

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

Studio di un processo di riciclo di materiali
polistirenici mediante solvolisi

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Simona Bolognesi

RELATORE

Prof. Fabrizio Cavani

CORRELATORI

Dott. Francesco Pasquali

Dott.ssa Alessandra Simonelli

Indice

1.	INTRODUZIONE	1
1.1.	LO STIRENE E I SUOI POLIMERI.....	4
1.2.	OMOPOLIMERIZZAZIONE STIRENE.....	5
1.3.	PROCESSI INDUSTRIALI DI SINTESI DEI POLIMERI STIRENICI–GPPS	6
1.3.1.	SINTESI EPS IN SOSPENSIONE.....	8
1.4.	STRUTTURA CELLULARE DELL'EPS.....	12
1.5.	PROCESSO DI ESPANSIONE E STAMPAGGIO	12
1.6.	APPLICAZIONI EPS	13
1.6.1.	ADDITIVI FLAME RETARDANT: ESABROMOCICLODODECANO.....	15
1.6.2.	MECCANISMO DI AZIONE DEGLI ADDITIVI FLAME RETARDANT	17
1.7.	RICICLO MATERIE PLASTICHE	19
1.7.1.	IL RICICLO PER SOLVOLISI.....	22
1.7.2.	SMALTIMENTO MANUFATTI IN PS ED EPS.....	23
1.8.	CENNI SUI PARAMETRI DI SOLUBILITA'	26
1.8.1.	HSPiP, SOFTWARE PER LO STUDIO DELLA SOLUBILITA'	28
1.8.2.	SOLUBILITA' DEI POLIMERI.....	29
1.9.	CENNI DI FLUIDODINAMICA.....	30
2.	PARTE SPERIMENTALE.....	35
2.1.	SCOPO TESI.....	35
2.2.	MATERIALI UTILIZZATI.....	35
2.3.	DISSOLUZIONE DI GPPS.....	36
2.4.	PRECIPITAZIONE	37
2.5.	STUDIO DELLA SOLUBILITA' DELL'EBCD	38
2.6.	TECNICHE ANALITICHE	39
2.6.1.	ANALISI GPC	39
2.6.2.	DETERMINAZIONE DELLA VISCOSITA' DELLE SOLUZIONI	42
2.6.3.	DETERMINAZIONE DEL BROMO	45
3.	RISULTATI E DISCUSSIONE.....	46
3.1.	SOLUZIONI DI GPPS POLVERINO	46
3.2.	MISURE DI VISCOSITA' DELLE SOLUZIONI	49
3.3.	MISURE DI SOLUBILITA' DELL'EBCD	51
3.4.	PRECIPITAZIONE DELLE SOLUZIONI.....	56
3.4.1.	SCREENING NON-SOLVENTI: ASPETTO E CARATTERIZZAZIONE DEL POLIMERO PRECIPITATO	56

Indice

3.4.2.	INFLUENZA DEL SISTEMA DI AGITAZIONE E MODALITA' DI ALIMENTAZIONE DELLA SOLUZIONE SUL PRECIPITATO	66
3.5.	PRECIPITAZIONI SUCCESSIVE – ASPETTO DEL PRECIPITATO E RIMOZIONE DELL'EBCD	71
3.5.1.	SOLUZIONI IN DMC – PRECIPITAZIONI CON 2-BUTANOLO	72
3.5.2.	SOLUZIONI IN DMC – PRECIPITAZIONI CON MISCELA 2-BUTANOLO/ACETONE	77
3.5.3.	SOLUZIONI IN DMC – PRECIPITAZIONI CON PROPILENCARBONATO	79
3.5.4.	SOLUZIONI IN DMC – PRECIPITAZIONI CON MISCELA PC/2-BUTANOLO	81
3.5.5.	SOLUZIONI IN EB – PRECIPITAZIONI CON ETANOLO	83
3.6.	CARATTERIZZAZIONE DEI POLIMERI PRECIPITATI	84
3.7.	DETERMINAZIONE DELLA PERCENTUALE DI POLIMERO RECUPERATO	85
4.	CONCLUSIONI	86
	APPENDICE 1 – ESPRESSIONE DEI RISULTATI	88
	APPENDICE 2 – BILANCI DI MATERIA	89
	BIBLIOGRAFIA	92

1. INTRODUZIONE

Ogni anno vengono prodotte 300 milioni di tonnellate di plastica, di cui 50 nella sola Europa dove i maggiori produttori sono la Germania e l'Italia. Si stima che la metà delle materie plastiche prodotte in Europa, siano poliolefine (polietilene e polipropilene), l'11% è invece costituito da polistirene e suoi copolimeri e la restante parte da polivinilcloruro, poliuretani, policarbonati, polimetilmetacrilati e polietilentereftalato.

La plastica è utilizzata in diversi settori applicativi (*Figura 1*) di cui i principali sono l'imballaggio (39%), l'edile (21%) e l'automotive (8%), quest'ultimo in costante crescita negli ultimi anni. In ogni settore applicativo prevale un determinato tipo di plastica, in funzione delle proprietà volute nel manufatto finale.

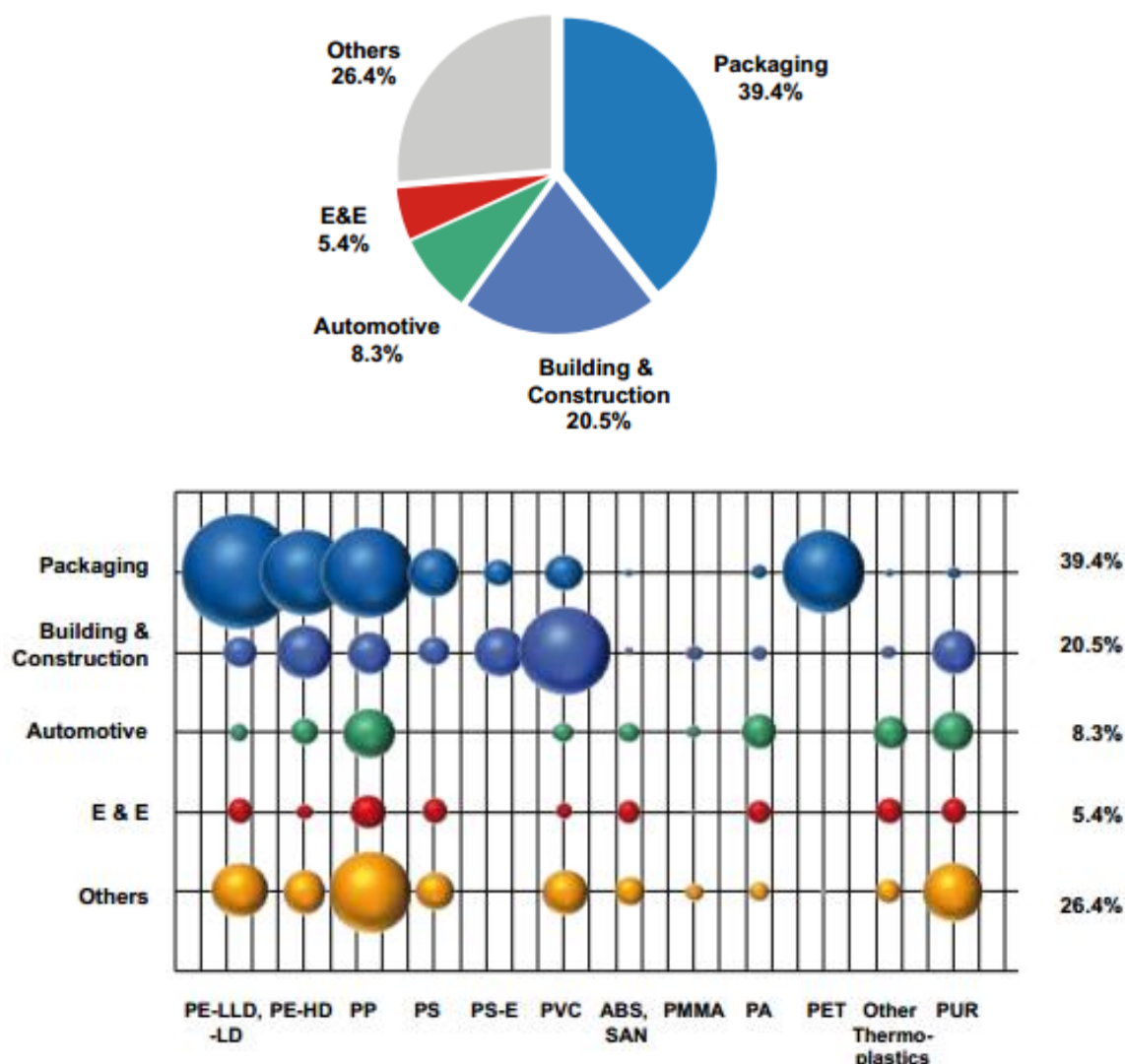


Figura 1. Richiesta europea di plastiche suddivisa per settore applicativo e tipologia (2011).

La plastica ha avuto un enorme successo nel packaging, perché è leggera, flessibile, impermeabile ai liquidi e ai gas e può essere facilmente sterilizzata. Si stima che nonostante

Introduzione

il 50% dei beni prodotti siano protetti con imballi in plastica, questi costituiscano solo il 17% circa del peso totale di tutti gli imballaggi utilizzati. L'impiego di packaging in plastica permette quindi di alleggerire il peso delle merci da trasportare con conseguente risparmio nel trasporto (minor emissioni e costi).

In Europa, il settore edile consuma circa 10 milioni di tonnellate di plastica ogni anno per isolare termicamente e acusticamente gli edifici, per realizzare tubi, telai e per interior design. Il suo largo impiego è dovuto alle sue principali caratteristiche, quali: durabilità, resistenza alla corrosione, capacità di isolare da caldo, freddo e suoni, cost-efficiency (i componenti in plastica costano meno rispetto agli stessi realizzati con materiali tradizionali), facilità di pulizia, impermeabilità, facilità nell'installazione e manutenzione. La diffusione dei materiali plastici ha come conseguenza l'aumento di rifiuti in "plastica", la cui destinazione in discarica non è più ecologicamente ed economicamente sostenibile, sebbene sia ancora un'alternativa spesso utilizzata per lo smaltimento dei manufatti a fine vita.

Nel 2014 è stato pubblicato uno studio di PlasticsEurope, riportato in *Figura 2*, relativo alla destinazione dei rifiuti di "plastica" generati dal solo settore edile. Si osserva che circa un terzo è destinato alla discarica o all'incenerimento, senza recupero del contenuto energetico. Il 24% dei rifiuti vengono recuperati con riciclo meccanico e la restante parte (43% circa) è destinata al recupero energetico.

Type of plastics	Total waste generation		Recovery					Disposal			
	in kt	in %	Total in kt	There of mechanical recycling		There of energy recovery		Total in kt	in %	There of Landfill in kt	There of Incineration without energy recovery
				in kt	in %	in kt	in %				
PE-LD	40	2,7%	31	11	27,5%	20	50,0%	9	22,5%	8	1
PE-HD	120	8,2%	85	27	22,5%	58	48,3%	35	29,2%	33	2
PP	60	4,1%	42	11	18,3%	31	51,7%	18	30,0%	17	1
PS	15	1,0%	10	1	6,7%	9	60,0%	5	33,3%	5	0
EPS	135	9,3%	85	9	6,7%	76	56,3%	50	37,0%	47	3
PVC	840	57,6%	520	270	32,1%	250	29,8%	320	38,1%	310	10
Others	248	17,0%	197	17	6,9%	180	72,6%	51	20,6%	46	5
Total	1.458	100,0%	970	346	23,7%	624	42,8%	488	33,5%	466	22

Figura 2. Panoramica sulla suddivisione dei rifiuti plastici derivanti dal settore edile per tipo di polimero e per destinazione (riciclo, recupero energetico e smaltimento), riferita al 2014.

Per diminuire la percentuale di rifiuti smaltiti in discarica e massimizzare le risorse a nostra disposizione, ci si deve spostare verso l'ottica dell'economia circolare. Il 16 gennaio 2018, i vice-presidenti della Commissione europea (Katainen e Timmermans) hanno presentato

Introduzione

un documentato intitolato “European strategy for plastics in a circular economy” dove vengono definiti degli obiettivi ambiziosi e delle iniziative da realizzare entro il 2030. Il “Plastics 2030-voluntary commitment” include infatti iniziative volte al raggiungimento di una economia circolare, più sostenibile della tradizionale economia lineare che, si ricorda, prevede produzione, uso e smaltimento di un bene.

In una economia circolare, invece, le risorse vengono usate il più a lungo possibile, sfruttate al meglio durante il loro periodo di utilizzo e infine recuperate e rigenerate a fine vita (Figura 3). Ciò comporterebbe una migliore efficienza delle risorse e una maggior competitività dell’Europa.

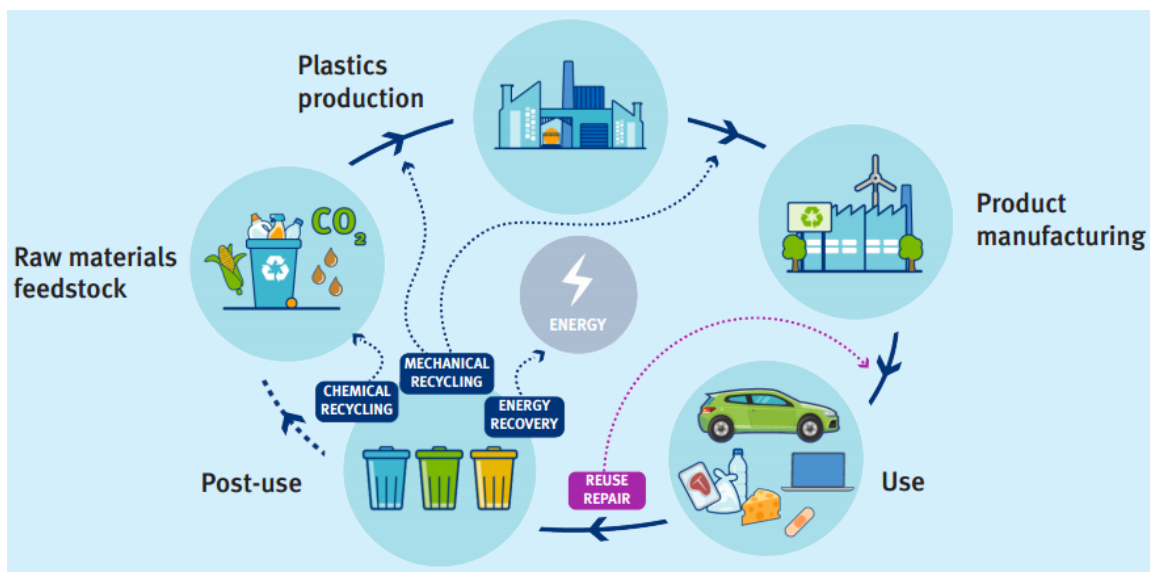


Figura 3. Schema economia circolare.

Il Plastics-2030 voluntary commitment si pone i seguenti obiettivi:

- aumentare il riuso e riciclo del packaging in plastica (60% entro il 2030 e raggiungere il 100% del riuso, riciclo e/o recupero del materiale plastico entro il 2040 in tutta Europa);
- effettuare campagne di sensibilizzazione e continuare la ricerca per l'individuazione di materie prime alternative;
- definire le linee guida per il design degli imballaggi.

Entro il 2018 verranno pubblicate le azioni concrete atte a raggiungere questi obiettivi¹.

È evidente che è necessario investire nella ricerca e sviluppo di metodi per il riciclo dei vari tipi di plastiche, per risparmiare materia prima ed energia, ma soprattutto per ridurre problemi, sia ambientali che per la salute umana, dovuti ad uno scorretto smaltimento di questi materiali.

Introduzione

Lo studio delle tecnologie di sintesi e delle proprietà e la caratterizzazione dei manufatti sono fondamentali per poter sviluppare la tecnologia di riciclo più idonea per ciascun polimero.

Il lavoro sperimentale oggetto della presente tesi di laurea fa parte di un progetto più ampio di Versalis (azienda leader nel settore della produzione di polimeri stirenici) che ha come obiettivo la messa a punto di un metodo per il riciclo dei manufatti di polistirene espanso (EPS).

Per i motivi detti sopra ci si è inizialmente soffermati sulla sintesi del polimero e sui processi industriali per la sua produzione, sulle sue proprietà chimiche, fisiche e meccaniche e quindi sulle criticità che occorre superare per permetterne il recupero, criticità legate alle sue proprietà e alla composizione dei prodotti polistirenici.

1.1. LO STIRENE E I SUOI POLIMERI

Per reazione di omopolimerizzazione di stirene si ottengono catene lineari di GPPS (General Purpose PolyStyrene) comunemente chiamato “polistirene cristallo” per il suo aspetto trasparente, nonostante sia amorfo e rigido. Quando lo stirene è polimerizzato in presenza di polibutadiene si ottiene il cosiddetto HIPS (High Impact PolyStyrene).

Lo stirene può anche essere copolimerizzato con acrilonitrile per produrre il SAN (copolimero stirene-acrilonitrile) che presenta le stesse caratteristiche del GPPS, ma possiede proprietà meccaniche superiori. Infine polimerizzando stirene e acrilonitrile in presenza di polibutadiene è possibile ottenere il ter-polimero ABS.

L’aggiunta di pentano durante il processo di produzione del polistirene porta al polistirene espandibile (EPS).

SAN e GPPS sono apprezzati nelle applicazioni dove è richiesto elevato modulo di Young (E); l’aggiunta di PB permette di migliorare la resistenza all’impatto (HIPS) a discapito del modulo di Young. L’ABS ha resistenza all’impatto superiore al SAN, ma risulta più rigido e di conseguenza ha modulo di Young (E) ancora inferiore.

Cenni storici

Lo stirene, noto fin dall’antichità come un balsamo aromatico naturale chiamato Styra liquidus, veniva estratto da un albero diffuso nell’Asia minore ed era utilizzato per indurire le bende o altri tessuti grazie alla sua capacità di solidificare all’aria. Il nome stirolo gli fu dato da Simon, un chimico tedesco, che riuscì a distillarlo, ottenendo così lo stirene

Introduzione

monomero da questa resina naturale. La produzione moderna dello stirene è iniziata negli anni '30 tramite deidrogenazione dell'etilbenzene, ottenuto per reazione di Friedel-Crafts tra benzene ed etilene. Durante la seconda guerra mondiale, la produzione di stirene incrementò molto per riuscire a soddisfare la richiesta di elevate quantità di gomma artificiale sopperendo così alla mancanza di quella naturale causata dai blocchi navali che ne impedivano l'importazione dall'Asia. La conseguente sovrapproduzione di stirene nel dopoguerra diede un forte impulso allo sviluppo di polimeri stirenici tra cui EPS e HIPS, il quale superò limiti di resistenza meccanica del GPPS².

1.2. OMOPOLIMERIZZAZIONE STIRENE

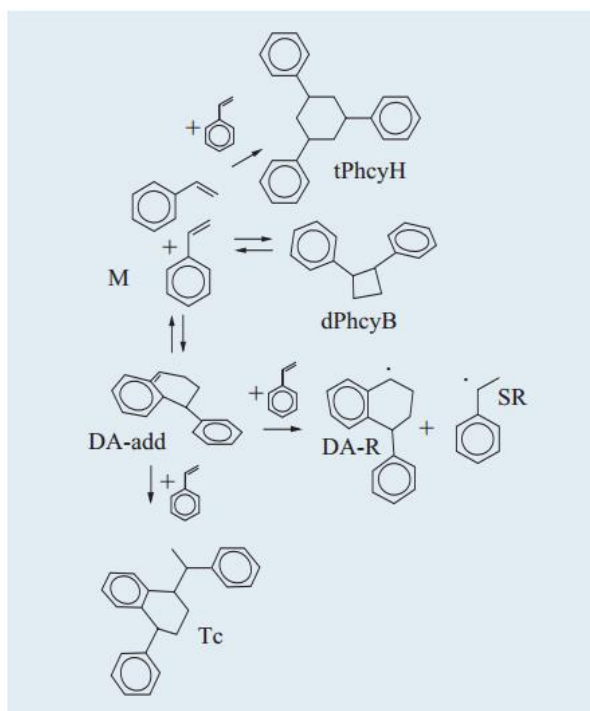
Lo stirene, liquido a temperatura ambiente (temperatura di ebollizione = 145°C), risulta molto reattivo come radicale, ottenibile per semplice riscaldamento sopra i 120°C.

La sua omopolimerizzazione (*Schema 1*) è una reazione di polimerizzazione radicalica in cui lo stadio lento è la formazione del radicale, mentre la propagazione è rapida ed esotermica. La velocità di reazione è proporzionale alla temperatura alla quale questa avviene e generalmente si opera a temperature comprese tra 100 e 150°C, e comunque non superiori ai 200°C, temperatura alla quale inizia la degradazione della catena polimerica crescente. Inoltre, per modificare la velocità di polimerizzazione si può utilizzare un iniziatore di radicali, per esempio un perossido.

La formazione di radicali per via termica avviene attraverso la formazione di un intermedio di reazione di Diels-Alder, instabile, ottenuto dalla combinazione di due molecole di stirene. I radicali che si formano da questo addotto danno inizio alla polimerizzazione. Dalla combinazione di molecole di stirene si formano anche dimeri e trimeri, sottoprodotti della reazione di polimerizzazione, che essendo molecole a basso peso molecolare, agiscono da plastificanti riducendo la temperatura di transizione vetrosa del polistirene con ricadute sulle proprietà meccaniche del materiale finale.

La terminazione avviene solitamente per accoppiamento o per disproporzionamento tra molecole di polimero crescenti.

Introduzione



Schema 1. Meccanismo di reazione per la formazione dei radicali del monomero e degli oligomeri ciclici; M=stirene, tPhcyH e dPhcyB=oligomeri ciclici, DA-add=addotto Diels-Alder, DA-R=radicale dell'addotto Diels-Alder, SR=stirene radicale, Tc=trimeri ciclici.

1.3. PROCESSI INDUSTRIALI DI SINTESI DEI POLIMERI STIRENICI–GPPS

La polimerizzazione dello stirene, come visto nel paragrafo precedente, è esotermica e veloce, per cui si deve prevedere la rimozione del calore che si sviluppa nell'ambiente di reazione per evitare il fenomeno del run-away. Questa operazione diventa sempre più difficoltosa con il procedere della conversione del monomero a polimero: il sistema diventa sempre più viscoso e diminuisce la sua capacità di scambio termico.

I primi processi di produzione del polistirene erano processi batch (discontinui), caratterizzati da composizione della miscela uniforme in tutto il volume del reattore, ma variabile nel tempo. Si forniva calore per innescare la reazione, la miscela arrivava a conversione quasi totale e infine si procedeva allo scarico del reattore. Questo processo vantava di flessibilità di produzione e adattabilità alle esigenze produttive, ma era sfavorito da bassa produttività e alti costi operativi.

Negli anni '30 il polistirene veniva prodotto mediante questa semplice tecnologia, dall'efficienza decisamente modesta, denominata appunto "can process" perché prevedeva il riscaldamento dello stirene in fusti metallici (can) e dopo alcuni giorni si estraeva il polimero formatosi e lo si macinava.

Introduzione

Quando si comprese che la fase più critica del processo era quella iniziale, dove il monomero è presente in concentrazioni più elevate, la tecnologia venne implementata dividendo il processo in due step: una prima fase di pre-polimerizzazione condotta in un reattore batch, a circa 80°C per 48h, fino a raggiungere il 35% circa di conversione e una seconda fase in un reattore a piatti adiabatico dove la reazione proseguiva fino a conversione totale. Al termine si estraeva un piatto di PS che veniva macinato.

Una ulteriore evoluzione tecnologica si ebbe con l'introduzione della tecnologia semi-continua che prevedeva una pre-polimerizzazione in continuo; la miscela ottenuta veniva poi trasferita in un reattore discontinuo dotato di scambio termico. Il prodotto veniva poi alimentato ad un devolatilizzatore in continuo (per rimuovere eventuale stirene residuo), prima di essere granulato

Nonostante le implementazioni avvenute negli anni, i processi rimanevano discontinui con i relativi svantaggi (alti costi e lunghi tempi operativi) e con problemi di omogeneità e agitazione della massa.

Un miglioramento consistente si ebbe con l'introduzione della tecnologia in sospensione dove l'uso di un mezzo disperdente (acqua), in un reattore agitato, permise un miglior controllo della temperatura e l'omogeneizzazione della massa di reazione. In questo caso la polimerizzazione avviene all'interno di particelle di monomero sospese in acqua e stabilizzate grazie all'uso di agenti sospendenti, quali i tensioattivi. A conversione pressoché completa, le perle ottenute vengono separate dalla soluzione per centrifugazione ed essiccate. Operando in questo modo la polimerizzazione avviene in tanti micro-reattori (gocce) che, avendo elevato rapporto area/volume, permettono una buona dispersione del calore nel solvente. Inoltre, non verificandosi problemi di viscosità del mezzo, si possono raggiungere conversioni molto elevate e il prodotto, già sotto forma di palline, non necessita di essere macinato come nei processi precedentemente descritti.

La polimerizzazione in sospensione è ancora utilizzata per la produzione di polistirene espandibile. Per la produzione invece degli altri polimeri stirenici viene generalmente preferita la tecnologia in massa continua, sviluppata negli anni '70-'80. I suoi vantaggi sono: minori costi di investimento, costanza qualitativa e elevata capacità produttiva. Nei processi continui il monomero non reagito viene separato nella fase di devolatilizzazione e riciclato in testa al reattore dopo un spurgo, per evitare l'accumulo di impurezze che entrano con lo stirene. L'impianto è costituito da un pre-polimerizzatore, dal quale esce una miscela di polimero, monomero non reagito e solvente che viene mandata al reattore

Introduzione

in continuo, seguito da due devolatilizzatori (a pressione decrescente) e granulatore. I reattori utilizzati in questo processo possono essere di due tipi:

- tipo CSTR (Continuous-flow Stirred-Tank Reactor): dove la composizione all'interno del tino è equivalente a quella che esce, il calore è rimosso per evaporazione quindi è necessaria una zona vuota in testa al reattore; ha il vantaggio di essere facilmente pulibile e poco costoso, ma con produzione oraria inferiore a quella ottenibile con il tipo PFR;
- tipo PFR (Plug Flow Reactor): la conversione aumenta nella direzione del flusso, il calore viene rimosso meglio rispetto al CSTR in quanto possiede un rapporto area/volume maggiore; si raggiunge una produzione specifica maggiore ma è più costoso.

1.3.1. SINTESI EPS IN SOSPENSIONE

Il polistirene espandibile (EPS) trova applicazione nell'isolamento termico degli edifici e nel packaging (alimentare e elettronico) grazie alla sua bassa conducibilità termica e alla sua buona capacità di assorbire gli urti. Viene prodotto mediante polimerizzazione in sospensione, anche se in alcuni casi può essere realizzato con la tecnologia in massa continua.

L'impianto per la sintesi in sospensione è costituito da un dissolutore e da una serie di reattori in parallelo. Nel dissolutore lo stirene monomero viene miscelato con additivi in grado di impartire particolari proprietà al materiale finale (per esempio proprietà di ritardo alla fiamma), per il tempo necessario alla loro dissoluzione, alla temperatura di 60°C. La soluzione risultante viene alimentata al reattore, un'autoclave in acciaio, dotata di controllo di pressione e di temperatura, con frangiflutti e impeller di forma opportuna per ottenere la corretta fluidodinamica, indispensabile per ottenere la distribuzione della dimensionale delle particelle desiderata.

La temperatura viene regolata con un sistema di raffreddamento ad olio e per avere un'ottimale dispersione del calore, dipendente dall'area superficiale totale delle gocce di monomero, si opera con un rapporto di solito unitario, in massa o in volume, tra monomero e acqua. Il trasferimento da dissolutore a reattore deve avvenire con una portata precisa, essendo un parametro decisivo per la formazione e la dimensione delle gocce di monomero disperse nel mezzo acquoso. Il reattore è mantenuto inizialmente a 60°C e contiene il

Introduzione

mezzo disperdente (acqua), il tensioattivo e il pickering agent (un solido inorganico insolubile in acqua disperso in particelle molto fini).

Appena si trasferisce la soluzione nel reattore, si formano delle gocce grandi e il pickering agent si posiziona all'interfaccia tra le gocce di monomero e l'acqua (*Figura 4*), mentre il sapone, con il compito di compatibilizzare la fase organica e quella acquosa, si dispone sulla superficie delle gocce, tra le molecole di pickering agent, con la coda apolare verso il monomero e la testa polare verso il mezzo acquoso.

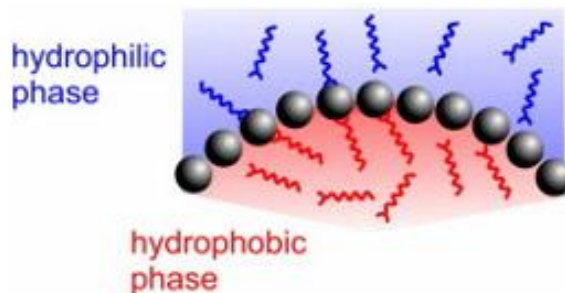


Figura 4. Azione del pickering agent nel sistema in sospensione.

Una volta che tutta la miscela di monomero e additivi viene portata in sospensione nel reattore, inizia il riscaldamento della miscela di reazione fino a 90°C, temperatura della prima fase di polimerizzazione della durata di 4-5 ore (*Figura 5*). A questa temperatura, il primo iniziatore utilizzato nella polimerizzazione, il benzoilperossido (BPO) ha la massima efficienza.

