell'esterificazione sciogliendo la miscela nel solvente; facendo ciò, però, il tetraidrofurano ha solubilizzato tutta la miscela, senza dare luogo alla formazione di un precipitato. Si suppone quindi che in assenza di solvente la reazione di esterificazione abbia avuto luogo ma senza permettere la reticolazione tra le molecole, che sono rimaste solubili sia nel bio oil che nel solvente.

3.8 Reazione di esterificazione diretta tra olio di pirolisi e acido succinico

Partendo dall'olio di pirolisi di lignina è stata effettuata una esterificazione diretta dei gruppi ossidrilici con l'acido succinico, in presenza di acido solforico concentrato come catalizzatore (5%). La reazione è stata condotta per 5 ore in toluene: nonostante non sia il solvente ideale per sciogliere il bio oil ha i vantaggi di permettere di lavorare a temperature più alte e quindi favorire la reazione e permettere l'eliminazione dell'acqua di condensazione per distillazione azeotropica tramite apparato di Dean Stark.

Inizialmente la reazione è stata effettuata con un quantitativo di acido pari al 50% in peso rispetto all'OL ma come si può notare dallo spettro FT-IR del prodotto in Figura 36 non è distinguibile la presenza del segnale dell'estere a circa 1750 cm^{-1} in quanto risulta presente in eccesso l'acido succinico.

È stata eseguita una nuova reazione, nelle stesse condizioni, utilizzando solo il 5% di acido succinico ma anche in questo caso dallo spettro FT-IR del prodotto non si nota la formazione dei legami esterei.

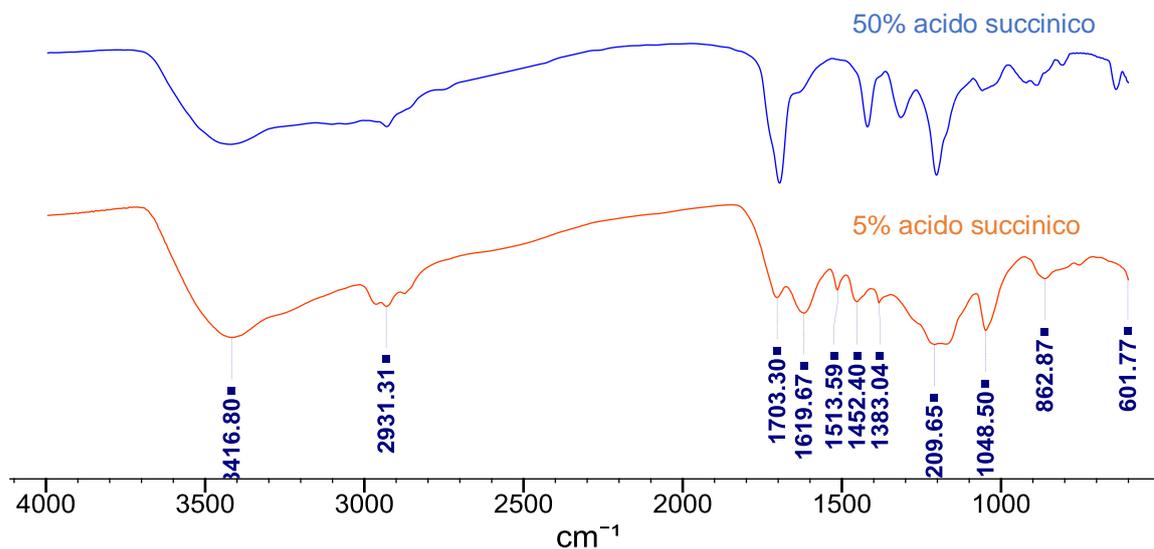


Figura 36: spettro FT-IR dei prodotti dell'esterificazione diretta dell'OL con acido succinico

Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stata studiata la possibile valorizzazione degli scarti industriali lignocellulosici che rappresentano una fonte rinnovabile di atomi di carbonio e di molecole aromatiche. La pirolisi di questi scarti porta alla produzione di un olio ricco di composti utili per la produzione di poliesteri aromatici bio-based unitamente ad altri co-monomeri anch'essi di origine vegetale.