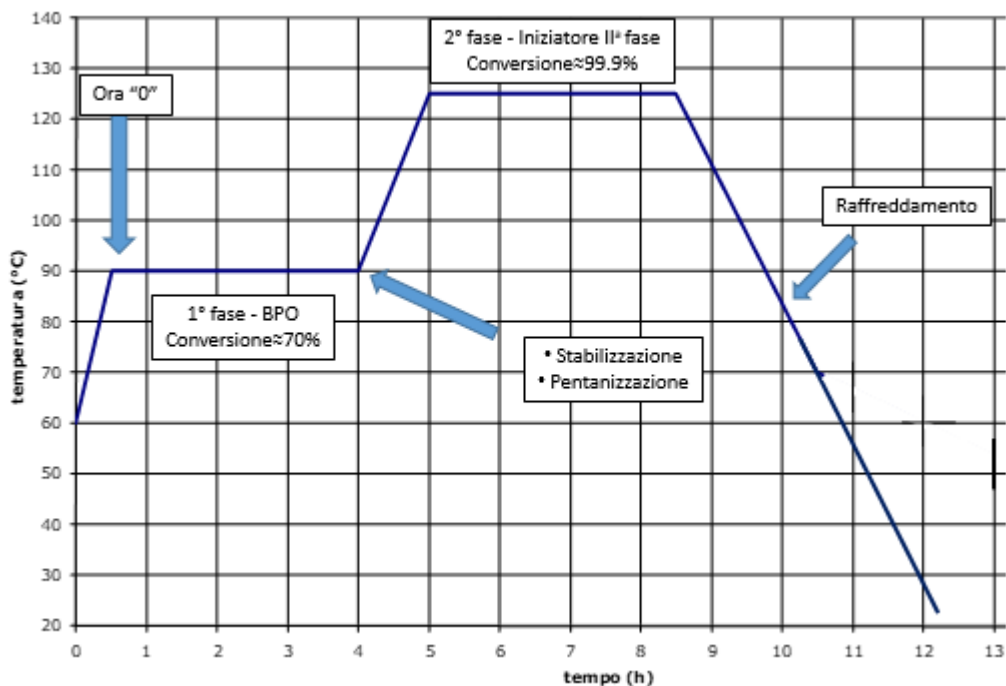


Figura 5. Ciclo termico della reazione di polimerizzazione in sospensione.

Introduzione

E' importante osservare che durante il riscaldamento da 60 a 90°C, la dimensione delle gocce di monomero diminuisce, per poi ricominciare a crescere quando inizia la polimerizzazione (T=90°C). Nella polimerizzazione in sospensione, infatti, la dimensione delle gocce varia con la conversione in conseguenza dei fenomeni di rottura e coalescenza delle perle che avvengono nel sistema. Gli equilibri tra questi fenomeni si modificano nel corso della reazione perché aumenta la viscosità del sistema e quindi le energie viscosive. Il sistema, se non opportunamente controllato, può collassare con conseguente formazione di due fasi separate; una organica (prepolimero molto viscoso) e una acquosa (mezzo disperdente).

Il processo di crescita delle perle, fino a raggiungere le dimensioni ottimali, avviene nella prima fase di polimerizzazione a 90°C e può essere diagrammato come riportato in *Figura 6*.

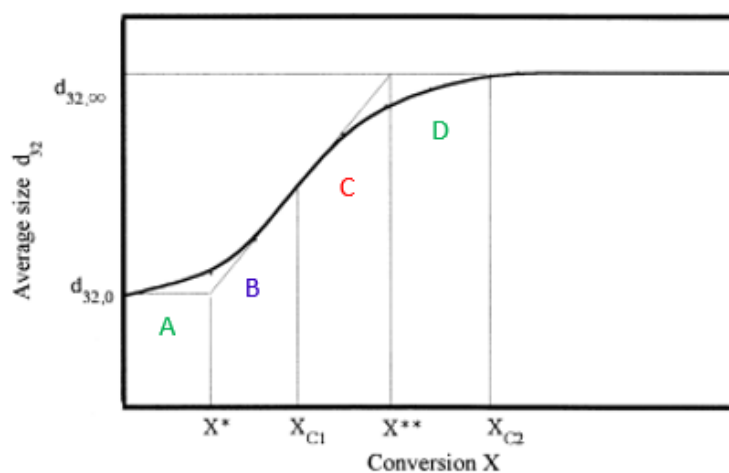


Figura 6. Variazione delle dimensioni delle gocce di pre-polimero durante la prima fase di polimerizzazione a 90°C³.

Fino a una conversione X^* , si hanno goccioline di pre-polimero separate tra loro grazie alle sole energie interfacciali. In seguito (fase B) iniziano ad osservarsi fenomeni di coalescenza e rottura delle perline, le energie viscosive predominano su quelle interfacciali e la dimensione delle gocce aumenta. Nella terza fase (fase C) prevale la sola coalescenza perché le goccioline diventano troppo viscosive per riuscire a disgregarsi e le dimensioni aumentano ancora fino a raggiungere le dimensioni finali. Nell'ultima fase (fase D) le particelle diventano talmente viscosive che non si uniscono più e prevalgono le energie elastiche. La conversione X_{c2} corrisponde a circa il 70%; a questo punto della reazione si aggiunge ulteriore agente sospendente per stabilizzare il sistema prima di procedere all'aggiunta dell'agente espandente (in genere pentano).

Introduzione

Il sistema (al 70% di solidi) è infatti sufficientemente viscoso da intrappolare il gas, ma non troppo da impedirne la permeazione all'interno della particella. Le condizioni operative di addizione del pentano al sistema di reazione sono un bilancio tra temperature e pressioni. Dovendo addizionare un gas si lavora in pressione per favorirne la solubilizzazione nelle particelle di pre-polimero; la solubilizzazione di un gas in un solido è energeticamente favorita a temperature basse, ma se si effettuasse questa operazione a temperatura inferiore a 90°C, la massa di polimero sarebbe troppo viscosa. Durante la pentanizzazione si ha una diminuzione di pressione (indice della avvenuta solubilizzazione del pentano nella matrice polimerica); successivamente si riscalda fino a 110-130°C e inizia la seconda fase di polimerizzazione in cui si raggiunge una conversione pressoché completa dello stirene. La sua concentrazione nel polimero deve essere inferiore ai 1000 ppm, per via della sua sospetta teratogenicità. Il BPO usato nella prima parte della polimerizzazione non è più presente nel mezzo di reazione e serve quindi un secondo iniziatore con una $T_{1/2}$ (temperatura alla quale, dopo un'ora di reazione, si assiste al dimezzamento della concentrazione della sostanza) di circa 110-130°C. Al termine della reazione si raffredda, si filtrano le perline, si portano a secco e si vagliano.

Infine, alle perline di PS, viene addizionato il coating, una miscela di sostanze organiche e inorganiche che hanno lo scopo di modulare le proprietà in trasformazione del materiale. La dimensionale media di un batch può essere modificata variando la quantità di sospendente inorganico: incrementandolo si ottengono perline mediamente più piccole, diminuendolo, più grandi.

Le perle di PS hanno applicazioni diverse in funzione della loro dimensionale:

- diametro compreso tra 0.2-0.8 mm, destinate agli imballaggi poiché le particelle più piccole riempiono meglio lo stampo e permettono quindi di ottenere manufatti più complessi;
- diametro compreso tra 0.9-1.6 mm, destinate a manufatti per isolamento termico;
- diametro compreso tra 1.6-2.2 mm, utilizzate per grandi blocchi per isolamento.

La sintesi di EPS può essere anche realizzata con tecnologia in massa continua: essa consiste sostanzialmente nella produzione di GPPS che viene alimentato ancora fuso ad un estrusore dove sono addizionati opportuni additivi e l'agente espandente. Il processo in massa continua, a differenza di quello in sospensione, permette di ottenere perline di polimero monodisperse².

Introduzione

1.4. STRUTTURA CELLULARE DELL'EPS

Come visto nel paragrafo precedente, durante la sintesi delle perline di EPS in sospensione si aggiunge dal 4 al 6% in peso di pentano, come agente espandente, il quale dà origine a fenomeni di nucleazione durante la fase di espansione del materiale. La nucleazione può essere spontanea, causata da sovrassaturazione o sovraraffreddamento, quindi lenta e casuale oppure può essere favorita dalla presenza di centri di nucleazione (per esempio con l'aggiunta di una cera polietilenica) che abbassano l'energia di attivazione tra le due fasi; in questo secondo caso il processo di nucleazione è più veloce e governabile. Se la nucleazione è controllata si ottengono molte celle regolari e omogenee per dimensioni, mentre se la nucleazione non è controllata si ottengono poche celle disomogenee.

La struttura cellulare del polistirene espanso è quindi costituita da tante celle espanse orientate casualmente che si comportano come una schiuma di vetro; le celle possono infatti essere paragonate a tanti specchi riflettenti. Il risultato è che un manufatto in EPS appare bianco, anche se le pareti delle celle sono in realtà trasparenti (come un GPPS).

1.5. PROCESSO DI ESPANSIONE E STAMPAGGIO

Le perline contenenti pentano e ricoperte con il coating sono quindi pronte per essere trasformate nei manufatti finali attraverso un processo di espansione che avviene in due fasi.

Nella prima fase (detta di "pre-espansione"), le perline, che a temperatura ambiente hanno pressione interna uguale a quella esterna, vengono sottoposte a espansione con vapore (circa 100°C). Il pentano inizia a bollire ($T_{eb}=36^{\circ}\text{C}$) e la pressione interna aumenta, determinando un incremento di volume della perlina e rilascio di pentano allo stato gassoso. Con il procedere della espansione il contenuto di pentano diminuisce e la T_g del polimero aumenta. Conseguentemente il materiale è sempre più rigido e tende sempre meno ad espandersi. La durata della pre-espansione dipende dal tipo di manufatto che si vuole ottenere, dalla massa molecolare e dalla quantità di pentano iniziale. Una volta raggiunta la dimensione obiettivo, l'alimentazione del vapore viene interrotta e il materiale si raffredda; il pentano condensa, portando la pressione interna della perla a valori anche inferiori alla pressione atmosferica esterna e per questo le perline tendono a collassare. Per permettere alla pressione interna alla perla di uguagliare la pressione esterna, è necessario attendere un tempo abbastanza lungo (circa 24 ore) detto di

Introduzione

“maturazione”, durante il quale l’aria permea all’interno delle perle, possedendo un coefficiente di trasporto inferiore al pentano.

La pre-espansione si può effettuare in apparati discontinui o continui.

I pre-espansori discontinui sono i più usati poiché permettono un controllo migliore della densità. È una macchina che lavora leggermente in pressione, ha un determinato volume e volendo ottenere una certa densità delle palline di EPS, si calcola la massa di EPS da caricare. L’espansione dura finché un numero consistente di palline (aventi la densità desiderata) non raggiunge il sensore di livello, il quale fa aprire la macchina e uscire le palline espanse.

I pre-espansori continui sono macchine più semplici, con meno controlli e quindi meno costose. L’alimentazione delle perline è costante ed avviene tramite una coclea sul fondo, il vapore le espande, quindi risalgono lungo la camera di espansione a causa della diminuzione della loro densità fino a stramazze fuori, nella parte superiore della macchina. E’ possibile controllare il tempo di residenza delle perline nel pre-espansore (e quindi la densità) variando la portata di alimentazione e la lunghezza della camera di espansione (la camera di espansione è dotata di bocchelli di apertura a diverse altezze in funzione della densità obiettivo). Il controllo della densità non è preciso come con il sistema discontinuo.

La seconda espansione (detta “stampaggio”) è effettuata anch’essa con vapore, ma a differenza della prima avviene negli stampi pertanto non è libera. Il pentano ancora presente nelle perle fuoriesce, spingendo le perle le une contro le altre e favorendo il processo detto di “sinterizzazione” delle perline. Al termine si raffredda lo stampo e solo successivamente si estrae il manufatto ottenuto. Al contrario, se si estraesse il manufatto ancora caldo, la sua espansione continuerebbe anche al di fuori dello stampo a causa del pentano residuo, deformando il manufatto.

1.6. APPLICAZIONI EPS

Il polistirene, oltre a essere l’unico termoplastico espandibile dai trasformatori (gli altri materiali espansi possono subire questa operazione solo al momento della loro produzione), una volta espanso mostra le seguenti proprietà:

- bassa densità (10-100 kg/m³), normalmente intorno ai 30 kg/m³;
- bassa conducibilità termica;
- facile lavorabilità, proprietà comune a tutti i materiali a base di stirene.

Introduzione

Queste caratteristiche lo rendono un materiale adatto ai settori dell'edilizia e del packaging.

Tabella 1. Mercato EPS, dal 2015 al 2017, in Italia. Valori espressi in kton, fonte: Plastic Consult.

EPS vergine	2015	2016	2017	% Var. 2016/2015	% Var. 2017/2016
Edilizia	68,0	66,5	67,5	-2,2	+1,5
Imballaggio	52,0	53,0	52,5	+1,9	-0,9
Altre Applicazioni	3,0	3,0	3,0	0,0	0,0
Totale EPS	123,0	122,5	123,0	-0,4	+0,4

In Italia, come si può notare dalla *Tabella 1*, circa il 55% dell'EPS prodotto è utilizzato in edilizia, settore in cui viene utilizzata soprattutto la frazione di perline più grandi per la realizzazione di pannelli in EPS per isolare termicamente i tetti (densità dei pannelli di circa 25 kg/m³ per resistere a consistenti sollecitazioni meccaniche) e i muri (densità dei pannelli di 10-15 kg/m³, inferiore perché sottoposti a minori sollecitazioni). Per entrambe le applicazioni è necessario (per rispettare le normative di sicurezza dei cantieri edili) che l'EPS sia ritardato alla fiamma, mediante l'introduzione (in fase di sintesi) di opportuni additivi, in genere alogenati. Blocchi di EPS, con densità di circa 35 kg/m³, vengono utilizzati nelle fondamenta delle abitazioni, dove è richiesta una maggiore resistenza alla compressione e alla deformazione, causata dall'umidità del suolo.

Le frazioni più piccole, in forma di perle sfuse, trovano applicazione mescolate alla calce per isolare e alleggerire i solai. In questa applicazione si sfrutta la bassa densità e la resistenza termica tipica dell'EPS e non è necessaria l'aggiunta di agenti ritardanti di fiamma.

Nel settore dell'imballaggio (circa il 43%), alimentare e non, viene utilizzata la frazione di perline più piccole. In questa applicazione si sfrutta la capacità isolante e di assorbire urti dell'EPS. Nel caso di packaging per il settore alimentare occorre che il materiale sia approvato per il contatto con gli alimenti, per cui con test specifici ci si assicura che il materiale non rilasci sostanze o additivi e resista ad alimenti acidi che potrà eventualmente contenere.

Una piccola frazione di EPS trova impiego anche nella produzione dei caschi da moto per la sua capacità di assorbire l'energia dell'urto (frazione di perle con diametro: 0.2-0.4 mm) e nella cosiddetta fusione "*lost-foam*", dove le palline di EPS vengono inserite negli stampi, il tutto è ricoperto di sabbia e poi colato l'alluminio che fonde e brucia l'EPS, ottenendo così il manufatto della forma desiderata. Questa particolare tecnologia è utilizzata per realizzare pezzi meccanici con forme particolari, garantendone una certa precisione (motori automobili di alta gamma).

1.6.1. ADDITIVI FLAME RETARDANT:

ESABROMOCICLODODECANO

L'EPS, come la maggior parte dei polimeri, non è intrinsecamente ritardato alla fiamma. Per impartirgli tale proprietà e rispettare le norme in materia di sicurezza, si aggiungono ritardanti di fiamma e opportuni sinergici durante la sintesi. Questi additivi, necessari per il superamento di test a cui è sottoposto l'EPS per l'isolamento termico degli edifici, possono compromettere la possibilità di riciclare l'EPS post-consumo. I ritardanti di fiamma ora comunemente utilizzati nell'EPS sono a base di bromo perché l'energia di rottura del legame C-Br è sufficientemente bassa da garantire la decomposizione dell'additivo prima che avvenga quella del polimero stesso; le sostanze a base di iodio e fluoro presentano energie di rottura del legame tra alogeno e carbonio più elevate e quindi non sono efficaci. Gli additivi bromurati hanno così sostituito quelli a base di cloro per via della maggior corrosività dell'HCl rispetto l'HBr e perché le cloroparaffine con un numero di atomi di carbonio in catena inferiore a 14 sono in phase-out per essere pericolose per l'ambiente e la salute dell'uomo.

L'esabromociclododecano (EBCD) è stato l'additivo flame retardant maggiormente utilizzato nella produzione di EPS autoestinguente fino ad agosto 2015, quando è stato messo in phase-out a causa del suo profilo HSE.

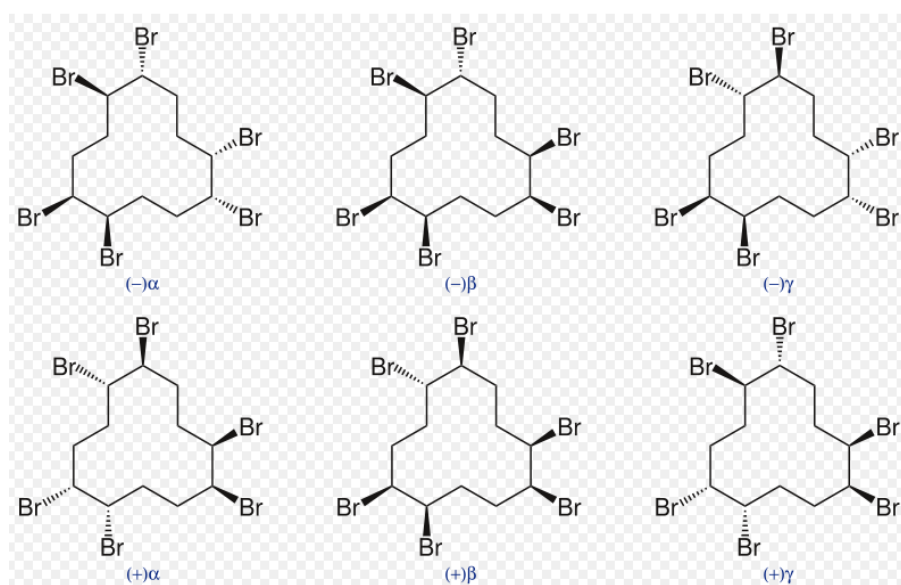


Figura 7. Enantiomeri α , β e γ dell'esabromociclododecano.

L'EBCD possiede 16 diastereoisomeri di cui 6 coppie di enantiomeri e 4 forme meso. Tre delle sei coppie di enantiomeri sono state caratterizzate e identificate mediante HPLC e

Introduzione

cristallografia a raggi X e identificate con le lettere α , β e γ (Figura 7). Questi stereoisomeri sono quelli presenti in maggior quantità nelle miscele tecniche di EBCD.

Industrialmente l'EBCD è ottenuto per bromurazione del ciclododecano-1,5,9-triene (CDT) e dei suoi isomeri. A seconda della purezza del CDT (molecola con 6 stereocentri) e delle condizioni del processo industriale, si ottengono miscele di esabromociclododecano con diversa composizione e temperatura di fusione. La miscela tecnica a bassa temperatura di fusione è costituita per la maggior parte dalla forma γ ma nell'ambiente avvengono processi diastereo e enantioselettivi che portano ad arricchimento di diversi stereoisomeri. Nel terreno è presente prevalentemente nella forma γ mentre negli organismi viventi nella forma α , in quanto è il diastereoisomero più idrofilo rispetto a quello β e quello γ . Inoltre, alcuni mammiferi marini metabolizzano la forma β e γ più velocemente di quella α , per cui la forma β risulta quasi assente. Infine, sopra i 160°C, la forma γ interconverte in quella α . L'EBCD puro decompone, tramite eliminazione di HBr, a temperature superiori a 240°C.

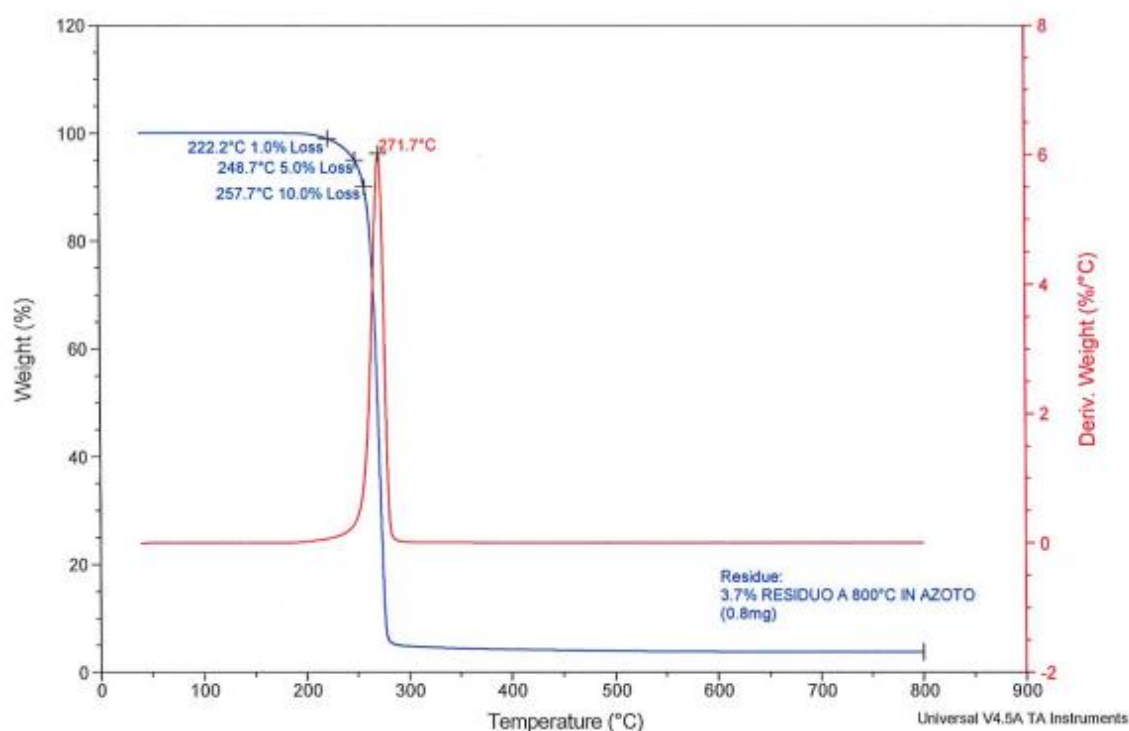


Figura 8. Analisi termogravimetrica di esabromociclododecano.

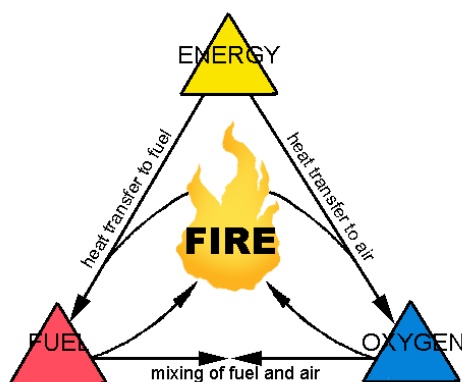
Questo additivo è risultato persistente, bioaccumulabile nella catena alimentare e tossico. La tossicità, sia acuta che cronica, di questa molecola appare bassa, ma non è stato possibile escludere effetti letali. Ha effetto su enzimi detossificanti, può aumentare la tossicità di altri composti, provocare il cancro con un meccanismo non mutagenico e influenzare l'attività dell'ormone tiroideo. Non sono ancora noti però gli effetti dei singoli isomeri⁴.

Introduzione

Nel 2008, l'European Chemicals Agency ha incluso l'EBCD nella lista delle sostanze molto pericolose, nel 2013 la convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti (POPs) ha incluso questo additivo nella lista delle sostanze da escludere nelle produzioni industriali e dal 2015 è iniziato il phase out completo⁵. Le direttive impongono un contenuto di EBCD nei materiali recuperati inferiore a 100 ppm per il suo profilo HSE e per la probabilità che questo porti a degradazione del polimero in fase di estrusione.

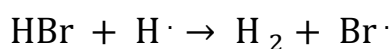
1.6.2. MECCANISMO DI AZIONE DEGLI ADDITIVI FLAME RETARDANT

I ritardanti di fiamma migliorano la resistenza al fuoco di un materiale aumentando la temperatura di ignizione, riducendo la velocità di propagazione dell'incendio, la diffusione della fiamma e la generazione di fumi. La loro azione, quindi, è sia in fase condensata (nel materiale polimerico) che in fase gas (nella fiamma). La combustione dei polimeri avviene quando il calore fornito da una fonte esterna provoca la loro termodegradazione e la concentrazione dei composti volatili che si generano si trova dentro i limiti di infiammabilità, a una temperatura superiore quella di autoaccensione. Questi composti in fase fiamma reagendo con l'ossigeno sviluppano ulteriore calore che incentiva ancora di più la degradazione del polimero, come è rappresentato nello *Schema 2*.



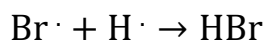
Schema 2. Termodegradazione di una sostanza combustibile.

Gli additivi contenenti bromo sono noti per essere efficaci inibitori della fiamma perché portano alla formazione di acido bromidrico che catalizza la ricombinazione di atomi di idrogeno:

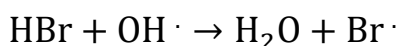
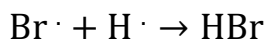
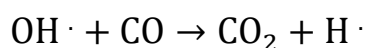
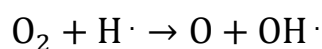


Il bromo radicale poi, reagendo con un altro idrogeno radicale, permette di nuovo la formazione di acido bromidrico:

Introduzione



Gli additivi alogenati sono in grado di inibire la propagazione della fiamma in fase gas, mediante le reazioni riassunte nello *Schema 3*. L'ossigeno molecolare viene consumato dal radicale idrogeno portando alla formazione di ossigeno atomico e radicale idrossilico, il quale ossida il monossido di carbonio a CO₂ con formazione di un radicale idrogeno, tramite una reazione molto esotermica. I radicali bromo, originati dalla degradazione dell'additivo, sono in grado di estrarre un atomo di idrogeno dalla catena polimerica, formando HBr che reagisce con il radicale idrossilico per dare acqua e un nuovo bromo radicale, bloccando così la propagazione della termossidazione.



Schema 3. Reazioni che avvengono in fase gas.

L'EBCD funziona da ritardante di fiamma anche in fase condensata, generando radicali che sono in grado di degradare la catena polimerica; più precisamente il radicale bromo estrae un idrogeno dalla catena, inducendo β -scissione.

Infatti, misurando i pesi molecolari di un GPPS dopo trattamento termico, con e senza EBCD, si nota che quello contenente EBCD ha un peso molecolare inferiore e una quantità di stirene circa 2-4 volte quella del materiale privo di EBCD: ciò indica che l'additivo bromurato favorisce la degradazione del polistirene.

La reazione di β -scissione può essere accelerata dalla presenza di generatori di radicali come perossidi, quali dicumilperossido (per EPS da sospensione) e dicumene (per XPS). Queste sostanze hanno legami chimici che facilmente subiscono rottura radicalica omolitica del legame C-C o O-O, generando così radicali. In fase condensata i radicali che si formano estraggono atomi di idrogeno dalla catena polimerica, provocandone la scissione e quindi la formazione di molecole con peso molecolare minore, più fluide, con conseguente "ritiro" del materiale dal fronte della fiamma. Inoltre, i radicali carbonio che si formano sulla catena polimerica per estrazione di H radicale, attaccano la molecola di additivo bromurato, promuovendo la scissione del legame C-Br e attivando così il radicale bromo a una temperatura inferiore rispetto quella a cui avverrebbe la rottura del legame

Introduzione

senza la presenza di perossidi. Per prodotti in massa come XPS è necessario utilizzare il dicumene in quanto l'estrusore opera a temperature superiori a 200°C per cui se venisse impiegato il DCP, questo decomporrebbe e depolimerizzerebbe il prodotto in fase di produzione, avendo una $T_{1/2}$ di circa 130°C . Il dicumene, invece, ha $T_{1/2}$ pari a 260°C ⁶.

1.7. RICICLO MATERIE PLASTICHE

I materiali polimerici possono essere, a grandi linee, suddivisi in polimeri termoindurenti e polimeri termoplastici. I polimeri termoindurenti, una volta formati, non fondono e sono insolubili in qualsiasi solvente; queste caratteristiche li rendono difficilmente riciclabili. Nei laboratori statunitensi dell'IBM Almaden Research Center sono allo studio una nuova classe di polimeri termoindurenti, che se trattati con una soluzione acida depolimerizzano, permettendo così di riottenere i monomeri di partenza⁷.

I polimeri termoplastici, quando sono riscaldati, rammolliscono formando una massa viscosa che può essere trasformata in un nuovo manufatto, teoricamente un numero infinito di volte. Sono utilizzati in quantità maggiore rispetto all'alluminio e ad altri materiali, perché uniscono alla loro economicità, le proprietà di leggerezza, resistenza alla corrosione e all'usura, bassa densità, elevata resistenza agli sforzi e sono facilmente processabili.

Nel 2015 la plastica costituiva circa il 12% del rifiuto solido urbano, con la seguente ripartizione per tipo di polimero:

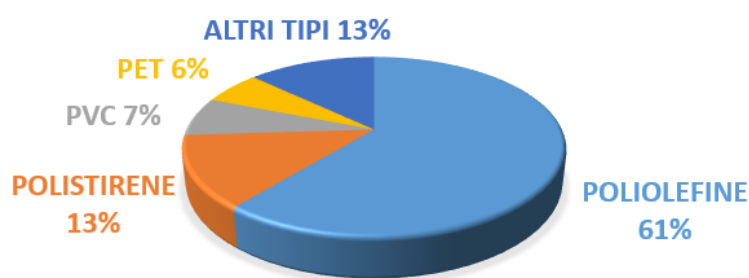


Figura 9. Composizione delle plastiche presenti nel rifiuto solido urbano nel 2015.

Inoltre, la plastica rappresenta il 90% dei rifiuti derivanti da raccolta differenziata. Risulta quindi fondamentale il recupero di questi prodotti, visti i grandi volumi di materiale interessato.

I punti di forza della plastica per poter entrare in una economia circolare sono l'efficienza del materiale, la sua riciclabilità, durabilità e biodegradabilità. L'obiettivo di PlasticsEurope, associazione di categoria che rappresenta i produttori di materie plastiche che operano a livello europeo, è "zero plastica in discarica" entro il 2025 e quindi un

Introduzione

recupero totale dei rifiuti: occorre migliorare la separazione dei tipi di plastiche usate, soprattutto nel packaging. Il motivo principale infatti, per cui il riciclo delle materie plastiche non è ancora maturo, come invece lo è quello della carta, dell'alluminio e del vetro, è la grande varietà di tipi di polimeri usati.

L'eterogeneità del materiale plastico post-consumo è dovuta in primo luogo alla diversa natura chimica dei polimeri utilizzati che possiedono punti di fusione diversi e intervalli di lavorazione diversi. In secondo luogo è dovuta alla degradazione subita dal materiale sia durante la lavorazione che nel suo periodo di vita, alla presenza di additivi di differente natura chimica (organica e inorganica), alla diversa densità, forme e dimensioni. Per questi motivi spesso si preferisce recuperare il contenuto energetico di questi materiali in un termovalorizzatore, modalità che però potrebbe portare allo sviluppo di gas tossici e alla produzione di un residuo solido contenente metalli nocivi o, in alternativa, smaltire questi rifiuti in discariche, opzione sempre meno realizzabile per le attuali pressioni legislative, l'aumento dei costi e per la non biodegradabilità della plastica.

In una buona gestione dei rifiuti, la raccolta differenziata ha un ruolo chiave, in quanto determina la composizione del rifiuto e quindi la sua adeguatezza o meno ai vari tipi di pre-trattamento, smistamento e operazioni di recupero. La raccolta dei rifiuti è gestita da organi municipali e da altri organi specifici per il recupero di rifiuti speciali.

“La plastica” della raccolta differenziata urbana viene sottoposta a pre-trattamento e smistamento, che può essere manuale o automatizzato con separazione per densità, separazione magnetica e smistamento con tecniche spettrofotometriche come UV/visibile, NIR e laser. Il rifiuto viene poi triturato e setacciato. Queste operazioni, ad oggi, permettono di ottenere frazioni di plastica (rifiuto) con una purezza maggiore del 95%¹ in un singolo polimero, destinate poi a diversi tipi di riciclo.

Il riciclo primario è il metodo più semplice e meno costoso. È un riciclo di tipo meccanico e consiste nel riutilizzo del materiale in prodotti con le stesse caratteristiche prestazionali. In genere è realizzato direttamente dal produttore di manufatti riutilizzando scarti di lavorazione e pezzi difettosi. Esiste un evidente limite nel numero di cicli, a causa della degradazione che il materiale subisce ad ogni lavorazione, per cui quasi mai viene utilizzato esclusivamente materiale riciclato nel “nuovo” prodotto ma si utilizza, solitamente, una miscela del polimero vergine con al massimo il 10% di polimero riciclato (le proprietà meccaniche non calano) oppure se le prestazioni meccaniche sono troppo basse si producono materiali con spessori maggiori o a “sandwich”, in cui lo strato di materiale riciclato viene posto fra due di materiale vergine.

Introduzione

Il riciclo secondario, anch'esso di tipo meccanico, è applicato solo a materiali termoplastici che possono essere fusi e riprocessati. È un metodo fisico che prevede la triturazione in granuli, fiocchi o pellet del materiale, fusione ed estrusione (con eventuale aggiunta di additivi) del nuovo prodotto con proprietà meccaniche ed estetiche inferiori rispetto all'oggetto di partenza. Il materiale riprocessato può essere miscelato al materiale vergine per raggiungere proprietà meccaniche superiori. L'eterogeneità del rifiuto rappresenta un problema per questo tipo di riciclo, il cui svantaggio principale è il calo delle proprietà del prodotto dopo ogni ciclo a causa della diminuzione del peso molecolare del prodotto. È sostanzialmente un metodo economico ma necessita di un cospicuo costo di investimento iniziale.

Il riciclo chimico o terziario consiste nella riconversione chimica del polimero (es. PET e PMMA) ai monomeri di partenza o nella parziale depolimerizzazione a oligomeri per ottenere combustibili alternativi. I monomeri così ottenuti possono essere polimerizzati nuovamente. Questo metodo richiede un elevato costo di investimento e una accurata ricerca e sviluppo delle metodologie. Attualmente a livello industriale viene effettuata la glicolisi e la metanolisi, che utilizzano rispettivamente il glicole tereftalico e il metanolo per innescare la depolimerizzazione di polimeri policondensati come poliesteri, poliammidi e poliuretani. Il PET (polietilentereftalato) viene riciclato mediante idrolisi ad alta temperatura e pressione e per tempi molto lunghi. Anche la pirolisi è un metodo di riciclo chimico e consiste nella degradazione del materiale polimerico mediante riscaldamento in assenza di ossigeno, per ottenere una miscela complessa di idrocarburi liquidi e gassosi e residui carboniosi. I prodotti ottenuti da rifiuti sufficientemente omogenei hanno elevato valore aggiunto e possono essere utilizzati per la produzione di miscele di idrocarburi⁸. L'idrogenazione è un trattamento mediante il quale si degrada e idrogena il polimero trasformandolo in idrocarburo liquido⁹.

Il riciclo quaternario o recupero energetico è il modo più efficiente per ridurre il volume dei materiali di scarto e consiste nel loro incenerimento. Dai polimeri si genera una quantità considerevole di energia (sono idrocarburi solidi con poteri calorifici simili a quello del gasolio) ma è un processo non accettabile per la salvaguardia della salute umana a causa della liberazione di gas tossici. Per avere un incenerimento sicuro è necessario avere un controllo accurato della combustione e delle emissioni¹⁰.

Il riciclo mediante solvolisi consiste nella solubilizzazione del materiale plastico di rifiuto, rimozione per filtrazione di eventuali impurezze ed additivi rimasti indisciolti e

Introduzione

riprecipitazione del polimero puro; si tratta di fatto di un trattamento fisico e non chimico, per cui può essere considerato un riciclo secondario¹¹.

In Europa, il 99% dei rifiuti plastici che vengono riciclati viene sottoposto a riciclo meccanico, il metodo più economicamente conveniente e affidabile¹². Il riciclo chimico viene eseguito su laminati e compositi, su miscele di bassa qualità e plastiche contaminate. Infine il recupero energetico è previsto per rifiuti ricchi in plastica ma non sostenibilmente riciclati per quantità, pulizia e composizione o per non disponibilità di tecnologie adeguate e per le frazioni plastiche in miscele complesse di rifiuti, per motivi economici e ambientali¹.

1.7.1. IL RICICLO PER SOLVOLISI

La solvolisi è un processo promettente per il recupero dei materiali plastici. Il rifiuto è convertito in una forma idonea alla solubilizzazione (polvere o piccoli granuli), additivi e contaminanti insolubili possono essere rimossi per filtrazione e il polimero viene precipitato impiegando un non-solvente. Il processo preserva il polimero da fenomeni degradativi sul polimero stesso che ne peggiorerebbero le proprietà, in quanto è previsto solo un blando riscaldamento ($T < 60-70^{\circ}\text{C}$) necessario per favorire la dissoluzione. Questa tecnica è stata studiata per il recupero di molti tipi di polimeri, tra cui: PVC, PS, LDPE, HDPE, PP, PET e ABS. Attualmente però, in scala industriale, esiste solo il processo per il recupero del PVC.

Achilias studiò a fondo questo processo, per diversi tipi di polimero, verificò i solventi e non solventi più adatti per ognuno, modificando le temperature operative e le concentrazioni dei materiali nelle soluzioni per valutarne l'influenza sul recupero del polimero. Sperimentalmente notò che la solubilizzazione del polimero era promossa da un aumento della temperatura (vicina al punto di ebollizione del solvente) e da una diminuzione della concentrazione della soluzione di polimero. Per il polistirene, la coppia solvente/non-solvente migliore risultava essere xilene/metanolo, con la quale ottenne alte percentuali di recupero del polimero già a 50°C . Invece per il recupero di EPS, lo stesso gruppo di lavoro proponeva il D-limonene, solvente appartenente alla famiglia dei terpeni, di origine naturale, che sembrava rappresentare una efficiente ed economica alternativa, permettendo la dissoluzione del polimero a temperatura ambiente e in tempi brevi e la sua separazione avveniva mediante distillazione sottovuoto. I polimeri recuperati, analizzati mediante spettroscopia IR, mostravano solo una leggera diminuzione del peso molecolare

Introduzione

a causa di reazioni di degradazione termica. Per questo, nonostante temperature superiori ai 50°C facilitavano la dissoluzione, non risultò opportuno superare tale temperatura¹².

1.7.2. SMALTIMENTO MANUFATTI IN PS ED EPS

Il polistirene è un materiale dotato di elevata resistenza chimica, pertanto ha lunghi tempi di degradazione¹³ e può, se gestito non correttamente a fine vita, generare inquinamento ambientale. Il polistirene, sia nella forma compatta che in quella espansa, può essere riciclato; il polistirene espanso, durante il processo di recupero, perde la sua proprietà principale, e poiché il processo di riespansione è più costoso del materiale vergine, si preferisce recuperare l'EPS nella forma compatta¹⁴. La quantità mondiale annua (in continua crescita) di EPS smaltito come rifiuto solido urbano supera il migliaio di tonnellate e in molti Paesi (soprattutto quelli in via di sviluppo) viene scartato come solido inquinante. Il problema principale che si riscontra nel trattare rifiuti in EPS è legato ai grandi volumi che questo materiale occupa, per via del suo basso peso specifico. Questo crea disagi nel trasporto e nello stoccaggio in discariche, per cui il materiale deve essere preventivamente purificato da residui di natura chimica diversa (per esempio residui alimentari) e successivamente ridotto in volume, evitando la degradazione delle catene polimeriche.

Il volume viene ridotto tramite:

- polverizzazione;
- dissoluzione in solvente, operazione che porta a una maggior riduzione del volume rispetto alla semplice macinazione del materiale e che contribuisce alla diminuzione dei costi relativi al trasporto nei centri di riciclo perché si provvederebbe alla raccolta di EPS già solubilizzato in opportuni solventi;
- trattamento termico che contrae il materiale provocando anche una riduzione delle sue proprietà fisiche.

Per ridurre il volume dell'EPS, nel Regno Unito, si effettua una densificazione termica o una compattazione a freddo. La prima consiste nella rottura e riscaldamento del materiale plastico, in condizioni tali da permettere la fusione e quindi una riduzione del volume fino al 95% di quello iniziale, evitando la combustione del materiale. La compattazione a freddo prevede, invece, lo schiacciamento e l'estrusione di un tubo che viene poi tagliato. Con questa tecnica si ha una riduzione del volume fino a un quarantesimo del volume originale.

Introduzione

Successivamente il materiale compattato è destinato al recupero energetico o ad altre forme di riciclo¹⁵.

Nel termovalorizzatore, questi manufatti possono interferire nella combustione e provocare la produzione di gas tossici come diossine polibromurate che si generano dagli additivi ritardanti di fiamma che si trovano nell'EPS utilizzato come isolante termico in campo edile.

Il metodo tradizionale per il riciclo dell'EPS è il trattamento termico: metodo di riciclo di tipo chimico che porta, tramite decomposizione termica, alla conversione del polimero a monomero. È un processo i cui esiti possono essere incerti per via dell'eterogeneità del materiale in ingresso (non è prevista la completa separazione delle altre plastiche e altri prodotti). I prodotti ottenuti possono essere utilizzati per la formulazione di combustibili oppure si può purificare il monomero e riutilizzarlo nel processo produttivo delle plastiche. Occorre però considerare che in questo processo può avvenire una parziale degradazione ossidativa del polimero con conseguente riduzione della qualità dei suoi prodotti. A causa della elevata viscosità del polimero fuso, dell'elevato rapporto tra numero di atomi di carbonio e numero di atomi di idrogeno dello stirene e della bassa velocità di trasferimento di calore, si produce una quantità elevata di coke. In presenza di catalizzatori (ossidi metallici) a 300-450°C, si ottiene stirene monomero con elevata selettività e si ha una riduzione del coke prodotto, ma non riuscendo ad evitarne la formazione, il catalizzatore si disattiva rapidamente. L'utilizzo di catalizzatori acidi solidi, come zeoliti e silice-allumina, porta a una resa maggiore in etilbenzene a discapito di quella in stirene, in quanto è favorita la reazione di idrogenazione dello stirene.

Per ovviare ai problemi di degradazione termica, è stato studiato un metodo chimico alternativo per il recupero di stirene monomero consistente nella degradazione in solvente in condizioni supercritiche. Impiegando acqua in condizioni supercritiche, tramite pirolisi, si ottengono alte rese di monomero con l'inconveniente però di una rapida corrosione degli apparati. La degradazione in solvente, a differenza di quella termica, avviene con un trasferimento di calore dal mezzo al polimero più veloce e uniforme, situazione che permette di ottenere una resa maggiore in prodotti liquidi tra cui diversi aromatici come stirene, etilbenzene, benzene e xilene. La distribuzione dei vari composti varia a seconda del solvente utilizzato ma tutti aumentano la velocità di degradazione del polistirene e permettono il raggiungimento di conversioni elevate. Si osserva però che aumentando la temperatura e il tempo di reazione si favoriscono reazioni secondarie dello stirene con conseguente diminuzione della selettività. Probabilmente i solventi influiscono sul

Introduzione

meccanismo radicalico di degradazione della catena polimerica e su quello di eventuali reazioni secondarie, vista la diversa distribuzione dei prodotti che si ottiene modificando il solvente¹⁶. Questo processo di recupero spesso è più oneroso della produzione del materiale vergine e sommando i costi considerevoli di trasporto, ad oggi, il processo di solvolisi dell'EPS risulta la via più promettente, economica ed efficiente.

Il metodo di recupero mediante solvolisi prevede:

- dissoluzione del polimero in un solvente o in una miscela di solventi con basso punto di ebollizione e alta velocità di vaporizzazione;
- eventuale filtrazione dei componenti insolubili (il coating potrebbe non essere solubile nel solvente o precipitare insieme al PS);
- precipitazione selettiva del polimero con un non-solvente o miscela di non-solventi;
- filtrazione del polimero precipitato oppure evaporazione del solvente (costo energetico elevato se si utilizzano solventi con alto punto di ebollizione);
- essiccazione ed estrusione del polimero recuperato.

Durante la fase di precipitazione si deve evitare il collasso del polistirene e quindi la formazione di un gel che poi difficilmente si riuscirebbe a separare dalle grandi quantità di impurezze e solvente che ingloberebbe. Il solvente ideale non deve degradare il polimero, deve essere di basso costo, bassa tossicità, di facile reperibilità e inoltre dovrebbe derivare da fonti naturali¹⁷⁻¹⁸. Nel corso degli studi sono stati testati diversi tipi di solventi, come esteri dibasici, che applicati all'EPS però portano alla formazione di un gel.

Negli USA, utilizzarono un solvente derivante dagli agrumi in grado di eliminare tutta l'aria contenuta, il solido ricavato veniva poi macinato e spruzzato ancora con questo solvente per ottenere un gel con densità molto superiore a quella del manufatto da recuperare. Utilizzando questa tecnica i costi di trasporto vennero abbattuti in modo significativo, garantendo una maggior quantità di rifiuti trasportati per container, poi si procedeva alla precipitazione e alla separazione del polistirene¹⁴.

Metodi alternativi prevedevano la dissoluzione del polimero in solventi organici come toluene e xilene o solventi alogenati come cloruro di metile e percloro etilene. Volendo poi sostituire i solventi citati per problemi di infiammabilità e pericolosità per la salute dell'uomo e per l'ambiente, sono stati poi testati altri solventi con bassa tendenza a formare legami a idrogeno (risultati i migliori per solubilizzare il polistirene) come il d-limonene (solvente green) che però presenta una temperatura di flash point molto bassa e degli alchil glicol eteri, alcuni dei quali comunque sono risultati essere tossici o nocivi¹⁷.

Introduzione

Marcello et al. proposero l'uso di dialchil carbonati; tuttora sono allo studio solventi appartenenti a questo gruppo e loro miscele. I solventi preferiti sono quelli con temperatura di flash point superiore ai 55°C, quindi termicamente stabili e non pericolosi per l'uomo e l'ambiente. I dialchil carbonati vengono sintetizzati tramite transesterificazione di dimetilcarbonato, ottenuto con una reazione di carbonilazione ossidativa del metanolo in presenza di CuCl come catalizzatore. La capacità solvente dei carbonati nei confronti dell'EPS diminuisce con il crescere del numero degli atomi di carbonio presenti nelle catene alchiliche, per questo si sta testando l'impiego di dimetilcarbonato nel processo di solvolisi¹⁹.

L'incenerimento del polistirene espanso, tuttavia, risulta ancora molto diffuso perché considerato un processo efficiente, sottovalutando o trascurando la presenza di alcuni additivi come l'esabromociclododecano nei manufatti da recuperare²⁰. In un futuro recupero mediante solvolisi dell'EPS si deve porre estrema attenzione, invece, alla separazione degli additivi bromurati, i quali presentano caratteristiche di solubilità simili a quelle del polistirene: sono solubili nei solventi organici e insolubili in acqua.

1.8. CENNI SUI PARAMETRI DI SOLUBILITA'

La solubilizzazione, come qualsiasi reazione, per essere spontanea deve essere accompagnata da un ΔG negativo. Essendo solitamente un processo endotermico ($\Delta H > 0$), è favorita termodinamicamente dal termine entropico ($\Delta S > 0$). Per ottenere una soluzione è necessario che le forze tra le molecole di soluto diminuiscano e diventino predominanti quelle tra soluto e solvente. Ciò accade se l'entità dei legami tra le molecole di soluto e quella dei legami tra le molecole di solvente sono simili, se così non fosse le due sostanze risulterebbero immiscibili. Sono perciò determinanti, per stabilire la solubilizzazione di un soluto in un solvente, le interazioni intermolecolari. Queste si possono distinguere in:

- forze di Van der Waals (interazioni apolari e polari);
- legami a idrogeno.

Nelle interazioni apolari, conosciute anche come interazioni dispersive, le molecole apolari si attraggono debolmente tra di loro anche se non hanno momenti di dipolo permanenti, per questo sono anche chiamate interazioni dipolo indotto-dipolo indotto; si instaurano invece interazioni polari se è presente almeno una sostanza polare e quindi uno squilibrio della densità elettronica dovuta alla composizione elementare e alla geometria delle

Introduzione

molecole, come le interazioni dipolo-dipolo e dipolo-dipolo indotto. I legami a idrogeno sono le interazioni intermolecolari più importanti e dipendono dalla costituzione molecolare, a differenza delle interazioni apolari e polari. Si possono instaurare anche legami a idrogeno intramolecolari che fanno diminuire l'entità delle interazioni intermolecolari.

Dalla conoscenza dell'entità di queste interazioni è possibile stimare la solubilità di un soluto in un solvente. La definizione di un parametro di solubilità parte dall'osservazione sperimentale in cui "il simile scioglie il simile", quindi solventi e soluti con parametri di solubilità simili tendono a formare soluzioni stabili. Inizialmente Hildebrand propose un parametro di solubilità correlato all'entalpia di evaporazione (ΔH_{vap}), partendo dall'assunzione che occorre superare le forze attrattive intermolecolari per vaporizzare il liquido così come per poterlo disciogliere. Il parametro di solubilità δ di Hildebrand è quindi definito dalla radice quadrata della densità di energia coesiva c (misura della resistenza delle forze intermolecolari che trattengono le molecole insieme nello stato liquido):

$$\delta = \sqrt{c} = \left(\frac{\Delta H_{vap} - RT}{V_m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

dove V_m è il volume molare della sostanza.

L'attendibilità di tale parametro è ottima per la descrizione di solventi apolari o debolmente polari ma non dà buoni risultati per solventi polari o dove sussistono legami a idrogeno: sostanze con lo stesso δ potrebbero risultare immiscibili. Per avere una migliore predizione venne formulata una nuova teoria da Hansen, scomponendo il valore di densità di energia coesiva in tre contributi (HSP, Hansen Solubility Parameters):

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2$$

- δ_D , componente relativa alle forze dispersive non polari;
- δ_P , componente relativa alle forze polari;
- δ_H , componente relativa ai legami a idrogeno.

Queste tre componenti si possono rappresentare in uno spazio cartesiano tridimensionale, detto spazio di Hansen, ottenendo per ogni sostanza una sfera centrata nel punto (δ_{D2} , δ_{P2} , δ_{H2}) e con raggio R_0 .

La distanza R_a (detta anche distanza HSP) tra i rispettivi centri di due sostanze è ottenuta estraendo la radice delle differenze delle loro componenti al quadrato:

Introduzione

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2}$$

dove δ_{D2} , δ_{P2} , δ_{H2} sono i parametri del soluto e δ_{D1} , δ_{P1} , δ_{H1} quelli del solvente. Il fattore 4 viene inserito solo per poter ottenere una sfera sul grafico, in quanto δ_D ha entità minore rispetto agli altri parametri. Si può definire anche un ulteriore indice, il RED (Hansen Relative Energy Difference):

$$RED = \frac{R_a}{R_0}$$

dove R_0 è il raggio della sfera di Hansen e rappresenta il più alto valore di R_a per il quale è permessa la solubilità delle due sostanze, una nell'altra. Si può quindi tracciare una sfera di raggio R_0 attorno al centro determinato dai tre parametri δ e poi verificare se R_a è minore, maggiore o molto vicino al valore di R_0 . Quindi se si hanno valori del RED minori di 1, ovvero se il solvente è all'interno della sfera del soluto, si avrà miscibilità totale, se il RED è maggiore di 1, ovvero se il solvente è al di fuori della sfera del soluto, si avrà immiscibilità, mentre se è circa 1 si potrebbe avere parziale solubilità²¹. A titolo di esempio si riporta la sfera di solubilità di Hansen per il PS presente in letteratura.

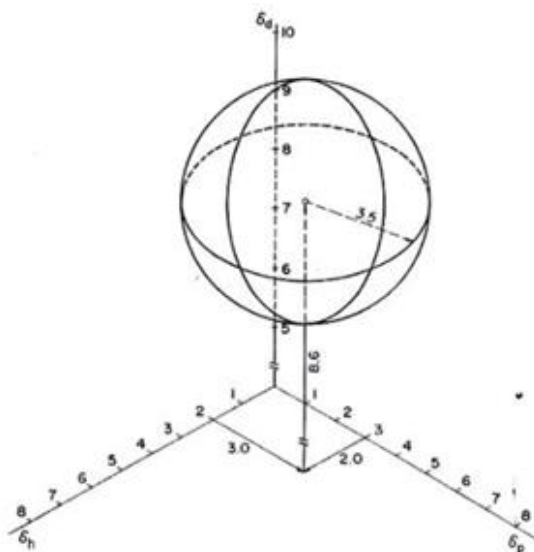


Figura 10. Sfera di solubilità di Hansen del polistirene, $\delta_D=8.6$, $\delta_P=3.0$, $\delta_H=2.0$ e $R=3.5$ (valori espressi in $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$).

1.8.1. HSPiP, SOFTWARE PER LO STUDIO DELLA SOLUBILITA'

Il software di calcolo HSPiP (Hansen Solubility Parameters in Practice) è stato ideato per poter predire la solubilità di una sostanza in diversi solventi e per creare un database con i valori HSP di moltissime sostanze. Principalmente HSPiP è in grado di:

Introduzione

- fornire i parametri di solubilità di Hansen (HSP) di un elevato numero di solventi e polimeri;
- calcolare i tre parametri HSP di una sostanza utilizzando uno dei “Metodo dei contributi di gruppo” proposti nella sezione DIY;
- costruire la sfera di Hansen di una sostanza a partire da misure sperimentali di solubilità;
- calcolare R_a (Distance HSP) tra due sostanze ipotizzandone la solubilità poiché quanto più è piccola la distanza HSP fra solvente e soluto tanto maggiore è la probabilità che il solvente solubilizzi il soluto;
- identificare tramite la funzione O (Organic) un solvente o una miscela di solventi con parametri HSP simili al solvente “target” ma migliori sotto il profilo della sicurezza²².

1.8.2. SOLUBILITA' DEI POLIMERI

La dissoluzione dei polimeri è un processo lento che avviene in due fasi:

- le molecole di solvente diffondono lentamente nel polimero con conseguente formazione di un gel rigonfiato;
- il gel si trasforma in una soluzione se le forze tra polimero e solvente sono maggiori di quelle tra le molecole di polimero¹³.

La solubilità dei polimeri dipende da diversi fattori tra cui il peso molecolare, il grado di cristallinità (con l'aumentare di questi parametri, la solubilità diminuisce), la temperatura e il grado di reticolazione (polimeri reticolati non si sciolgono). La velocità con cui si solubilizza un polimero dipende anch'essa dal peso molecolare e dal volume molare e più sono elevati, maggiore sarà il tempo di dissoluzione per via della più lenta diffusione delle macromolecole tra le molecole del solvente. Per soluzioni ideali il ΔH di miscelazione è nullo, quindi essendo il valore dell'energia di miscelazione dipendente solo dal ΔS , la formazione delle soluzioni sarà sempre favorita in quanto porta ad un aumento dell'entropia del sistema. Per soluzioni reali invece il ΔH di miscelazione è diverso da zero e si deve perciò tener conto dei contributi sia entalpici che entropici. Il ΔH di miscelazione è proporzionale alla costante dei gas, alla temperatura e al parametro di Flory-Huggins relativo alle interazioni tra polimero e solvente. Il ΔS di miscelazione invece dipende dalla distribuzione delle catene del polimero nel solvente. Si può predire ΔG_{mix} da proprietà chimico-fisiche del soluto e del solvente, quali l'entalpia di vaporizzazione e il volume molare.

1.9. CENNI DI FLUIDODINAMICA

In questo capitolo sono stati trattati alcuni aspetti della fluidodinamica perché nelle precipitazioni è risultata una variabile determinante non solo per modulare l'aspetto dei precipitati, ma anche per migliorare la rimozione dell'additivo bromurato dalla matrice polimerica. In particolare, in laboratorio, ci si è soffermati sulle modalità di alimentazione della soluzione da precipitare (portata e posizione di alimentazione della soluzione polimerica) e sull'impiego di diversi impeller per mantenere il sistema precipitante agitato. L'apparecchiatura preposta all'agitazione è costituita da due parti:

- parte esterna al sistema che si deve agitare, costituita da
 - motore (collegato ad un opportuno supporto) avente numero di giri fissi;
 - riduttore che permette di variare i giri dell'albero, altrimenti fissi e dipendenti dal numero di giri del motore.
- parte interna a contatto con il fluido, costituita da:
 - una o più giranti;
 - albero, elemento che collega la parte esterna a quella interna al fluido;
 - tenuta che evita la fuoriuscita o entrata di fluidi;
 - boccola, elemento di supporto di fondo per l'albero, che può essere presente o meno;
 - setti frangiflutti che, bloccando il moto del fluido, trasformano il moto rotatorio principale in un moto più efficace.

Un agitatore, anche se costituito dallo stesso tipo e numero di elementi, mostra prestazioni diverse se utilizzato in apparecchiature differenti. Solitamente per confrontare diverse giranti si fa riferimento alle sue prestazioni in una configurazione standard, configurazione di un reattore, dotato di agitazione, con dimensioni definite in funzione del diametro della girante mediante rapporti precisi. Il sistema utilizzato per l'agitazione di un mezzo fluido genera diversi tipi di flussi, quali:

- Il flusso primario, corrispondente a quello tangenziale, in rotazione solida con la girante. In assenza di setti, con solo questo tipo di moto, non si ottiene la miscelazione del fluido ma solo il suo movimento.
- Il flusso secondario (*Figura 11*), dipende dal tipo di girante e può essere radiale (il fluido da sopra o sotto la girante viene spinto in direzione radiale), assiale (il fluido da sopra la girante viene mandato sotto e viceversa) o misto (il fluido, per esempio, da sopra la girante viene mandato verso l'esterno diagonalmente).

Introduzione

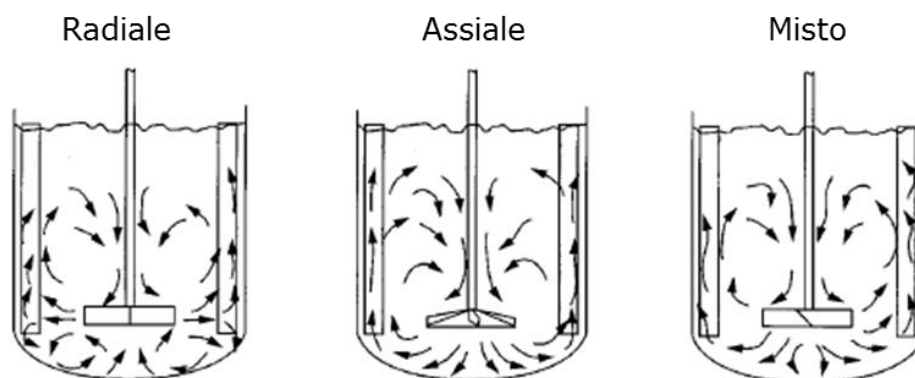


Figura 11. Rappresentazione schematica dei diversi tipi di flusso secondario.

- Il flusso terziario, fortemente influenzato dal tipo di girante, è un flusso che si crea vicino alla girante come i cosiddetti vortici di punta che causano la dispersione di molta energia. Le pale della girante muovendosi creano al di sotto di esse una zona di maggiore pressione e sopra si crea una zona di depressione, così il fluido spontaneamente cerca di spostarsi dalla zona inferiore a quella superiore e per questo, all'estremità della pala, si formano questi vortici.