In particolare si è cercato di valorizzare l'olio pirolitico ottenuto da pellets di legno di conifere composto principalmente da molecole derivate dalla degradazione della lignina e ricche di anelli aromatici e gruppi ossidrilici.

È stata messa a punto la reazione di esterificazione del bio oil con l'anidride maleica in termini di solvente, temperatura e tempo.

Si è individuato nel THF il solvente ideale, a discapito del toluene, in quanto è in grado di sciogliere completamente e facilmente sia l'olio di pirolisi che l'anidride reagente ed inoltre è facilmente removibile dal prodotto vista la bassa temperatura di ebollizione.

Si è poi proceduto allo studio dell'andamento della reazione in funzione del tempo; in particolare si è verificato tramite spettroscopia FT-IR come la concentrazione dell'estere aumenti nel corso della reazione fino a raggiungere una concentrazione costante dopo 5 ore dall'inizio della reazione stessa.

Definiti i parametri ideali per lo svolgimento della reazione si è proceduto a studiare l'andamento delle rese in funzione del quantitativo di anidride utilizzata come reagente; questo studio si è reso necessario vista la composizione estremamente variegata dell'olio di pirolisi che non permette di calcolare la quantità stechiometrica necessaria di anidride per la reazione di esterificazione.

Le sintesi effettuate sia con anidride maleica che con anidride succinica hanno mostrato per entrambe un andamento asintotico delle rese a partire dal 40% in peso di anidride reagente; i risultati migliori si sono ottenuti con l'anidride

maleica, con rese fino al 65%, mentre con l'anidride succinica non si sono raggiunte valori superiori al 24%. La spiegazione di questa differenza tra le reattività delle due anidridi si ipotizza sia da ricercarsi nella maggior reattività dell'anidride maleica che possiede un doppio legame che può dare reazioni secondarie oltre all'esterificazione. Inoltre nei prodotti ottenuti con anidride succinica risulta presente in quantità minore il prodotto di esterificazione rispetto all'OL e all'anidride non reagiti.

È stata valutata anche la possibilità di effettuare le sintesi in massa alla temperatura di 60°C; si sono ottenuti anche in questo caso i prodotti di esterificazione, con i vantaggi di non utilizzare solvente e di evitare processi separativi.

Infine si è cercato di effettuare la reazione di esterificazione diretta tra l'OL e l'acido succinico utilizzando acido solforico concentrato ma tramite spettroscopia FT-IR non si è osservata la formazione del prodotto.

Sono state studiate le proprietà termiche dei prodotti ottenuti tramite analisi TGA e DSC riscontrando una resistenza termica del prodotto esterificato fino a 120°C circa e, solo per l'estere ottenuto con anidride maleica, una temperatura di transizione vetrosa intorno ai 48°C. Il valore della T_g potrebbe essere influenzato dalle impurezze dei reagenti ancora presenti nel prodotto oppure dalla bassa reticolazione dello stesso, dovuta alla presenza di monomeri monofunzionali. Nonostante ciò la presenza di una temperatura di transizione vetrosa sopra la temperatura ambiente sembra incoraggiare la possibilità di ottenere prodotti di uso quotidiano partendo da scarti lignocellulosici industriali e che possano in futuro competere con quelli di origine petrolchimica.

Considerando i risultati ottenuti, le future ricerche si potranno concentrare sullo studio di altre sintesi alternative, sulla purificazione dei prodotti e su eventuali processi di indurimento dei poliesteri ottenuti.

Parte sperimentale

5.1 Solventi e reagenti

L'anidride succinica (Aldrich), l'anidride maleica (Aldrich), l'acido succinico (Aldrich), l'1-metilimidazolo (Aldrich), l'1,3-propandiolo (Aldrich) e l'acido solforico (Aldrich) sono stati utilizzati tal quali.

Tetraidrofurano (THF, Aldrich) prima dell'utilizzo è stato anidrificato su amalgama di sodio e potassio metallici in presenza di benzofenone²².

5.1.1 Olio di pirolisi

L'olio di pirolisi è stato fornito dal laboratorio R. Sartori dell'Università di Bologna a Ravenna ed è stato utilizzato tal quale o previo processo di anidificazione.