Per descrivere i sistemi di agitazione, vengono spesso utilizzati dei numeri adimensionali che rappresentano dei rapporti tra diverse forze. I numeri che vengono solitamente considerati quando si tratta di fluidodinamica sono il numero di Reynolds, il numero di potenza e il numero di pompaggio. Il numero di Reynolds (Re) è proporzionale al rapporto fra le forze d'inerzia e le forze viscosive, il numero di potenza (Np) mette in relazione la potenza elettrica assorbita dal motore e le caratteristiche del fluido che deve essere agitato mentre il numero di pompaggio (Nq) correla la portata pompata dalla girante e le caratteristiche del fluido. Per ogni girante si è notato che, in regime laminare ($Re < 10$), Np è proporzionale all'inverso del numero di Reynolds, mentre in regime turbolento ($Re > 10^4$), Np è costante. Un andamento simile si nota anche per Nq in funzione di Re . Ogni girante, in configurazione standard e in regime turbolento, ha uno specifico numero di potenza e numero di pompaggio. Questi numeri sono utili per il dimensionamento delle varie parti del sistema di agitazione, come per esempio il motore, e permettono di fare le prime valutazioni sull'impianto da realizzare.

Lo scale-up di un sistema agitato può essere effettuato rispettando diversi tipi di similitudini con l'impianto pilota o di laboratorio. Questi criteri di scala sono:

- la similitudine geometrica, in cui vengono mantenuti gli stessi rapporti tra le dimensioni del reattore e del sistema di agitazione;

Introduzione

- la similitudine cinematica, vengono mantenute costanti le grandezze che dipendono dalla velocità della girante (stesso numero di giri) e varia quindi la velocità di punta ($N \times D$, numero di giri moltiplicato per diametro girante) oppure si mantiene costante la velocità di punta;
- la similitudine dinamica, in cui vengono mantenuti costanti i rapporti tra le forze e quindi i numeri adimensionali.

La scelta del criterio dipende da ciò che ci si aspetta dal sistema che si vuole dimensionare e quindi si deve capire quale grandezza influisce di più sul sistema; infatti, non si possono mantenere tutte e tre le similitudini contemporaneamente.

Il primo obiettivo di un apparato di agitazione è la miscelazione e si possono presentare diversi sistemi che si devono rendere omogenei: liquidi miscibili, liquidi immiscibili e sistemi solido-liquido.

Si deve, innanzitutto, definire quando si considera un sistema omogeneo. Con un tracciante e un sensore ottico, si stabilisce che il sistema ha raggiunto l'omogeneità quando il segnale in uscita dal sensore è $\pm 5\%$ del valore che si registrerebbe a un tempo infinito di miscelazione. Il tempo necessario per la miscelazione (blend time) viene chiamato Θ_{95} e dipende da N_p e dalle caratteristiche geometriche. Diverse giranti con stessa potenza specifica (P/V) omogeneizzano nello stesso tempo, per questo il rapporto P/V è uno dei criteri scelti per lo scale up. Per reattori in continuo è fondamentale confrontare il tempo di residenza del fluido all'interno dell'apparato e il Θ_{95} , per verificare se è possibile ottenere un sistema omogeneo in quelle condizioni.

Nel caso di liquidi immiscibili si deve ottenere, mediante miscelazione, la dispersione di un liquido (fase dispersa) nell'altro (fase continua) e quindi una sospensione. La dimensione delle gocce della fase dispersa dipende dall'agitazione e la si può trovare in letteratura. Si ha, in realtà, una distribuzione della dimensione, in quanto si instaura un equilibrio dinamico, quindi gocce piccole tendono a coalescere e gocce grandi tendono a separarsi. Per la teoria delle turbolenze, in regime turbolento sono presenti vortici (instabili e caotici) aventi energie che possono essere rese disponibili, rappresentano quindi energia potenziale che può essere ceduta. Il trasferimento di questa energia al fluido provoca la rottura delle gocce, mentre due gocce piccole non è certo che si uniscano perché devono avere abbastanza energia per vincere le forze repulsive.

Nel caso della miscelazione di un solido in un liquido, si vogliono disperdere le particelle di solido e quindi si deve calcolare quanto si deve agitare e quindi la minima energia

Introduzione

necessaria per farlo. Variando la velocità di rotazione, si possono verificare diverse situazioni, descritte in *Figura 12*.

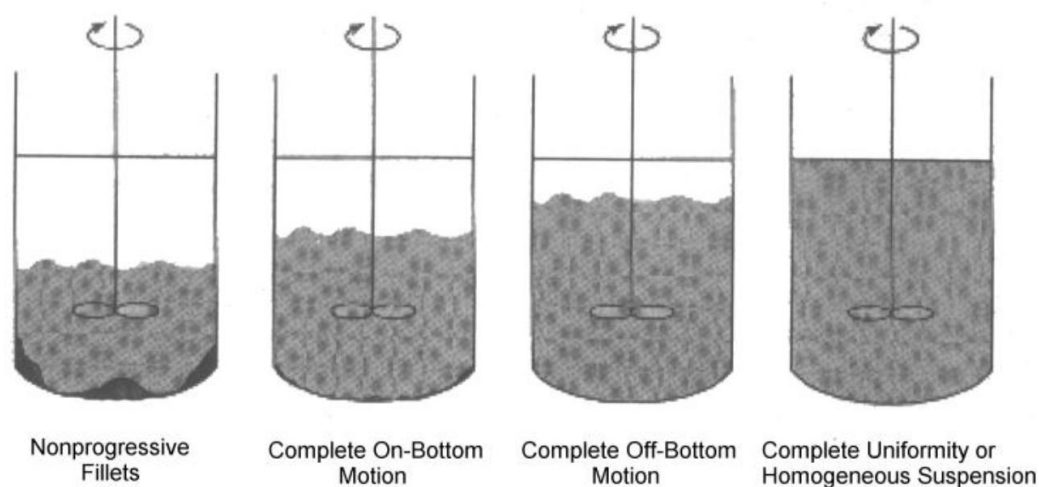


Figura 12. Sistemi agitati con velocità della girante crescente verso destra.

A velocità bassa, si ha un deposito di solido sul fondo e poche particelle che si muovono leggermente. Aumentando la velocità, aumenta la nuvola di solido disperso con eventuale solido residuo in movimento sul fondo, si arriva quindi alla condizione “just suspension” (JS) in cui tutto il solido è disperso ed è probabile ci sia uno strato superiore di liquido incontaminato dal solido. Incrementando ancora la velocità di agitazione si giunge alla dispersione completa del solido in tutto il volume di liquido. A livello industriale è importante raggiungere almeno la condizione JS, infatti oltre questa situazione non si ha più un incremento del coefficiente di trasporto di materia, che aumenta con la velocità di rotazione. Quindi in questa condizione si ottiene la dispersione completa del solido con la minima potenza utilizzata. Le sospensioni si ottengono grazie alle forze di interazione tra particella e liquido e ancora una volta i vortici possiedono l’energia per incrementare l’energia potenziale delle particelle e quindi sospenderle. È possibile calcolare il numero di giri della girante necessari per raggiungere la condizione di just suspension con un dato agitatore e conoscendo le caratteristiche del fluido e del solido (densità, concentrazione e dimensione). Le giranti più adatte per sospendere un solido più denso del liquido sono quelle assiali, grazie alle quali il fondo del recipiente (dove è presente il solido e dove viene scaricato il fluido) è la zona più turbolenta e quindi con più energia che può essere trasferita al solido. Il tempo di solubilizzazione dipende dalla dimensione delle particelle, dal

Introduzione

sistema di agitazione, dalla solubilità del solido nel liquido e dalla diffusività cioè da come si muove il solido nel fluido.

La fluidodinamica è molto importante anche per sistemi reagenti agitati. Sulla selettività in un prodotto influisce la reazione e la sua cinetica, la temperatura ma anche la fluidodinamica. Se per esempio si avessero delle reazioni parassite tra il prodotto principale e un reagente, un mal mescolamento del sistema potrebbe portare alla formazione di una gran quantità di un prodotto secondario.

In relazione alle reazioni chimiche si possono distinguere tre tipi di mescolamento:

- Il macromescolamento, corrisponde all'ottenere o meno un sistema omogeneo e in che tempi e la scala di riferimento è la dimensione del reattore;
- Il mesomescolamento, riguarda come si alimentano i reagenti dato che questo influisce sulle reazioni e sulle precipitazioni e la scala di riferimento è la dimensione caratteristica dell'alimentatore e la portata d'alimentazione;
- Il micromescolamento, riguarda la reazione e ha a che fare con i vortici che rimescolano le varie specie chimiche. La scala di riferimento è l'ordine di grandezza dei vortici (micrometri).

Le selettività e le rese dipendono quindi dal punto di alimentazione dei reagenti. Analogamente in un processo di precipitazione, il punto di alimentazione della soluzione da precipitare influisce sulla forma del precipitato. È importante quindi l'altezza del bocchello di alimentazione, in quanto alimentare vicino alla girante vuol dire alimentare in una zona ad elevata turbolenza, quindi ottenere una resa maggiore e un precipitato migliore.

2. PARTE SPERIMENTALE

2.1. SCOPO TESI

Oggetto della tesi è l'approfondimento del processo di solvolisi per il riciclo di materiali polistirenici espansi e non, descritto nei brevetti Versalis WO 2005/023922 e WO 2007/009559.

Il lavoro sperimentale si è articolato in due fasi.

La prima fase della tesi è stata dedicata allo studio delle condizioni operative più adeguate per la realizzazione di un impianto industriale (demo) secondo le condizioni del brevetto Versalis che prevede cicli successivi di dissoluzione e precipitazione per purificare il polimero dall'EBCD e poterlo quindi riutilizzare come GPPS vergine (il contenuto massimo di EBCD è di 100 ppm, per legge).

Esso prevede l'impiego di dialchilcarbonati o loro miscele come solventi e di butanolo come non-solvente, in quanto termicamente stabili i primi (elevate temperature di ebollizione e di flash point) e con infiammabilità moderata il secondo; entrambi i solventi non presentano particolari problematiche di tossicità per l'uomo e per l'ambiente. Sono stati sperimentati anche diversi sistemi di agitazione per stabilire l'influenza della fluidodinamica sul processo e sul prodotto.

La seconda parte della tesi è stata focalizzata sulla ricerca di coppie solvente - non solvente più performanti nella purificazione del polimero dall'EBCD (ovvero che richiedano meno cicli di dissoluzione e precipitazione successivi). Per raggiungere tale obiettivo è stato utilizzato il software HSPiP, basato sui parametri di solubilità di Hansen.

2.2. MATERIALI UTILIZZATI

Polimero da riciclare

Nell'impossibilità di reperire polistirene espandibile contenente esabromociclododecano da post consumo, si è preferito in questa prima fase del progetto utilizzare un sistema modello costituito da GPPS in forma di polvere fine (dimensionale media = 0.351 mm) contenente esabromociclododecano.

Questo materiale è stato realizzato ricorrendo alla tecnologia dell'estrusione partendo da GPPS Versalis grado Edistir N3782 in granuli e da esabromociclododecano in polvere. I granuli di GPPS e la quantità obiettivo di additivo flame retardant vengono caricati in tramoggia. Il materiale, avanzando nell'estrusore, fonde e grazie a due viti corotative,

Parte sperimentale

l'EBCD si distribuisce omogeneamente nella matrice polistirenica. Al termine vengono estrusi quattro fili di polistirene additivato, raffreddati in acqua e poi tagliati in forma di granulo, il quale è successivamente macinato con un mulino in forma di polverino.

Solventi e non-solventi

I seguenti solventi sono stati acquistati da EMD Millipore Corporation: 2-butanolo 99.0%, dimetilcarbonato 99%, propilencarbonato 99.0% e 2-propanolo 99.5%.

Etanolo assoluto anidro (99.9%) è stato acquistato da Carlo Erba.

Etilbenzene e acetone, invece, sono di produzione Versalis.

2.3. DISSOLUZIONE DI GPPS

Nella prima fase di sperimentazione, le soluzioni di polistirene (in DMC o in EB) sono state realizzate con l'apparecchiatura di *Figura 13*. Essa consiste in un becher incamicciato collegato ad un bagno ad acqua e dotato di sistema di agitazione modello Ultra Turrax "T50" con impeller S 50 N - W 65 SK Cutting head, impostato a 5000 giri al minuto. Le soluzioni di polimero sono state preparate riscaldando alla temperatura obiettivo (25 o 50°C) il solvente nel becher e aggiungendo sotto agitazione il GPPS polverino in quantità tale da ottenere le soluzioni a diversa concentrazione (massa polverino/massa soluzione).

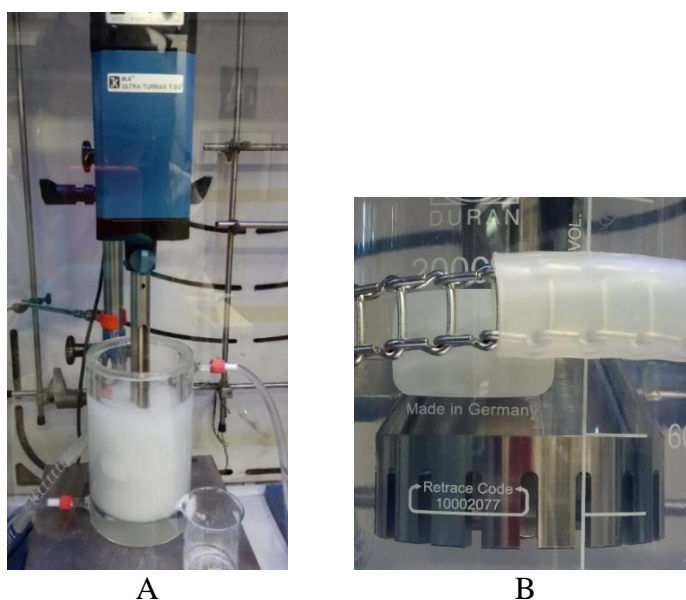


Figura 13. (A) Set up utilizzato per la solubilizzazione di GPPS e (B) impeller utilizzato nella prima fase di sperimentazione.

Nella seconda fase di sperimentazione, le soluzioni di polistirene (in DMC o in EB) per lo studio delle cinetiche di purificazione del GPPS da EBCD, sono state preparate in reattore

Parte sperimentale

in vetro incamiciato collegato ad un bagno ad acqua e dotato di sistema di agitazione ad ancora (velocità di agitazione: 100 rpm).

Tempi e temperature operative, così come la modalità di addizione del GPPS in solvente sono identiche a quelle utilizzate per la prima fase di sperimentazione (apparecchiatura in *Figura 14*).



Figura 14. Set up utilizzato per la solubilizzazione di GPPS nella seconda fase di sperimentazione.

2.4. PRECIPITAZIONE

Le prove di precipitazione sono state effettuate con diversi assetti operativi che verranno descritti nel dettaglio nei paragrafi seguenti.

Scopo della tesi era infatti studiare tutti i fattori che possono influenzare il processo di precipitazione:

- fattori fluidodinamici; giranti e punto di alimentazione della miscela da precipitare;
- fattori chimici; coppie di solventi e non-solventi.

Entrambe le tipologie di fattori influenzano l'aspetto del precipitato e la resa di rimozione dell'EBCD dal polimero.

La prima serie di prove è stata eseguita in un becher. Per ogni prova si è provveduto all'aggiunta lenta e costante della soluzione di GPPS al non-solvente o alla miscela di non-

Parte sperimentale

solventi, sotto agitazione meccanica. Inizialmente, le precipitazioni esplorative sono state effettuate rispettando un rapporto (in massa) tra soluzione da precipitare e non-solvente di 1:10, considerato un buon compromesso tra l'ottenimento di un precipitato abbastanza disperso e l'utilizzo di una quantità non eccessiva di volumi di solventi, con conseguente contenimento dei costi per il loro recupero.

Il polimero ottenuto viene poi filtrato ed essiccato in stufa a 67°C e 30 mbar per 24 ore. Sulla base delle osservazioni sperimentali raccolte nella prima fase, si è implementato il set up sperimentale per le prove di precipitazione (sistema di agitazione, modalità e posizione del punto di alimentazione, temperature, portata di soluzione da precipitare, rapporto soluzione da precipitare e non-solvente). Con l'assetto implementato sono state condotte le cinetiche di purificazione del GPPS da EBCD.

2.5. STUDIO DELLA SOLUBILITA' DELL'EBCD

Per individuare la coppia solvente/non-solvente più idonea per il processo di solvolisi e purificazione di GPPS da EBCD, si è resa necessaria una verifica sperimentalmente della solubilità dell'EBCD (solido cristallino) in diversi solventi organici, in quanto sono disponibili pochi dati in letteratura.

Sulla base di quanto riportato nel paragrafo introduttivo 1.8, al quale si rimanda per i dettagli, per testare la solubilità dell'EBCD sono stati scelti solventi con diversa polarità: 2-butanolo, metanolo, acetone, etilbenzene, dimetilcarbonato, propilencarbonato, acetato di etile, cicloesano e limonene. Nello specifico sono stati addizionati 0.075 g di EBCD in 25 g di ciascun solvente, concentrazione corrispondente alla quantità di additivo che si avrebbe in una soluzione al 15% di GPPS nel solvente (concentrazione che probabilmente si tratterà in impianto industriale) con un polverino contenente il 2% di EBCD, corrispondente alla più alta percentuale di flame retardant che è possibile trovare nei manufatti da recuperare.

$$m_{GPPS\ polverino} = \frac{conc\%_{soluzione} * m_{solvente}}{100} = \frac{15 * 25}{100} = 3.75g$$
$$m_{EBCD} = m_{GPPS\ polverino} * \frac{conc\%_{EBCD}}{100} = 3.75 * \frac{2}{100} = 0.075 g$$

Nei solventi in cui la prima aliquota è risultata solubile, se ne sono aggiunte ulteriori fino a ottenere una soluzione sovrassatura, sulla quale è stata determinata la quantità di bromo,

Parte sperimentale

utile per calcolare la solubilità dell'EBCD in ogni solvente. In seguito sono state preparate delle soluzioni sovrassature di esabromociclododecano negli stessi solventi, aggiungendo una quantità pari a 1, 2 o 4 grammi, a seconda delle solubilità precedentemente stimate; le miscele sono state scaldate a 50°C per 40 minuti e dopo raffreddamento è stata determinata la quantità di bromo su un'aliquota del solvente, avendo prima verificato che a freddo fosse presente una certa quantità di solido indisciolti in ciascun contenitore.

Dalla quantità di bromo determinata nelle soluzioni, è stata calcolata la solubilità dell'EBCD nei diversi solventi. Questi dati sperimentali sono stati utilizzati per determinare il raggio della sfera di solubilità dell'EBCD con il software HSPiP e di conseguenza per individuare i potenziali solventi in grado di mantenere in soluzione l'additivo bromurato e di precipitare il polistirene.

2.6. TECNICHE ANALITICHE

Vengono ora riportate le tecniche analitiche utilizzate per la determinazione della distribuzione dei pesi molecolari e della quantità di bromo e per la misura della viscosità delle soluzioni di polimero.

2.6.1. ANALISI GPC

Per determinare se durante il processo di solvolisi i polimeri a peso molecolare inferiore rimangono in soluzione nella miscela solvente/non-solvente e quindi se avviene una separazione dei pesi molecolari oppure se le catene polimeriche subiscono una degradazione, è stata effettuata l'analisi GPC (cromatografia a permeazione di gel).

L'analisi GPC, anche chiamata cromatografia di esclusione sterica (SEC), è una cromatografia liquida che separa le molecole presenti nel campione in base alle loro dimensioni in soluzione.

Parte sperimentale

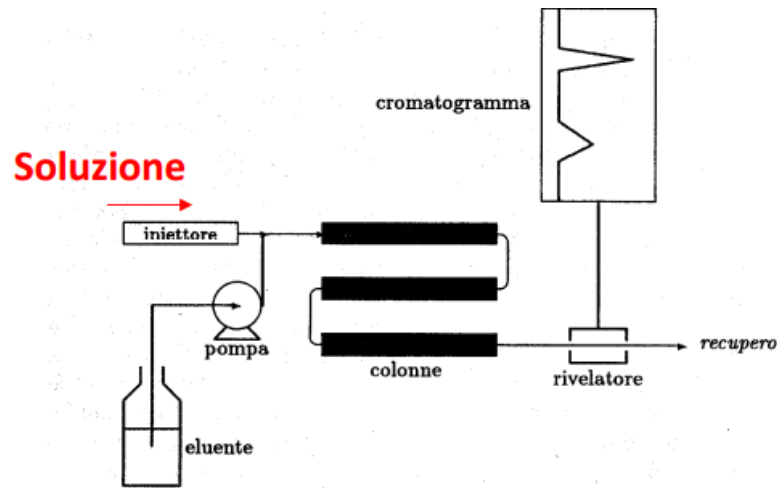


Figura 15. Schema strumentazione per analisi GPC.

L'apparecchiatura è costituita da:

- pompa a iniezione che garantisce un flusso regolare della soluzione eluita, controllato mediante l'iniezione di uno standard interno (toluene) prima di ogni analisi (piccole variazioni di volumi eluiti portano a grandi variazioni di peso molecolare);
- sezione di stripping dei gas dal campione iniettato per ottenere un miglior segnale al detector (in genere un rifrattometro);
- una o più colonne in cui si ha la separazione del campione in funzione delle dimensioni delle macromolecole;
- detector.

I detector utilizzati in GPC si distinguono in rivelatori di concentrazione, sensibili alla quantità di soluto e rivelatori di dimensione, sensibili al volume delle macromolecole. Inoltre sono definiti universali se misurano una proprietà globale della fase mobile o specifici se misurano una caratteristica specifica del soluto. Il rivelatore più utilizzato è il rifrattometro. È un rivelatore universale e si basa sulla misura dell'indice di rifrazione della soluzione in uscita dalla colonna, il cui valore è modificato dalla presenza del soluto, in modo proporzionale alla sua concentrazione. Il rivelatore spettrofotometrico registra invece l'assorbimento di una determinata lunghezza d'onda in funzione del tempo mentre il tipo a serie di fotodiodi (DAD), l'assorbimento di tutto lo spettro UV-visibile. Il detector viscosimetrico, che misura la viscosità intrinseca, e quello a diffusione della luce sono sensibili alle dimensioni delle macromolecole per cui sono rivelatori assoluti che devono essere accoppiati ad un rivelatore di concentrazione per determinare la distribuzione delle masse molecolari. Il rivelatore a diffusione della luce si basa sul fenomeno del light scattering generato dal campione colpito da un laser. Viene misurata la luce diffusa che è

Parte sperimentale

proporzionale alla massa molecolare delle molecole colpite dalle radiazioni. Questo detector è utile per polimeri incogniti, dei quali non sono note le costanti k e α (dipendono dalla coppia polimero-solvente) e per polimeri ramificati che possono avere stessa massa molecolare di un polimero lineare, ma volume idrodinamico inferiore.

Il riempimento delle colonne è poroso, costituito da piccole particelle di polimero con alto grado di reticolazione, di solito polistirene reticolato con o-divinilbenzene. Le dimensioni dei pori determinano una accessibilità differenziata alle molecole di soluto e quindi permettono la loro separazione. Il volume totale delle colonne (V_c) è dato dalla somma:

$$V_c = V_m + V_0 + V_p$$

dove V_m è il volume della matrice solida, V_0 è il volume interstiziale tra le particelle dell'impaccamento (fase mobile) e V_p è il volume dei pori (fase stazionaria). Durante l'eluizione le molecole di soluto si distribuiscono tra la fase mobile, tutta accessibile, e quella frazione di fase stazionaria che si trova nei pori di dimensione maggiore rispetto le molecole stesse. Quindi il volume di ritenzione, V_r , di un soluto dipende dalle dimensioni delle molecole e dalla porosità della colonna. Le molecole aventi una dimensione tale da poter entrare in ogni poro della fase stazionaria mostrano un volume di ritenzione $V_r = V_0 + V_p$ mentre quelle più grandi di tutti i pori passano solo nella fase mobile per cui avranno un $V_r = V_0$. Le molecole, invece, con una dimensione intermedia penetrano solo in una parte dei pori per cui il loro volume di ritenzione sarà pari a:

$$V_r = V_0 + K_{SEC} \times V_p$$

dove K_{SEC} è il coefficiente di distribuzione del soluto nella fase stazionaria ed è un numero compreso fra 0 e 1. Per determinare la massa e le dimensioni delle macromolecole tramite cromatografia ad esclusione, è richiesta una taratura. La calibrazione dello strumento viene effettuata con campioni monodispersi (indice di dispersione inferiore a 1.1), a diverso peso molecolare, di soluzioni di polistirene ottenuto mediante sintesi anionica. Non essendo disponibili campioni monodispersi di ogni tipo di polimero, si è ricorso al modello idrodinamico. Si è messo quindi in relazione il volume di ritenzione con il volume idrodinamico delle macromolecole, espresso mediante la viscosità intrinseca. Il volume idrodinamico V_i è così definito:

$$V_i = [\eta] * M$$

V_i è il parametro che controlla l'accesso o meno delle macromolecole nei pori del riempimento della colonna e ne determina il volume di ritenzione. Si assume che nelle stesse condizioni operative, allo stesso tempo di ritenzione, escono macromolecole con lo

Parte sperimentale

stesso volume idrodinamico, indipendentemente dalla natura della macromolecola. Si effettua così una calibrazione universale. La viscosità intrinseca $[\eta]$, secondo l'equazione di Mark-Houwink, è equivalente a:

$$[\eta] = k * M^\alpha$$

dove k e α sono costanti che dipendono dalla coppia polimero-solvente e M è il peso molecolare medio viscosimetrico. Conoscendo la viscosità intrinseca dello standard (polistirene) e del campione che si sta analizzando e la massa molecolare dello standard che esce a quel tempo di ritenzione, si ricava la massa molecolare della frazione di polimero in esame che eluisce allo stesso tempo di ritenzione. Le condizioni operative variano in base al polimero da analizzare (il polistirene viene eluito con THF a temperatura ambiente) e la concentrazione della soluzione di polimero deve essere sufficiente per essere rilevata ma non troppo elevata per evitare la saturazione delle colonne (circa 2.5 mg/mL). Dal cromatogramma si ricava poi il grafico dell'abbondanza relativa delle macromolecole in funzione del logaritmo della massa molecolare. Si ottiene normalmente un grafico a campana e vengono forniti i valori di massa molecolare nominale, ponderale, medio z , indice di polidispersità (rapporto fra peso molecolare ponderale e peso molecolare nominale) e massa molecolare al picco²³.

2.6.2. DETERMINAZIONE DELLA VISCOSITA' DELLE SOLUZIONI

La determinazione della viscosità delle soluzioni di polistirene in dimetilcarbonato è fondamentale per poter dimensionare correttamente il futuro impianto industriale di riciclo di EPS.

La viscosità è una misura della difficoltà che si riscontra nel far scorrere un fluido e nella legge di Newton rappresenta la costante di proporzionalità (η) tra lo sforzo di taglio τ e la velocità di deformazione di taglio o gradiente di velocità $\dot{\gamma}$.

$$\tau = \eta * \dot{\gamma}$$

Ha le dimensioni di uno sforzo moltiplicato per un tempo: l'unità di misura nel sistema internazionale è il Pa×s mentre nel sistema centimetro-grammo-secondo (cgs) è il Poise. Fluidi costituiti da molecole semplici e soluzioni diluite di macromolecole seguono questa legge, quindi quando la viscosità è costante e non dipende dalle altre due variabili, i fluidi sono detti newtoniani. I liquidi che non seguono la legge di Newton sono detti non newtoniani e la viscosità dipende dallo sforzo applicato. Se aumenta sono detti liquidi dilatanti se invece cala sono detti liquidi pseudoplastici, tra i quali si ricordano i polimeri

Parte sperimentale

fusi e in soluzione concentrata. Per i liquidi pseudoplastici si osserva che a velocità di deformazione molto piccole e molto grandi, la viscosità è costante e lo sforzo ha andamento lineare. Per cui il fluido risulta newtoniano in due regimi caratterizzati da due diversi valori di viscosità. Mentre per valori intermedi di velocità di deformazione si ha un calo progressivo della viscosità. Questo comportamento si spiega facilmente pensando che, a basse sollecitazioni le macromolecole mantengono la loro conformazione a gomitolo statistico, mostrano bassa tendenza a fluire e quindi alto valore di viscosità. Al contrario, aumentando l'intensità della sollecitazione, le molecole tendono ad allinearsi e a liberarsi quindi diminuisce la resistenza al flusso e di conseguenza la viscosità. La viscosità dipende in modo esponenziale dalla temperatura, per cui tale variabile risulta un parametro molto importante per controllare operazioni di processo, tenendo però conto dei costi, della difficoltà nel trasferire calore ai polimeri e della possibilità di causare la degradazione del materiale.

La reometria è la parte della reologia che si occupa delle misure delle proprietà e delle costanti reologiche dei materiali. A questo scopo vengono utilizzati dei viscosimetri, nei quali il materiale viene sottoposto a flusso viscosimetrico e viene così determinata la viscosità η in regime di taglio. Il flusso laminare che si realizza nei viscosimetri tradizionali è importante dal punto di vista tecnologico perché i polimeri allo stato fuso o in soluzione concentrata sono generalmente manipolati in questo modo: data l'elevata viscosità, il flusso laminare è quello più frequente mentre quello turbolento lo si riscontra solo per concentrazioni molto basse.

La misura di viscosità della soluzione più concentrata di GPPS in dimetilcarbonato (30%) è stata effettuata con un reometro rotazionale a controllo di deformazione Ares LS II della ditta TA Instruments, utilizzando la geometria Couette riportata in *Figura 16*.

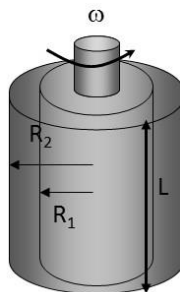


Figura 16. Reometro rotazionale a controllo di deformazione con geometria Couette con $R_1=32$ mm, $R_2=34$ mm e $L=33.5$ mm.

Il fluido viene posto tra i due cilindri concentrici e uno si muove rispetto all'altro, che invece è fisso. Le prove si eseguono in regime stazionario, a 50°C , e a diverse velocità di

Parte sperimentale

deformazione. Così facendo si misura il momento torcente creato dal fluido. La direzione del flusso è tangenziale alle pareti cilindriche e il gradiente di velocità è diretto lungo il raggio. Trascurando le zone agli estremi dei due cilindri, il moto del fluido può essere rappresentato da quello di una serie di lamine cilindriche concentriche. Il cilindro esterno rotante trascina la lamina di fluido che gli è a diretto contatto, la quale trascina la lamina immediatamente più interna e così fino alla lamina a contatto con il cilindro interno. All'equilibrio, il momento torcente sul cilindro stazionario deve essere uguale a quello su qualsiasi lamina compresa fra i due raggi dei due cilindri.

$$M(R_i) = 2\pi r L \times \tau(r) \times r$$

Dalla quale si ottiene:

$$\tau(r) = \frac{M}{2\pi r^2 L}$$

Determinare la velocità di deformazione $\dot{\gamma}$ sarebbe complicato se non si conoscesse la curva di flusso e se la si dovesse determinare con questo strumento. Si può però rendere molto piccola la differenza fra i raggi dei due cilindri, quindi ci si porterebbe in un caso simile a quello di due piatti piani e paralleli, distanziati da una distanza pari alla differenza dei raggi d , in movimento uno rispetto all'altro con una velocità lineare pari alla velocità tangenziale $R \times \omega$ dove ω è la velocità angolare del cilindro esterno. Quindi risulta:

$$\dot{\gamma} = \frac{R \times \omega}{d}$$

Dalle ultime due equazioni è possibile determinare la curva di flusso di un fluido ma non si è in grado di descrivere il comportamento del fluido nella zona sottostante il cilindro interno. Per questo motivo il fondo del cilindro interno spesso è una superficie conica in cui il vertice poggia sulla base del cilindro esterno²³. Le misure di viscosità delle altre soluzioni di polistirene in dimetilcarbonato, a concentrazioni inferiori, sono state effettuate con il viscosimetro VISCOMATE VM-10A che sfrutta il principio della risonanza applicato ad un'asta metallica, alla cui estremità è presente una massa inerte.

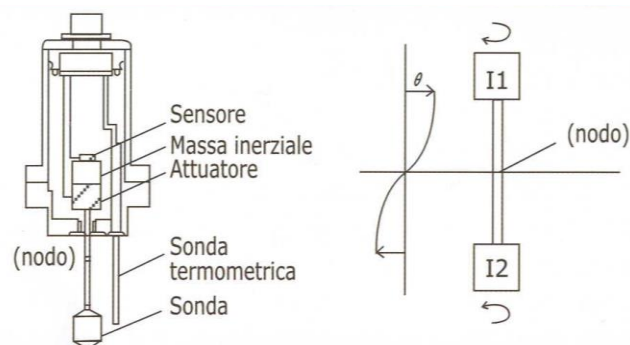


Figura 17. Schema dello strumento VISCOMATE VM-10A.

Parte sperimentale

All'asta sono applicate delle forze rotazionali oscillatorie attraverso un attuatore piezoelettrico. L'asta è bloccata in un punto nodale nel quale l'ampiezza di oscillazione è uguale a zero. Per il principio di risonanza, l'altra estremità dell'asta oscilla in senso contrario rispetto alla parte superiore. Siccome la parte inferiore dell'asta con la massa inerte è immersa in un liquido, questa incontrerà un attrito dovuto al movimento del liquido stesso. La differenza di oscillazione tra la parte superiore ed inferiore fornisce il dato che, misurato e trasformato in segnale elettrico da un sensore di accelerazione angolare, viene poi convertito in dato di viscosità. L'aspetto più critico del loro principio di funzionamento è che generano un flusso di taglio la cui cinematica è molto complicata e risulta difficile realizzare una situazione di shear rate uniforme. Questo significa che è possibile stimare solo un valore medio della shear rate che viene applicata, conoscendo la frequenza di oscillazione della sonda. Per fluidi non newtoniani questo impedisce di risalire correttamente al valore della viscosità. Per fluidi newtoniani, invece, almeno nell'intervallo di velocità di deformazione in cui opera questo strumento, è possibile considerare il dato di viscosità fornito dallo strumento come estremamente attendibile. Le misure di viscosità, anche per questi campioni, sono state effettuate a 50°C, in modo da analizzare delle soluzioni omogenee.

2.6.3. DETERMINAZIONE DEL BROMO

Lo scopo principale di questo processo di solvolisi è riuscire a separare l'EBCD dal polistirene, smaltirlo adeguatamente e riciclare il polimero.

Le analisi quantitative del bromo sono state effettuate sul polverino tal quale, sulle soluzioni di GPPS iniziali, sui precipitati e sulle miscele di solvente e non-solvente che si ottengono al termine delle precipitazioni.

Il contenuto di bromo nei campioni di polimero è stato determinato con un metodo analitico messo a punto all'interno della Società e non divulgabile integralmente.

Il campione di polimero è decomposto per combustione in un opportuno dispositivo. Il bromo, convertito in acido bromidrico, è dosato come ione bromuro via cromatografia ionica.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

In questa sezione sono riportati e discussi i risultati sperimentali ottenuti.

3.1. SOLUZIONI DI GPPS POLVERINO

I manufatti in polistirene espanso, a causa della loro bassa densità, occupano un grande volume. Ciò ha provocato non poche difficoltà operative legate alla loro manipolazione in laboratorio come è evidenziato in *Figura 18*, dove è raffigurato il quantitativo di EPS che andrebbe disciolto in 45 grammi di solvente per ottenere una soluzione concentrata al 15% in peso (concentrazione che, come vedremo oltre nel testo è risultata essere quella più idonea per questo processo).



Figura 18. 8 grammi di EPS andrebbero sciolti in 45 grammi di DMC, per ottenere una soluzione con concentrazione del polimero pari al 15%.

Per questo motivo in questa fase di studio si è preferito utilizzare, al posto di manufatti di EPS, un sistema modello costituito da GPPS grado Edistir N3782 macinato fino a ottenere una polvere con dimensionale di 0.351 mm.

Il GPPS polverino, con e senza additivo bromurato, è stato solubilizzato nelle condizioni operative viste al paragrafo 2.3. in dimetilcarbonato (DMC) per riprodurre il brevetto Versalis WO 2007/009559 e in etilbenzene, ottimo solvente per il polistirene.

In un primo momento sono state realizzate “soluzioni” di GPPS polverino in DMC con concentrazione in peso (massa GPPS/massa soluzione) pari a 2, 5, 15 e 30%, a 25°C. Si è però osservato che a 25°C il polimero non si solubilizzava nel DMC; per cui la temperatura è stata incrementata fino a 50°C, temperatura alla quale le soluzioni appaiono omogenee anche se opalescenti, in particolare la soluzione al 30% in peso (*Figura 19*).

Risultati e discussione

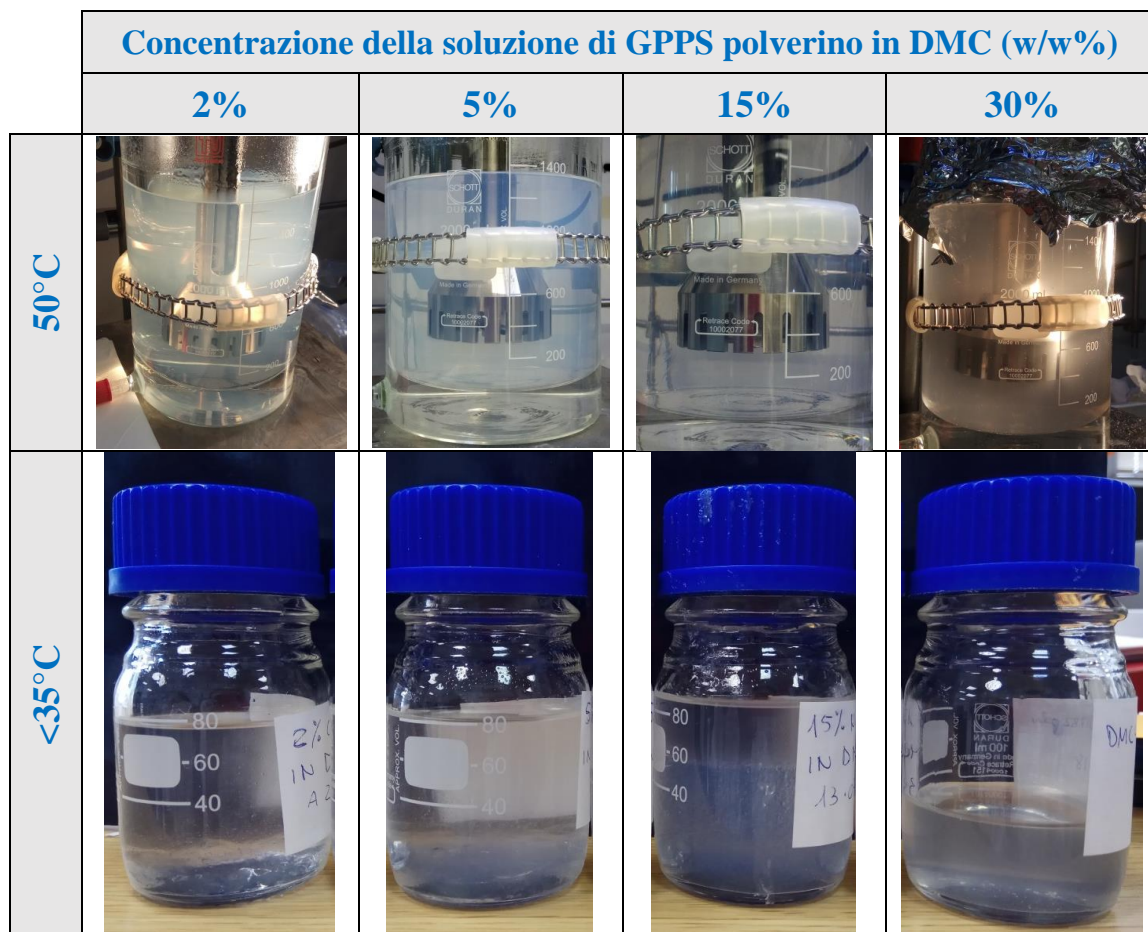


Figura 19. Aspetto delle soluzioni al 2, 5, 15 e 30% di GPPS polverino in DMC, a 50°C e a temperatura inferiore a 35°C.

Durante il raffreddamento è stato osservato che, mentre la soluzione al 30% non modifica il suo aspetto, come se fosse una soluzione stabile, le altre soluzioni a concentrazione inferiore (pari al 2, 5 e 15%) già a 35°C mostrano una separazione di fase: formazione di una fase liquida superiore e una fase gel inferiore, probabilmente costituita da polimero rigonfiato del solvente (*Figura 19*).

Il motivo per cui la soluzione più concentrata non mostra smiscelazione a freddo è probabilmente dovuto al fatto che tutta la massa della soluzione è formata da polimero rigonfiato.

Per verificare se la smiscelazione delle soluzioni nelle due fasi comporta anche un frazionamento del polimero in base ai pesi molecolari, è stata eseguita l'analisi GPC del polimero contenuto in entrambe le fasi. I risultati analitici (*Tabella 2*) confermano quanto ipotizzato: nella fase gel sono presenti i pesi molecolari alti, mentre nel solvente restano disciolte le macromolecole a basso peso molecolare.

Risultati e discussione

Tabella 2. Pesì molecolari delle due fasi delle soluzioni al 5 e 15% e dell'unica fase della soluzione al 30% di GPPS in DMC. Per confronto sono riportati i pesì molecolari del GPPS polverino.

Edistir N3782		Mn	Mw	Mw/Mn	Mz	MP
TQ	<i>Polverino</i>	85240	187042	2,19	309473	174849
in Soluzione al 5% in DMC	fase solvente	34435	68495	1,99	104726	72177
	fase gel	109661	205196	1,87	316198	183303
in Soluzione al 15% in DMC	fase solvente	30448	64829	2,13	103961	64492
	fase gel	90311	190740	2,11	312261	175665
in Soluzione al 30% in DMC	fase gel	82680	188108	2,28	311113	175744

Quanto mostrato in *Tabella 2* risulta evidente sovrapponendo le curve che descrivono la distribuzione dei pesì molecolari di:

1. polimero contenuto nella fase gel (portata a secco)
2. polimero contenuto nella soluzione surnatante (portata a secco)
3. GPPS polverino

e la curva risultante dalla somma pesata delle curve 1 e 2.

La sovrapposizione evidenzia che quest'ultima e la curva 3 coincidono (vedi *Grafico 1* e *Grafico 2*).

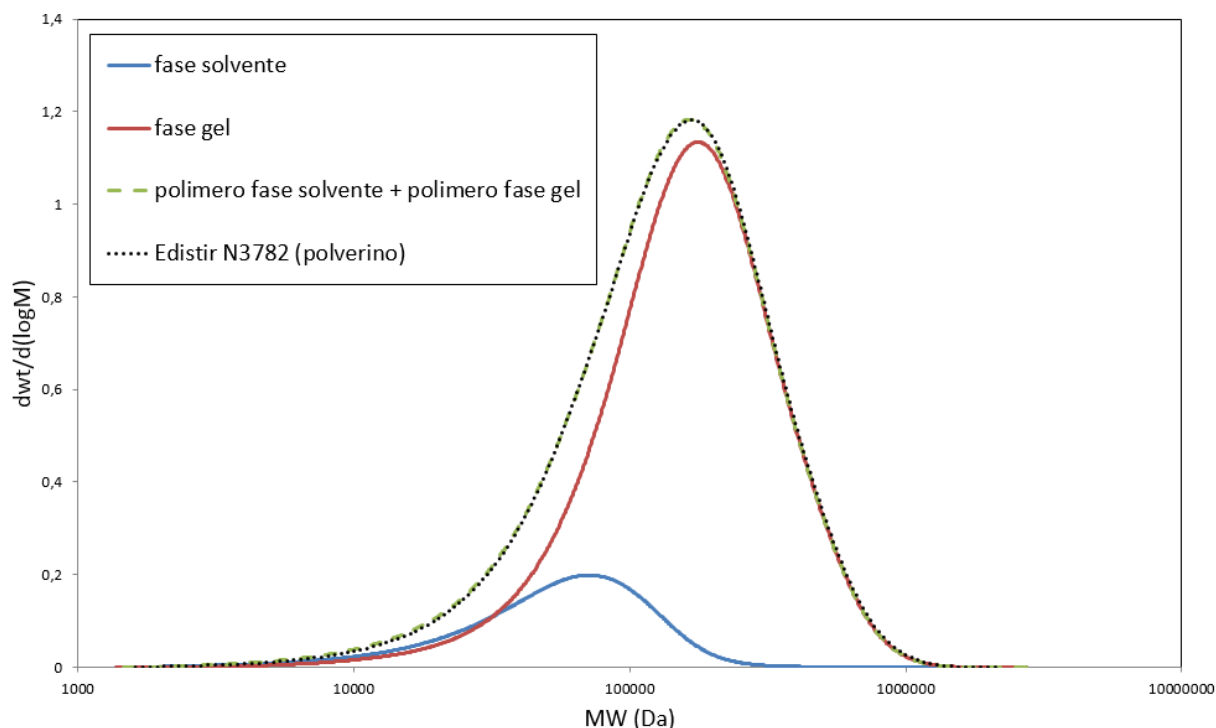


Grafico 1. Curve GPC della fase solvente e della fase gel della soluzione al 5% e somma pesata di queste, confrontata con quella del GPPS polverino.

Risultati e discussione

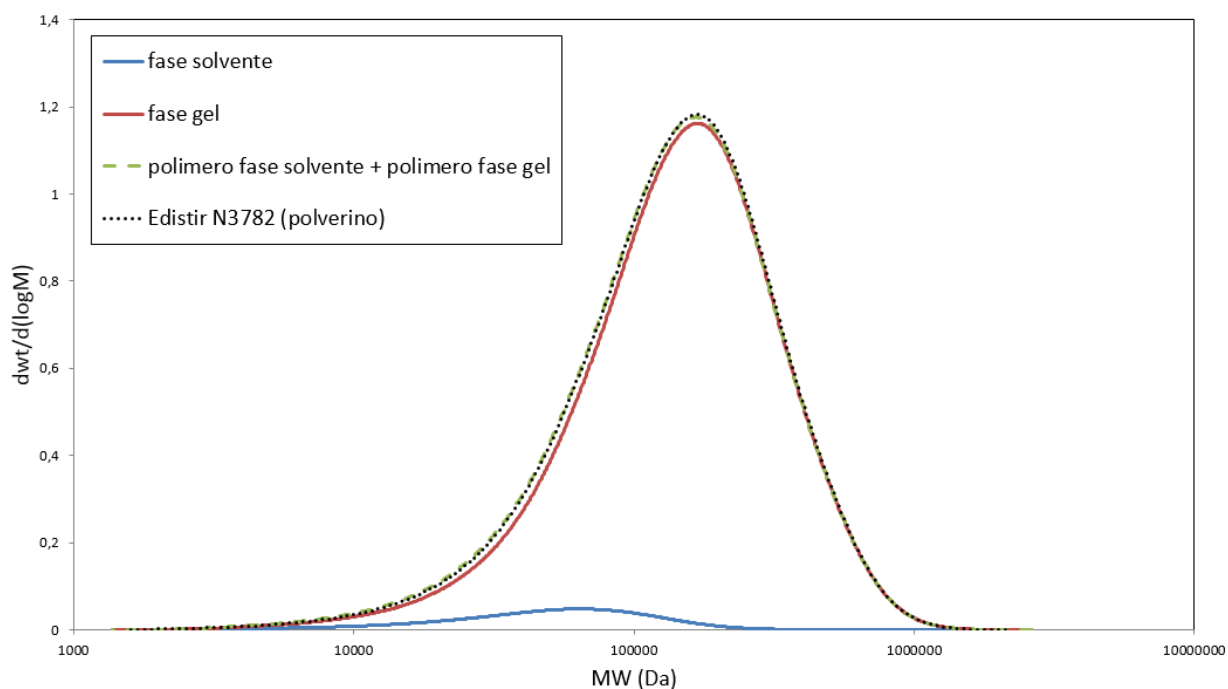


Grafico 2. Curve GPC della fase solvente e della fase gel della soluzione al 15% e somma pesata di queste, confrontata con quella del GPPS polverino.

La segregazione dei pesi molecolari indica che il dimetilcarbonato non è un buon solvente per il polistirene; è comunque possibile ottenere un sistema omogeneo operando a 50°C, invece che a temperatura ambiente.

Utilizzando invece etilbenzene (EB) come solvente, si ottengono soluzioni di GPPS trasparenti e stabili anche a temperatura ambiente (*Figura 20*).

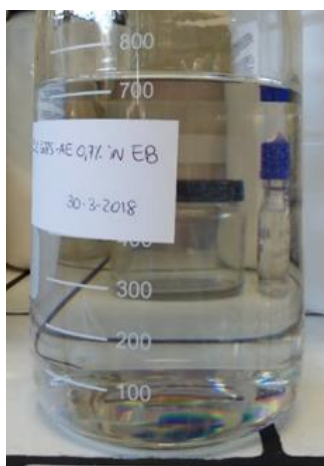


Figura 20. Aspetto di una soluzione di GPPS in etilbenzene, al 15% in peso.

3.2. MISURE DI VISCOSITA' DELLE SOLUZIONI

Stabilire la temperatura alla quale si raggiunge un sistema omogeneo è fondamentale per una corretta misura della viscosità delle soluzioni.

Risultati e discussione

Nell'effettuare la misura di viscosità della soluzione più concentrata di GPPS in dimetilcarbonato, utilizzando il reometro rotazionale con geometria Couette, si è notata l'evaporazione del solvente e ciò ha impedito l'esecuzione di una prova in condizioni normali in cui il pelo libero della soluzione è a contatto con l'esterno. In *Figura 21* si nota la crosta superficiale fratturata della soluzione, che si forma in seguito all'evaporazione del solvente e quindi alla concentrazione della soluzione. Per ovviare a questo problema si è eseguita la prova ponendo uno strato di olio silconico sulla superficie della soluzione con la funzione di fare da "trappola" per il solvente.



Figura 21. Formazione e rottura della crosta superficiale che si forma in seguito all'evaporazione del solvente.

I valori di viscosità ottenuti per le soluzioni di GPPS polverino in DMC e del solvente puro sono riportati in *Tabella 3*.

Tabella 3. Valori di viscosità delle soluzioni di GPPS in DMC e del solvente puro, a 50°C.

Concentrazione soluzioni di GPPS in DMC (in massa %)	η (mPa·s)
0	1.02
2	2.09
5	5.5
15	61.7
30	2400

Riportando in grafico il logaritmo della viscosità in funzione del logaritmo della concentrazione, si ottiene una curva che conferma il passaggio dal regime diluito a quello concentrato, con la soluzione al 30% (vedi *Grafico 3*).

Al contrario, se tutte le soluzioni rimanessero nel regime diluito, si otterrebbe una retta.

Risultati e discussione

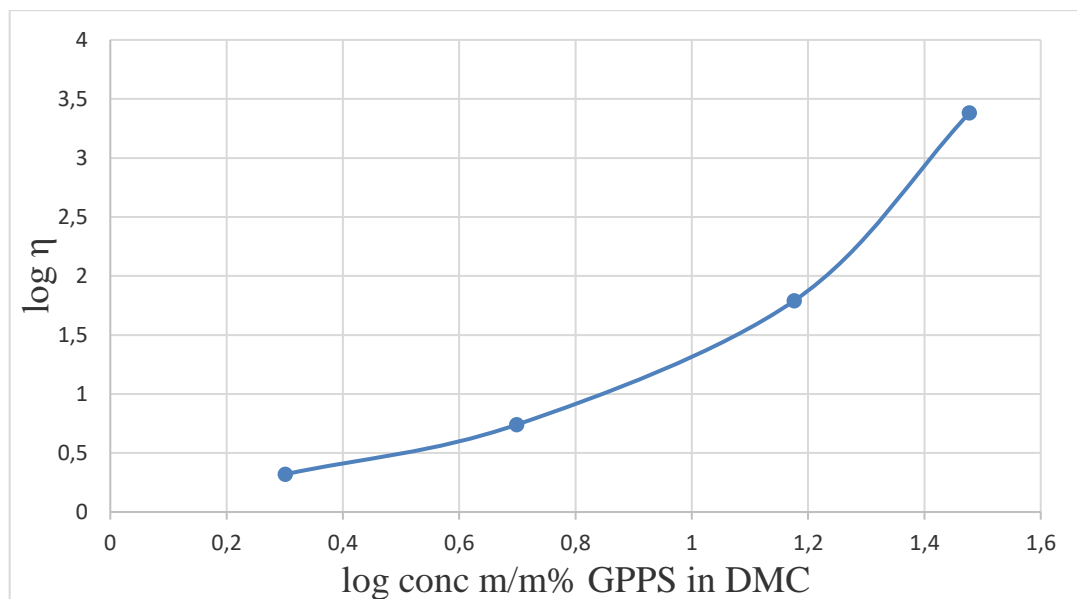


Grafico 3. Andamento $\log \eta$ in funzione del \log delle concentrazioni delle soluzioni.

3.3. MISURE DI SOLUBILITA' DELL'EBCD

In letteratura sono presenti pochi e discordanti dati relativi alla solubilità dell'esabromociclododecano. Per poter stimare la solubilità dell'EBCD, tramite il software HSPiP, si può procedere in due differenti modi:

- utilizzando i parametri di Hansen già presenti nel database del software, tramite la funzione DIY;
- determinando sperimentalmente la sfera di Hansen.

Il primo approccio si basa sulla determinazione dei tre parametri (δ_D , δ_P , δ_H) tramite il "Metodo dei contributi di gruppo" proposto da Yamamoto: riportando il valore dello SMILES (Simplified Molecular Input Line Entry System) relativo alla sostanza in esame, il software calcola in automatico i tre parametri sulla base dei gruppi funzionali presenti (Figura 22).

DIY

Y-MB Stefanis-Panayiotou Van Krevelen Hoy Numbers Polymers HSE Azeotropes/VP Solubility Miscibility Surfactants Reactions

SMILES or InChI input ? Smiles & InChI ? Y-MB File Convert Full data to Clipboard No Header

C1CC(C(CCC(C(CCC(C1Br)Br)Br)Br)Br)Br

δ_D 18.6 Formula C12H18Br6 \Rightarrow SO

δ_P 6.0

δ_H 5.4

$\delta_{HD/A}$ 6.1/2.9

δ_{Tot} 20.3

CH_R:6
CH2CH2_R:3
Br:6

Database match(es)

20817	Hexabromocyclododecane (Beta)	18.63	5.99	5.43	6.1/2.9
22078	Hexabromocyclododecane	18.63	5.99	5.43	6.1/2.9

All Data

Figura 22. Funzione DIY del software HSPiP per determinare i tre parametri di Hansen della sfera di solubilità dell'EBCD.

Risultati e discussione

In questo caso però si ottiene solo l'informazione relativa al centro della sfera di solubilità mentre il raggio R_0 rimane incognito.

Nel secondo caso invece, è possibile ricavare sia il centro ($\delta_D, \delta_P, \delta_H$) che il raggio R_0 della sfera, a partire da misure sperimentali. Di seguito sono riportate le percentuali, in peso, dell'EBCD solubilizzato nei vari solventi, ottenute dalle due diverse prove di solubilità descritte nel paragrafo 2.5.

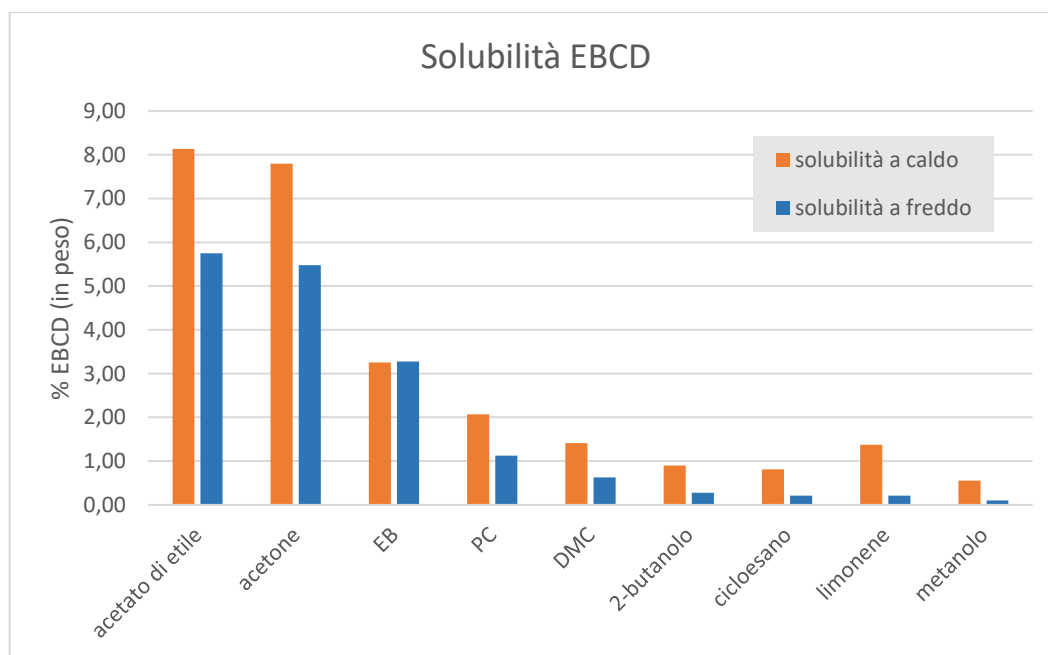


Grafico 4. Percentuali, in peso, di EBCD solubilizzato nei diversi solventi.

Come si può notare nel *Grafico 4*, le solubilità ottenute con la prova a caldo sono generalmente più alte rispetto a quelle ottenute a freddo, in quanto a caldo si riesce a solubilizzare una quantità maggiore di EBCD.

Per poter determinare la sfera di Hansen dell'additivo e quindi individuare per via teorica i solventi più adatti, è stato utilizzato il software HSPiP 5^a edizione versione 5.0.09. I risultati ottenuti dalle prove sperimentali di solubilità sono stati inseriti nel software assegnando un punteggio ad ogni solvente:

- Punteggio = 0 per i solventi in cui non risulta solubile nemmeno la prima aliquota di EBCD (2-butanolo, metanolo, cicloesano);
- Punteggio = 1 per i solventi che solubilizzano l'EBCD.

Maggiore è il numero di solventi selezionati maggiore sarà l'affidabilità del dato calcolato dal programma. Sulla base dei punteggi assegnati, il software calcola i tre parametri di Hansen del soluto e il raggio della sfera di solubilità (*Figura 23*).