La pirolisi è stata condotta su pellets di legno di conifera a 400°C (temperatura media in testa al reattore) con un tempo di residenza della biomassa nel pirolizzatore di 20 minuti; successivamente i vapori prodotti sono stati raffreddati in uno scambiatore di calore fino alla temperatura di 60°C al fine di ottenere la condensazione della fase liquida. In queste condizioni si sono ottenute rese del 32,5% in bio-oil, del 35,8% in bio-gas e del 31,7% in residuo solido carbonioso.

5.2 Strumenti utilizzati

Gli spettri FT-IR sono stati registrati con uno spettrofotometro ATR Bruker Alpha operante nella zona spettrale da 400 a 4000 cm⁻¹.

Le analisi termogravimetriche (TGA) sono state effettuate mediante termobilancia TA Instrument SDT Q600 scaldando i campioni (ca 10 mg) in atmosfera di azoto da 30 a 600°C con una rampa di temperatura di 10°C/min e poi mantenendo i campioni in atmosfera di aria a 600°C per 20 minuti.

Le temperature di transizione vetrosa (T_g) dei polimeri sono state determinate utilizzando un calorimetro TA Instrument DSC Q2000 modulato, dotato di un sistema di raffreddamento RCS, adottando un programma di temperatura consistente in due riscaldamenti in azoto: il primo da -50 a 120°C con velocità di 10°C/min ed il secondo da -50 a 150°C con velocità 20°C/min; tra i due riscaldamenti è stato effettuato un raffreddamento fino a -50°C con una velocità di 20°C/min.

5.3 Anidificazione olio di pirolisi

Per il trattamento di anidificazione dell'olio di pirolisi di lignina sono stati utilizzati due metodi differenti: il primo è la distillazione azeotropica della miscela acqua/toluene ed il secondo è un trattamento termico del bio oil.

Distillazione azeotropica

Il toluene (p.e. 110,6°C) e l'acqua (p.e. 100,0°C) formano un azeotropo di minimo con una temperatura di ebollizione pari a 84,1°C.

In un pallone da 500 mL munito di ancoretta magnetica sono stati aggiunti l'olio di lignina (OL, 30,85 g) ed il toluene (200 mL); il sistema è stato posto in un bagno d'olio su una piastra dotata di agitatore magnetico e sopra al pallone è stato montato un apparato di Dean Stark collegato ad un tubo refrigerante.

Il tubo di raccolta dell'apparato di Dean Stark è stato preventivamente riempito di toluene, per velocizzare il riflusso nel pallone, ed è stato immerso esternamente in un bagno di acqua e ghiaccio, per mantenere bassa la temperatura del toluene e facilitare lo smiscelamento dell'azeotropo.

La miscela è stata scaldata sotto agitazione fino a raggiungere la temperatura di ebollizione ed è stata mantenuta a riflusso per 4 ore, fino a quando il vapore condensato non risultava composto solamente da toluene.

Terminato il processo di anidificazione, e mantenendo il pallone in atmosfera inerte per evitare il contatto con l'umidità, il solvente è stato eliminato prima tramite rotavapor e successivamente sotto vuoto statico per 4 ore.

Da questo procedimento di anidificazione si è ottenuto un liquido più viscoso rispetto all'olio di pirolisi iniziale.

In seguito al trattamento la massa finale dell'olio è risultata di 29,08 grammi, con una perdita netta di acqua di 1,77 grammi.

La percentuale di acqua presente è stata calcolata come segue:

$$\% \frac{p}{p} \text{ di acqua} = \frac{\text{massa di acqua}}{\text{massa di olio iniziale}} \cdot 100$$

ottenendo un valore di 5,7 %.

Trattamento termico

In una capsula Petri è stato posto l'olio di pirolisi di lignina (1,05 g) e successivamente la capsula è stata posta in stufa alla temperatura di 110°C per un tempo di 24 ore. Al termine del trattamento la massa dell'OL è risultata essere di 0,67 g, con una perdita netta del 36,2% (0,38g).