Risultati e discussione

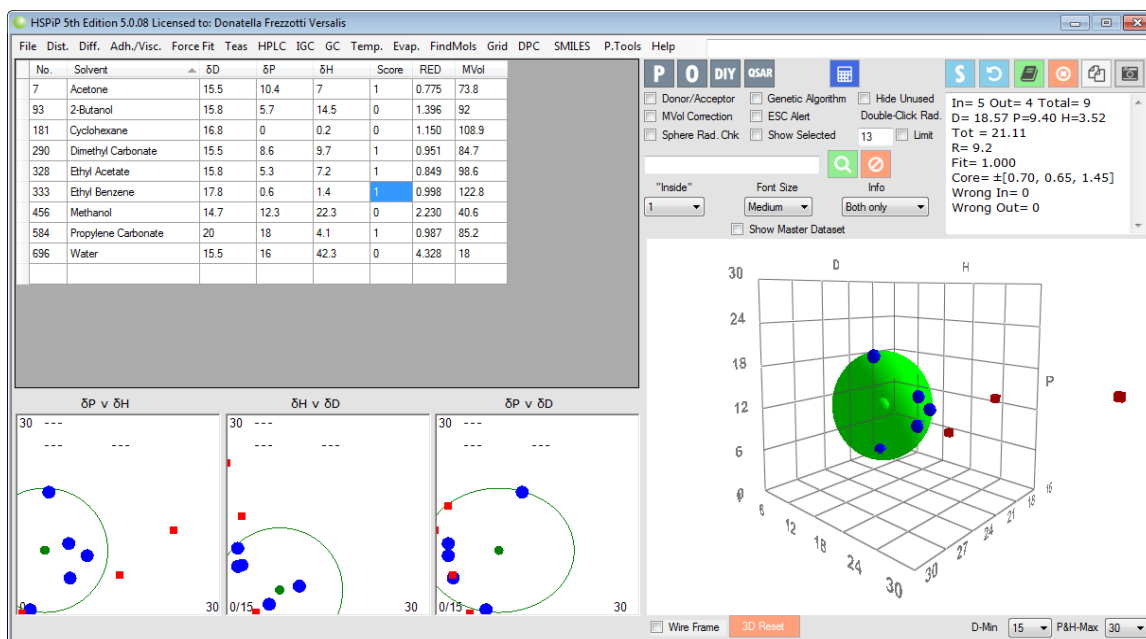


Figura 23. Costruzione della sfera di solubilità dell'EBCD.

Nel caso specifico dell'EBCD, sono stati utilizzati entrambi i metodi descritti precedentemente per la determinazione dei parametri di solubilità. In *Tabella 4* sono riportati i parametri di solubilità di Hansen ricavati con i due metodi e il raggio della sfera che si può determinare eseguendo le prove sperimentali di solubilità dell'additivo.

Tabella 4. Confronto tra i parametri di Hansen calcolati dal software con il "Metodo dei contributi di gruppo" e quelli calcolati dal software inserendo i dati sperimentali di solubilità dell'EBCD.

Parametri di Hansen e Raggio della sfera	Da teoria gruppi ($\text{MPa}^{1/2}$)	Da prove sperimentali ($\text{MPa}^{1/2}$)
δ_D	18.63	18.57
δ_P	5.99	9.4
δ_H	5.43	3.52
δ_{TOT}	20.3	21.11
Raggio sfera (R_0)	/	9.2

Si nota che il parametro relativo alle forze dispersive e il parametro di solubilità totale si discostano di poco mentre i parametri che dipendono dalle forze polari e dai legami a idrogeno mostrano delle leggere differenze.

Per quanto riguarda il PS, sono stati utilizzati i dati presenti nel database del software (riportati in *Tabella 5*).

Risultati e discussione

Tabella 5. Parametri di Hansen e raggio della sfera di solubilità del polistirene (508).

Parametri di Hansen e Raggio della sfera	da database HSPiP – PS (508) (MPa ^{1/2})
δ_D	18
δ_P	5
δ_H	5
δ_{tot}	19.3
Raggio sfera (R ₀)	10

In questo caso si conosce già la sfera di solubilità del soluto (*Figura 24*) e si può semplicemente valutare se i solventi scelti per dissolvere l'additivo sono adatti a solubilizzare o meno anche il PS.

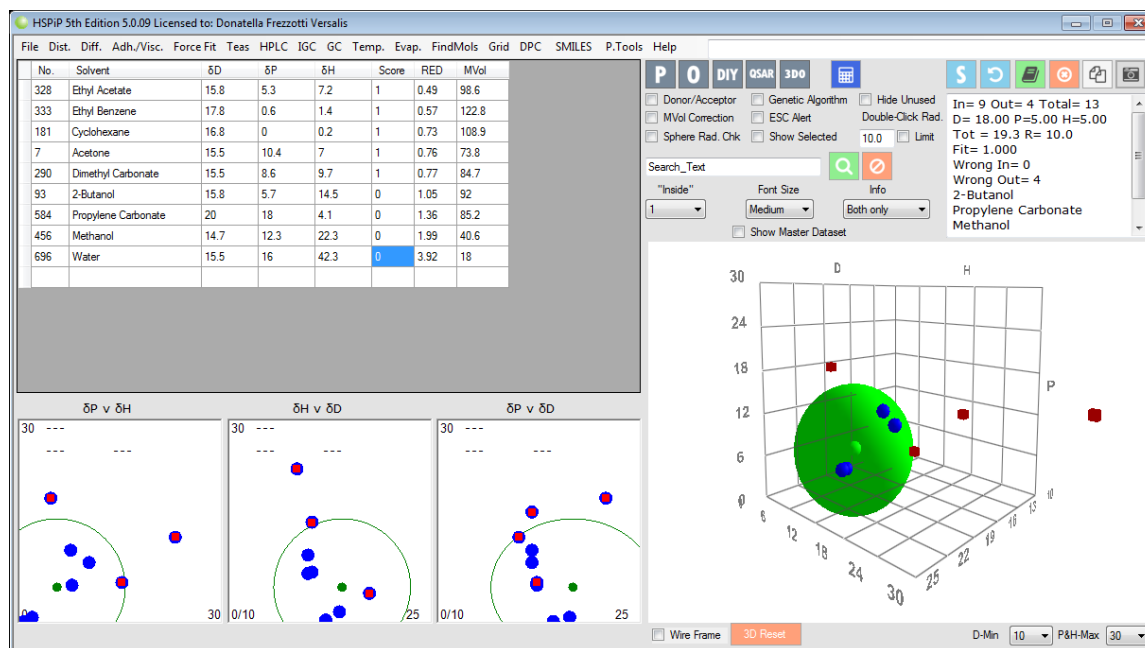


Figura 24. Rappresentazione della sfera di solubilità del PS.

In base al RED calcolato dal software possiamo stabilire se il polimero è solubile o meno nei solventi selezionati: 2-butanolo, metanolo, propilencarbonato e acqua risultano non solventi per il PS.

Combinando la sfera dell'additivo con quella del PS (*Figura 25*) è possibile stimare i solventi in grado di solubilizzare il ritardante di fiamma ma non il polimero.

Risultati e discussione

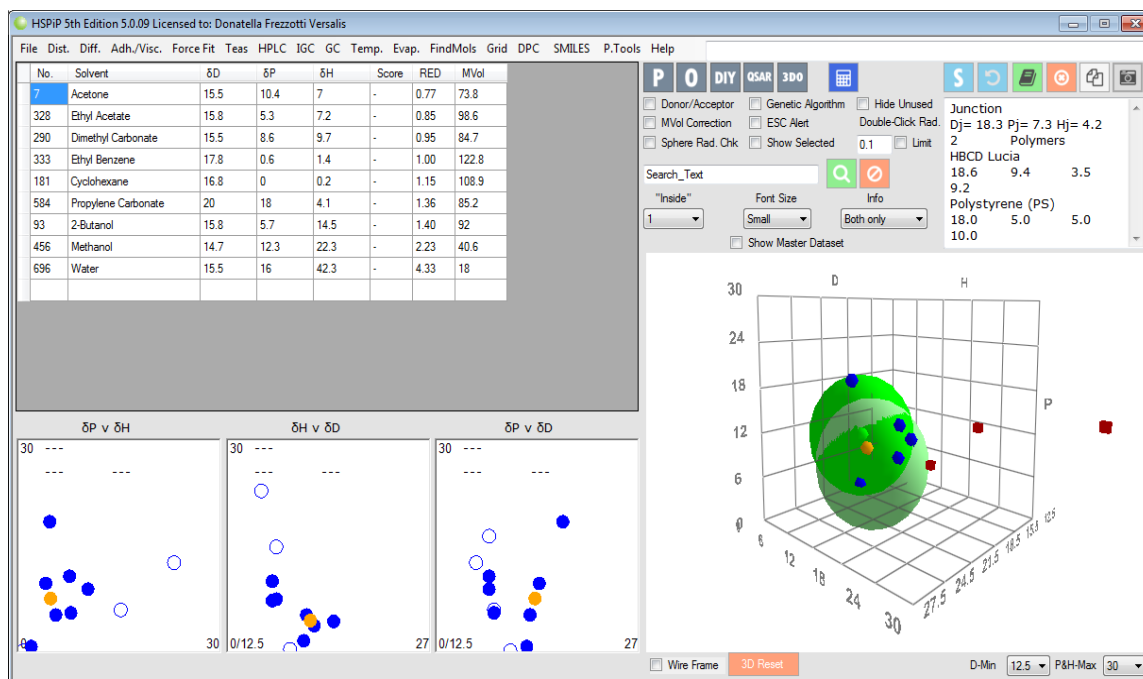


Figura 25. Rappresentazione delle sfere di solubilità dell'EBCD e del PS. I pallini blu sono i solventi che solubilizzano le sostanze mentre quelli rossi sono quelli che non le sciolgono.

Quindi in base a quanto calcolato dal software, tra i solventi testati, quelli in grado di sciogliere entrambe le sostanze risulterebbero essere acetone, acetato di etile, etilbenzene e dimetilcarbonato mentre il propilencarbonato scioglierebbe solo l'EBCD ma avendo un RED di poco inferiore a 1 si potrebbe trattare di una parziale solubilità dell'additivo bromurato nel solvente.

Per completezza si riporta la *Tabella 6* con le solubilità o meno di PS ed EBCD nei solventi testati in laboratorio, espresse mediante il RED.

L'utilizzo del software quindi può aiutare per uno studio teorico preliminare ma poi la teoria va confermata con prove sperimentali in laboratorio.

Risultati e discussione

Tabella 6. Valori di RED dei solventi testati rispetto al PS e all'EBCD.

PS			EBCD		
SOLVENTE	SCORE	RED	SOLVENTE	SCORE	RED
Acetato di etile	1	0.49	Acetone	1	0.78
Etilbenzene	1	0.57	Acetato di etile	1	0.85
Cicloesano	1	0.73	Dimetilcarbonato	1	0.95
Acetone	1	0.76	Propilencarbonato	1	0.99
Dimetilcarbonato	1	0.77	Etilbenzene	1	1.00
2-butanolo	0	1.05	Cicloesano	0	1.15
Propilencarbonato	0	1.36	2-butanolo	0	1.40
Metanolo	0	1.99	Metanolo	0	2.23
Acqua	0	3.92	Acqua	0	4.33

3.4. PRECIPITAZIONE DELLE SOLUZIONI

Le prove di precipitazione sono state eseguite con lo scopo di riprodurre quanto descritto nel brevetto WO 2007/009559. Più in particolare lo studio condotto in questa prima parte è stato focalizzato sulla applicabilità di differenti non-solventi e loro miscele, sulla modalità di alimentazione della soluzione di polimero al non-solvente (portata e punto di alimentazione) e sul sistema di agitazione, valutando l'aspetto del precipitato e la quantità di EBCD rimossa dal polimero in una precipitazione

3.4.1. SCREENING NON-SOLVENTI: ASPETTO E

CARATTERIZZAZIONE DEL POLIMERO PRECIPITATO

La prima fase delle prove di precipitazione è stata eseguita allo scopo di riprodurre fedelmente quanto descritto nel brevetto Versalis WO 2007/009559 ed è stato utilizzato il set-up sperimentale mostrato in *Figura 26* e descritto nel paragrafo 2.4.

Risultati e discussione



Figura 26. Set-up sperimentale per la prima fase delle prove di precipitazione.

Si è utilizzato il 2-butanolo in sostituzione del n-butanolo del brevetto, come non-solvente, perché meno pericoloso. Confrontando infatti le frasi H dei due solventi, si può verificare che il 2-butanolo risulta un liquido infiammabile che può provocare grave irritazione oculare, irritare le vie respiratorie e provocare sonnolenza o vertigini (H226, H319, H335 e H336) mentre il n-butanolo è anche nocivo per ingestione e provoca irritazione cutanea (H226, H302, H315, H318, H335 e H336).

La criticità di questo assetto operativo (*Figura 26*) risiede nel fatto che il tempo di addizione della soluzione di polimero al non-solvente è sufficientemente lungo da permettere alla soluzione di polimero di raffreddarsi, aumenta così la sua viscosità e di conseguenza l'addizione goccia a goccia risulta sempre più difficoltosa.

Il vantaggio dell'assetto è, invece, la facilità di pulizia in caso di sporcamenti.

Appena la soluzione di GPPS entra in contatto con il 2-butanolo, si forma un precipitato bianco, il cui aspetto varia da fioccoso a filamentoso, al crescere della concentrazione delle soluzioni di polimero in DMC da precipitare (dal 2 al 30%). Il precipitato ottenuto dalle soluzioni meno concentrate è formato da piccoli filamenti, mentre quello derivante dalla soluzione più concentrata è un solido piuttosto compatto. Si è inoltre osservato che l'aspetto del precipitato varia anche nel corso della precipitazione, in particolare nella fase terminale della precipitazione alcuni fiocchi di polimero tendono ad aggregarsi formando un blocco di precipitato filamentoso attorno alla girante, mentre il resto del polimero precipitato rimane disperso nella miscela di solvente/non-solvente (*Figura 27*).

Risultati e discussione

La miscela del solvente e non-solvente, dopo filtrazione, rimane limpida.

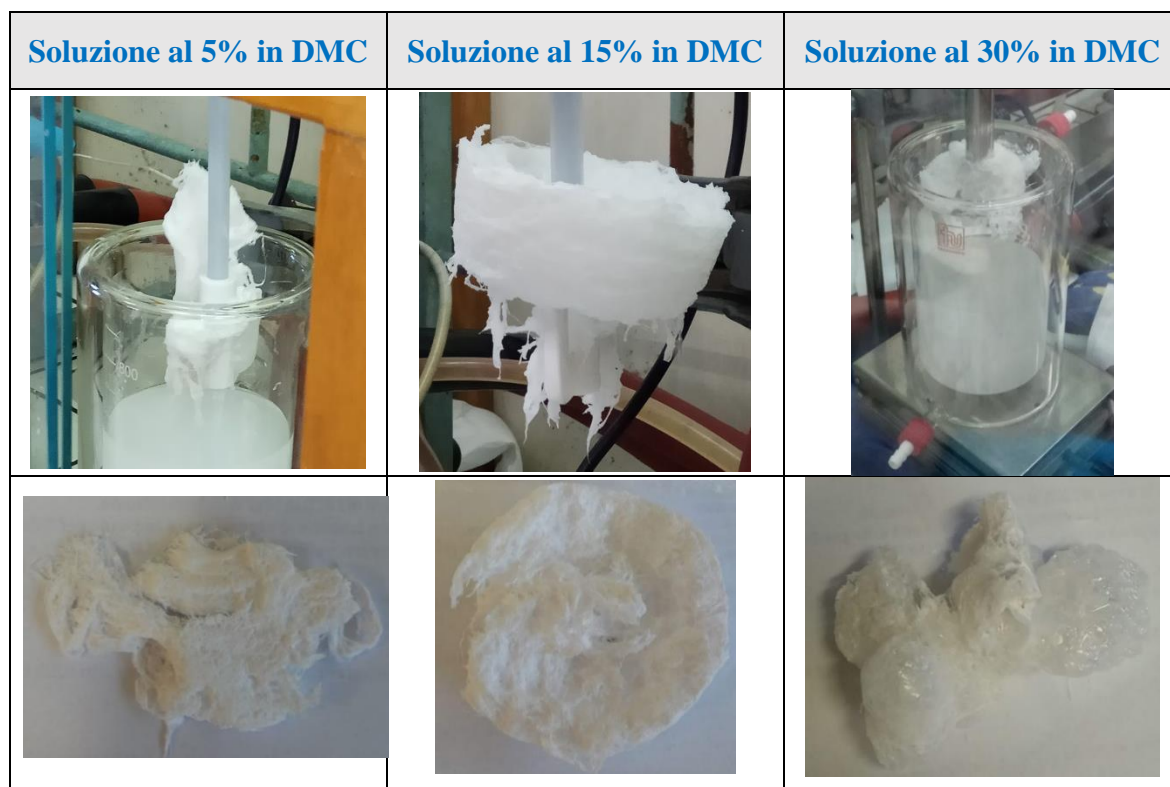


Figura 27. Aspetto dei precipitati ottenuti precipitando con 2-butanolo le soluzioni al 5, 15 e 30% di GPPS in DMC, prima e dopo essiccamento in stufa a 67°C, 30 mbar.

Per verificare se nel blocco e nel solido disperso sono presenti macromolecole con pesi molecolari differenti e quindi se sia avvenuta una separazione delle macromolecole in funzione del peso molecolare, si è effettuata l'analisi GPC sui precipitati ottenuti (*Tabella 7*). I risultati possono essere così riassunti:

- i pesi molecolari del blocco e del corpo di fondo, ottenuti precipitando le soluzioni al 15 e al 30%, risultano essere gli stessi e coincidono con il peso molecolare del GPPS polverino inizialmente disciolto in dimetilcarbonato;
- il corpo di fondo e il blocco che si ottengono dalla precipitazione della soluzione al 5% hanno, invece, pesi molecolari differenti. Più precisamente, nel corpo di fondo si trovano le macromolecole con i pesi più bassi mentre nel blocco sono presenti quelle con peso maggiore.

Questo comportamento dovrà essere tenuto in considerazione nello studio successivo, sulla rimozione dell'EBCD. Utilizzando infatti soluzioni più concentrate si ha una uniformità del precipitato per quanto riguarda i pesi molecolari ma si potrebbe verificare una rimozione meno efficace dell'additivo bromurato, al contrario soluzioni più diluite

Risultati e discussione

potrebbero garantire una miglior separazione dell'EBCD dal polistirene, a discapito di una segregazione dei pesi molecolari.

Tabella 7. Pesì molecolari del corpo di fondo e del blocco che si ottengono dalla precipitazione delle soluzioni di GPPS al 5, 15 e 30% in DMC con 2-butanolo.

conc% GPPS in DMC		Mn	Mw	Mw/Mn	Mz	MP
5%	corpo di fondo	66852	154793	2,32	269967	140717
	blocco	93445	197878	2,12	318263	186436
15%	corpo di fondo	84019	186826	2,22	311122	174003
	blocco	87503	187686	2,14	309925	175326
30%	corpo di fondo	85173	186089	2,18	307056	174406
	blocco	82756	188152	2,27	316814	174782

Oltre al 2-butanolo, sono stati valutati come non-solventi acetone ed etanolo, per i seguenti motivi:

- l'acetone, come mostrato nel paragrafo 3.3, risulta essere un ottimo solvente per l'additivo bromurato;
- l'etanolo è più economico e con un miglior profilo HSE (frasi H225 e H319) dell'alcol utilizzato nel brevetto WO 2007/009559.

Utilizzando l'acetone si ottiene una miscela organica molto torbida e un precipitato gelatinoso che una volta essiccato diventa duro e compatto (*Figura 28*). Valutando i dati ottenuti con l'analisi GPC sul precipitato e sulla miscela liquida si è osservato che l'acetone risulta essere un solvente per i bassi pesi del polistirene, mentre la frazione di molecole a peso molecolare maggiore precipita. Per questo motivo e per l'aspetto del precipitato, l'acetone puro non può essere considerato una alternativa valida al 2-butanolo come non-solvente.



Figura 28. Precipitato ottenuto con acetone.

Risultati e discussione

Precipitando la soluzione di GPPS in DMC con etanolo, si ha la formazione di un precipitato molto gelatinoso, sia attorno alla girante che disperso nel liquido. La miscela dei solventi, al termine della precipitazione, risulta torbida ma dopo sedimentazione del solido, la miscela torna ad essere limpida e pertanto priva di particelle di polimero sospese. Utilizzando l'etanolo come non-solvente, nonostante il recupero totale del polimero (confermato dall'analisi GPC), il precipitato appare di forma gelatinosa.

Tabella 8. Pesì molecolari del precipitato e della miscela dei solventi tirata a secco, ottenuti precipitando con acetone ed etanolo.

	Mn	Mw	Mw/Mn	Mz	MP
Edistir N3782 (polverino)	85240	187042	2,19	309473	174849
ppt con acetone	114946	202556	1,76	313758	183717
mix acetone-DMC	11492	32951	2,87	67935	36308
ppt con etanolo	85681	189195	2,21	310098	178708
mix etanolo-DMC	polimero assente				

Non si forma quindi un precipitato fioccoso, ottenuto invece precipitando con etanolo una soluzione di GPPS in etilbenzene (sistema comunemente usato per la purificazione di un polistirene da molecole a basso peso molecolare). In seguito a questa osservazione sperimentale, si è voluto approfondire l'effetto della lunghezza della catena alifatica sul comportamento degli alcol come non-solventi; a tale scopo è stato utilizzato il 2-propanolo come non-solvente. Confrontando i precipitati ottenuti impiegando i diversi alcol per precipitare la soluzione di GPPS in DMC, si nota che: con etanolo si ottiene il precipitato più gelatinoso, con 2-propanolo risulta leggermente più filamentoso, infine con 2-butanolo il precipitato è fioccoso (vedi *Figura 29*). Questa osservazione sperimentale trova spiegazione se si considera il potere non-solvente dei 3 alcol nei confronti del PS. Il potere non-solvente viene espresso dal RED, che per i tre alcol esaminati (rispetto al polistirene) ha i seguenti valori:

$$RED_{etanolo} = 1.55 > RED_{2-propanolo} = 1.23 > RED_{2-butanolo} = 1.05$$

L'etanolo, avendo il RED più elevato, risulta essere l'alcol a minore potere solvente tra i tre. Pertanto induce una precipitazione molto repentina del polimero, che ingloba del solvente al proprio interno.

Risultati e discussione

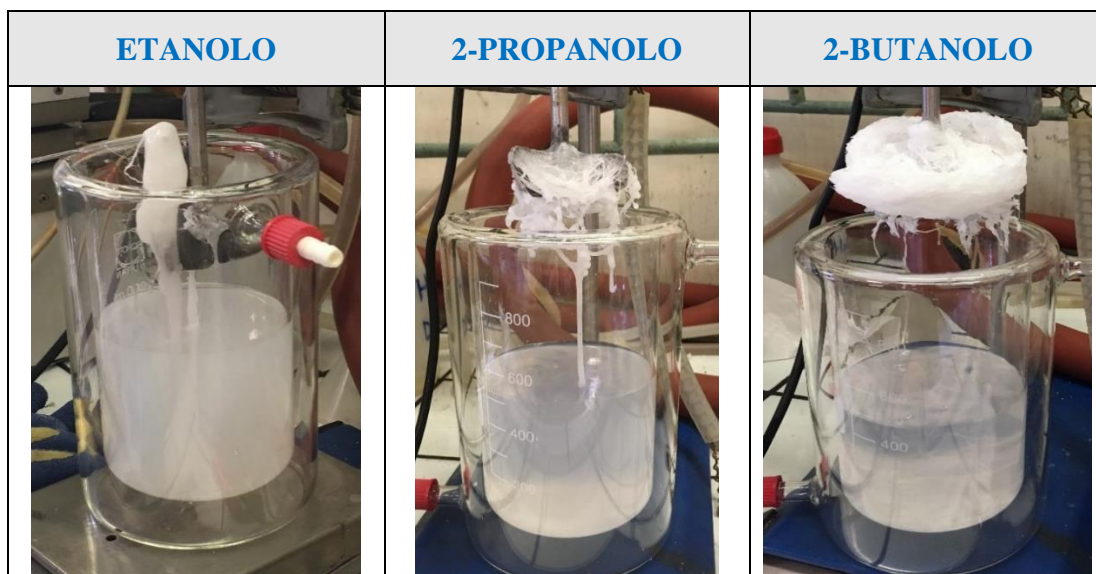


Figura 29. Precipitazione soluzione di GPPS in DMC utilizzando etanolo, 2-propanolo e 2-butanol come non-solventi.

Si è quindi voluto ulteriormente approfondire il comportamento dei 3 alcol come non-solventi, precipitando una soluzione di GPPS in EB.

Come si può notare dalla *Figura 30*, utilizzando come non-solvente l'etanolo e il 2-propanolo si ottengono dei precipitati fioccosi che si agglomerano attorno alla girante mentre impiegando il 2-butanol come non-solvente, si ottiene un precipitato più filamentoso e informe.

Si è quindi dimostrato sperimentalmente che non esiste un non-solvente assoluto per il polimero, ma che la scelta del non-solvente dipende dal solvente utilizzato nella preparazione della soluzione. Sull'aspetto del precipitato, quindi, influisce la coppia solvente/non-solvente utilizzata per la preparazione della soluzione di GPPS e per la sua successiva precipitazione.

Risultati e discussione

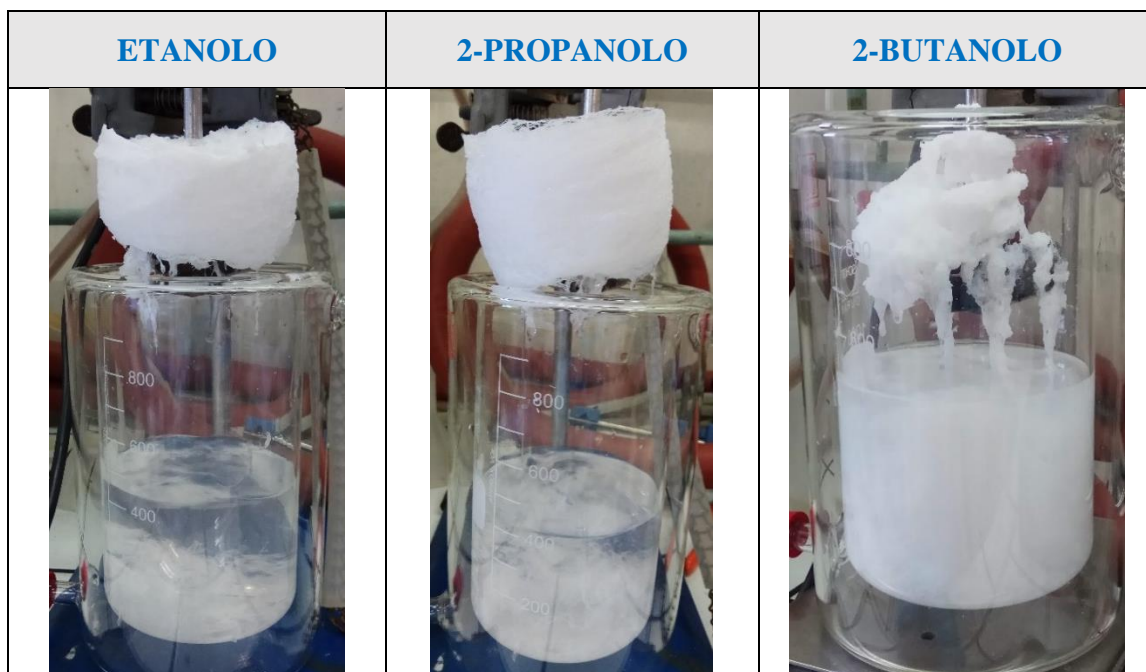


Figura 30. Precipitazione soluzione di GPPS in EB utilizzando etanolo, 2-propanolo e 2-butanolo come non-solventi.

Nel brevetto Versalis WO 2005/023922 vengono citati tra i non-solventi che permettono di ottenere un buon precipitato (fioccoso e ben separato) e capaci di solubilizzare l'EBCD, il propilencarbonato (PC) e la miscela PC:2-butanolo in proporzione 1:1, in massa. Sono quindi state eseguite prove di precipitazione con questo non-solvente e con la miscela. Precipitando la soluzione al 15% di GPPS in DMC con PC, si nota la formazione di piccole palline bianche dopo ogni aggiunta della soluzione di GPPS al non-solvente, che tendono ad agglomerare sulla girante. Al termine della precipitazione il precipitato si presenta come una gelatina, che seccata diventa dura.



A



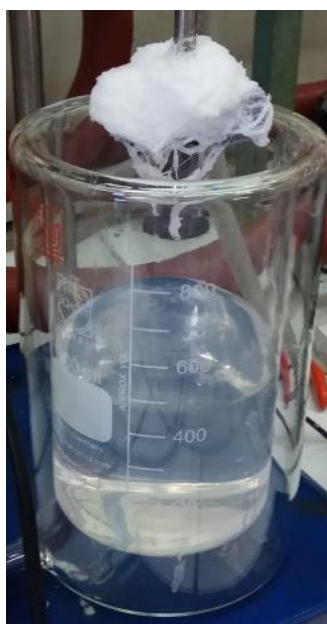
B

Figura 31. (A) Aspetto del precipitato al termine della precipitazione con PC e (B) dopo essiccamento.

Risultati e discussione

Per quanto riguarda la prova di precipitazione con la miscela PC:2-butanolo (1:1 in massa), si nota che i due solventi inizialmente stratificano uno sull'altro ($d_{PC} = 1.2 \text{ g/mL} > d_{2\text{-butanolo}} = 0.8 \text{ g/mL}$) ma agitando si ottiene una miscela omogenea tramite processo endotermico. L'aspetto del precipitato ottenuto miscelando al PC il 2-butanolo, non si discosta molto da quello ottenuto con PC puro.

Infine, si è valutato l'aspetto del precipitato ottenuto precipitando la soluzione di GPPS in DMC, con concentrazione pari al 15%, con la miscela 2-butanolo:acetone, in proporzione 3:1 in massa. Questa miscela è stata sperimentata per combinare il potere precipitante del 2-butanolo nei confronti del polistirene e il potere solvente dell'acetone nei confronti dell'EBCD, evitando di utilizzare una quantità troppo elevata di quest'ultimo solvente, avendo osservato l'aspetto poco soddisfacente (gelatina) del solido ottenuto precipitando con acetone puro. Impiegando la miscela 2-butanolo/acetone si ottiene un solido con consistenza elastica e filamentosa, meno voluminoso del precipitato che si ottiene con solo 2-butanolo e una volta essiccato risulta più compatto.



A



B

Figura 32. (A) Aspetto del precipitato al termine della precipitazione utilizzando la miscela 2-butanolo:acetone, 3:1 in peso, come non-solvente e (B) dopo essiccamento.

Al termine dello screening dei non-solventi è risultato che i precipitati migliori, dal punto di vista tecnologico (più facilmente scaricabili dal becker e più facilmente processabili in seguito al recupero) e dell'aspetto (più fioccosi e meno compatti), sono stati ottenuti precipitando con 2-butanolo e con la miscela 2-butanolo:acetone. Su questi precipitati è

Risultati e discussione

stata misurata la quantità di EBCD residuo per valutare l'efficacia della rimozione dell'additivo utilizzando questi non-solventi, effettuando anche un secondo ciclo di dissoluzione del precipitato e precipitazione. Le quantità di EBCD residuo sui precipitati, dopo ogni precipitazione, sono riportate in *Tabella 9*. Da questi dati si ricava la percentuale di EBCD rimosso ad ogni precipitazione, utilizzando il 2-butanolo e la miscela 2-butanolo/acetone per precipitare la soluzione al 15% di GPPS (con un contenuto nominale di EBCD pari a 0.7%) in DMC. La rimozione percentuale di additivo appare costante, nei due cicli successivi di soluzione e precipitazione per entrambi i sistemi studiati, per cui si può stimare il numero di cicli necessari per ottenere un precipitato con un contenuto di EBCD inferiore a 100 ppm.

Tabella 9. Contenuto di EBCD (ppm) nei precipitati e % EBCD rimosso, ad ogni ciclo.

Soluzione 15% GPPS (0.7% EBCD) in DMC				
	ppt con 2-butanolo		ppt con 2-butanolo:acetone 3:1	
n° ppt successive	EBCD residuo (ppm)	% EBCD rimosso	EBCD residuo (ppm)	% EBCD rimosso
0	8400	-	8400	-
1	4087	51	2187	74
2	2000	51	529	76

In *Grafico 5* viene mostrato l'andamento teorico delle concentrazioni di EBCD residuo sul polimero, nelle precipitazioni successive alla seconda, considerando costante la percentuale di rimozione dell'additivo ad ogni ciclo. Da questo risulta che: utilizzando il 2-butanolo come non-solvente, dovrebbero essere necessari 7 cicli di dissoluzione e riprecipitazione per raggiungere un contenuto di EBCD nel polimero inferiore ai 100 ppm. Con la miscela 2-butanolo/acetone, invece, si ha una rimozione maggiore di EBCD (circa 75% in ogni ciclo), per cui dovrebbero essere sufficienti 4 precipitazioni successive.

Risultati e discussione

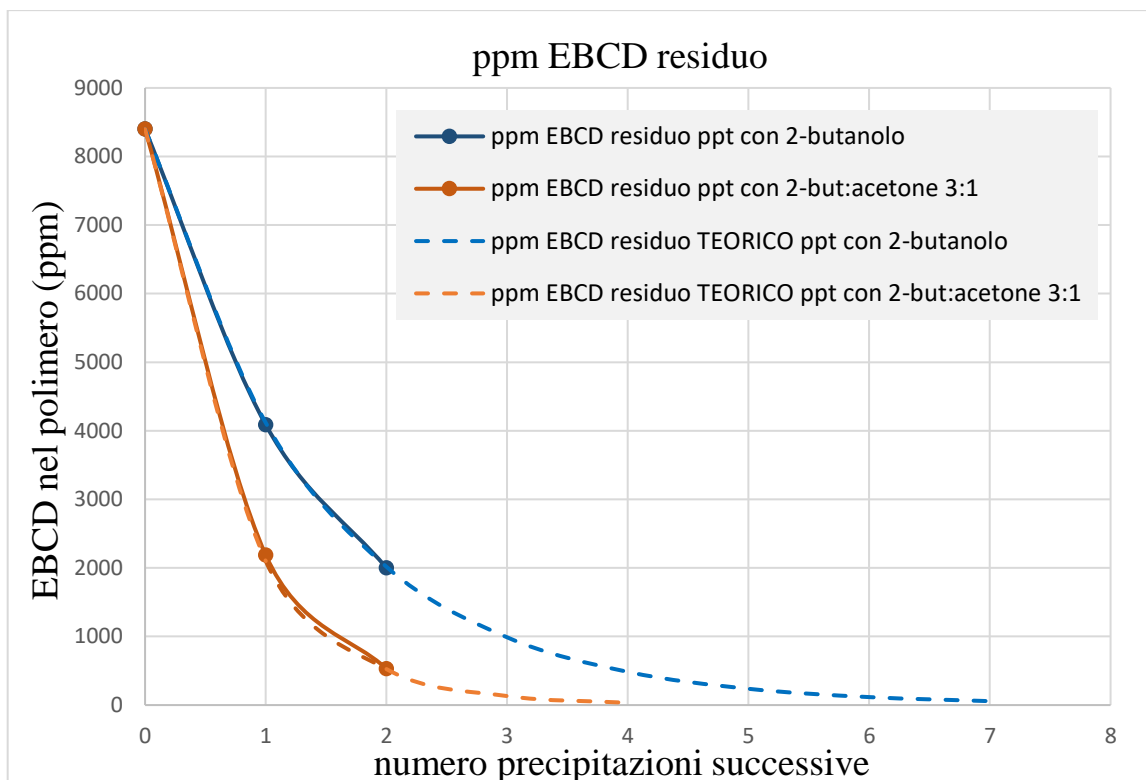


Grafico 5. Previsione delle concentrazioni di EBCD residuo sul precipitato, nei cicli successivi al secondo.

Si è valutata anche la rimozione dell'additivo bromurato dal polimero solubilizzato in etilbenzene (15% di GPPS polverino con un contenuto di EBCD pari allo 0.7%) e precipitato con i tre alcol precedentemente descritti (etanolo, 2-propanolo e 2-butanolo). In *Tabella 10* sono riportate le quantità di EBCD residuo sui precipitati e le percentuali di rimozione dell'additivo.

Tabella 10. Contenuto di EBCD (ppm) nei precipitati e % EBCD rimosso.

Soluzione 15% GPPS (0.7% EBCD) in EB						
	ppt con etanolo		ppt con 2-propanolo		ppt con 2-butanolo	
n° ppt successive	EBCD residuo (ppm)	% EBCD rimosso	EBCD residuo (ppm)	% EBCD rimosso	EBCD residuo (ppm)	% EBCD rimosso
0	8400	-	8400	-	8400	-
1	3587	57	1681	80	2513	70

In *Grafico 6* viene mostrato l'andamento teorico della concentrazione di EBCD residuo sul precipitato, considerando costante la percentuale di rimozione ottenuta con la prima precipitazione. Si nota che, utilizzando come non-solvente:

- etanolo, sono necessarie 6 precipitazioni successive;

Risultati e discussione

- 2-propanolo, sono necessarie 3 precipitazioni successive;
- 2-butanolo, sono necessarie 4 precipitazioni successive.

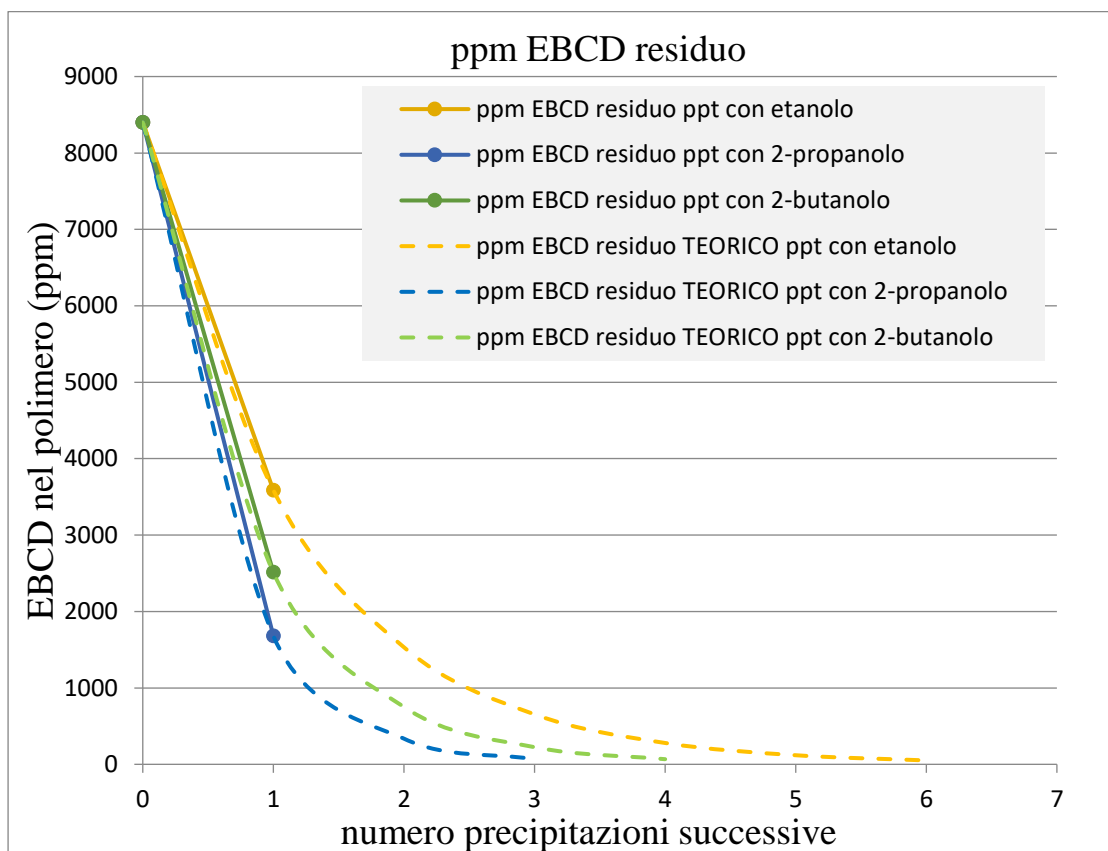


Grafico 6. Previsione delle concentrazioni di EBCD residuo sul precipitato, nei cicli successivi al primo.

Risulta quindi che con etanolo, l'alcol che permette di ottenere il precipitato più fioccoso dalle soluzioni di GPPS in EB, è necessario un numero di cicli di dissoluzione e precipitazione maggiore rispetto al numero di cicli che sarebbe necessario con gli altri due alcoli.

3.4.2. INFLUENZA DEL SISTEMA DI AGITAZIONE E MODALITA' DI ALIMENTAZIONE DELLA SOLUZIONE SUL PRECIPITATO

Volendo esaminare come il sistema di agitazione utilizzato durante la precipitazione, quindi l'impeller, possa influenzare l'aspetto e la formazione del precipitato, sono state effettuate diverse prove di precipitazione variando la girante (vedi *Figura 33*). Si è valutato il precipitato ottenuto con una girante S 25 KW - 25 F montata su Ultra Turrax, una girante ad ancora in teflon, due giranti montate sullo stesso albero accoppiate con un baffle e una girante per sospensioni. Si osserva che, nonostante si siano impiegati impeller differenti, alimentando manualmente e goccia a goccia la soluzione da precipitare sopra il pelo libero

Risultati e discussione

del non-solvente (2-butanolo), si forma un blocco filamentoso attorno alla girante e l'aspetto dei precipitati dopo essiccamento è sostanzialmente indipendente dal sistema di agitazione utilizzato.



Figura 33. Impeller testati e corrispondenti precipitati ottenuti.

Modificando la posizione di alimentazione della soluzione di GPPS nel sistema precipitante, si osservano alcune differenze durante la precipitazione e nell'aspetto finale del precipitato. Utilizzando l'impeller S 50 N - W 65 SK Cutting head montato su Ultra Turrax T50, che permette una miglior dispersione della soluzione del polimero nella massa del non-solvente, e alimentando manualmente la soluzione al di sotto della girante tramite un tubo in teflon, si nota la formazione di una sospensione stabile: il solido è ben disperso nella miscela organica dei solventi. Dopo filtrazione ed essiccamento si ottiene un solido compatto ma friabile.

Risultati e discussione

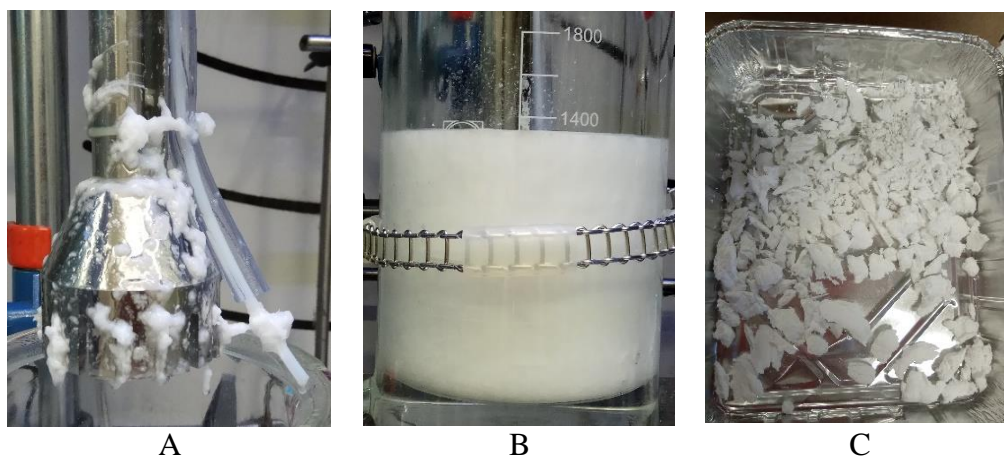


Figura 34. (A) Girante S 50 N - W 65 SK Cutting head con sistema di alimentazione utilizzato, (B) sospensione stabile e (C) precipitato essiccato.

Successivamente si è implementato il set up sperimentale per le prove di precipitazione mantenendo la posizione dell'alimentazione della soluzione di GPPS al di sotto della girante e installando un cilindro incamicciato per mantenere la soluzione da precipitare a 50°C (per renderla omogenea e con una fluidità idonea alle apparecchiature) e una pompa per alimentare la soluzione con una portata di 100 mL/h (come viene riportato nel brevetto WO 2007/009559). La portata della soluzione è stata poi incrementata fino a 300 mL/h, avendo verificato che il precipitato fosse della stessa qualità di quello ottenuto nelle condizioni precedenti. Tutti i tubi che collegano le apparecchiature del sistema sono stati rivestiti con una fascia riscaldante termostata a 60/70°C e coibentati (*Figura 35*).



Figura 35. Set up per le prove di precipitazione con soluzione riscaldata, pompa, tubi coibentati e alimentazione sotto la girante.

Risultati e discussione

Con il set-up appena descritto, inizialmente si forma una sospensione e il solido è ben disperso nella miscela organica ma successivamente il sistema collassa e si formano dei blocchi di precipitato sulle pareti interne del becker. Inoltre, la miscela dei solventi risulta trasparente ma di colore giallo, il solido appare grigio e dopo essiccamento diventa molto duro. L'alterazione dei colori è probabilmente imputabile a degradazione termica in presenza di ossigeno del materiale polimerico, causata da un eccessivo riscaldamento della soluzione da precipitare.

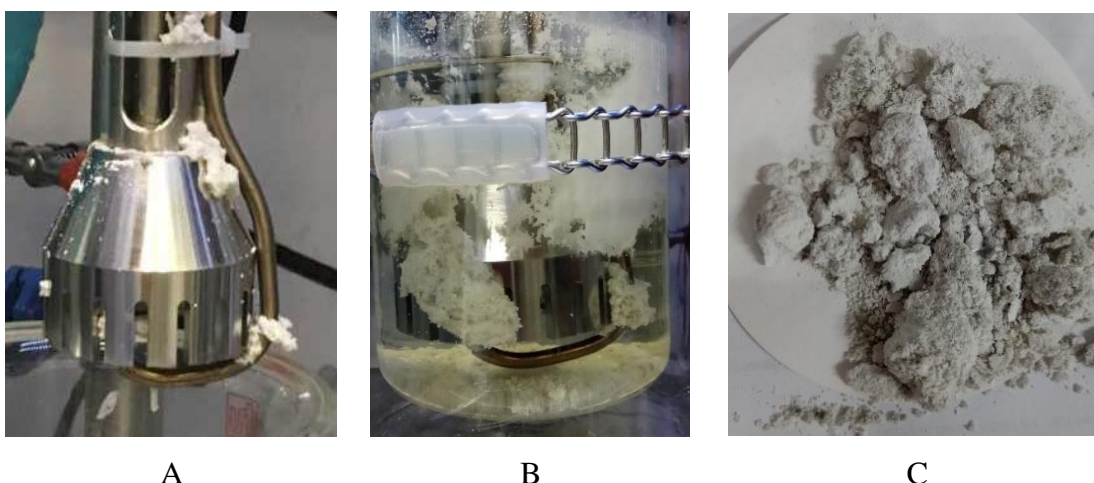


Figura 36. (A) Alimentazione al di sotto della girante, (B) sistema collassato e (C) precipitato grigio e duro dopo essiccamento in stufa.

Nelle prove successive quindi, le fasce riscaldanti sono state termostatate a 45/50°C e il precipitato è risultato bianco e friabile.

Si è poi valutato il corretto rapporto tra massa di non-solvente e massa di soluzione da precipitare per evitare il collasso del sistema. Per fare ciò si è quindi ripetuta una prova in cui si è alimentata la soluzione nel non-solvente fino a che il sistema fosse risultato una sospensione stabile. Riuscendo a precipitare 100 g di soluzione al 15% di GPPS in DMC in 900 g di non-solvente (2-butanolo), nelle prove successive si è sempre utilizzato un rapporto 1:9 tra massa della soluzione di GPPS da precipitare e massa del non-solvente.

Infine si è sostituito il becker con un reattore in vetro con capacità di 5 L, ottenendo così il set-up ottimale (*Figura 37*) per le prove di precipitazione successive finalizzate alla valutazione della rimozione dell'EBCD dalla matrice polimerica.

Le condizioni operative, per ogni prova, sono state le seguenti:

- portata di alimentazione della soluzione di GPPS = 300 mL/h;
- agitazione = 5000 giri/min;
- temperatura soluzione di GPPS = 50°C;

Risultati e discussione

- temperatura non-solvente = temperatura ambiente;
- rapporto massa soluzione:massa non-solvente = 1:9;
- tubi riscaldati a 50°C e coibentati.



Figura 37. Set-up finale per le prove di precipitazione.

3.5. PRECIPITAZIONI SUCCESSIVE – ASPETTO DEL PRECIPITATO E RIMOZIONE DELL’EBCD

Con il set-up sperimentale mostrato in *Figura 37* è stato valutato il numero di cicli di dissoluzioni e precipitazioni successive necessario per ottenere un GPPS con contenuto di EBCD inferiore a 100 ppm (che si ricorda essere il limite di legge). Lo studio ha previsto l’impiego di GPPS polverino a due concentrazioni di EBCD: 0.7 e 2% in peso. Si sono preparati polverini con queste due quantità di additivo bromurato perché per impartire proprietà di ritardo alla fiamma ai manufatti bianchi è necessario un contenuto di EBCD pari allo 0.7% mentre i manufatti neri, addizionati con agenti atermici che diminuiscono la conducibilità termica del materiale e interferiscono nel meccanismo di autoestinguenza catturando i radicali che si sviluppano dalla degradazione dell’additivo flame retardant, sono addizionati di una quantità maggiore di EBCD (2%).

Sono state misurate le quantità di EBCD sul GPPS polverino iniziale, sulle soluzioni preparate (per verificare l’esattezza dei valori ottenuti dall’analisi sul polverino), sui precipitati essiccati ottenuti dopo ogni precipitazione e sulle miscele di solvente e non-solvente.

Per queste prove si sono preparate e utilizzate le seguenti soluzioni di GPPS polverino:

- Soluzione 1: soluzione al 15% m/m di GPPS (contenente 0.7% EBCD) in DMC;
- Soluzione 2: soluzione al 15% m/m di GPPS (contenente 2% EBCD) in DMC;
- Soluzione 3: soluzione al 30% m/m di GPPS (contenente 2% EBCD) in DMC;
- Soluzione 4: soluzione al 15% m/m di GPPS (contenente 2% EBCD) in EB.

L’analisi quantitativa del bromo sui due polverini di GPPS, contenenti nominalmente lo 0.7 e 2% di EBCD ha fornito i dati riportati in *Tabella 11* e con i calcoli riportati in APPENDICE 1 – ESPRESSIONE DEI RISULTATI, si sono ricavate le percentuali di EBCD nei due polverini.

Tabella 11. Contenuto di EBCD dei due polverini di GPPS utilizzati per preparare le soluzioni.

GPPS polverino	Contenuto di bromo	Contenuto di EBCD
0.7% EBCD	6300 ppm	8400 ppm = 0.84%
2% EBCD	1.47 %	19600 ppm = 1.96%

Il polverino che avrebbe dovuto contenere lo 0.7% dell’additivo bromurato risulta contenere una percentuale leggermente maggiore di EBCD: si tratta comunque di un valore

Risultati e discussione

accettabile, considerando tollerabili valori compresi fra i 6000 e 8000 ppm. Il processo di mescolamento meccanico può essere, quindi, ritenuto adeguato allo scopo; infatti, essendo l'EBCD una polvere pesante, il GPPS estruso inizialmente è più ricco in EBCD, tutto il materiale estruso viene poi mescolato e successivamente macinato per ottenere una polvere e per omogeneizzare il contenuto di additivo flame retardant.

Successivamente è stata determinata la quantità di bromo, per poi risalire al contenuto di EBCD, anche nelle soluzioni di GPPS preparate per avere una conferma sulla quantità di partenza dell'additivo. In *Tabella 12* sono riportate le quantità di bromo e di EBCD (calcolate come mostrato in APPENDICE 1 – ESPRESSIONE DEI RISULTATI) nelle soluzioni utilizzate nelle successive prove di precipitazione.

Tabella 12. Contenuto di EBCD nelle soluzioni preparate.

Soluzioni di GPPS polverino	Contenuto di bromo (da analisi soluzione)	Contenuto di EBCD sperimentale (da analisi soluzione)	Contenuto di EBCD teorico (da analisi polverino)
Soluzione 1	944 ppm	1259 ppm = 0.13%	0.13%
Soluzione 2	0.23%	0.31%	0.29%
Soluzione 3	0.45%	0.60%	0.59%
Soluzione 4	1829 ppm	2439 ppm = 0.24%	0.29%

Se si confronta la quantità di EBCD ricavata dal quantitativo di bromo misurato sul polverino e direttamente sulla soluzione, si nota che i valori concordano per tutte le soluzioni. Ciò dimostra che l'analisi quantitativa del bromo è sufficientemente precisa.

Con le soluzioni preparate come descritto sopra, sono stati eseguiti i cicli successivi di dissoluzione e precipitazione del polimero, andando a valutare l'aspetto del precipitato ottenuto e la quantità di EBCD residuo sul polimero. Le soluzioni in DMC sono state precipitate utilizzando come non-solventi il 2-butanolo, la miscela 2-butanolo/acetone, il propilencarbonato e la miscela propilencarbonato/2-butanolo mentre la soluzione in EB è stata precipitata con etanolo.

3.5.1. SOLUZIONI IN DMC – PRECIPITAZIONI CON 2-BUTANOLO

Impiegando 2-butanolo come non-solvente, si sono precipitate le tre soluzioni di GPPS polverino in DMC precedentemente analizzate (soluzione 1, 2 e 3).

Risultati e discussione

Soluzione 15% di GPPS polverino in DMC (0.7% EBCD)

Precipitando la soluzione 1 in 2-butanolo, in ognuna delle precipitazioni successive effettuate, si ha la formazione di una sospensione bianca stabile fino al termine della precipitazione. Una volta precipitata la quantità di soluzione di GPPS necessaria per rispettare il rapporto tra massa di soluzione e massa di non-solvente (1:9), si raggiunge una temperatura di circa 40°C, temperatura dovuta al mescolamento e quindi alla trasformazione di energia meccanica in energia termica a causa dell'attrito e al contenuto termico della soluzione da precipitare, la quale è a una temperatura di 50°C. Allo scarico del reattore si nota che una piccola quantità di residuo solido rimane sulla girante, mentre il solido rimasto in sospensione e scaricato nel becker, si deposita lentamente sul fondo del contenitore. La sospensione viene filtrata su büchner utilizzando un filtro con porosità 2-3 µm e il solido recuperato si pone in stufa ad essiccare per essere poi pesato. Anche la miscela dei solventi viene pesata.

Il precipitato essiccato appare prevalentemente polveroso con la presenza di alcuni piccoli blocchi friabili. Su una aliquota di miscela organica e di precipitato essiccato viene determinato il contenuto di bromo per risalire a quello di EBCD residuo; con il restante polimero precipitato viene realizzata la seconda soluzione (concentrazione uguale alla precedente) che andrà precipitata con le stesse modalità della prima.

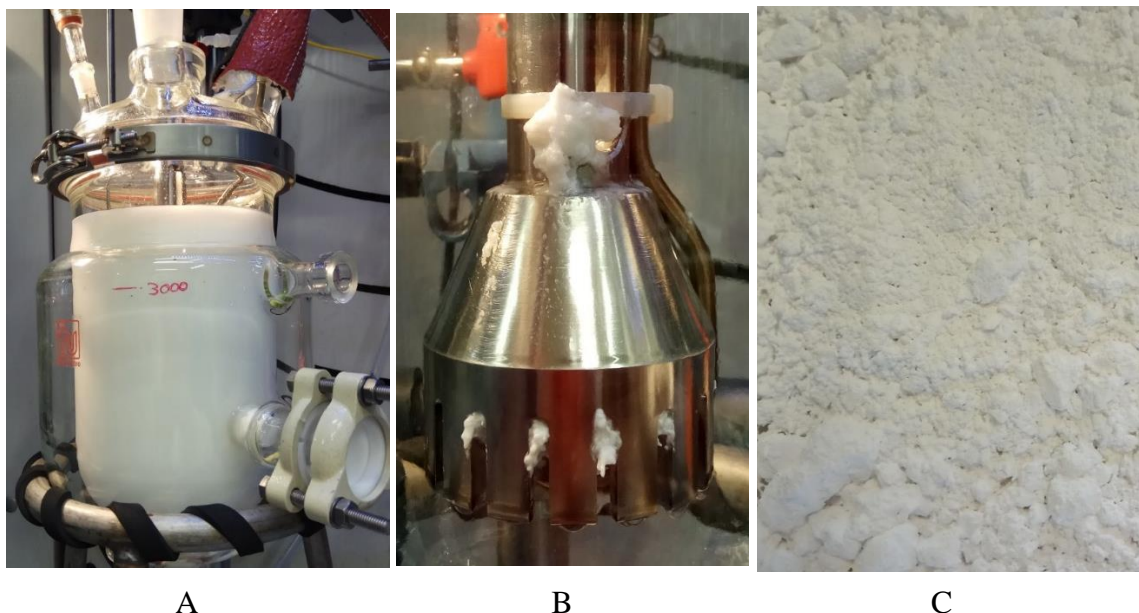


Figura 38. (A) Sospensione che si forma durante la precipitazione, (B) solido residuo sulla girante e (C) solido polveroso ottenuto precipitando la soluzione al 15% di GPPS in DMC con 2-butanolo.

Risultati e discussione

La procedura viene ripetuta fino all'ottenimento di un precipitato con un contenuto di EBCD inferiore a 100 ppm. Quanto osservato sperimentalmente in termini di aspetto del precipitato, temperature, etc. per il primo ciclo di dissoluzione/precipitazione, resta valido anche per i cicli successivi al primo. In *Tabella 13* vengono riportati i dati relativi ad ogni ciclo di soluzione e precipitazione.

Tabella 13. Dati relativi alle precipitazioni successive della soluzione di GPPS al 15% in DMC (0.7% EBCD) con 2-butanolo come non-solvente.

n° ciclo	massa soluzione (g)	massa miscela solventi recuperata (g)	massa GPPS precipitato secco (g)	EBCD polimero (ppm)	EBCD miscela solventi (ppm)	Preparazione soluzione del precipitato (GPPS in DMC)
1	305.4	2598.6	44.1	947	128	41 g in 236 g
2	213,8	1893,6	31.3	165	284	30 g in 170 g
3	169.9	1432,8	22,6	97	80	

Per verificare la riproducibilità del processo di solvolisi e quindi la ripetibilità dei risultati, si è eseguita una seconda serie di precipitazioni della soluzione 1 con 2-butanolo. Per avere una maggior quantità di precipitato disponibile per le precipitazioni successive, si sono effettuate due prime precipitazioni: i dati relativi a queste prove sono riportati in *Tabella 14*.

Tabella 14. Dati relativi alle precipitazioni successive della soluzione di GPPS al 15% in DMC (0.7% EBCD) con 2-butanolo come non-solvente (seconda serie di prove).

n° ciclo	massa soluzione (g)	massa miscela solventi recuperata (g)	massa GPPS precipitato secco (g)	EBCD polimero (ppm)	EBCD miscela solventi (ppm)	Preparazione soluzione del precipitato (GPPS in DMC)
1A	305.4	2715	43	373	80	67 g in 382.5 g (116 ppm di EBCD nella slz)
1B	305.4	2543	44.4	575	76	
2	305.4	2595.1	46.4	177	*	41 g in 233 g
3	244.3	2068.3	35.8	55	45	

*Il dato analitico non è disponibile

Confrontando i due set di dati, si nota che il contenuto di EBCD dei precipitati non è perfettamente congruente, ma i valori sono comunque vicini. La differenza maggiore si

Risultati e discussione

riscontra nel contenuto di EBCD del primo precipitato, molto più alto nella prima serie di precipitazioni rispetto alla seconda, a dimostrazione del fatto che la precipitazione è una fase delicata del processo di solvolisi. Probabilmente, all'inizio delle prove, il metodo non era ancora stato perfezionato e, per esempio, variabili come la temperatura e la portata di alimentazione non sono state sufficientemente controllate con ripercussioni negative sulla rimozione dell'EBCD.