5.4 Scelta del solvente per la reazione di funzionalizzazione dell'olio di pirolisi di lignina con l'anidride maleica

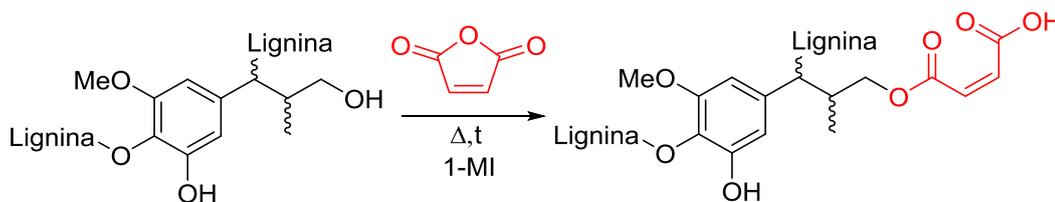


Figura 37: reazione di funzionalizzazione tra olio di pirolisi di lignina e anidride maleica

In un pallone da 100 mL dotato di ancoretta magnetica sono stati inseriti OL, anidride maleica (20% p/p), 1-metilimidazolo (0,05 mL/g_{olio di pirolisi}) e 50 mL di solvente (toluene o THF)

Il pallone dotato di tubo refrigerante è stato inserito in un bagno d'olio, la miscela è stata scaldata fino alla temperatura di ebollizione ed è stata mantenuta a riflusso per 3 ore.

Nel corso di entrambe le reazioni con i due solventi si è formato un precipitato marrone che è stato filtrato dalla soluzione ed eliminato del solvente in eccesso tramite vuoto statico.

Dal prodotto di reazione sono state calcolate le rese tramite la formula illustrata di seguito:

$$\text{Resa} = \frac{\text{massa prodotto}}{\text{massa OL reagente}} \cdot 100$$

Le rese calcolate sono del 33,7 % per la sintesi condotta in THF e del 22,0 % per quella condotta in toluene.

I prodotti di reazione sono stati caratterizzati mediante analisi FT-IR e DSC.

5.5 Studio dell'effetto del tempo di reazione

In un pallone a 3 colli da 100 mL dotato di ancorotta magnetica sono stati inseriti l'olio di pirolisi di lignina (1,52 g), il THF (50 mL), l'anidride maleica (20% p/p) e l'1-metilimidazolo (0,05 mL/g_{olio di pirolisi}). Il pallone è stato posto in un bagno d'olio a 65°C per 24 ore.

Ogni ora è stato effettuato un campionamento dalla miscela di reazione tramite l'utilizzo di una pipetta Pasteur ed è stata condotta una analisi di spettroscopia FT-IR.

Al termine delle 24 ore la miscela di reazione è stata filtrata su filtro Gooch ed il solvente è stato completamente rimosso tramite vuoto statico.

Dalla reazione è stata ottenuta una resa del 37,5 %.

5.6 Confronto tra anidride maleica ed anidride succinica

Tutte le reazioni sono state effettuate nelle stesse condizioni operative, ovvero a riflusso sotto agitazione alla temperatura di 65°C per un tempo di reazione pari a 5 ore; al termine della reazione le miscele sono state fatte raffreddare a temperatura ambiente permettendo il deposito del prodotto solido che successivamente è stato filtrato su filtro Gooch ed il solvente residuo è stato eliminato tramite vuoto statico.

I dati riguardanti i quantitativi di reagenti e le rese, calcolate con la formula riportata nel paragrafo 5.4, sono riportati in Tabella 1 suddivisi per anidride reagente:

		Anidride Maleica			
Reazione	% di anidride	Lignina [g]	Anidride [g]	Prodotto [g]	Resa
a	10%	0,98	0,10	0,23	23%
b	20%	0,99	0,20	0,39	39%
c	30%	1,03	0,31	0,49	48%
d	40%	0,99	0,40	0,61	62%
e	50%	1,01	0,49	0,66	65%
f	60%	0,91	0,60	0,57	63%

		Anidride Succinica			
Reazione	% di anidride	Lignina [g]	Anidride [g]	Prodotto [g]	Resa
a	10%	1,01	0,11	0,11	11%
b	20%	1,04	0,21	0,15	14%
c	30%	0,92	0,29	0,20	22%
d	40%	0,96	0,41	0,22	23%
e	50%	0,99	0,50	0,22	22%
f	60%	1,00	0,59	0,24	24%

Tabella 1: quantità di reagenti e rese ottenute per le due rispettive anidridi

5.7 Reazione di esterificazione in massa tra olio di pirolisi ed anidride

In un vials di vetro sono stati posti l'OL (ca 0,6 g), l'anidride (maleica o succinica, 40%) e l'1-metilimidazolo (0,05 mL/g_{olio di pirolisi}). I reagenti sono stati mescolati tramite l'utilizzo di una spatola ed il vials chiuso è stato posto in stufa a 60°C per 5 ore.

La miscela di reazione è stata caratterizzata mediante analisi FT-IR e DSC.

5.8 Reazione di esterificazione diretta tra olio di pirolisi e acido succinico

In un pallone a 3 colli da 100 mL munito di ancoretta magnetica collegato ad un apparato di Dean Stark ed a un tubo refrigerante, sono stati inseriti l'OL, il toluene (70 mL), l'acido succinico (50% o 5% p/p) e acido solforico (98%, 5% p/p). Il pallone è stato inserito in un bagno d'olio e scaldato fino a garantire il riflusso della miscela di reazione per 6 ore.

Al termine della reazione il prodotto è stato filtrato su filtro Gooch ed il solvente residuo è stato eliminato tramite vuoto statico.

Il prodotto di reazione è stata caratterizzata mediante analisi FT-IR e DSC.

Bibliografia

1. Porter, S. What are bioplastic? 1–7 (2015). doi:10.1016/B978-0-08-100048-9.00001-9
2. Babu, R. P., O'Connor, K. & Seeram, R. Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Prog. Biomater.* **2**, 8 (2013).
3. Jan H. Schut. The Race to 100% Bio PET. (2012). Available at: <https://plasticsengineeringblog.com/2012/08/13/the-race-to-100-bio-pet/>.
4. L. Mazzocchetti. *Sustainable polymers - Biobased Monomers*.
5. Petty, J. D., Huckins, J. N. & David, A. Integrated process to selectively convert renewable isobutanol to p-xylene. **1**, (2002).
6. Petty, J. D., Huckins, J. N. & David, A. Biobased polyesters. **1**, (2002).
7. E. Santacesaria. Dalle materie prime rinnovabili ai prodotti. *Enciclopedia Treccani XXI Secolo* (2010).
8. Parlamento Europeo e del Consiglio. *Direttiva sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili*. Direttiva 2009/28/CE
9. Bioplastic. Available at: <https://www.natur-tec.com/bioplastics>.
10. Sheet, F. Biobased plastics – Fostering a resource efficient circular economy. 2012–2015 (2013).
11. Biomasse, C. D. A. Il presente, il passato e il futuro di una chimica da biomasse. *IYC* (2011).
12. P. Galletti. Fonti rinnovabili: approcci green per l'estrazione e la valorizzazione. (2018).
13. Lu, Y. *et al.* Review Article Structural Characterization of Lignin and Its Degradation Products with Spectroscopic Methods. *J. Spectrosc.* **2017**, (2017).
14. Brunow, G. *Lignin and Lignan Biosynthesis*. (1998).
15. Jong, E. de, Higson, A., Walsh, P. & Wellisch, M. Biobased Chemicals - Value Added Products from Biorefineries. *A Rep. Prep. IEA Bioenergy-Task 36* (2011). doi:10.1126/science.1179713
16. Bridgwater, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy* **38**, 68–94 (2012).

17. Czernik, S. & Bridgwater, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & Fuels* **18**, 590–598 (2004).
18. Kanaujia, P. K., Sharma, Y. K., Agrawal, U. C. & Garg, M. O. Analytical approaches to characterizing pyrolysis oil from biomass. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **42**, 125–136 (2013).
19. Scarica, C., Suriano, R., Levi, M., Turri, S. & Griffini, G. Lignin Functionalized with Succinic Anhydride as Building Block for Biobased Thermosetting Polyester Coatings. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 3392–3401 (2018).
20. Giampiero Pambieri. Development of a thermochemical/biological process to convert waste biomass into new resources. (University of Bologna, 2017).
21. Acido succinico bio. (2010). Available at: <https://www.polimerica.it/articolo.asp?id=6774>.
22. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. P. *Purification of laboratory chemicals*.