Si osserva che, indipendentemente dai valori puntuali di bromo residuo su ogni campione, in entrambe le prove sono necessari tre cicli di dissoluzione e precipitazione successivi per raggiungere il valore target di EBCD residuo sul polimero e, a differenza delle prove esplorative descritte nei paragrafi precedenti, la rimozione percentuale di EBCD non è costante in ogni passaggio, ma cala nei cicli successivi. Con i contenuti di EBCD della soluzione di partenza, dei precipitati e delle miscele e conoscendo le masse, è possibile fare un bilancio di materia, ma si ottiene un dato non completamente soddisfacente, come si può verificare in APPENDICE 2 – BILANCI DI MATERIA, dove sono riportati a titolo di esempio i bilanci di materia inerenti la prima e la seconda precipitazione della prima serie di prove.

Soluzione 15% di GPPS polverino in DMC (2% EBCD)

Precipitando la soluzione 2 con 2-butanolo, si osservano gli stessi fenomeni descritti per la soluzione precedente. Di seguito sono riportati i dati relativi ai cicli di soluzione e precipitazione eseguiti.

Anche in questo caso la percentuale di rimozione dell'EBCD non è costante e risultano necessarie tre precipitazioni successive per ottenere un precipitato con un contenuto di EBCD inferiore a 100 ppm.

Tabella 15. Dati relativi alle precipitazioni successive della soluzione di GPPS al 15% in DMC (2% EBCD) con 2-butanolo come non-solvente.

n° ciclo	massa soluzione (g)	massa miscela solventi recuperata (g)	massa GPPS precipitato secco (g)	EBCD polimero (ppm)	EBCD miscela solventi (ppm)	Preparazione soluzione del precipitato (GPPS in DMC)
1	309.2	2832.7	43.1	1187	73	40 g in 224 g
2	252.3	1968.1	34.6	141	59	32 g in 180 g
3	192.4	1441.3	27.0	45	44	

Risultati e discussione

Soluzione 30% di GPPS polverino in DMC (2% EBCD)

Durante la precipitazione della soluzione 3, si osserva la formazione di una sospensione bianca e al termine, all'interno del reattore, si raggiunge una temperatura di 50°C. Una volta fermata l'agitazione, a precipitazione conclusa, il solido si deposita immediatamente e ciò comporta una difficoltà maggiore nello scarico del reattore a causa della grande quantità di solido presente. Parte del precipitato si riesce a recuperare, mentre una parte rimane tra le pale della girante e ancorato al tubo di alimentazione della soluzione. Dopo essiccamento, il solido filtrato risulta polveroso, mentre quello rimasto all'interno del reattore, poi recuperato aprendo l'apparecchiatura, risulta un blocco duro e compatto.

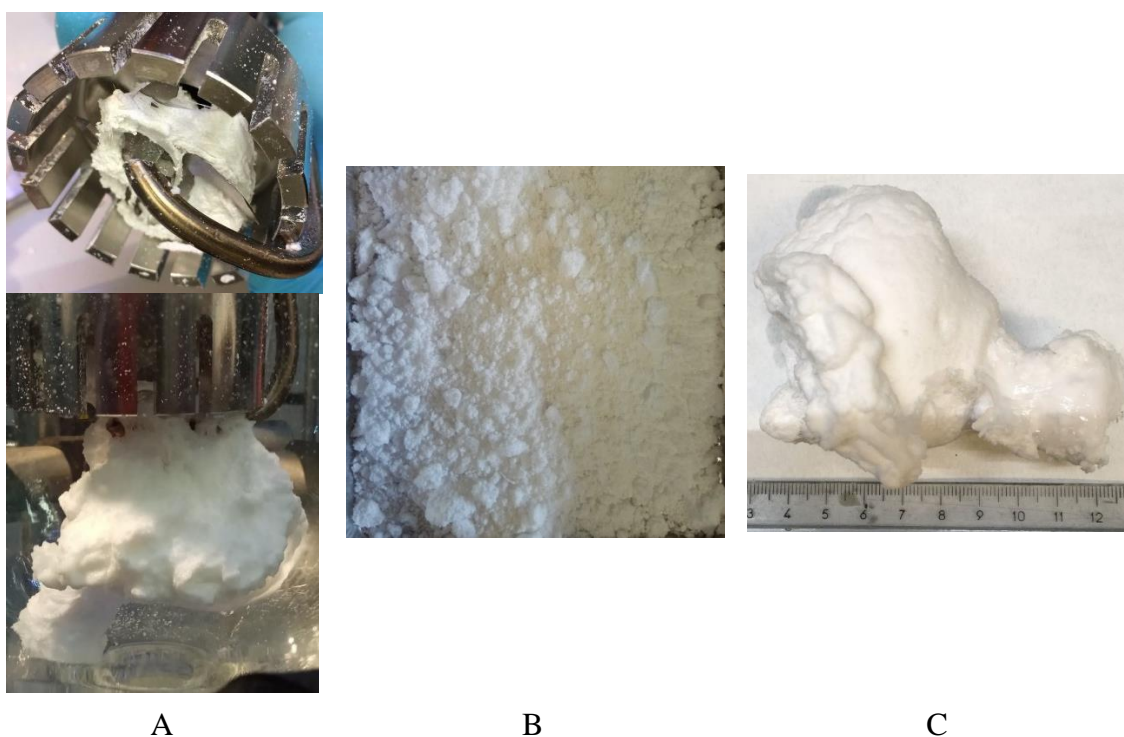


Figura 39. (A) Solido residuo tra le pale della girante e sul tubo di alimentazione della soluzione, (B) solido polveroso filtrato e (C) solido compatto recuperato dal reattore ed essiccato.

A seguito delle difficoltà riscontrate, non si è proceduto con le successive fasi di dissoluzione e precipitazione: il set-up da noi utilizzato non è risultato idoneo a trattare una soluzione con tale concentrazione di GPPS polverino. In *Tabella 16* sono riportati i dati relativi all'unica precipitazione effettuata. Si nota che la rimozione di EBCD, sia sulla polvere che sul blocco, è circa del 70-75%, valore inferiore alla rimozione percentuale riscontrata nelle precipitazioni delle soluzioni 1 e 2.

Risultati e discussione

Tabella 16. Dati relativi alla prima precipitazione della soluzione di GPPS al 30% in DMC (2% EBDC) con 2-butanolo come non-solvente.

n° ciclo	massa soluzione (g)	massa miscela solventi recuperata (g)	massa GPPS precipitato secco (g)	EBDC polvere (ppm)	EBDC blocco (ppm)	EBDC miscela solventi (ppm)
1	274.7	2261.2	35.3 (polvere) + 34.3 (blocco)	4819	5817	405

Nel grafico seguente sono riportati i contenuti di EBDC di ogni precipitato ottenuto, ad ogni ciclo, precipitando le tre soluzioni di GPPS in DMC con 2-butanolo.

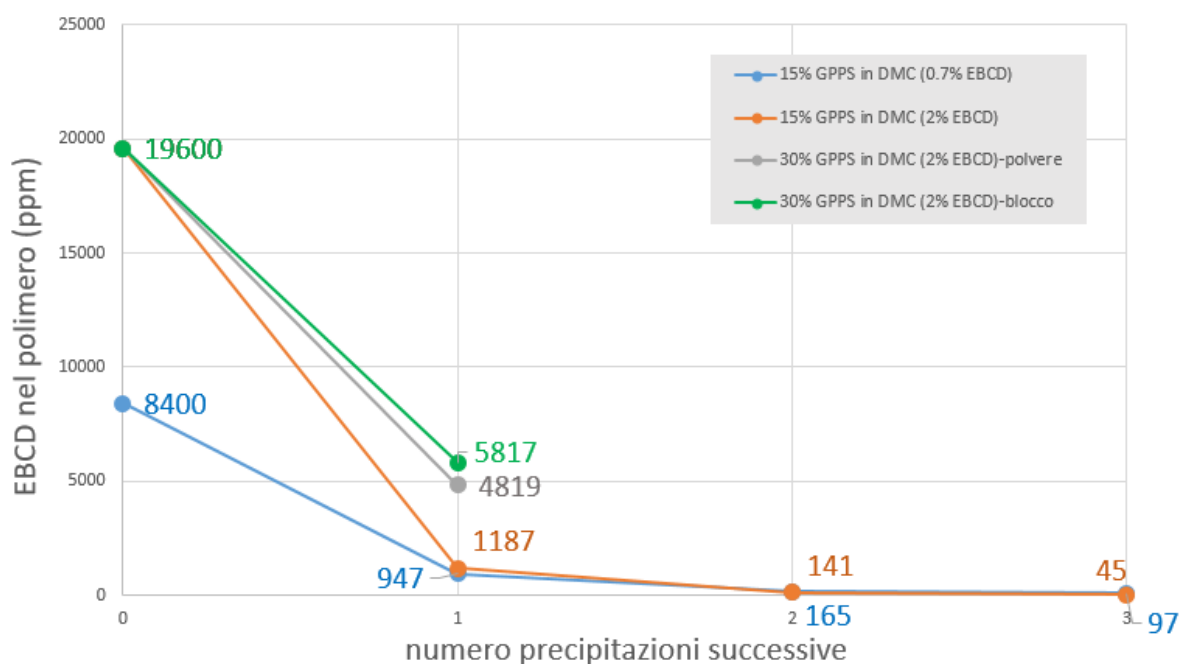


Grafico 7. Contenuto (in ppm) di EBDC in ogni precipitato ottenuto utilizzando 2-butanolo come non-solvente.

3.5.2. SOLUZIONI IN DMC – PRECIPITAZIONI CON MISCELA

2-BUTANOLO/ACETONE

Con la miscela 2-butanolo:acetone in proporzione 3:1, in massa, si è precipitata la soluzione 1, avendo scartato la soluzione più concentrata del polverino per i problemi operativi riscontrati. Utilizzando questa miscela non-solvente, si nota inizialmente la formazione di una sospensione bianca, successivamente si formano degli agglomerati di polimero attorno alla girante e sulle pareti interne del reattore. Infatti, quando si scarica la miscela ottenuta, si osserva una cospicua parte di solido sulla girante e sulle pareti. Il solido recuperato, viene filtrato ed essiccato, ma risulta essere una massa dura (vedi *Figura 40*) e

Risultati e discussione

pertanto di aspetto molto diverso dal precipitato ottenuto nelle prove preliminari di screening, precipitando la stessa soluzione con la stessa miscela non-solvente. Per questo motivo si è voluto approfondire il comportamento di questa coppia di non-solventi e si è precipitata la soluzione di GPPS polverino in DMC con la miscela 2-butanolo:acetone, in proporzione 5:1.

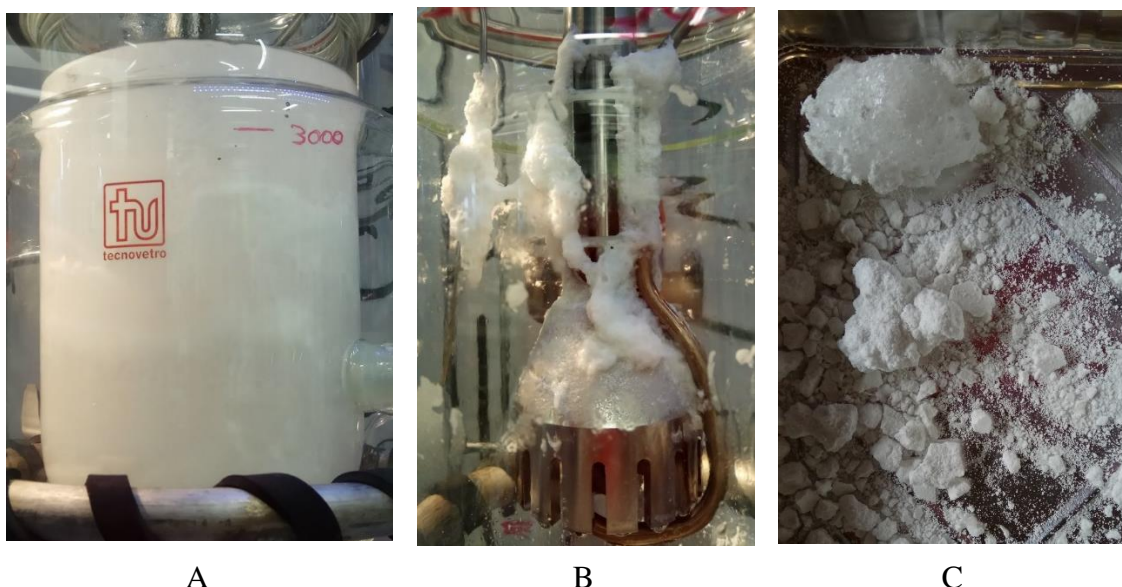


Figura 40. (A) Agglomerati di solido che si formano durante la precipitazione con la miscela 2-butanolo:acetone 3:1, (B) solido residuo all'interno del reattore e (C) solido duro e compatto ottenuto dopo filtrazione ed essiccamento.

Con la seconda miscela precipitante, durante la precipitazione si forma una sospensione e si deposita un piccolo strato di solido sulle pareti, il quale rimane all'interno del reattore anche dopo lo scarico della miscela. La temperatura raggiunta al termine della precipitazione è di circa 30°C, essendo la miscelazione dei due non-solventi accompagnata da assorbimento di energia. Il solido precipitato, appena filtrato, risulta una massa compatta ed elastica ma dopo essiccamento si presenta sotto forma di piccoli blocchi friabili.

Risultati e discussione

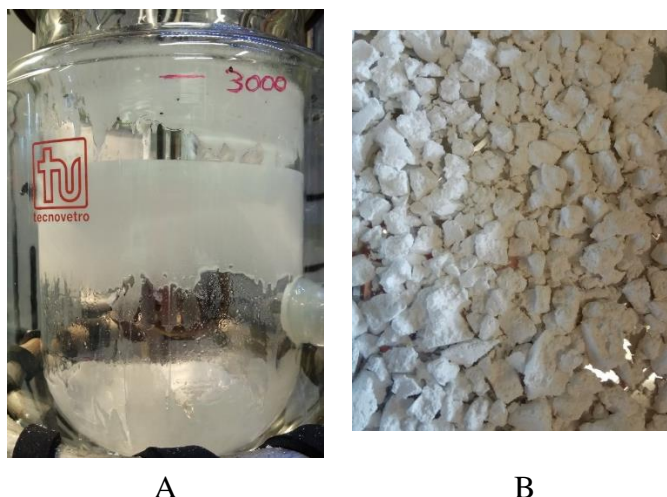


Figura 41. (A) Residuo di precipitato dopo scarico del reattore e (B) solido friabile ottenuto dopo essiccamento.

I dati relativi ad ogni precipitazione sono riportati nella tabella seguente, dove sono mostrati anche i contenuti residui di EBCD, dopo ogni ciclo.

Tabella 17. Dati relativi alle precipitazioni successive della soluzione di GPPS al 15% in DMC (0.7% EBCD) con miscela 2-butanolo:acetone 5:1, in massa, come non-solvente.

n° ciclo	massa soluzione (g)	massa miscela solventi recuperata (g)	massa GPPS precipitato secco (g)	EBCD polimero (ppm)	EBCD miscela solventi (ppm)	Preparazione soluzione del precipitato (GPPS in DMC)
1	305.4	2745.4	42.3	436	117	39 g in 225 g
2	248.8	2282.5	25.2	65	23	22 g in 125 g
3	135.1	1328.8	16.8	61	27	

Osservando la tabella, si nota che sono necessari solo due cicli di dissoluzione e precipitazione per ottenere un precipitato con un contenuto di EBCD inferiore ai 100 ppm. Quindi la miscela 2-butanolo/acetone è più efficace nella rimozione dell'additivo bromurato dalla matrice polimerica, ma il precipitato risulta più compatto di quello ottenuto precipitando con 2-butanolo puro.

3.5.3. SOLUZIONI IN DMC – PRECIPITAZIONI CON PROPILENCARBONATO

Con il set-up sperimentale ottimizzato, si sono eseguite le prove di dissoluzione e precipitazione successive anche utilizzando propilencarbonato, che si ricorda essere uno

Risultati e discussione

dei non-solventi riportati nel brevetto WO 2007009559. Durante la precipitazione della soluzione 2 si forma una sospensione formata da particelle solide molto fini, sospese appunto nella miscela organica dei solventi. Al termine si raggiunge una temperatura vicina ai 50°C e si procede con lo scarico del reattore. In questa fase non si riscontrano particolari difficoltà e rimane solo un'esigua quantità di precipitato adeso alla girante. La sospensione, una volta scaricata dal reattore, rimane tale per parecchi minuti prima che inizi la separazione delle due fasi. Quindi si osserva la stratificazione del solido precipitato nella parte alta del becker perché il propilencarbonato ha una densità pari a 1.2 g/mL e pertanto superiore al polimero precipitato. Successivamente, dopo filtrazione, si pone il solido "particellare" in stufa. Nella fase di rimozione dei solventi residui sul precipitato, sono emerse complicazioni dovute all'elevata temperatura di ebollizione del non-solvente ($T_{eb}=242^{\circ}\text{C}$). Per ottenere la completa volatilizzazione del propilencarbonato, la temperatura della stufa è stata aumentata fino a 150°C ma questo ha provocato la degradazione del precipitato, che infatti dopo essiccamento risulta essere un solido duro e fragile (*Figura 42*). La pressione misurata all'interno della stufa, durante l'essiccamento del precipitato, era di poco inferiore a quella atmosferica perché la pompa non era in grado di fare il vuoto, vista la grande quantità di vapori che si erano generati.

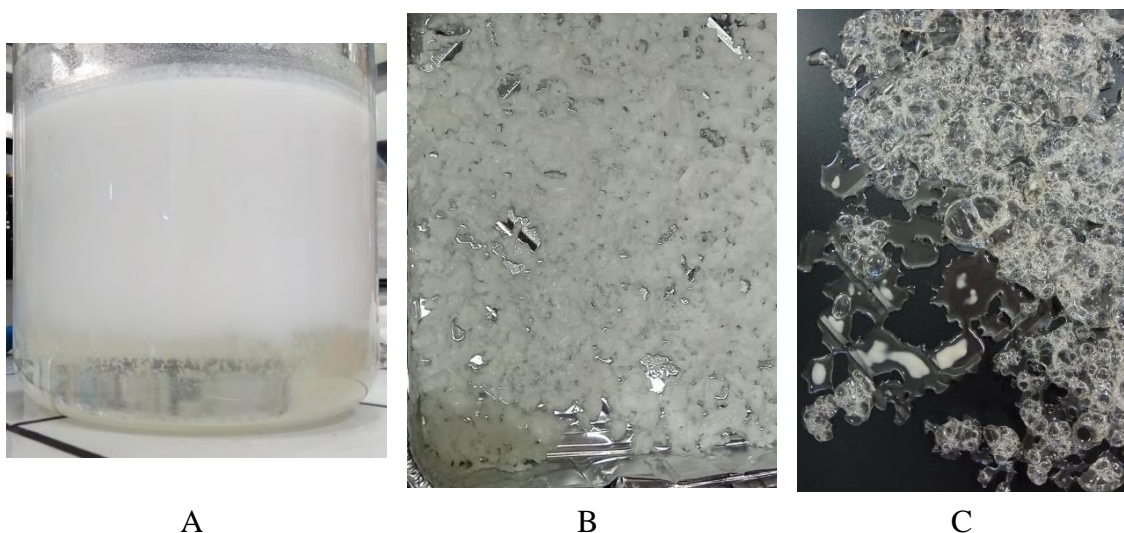


Figura 42. (A) Stratificazione del precipitato sulla miscela dei solventi, (B) precipitato con ancora elevato contenuto di PC e (C) precipitato dopo essiccamento.

Per le difficoltà riscontrate nella rimozione del PC e per l'ottenimento di un solido in una forma poi non recuperabile, non si è proseguito con le successive precipitazioni. Nonostante ciò, sul precipitato ottenuto è stato determinato il contenuto residuo di EBCD

Risultati e discussione

e di solventi, determinati mediante HPLC. I valori sono riportati in *Tabella 18*, insieme ai dati relativi alla precipitazione eseguita.

Tabella 18. Dati relativi alla prima precipitazione della soluzione di GPPS al 15% in DMC (2% EBCD) con propilencarbonato come non-solvente.

n° ciclo	massa soluzione (g)	massa miscela solventi recuperata (g)	massa GPPS precipitato secco (g)	EBCD polimero (ppm)	EBCD miscela solventi (ppm)
1	304.0	2602.5	41.3	1784	217

Solvente	Quantità residua di solvente nel precipitato "secco" (ppm)
DMC	71
PC	41

Osservando il contenuto di EBCD residuo sul precipitato si nota che, nonostante l'aspetto del precipitato, la rimozione dell'additivo bromurato è buona (circa 91%). Si deve però tenere conto della presenza, nel precipitato, di piccole quantità di solventi, per cui il dato relativo al contenuto di EBCD potrebbe essere sottostimato.

3.5.4. SOLUZIONI IN DMC – PRECIPITAZIONI CON MISCELA

PC/2-BUTANOLO

Per lo stesso motivo discusso all'inizio del paragrafo precedente, si è precipitata la soluzione 2 con la miscela propilencarbonato/2-butanolo (1:1 in massa), anch'essa scartata nelle prove preliminari di screening. La miscelazione dei due non-solventi è molto endotermica, ragione per cui si inizia a precipitare in una miscela con una temperatura di circa 15°C e al termine si raggiungono 35°C. La sospensione, una volta alimentata tutta la massa di soluzione da precipitare, viene scaricata dal reattore e pochi residui solidi rimangono all'interno. Il precipitato sedimenta istantaneamente e una volta filtrato risulta compatto ed elastico. Come nel caso del precipitato ottenuto utilizzando il solo propilencarbonato come non-solvente, si sono riscontrate difficoltà nella fase di essiccaamento del polimero. Dopo diverse ore in stufa, a 150°C, si ottiene (analogamente

Risultati e discussione

alla precipitazione descritta precedentemente) un solido duro e fragile, come si può notare in *Figura 43 (C)*.

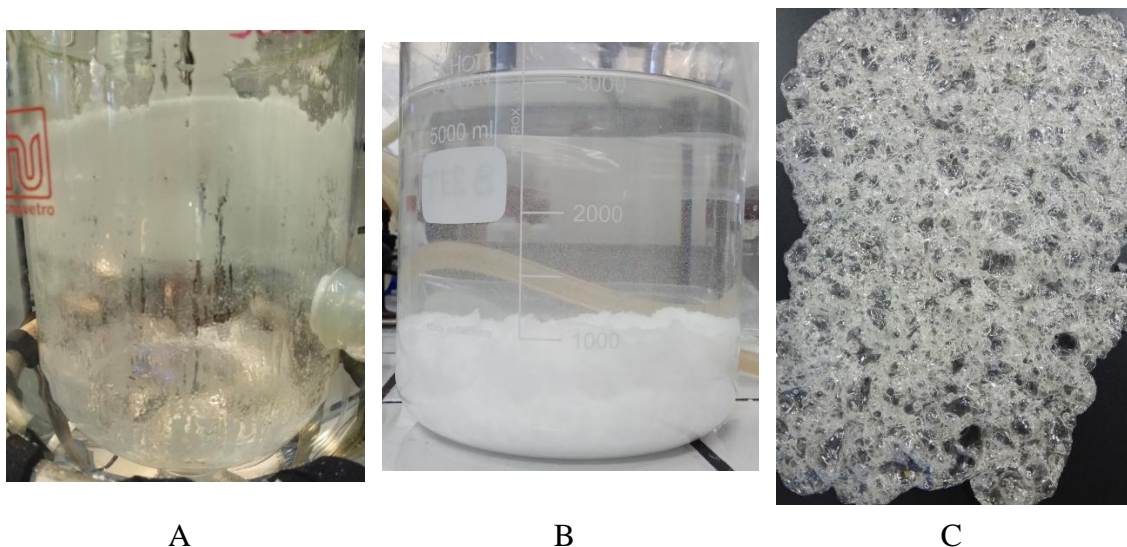


Figura 43. (A) Residuo di polimero precipitato all'interno del reattore, (B) precipitato che immediatamente si deposita e (C) aspetto del solido essiccato.

Ottenendo questo tipo di precipitato e avendo difficoltà nella rimozione del propilencarbonato dal polimero, non si è proseguito con le ulteriori precipitazioni ma sul primo precipitato si è comunque determinata la quantità residua di EBCD e di solventi non evaporati. I risultati sono riportati in *Tabella 19*.

Tabella 19. Dati relativi alla prima precipitazione della soluzione di GPPS al 15% in DMC (2% EBCD) con la miscela propilencarbonato/2-butanolo (1:1), come non-solvente.

n° ciclo	massa soluzione (g)	massa miscela solventi recuperata (g)	massa GPPS precipitato secco (g)	EBCD polimero (ppm)	EBCD miscela solventi (ppm)
1	304.0	2864.4	42.7	444	231

Solvente	Quantità residua di solvente nel precipitato "secco" (ppm)
2-butanolo	0
DMC	48
PC	5

Risultati e discussione

Utilizzando questa miscela si registra una delle percentuali di rimozione di EBCD dalla matrice polimerica maggiori (98%). Vi è una piccola quantità residua di solventi sul precipitato che potrebbe portare a dati leggermente sottostimati rispetto a quelli reali. Purtroppo l'aspetto del precipitato non è adatto ad un successivo utilizzo del materiale recuperato, per cui anche questa soluzione è stata scartata.

3.5.5. SOLUZIONI IN EB – PRECIPITAZIONI CON ETANOLO

Infine, per confrontare l'efficacia della rimozione dell'EBCD della coppia solvente/non-solvente riportata nel brevetto WO 2007/009559 (DMC/2-butanolo) con quella della coppia solvente/non-solvente comunemente impiegata per il GPPS a scopi analitici, si sono eseguite le precipitazioni successive della soluzione di GPPS in EB utilizzando come non-solvente etanolo. Si è quindi precipitata la soluzione 4 con etanolo. Anche in queste condizioni, si nota la formazione di una sospensione stabile fino al termine della precipitazione, quando vengono raggiunti i 40°C. Il solido ottenuto è molto fine e voluminoso e in fase di scarico risulta difficile da rimuovere completamente dal reattore. La porzione di polimero recuperata è stata filtrata ed essiccata in stufa. Il solido essiccato risulta fioccoso e friabile (*Figura 44*).



Figura 44. Aspetto del precipitato ottenuto precipitando la soluzione di GPPS in etilbenzene, utilizzando etanolo come non-solvente.

Questa procedura è stata reiterata fino all'ottenimento di un precipitato con un contenuto di EBCD inferiore ai 100 ppm, valore raggiunto dopo tre cicli successivi di dissoluzione e di precipitazione. Di seguito vengono riportati i dati relativi alle tre precipitazioni e i contenuti di EBCD di ogni precipitato.

Risultati e discussione

Tabella 20. Dati relativi alle precipitazioni successive della soluzione di GPPS al 15% in EB (2% EBCD) con etanolo, come non-solvente.

n° ciclo	massa soluzione (g)	massa miscela solventi recuperata (g)	massa GPPS precipitato secco (g)	EBCD polimero (ppm)	EBCD miscela solventi (ppm)	Preparazione soluzione del precipitato (GPPS in EB)
1	303.5	2248.4	36.3	3247	188	33 g in 190 g
2	219.2	1931.9	29.2	292	37	26 g in 148 g
3	148.1	1501.5	24.1	64	4	

Il precipitato ottenuto è fioccoso, quindi potenzialmente processabile per ottenere un nuovo manufatto. Inoltre, è importante osservare che:

- per solubilizzare il GPPS in EB non è necessario alcun riscaldamento (indispensabile invece per le soluzioni in DMC) ma è sufficiente l'agitazione per dissolvere il solido;
- la soluzione di GPPS in EB, durante la precipitazione, viene riscaldata a 30°C e non a 50°C, come accade per le soluzioni in dimetilcarbonato, perché è sufficiente una temperatura inferiore per ottenere una soluzione con fluidità adeguata.

3.6. CARATTERIZZAZIONE DEI POLIMERI PRECIPITATI

Oltre a esaminare il contenuto di EBCD nei precipitati ottenuti, si è voluto verificare se il processo di solvolisi, oltre a rimuovere l'additivo bromurato dal polistirene, fosse efficace anche per la purificazione del polimero dai dimeri e dai trimeri (chiamati comunemente "oligomeri"), che si generano durante la sintesi del polistirene. I dimeri e i trimeri sono prodotti secondari della reazione di polimerizzazione dello stirene, responsabili di cattivi odori e della diminuzione della T_g del polimero.

Si è quindi effettuata l'analisi HPLC sul polverino tal quale (contenente il 2% di EBCD) e sui precipitati ottenuti nelle precipitazioni successive con 2-butanolo, della soluzione 2 (al 15% del polverino in DMC, con 2% di EBCD). I risultati sono riportati nella tabella seguente, dove è evidente che il contenuto di oligomeri diminuisce già dopo il primo ciclo di purificazione. Con il secondo ciclo viene raggiunto un valore di plateau di circa 50-60 ppm.

Risultati e discussione

Tabella 21. Contenuto di oligomeri nel polverino tal quale e nei precipitati ottenuti dopo ogni ciclo di dissoluzione e precipitazione.

	Oligomeri (ppm)
GPPS polverino (2% EBCD)	5175
1° precipitato	316
2° precipitato	65
3° precipitato	50

3.7. DETERMINAZIONE DELLA PERCENTUALE DI POLIMERO RECUPERATO

Nelle prove di precipitazione successiva, in cui si è cercato di fare un bilancio di materia per dare maggiore valore ai dati ottenuti, si sono anche determinate le percentuali di polimero recuperato. I calcoli per determinare la percentuale, al termine di ogni precipitazione, sono riportati in APPENDICE 1 – ESPRESSIONE DEI RISULTATI e di seguito è riportata la tabella con i dati ottenuti.

Tabella 22. Percentuali di recupero del polimero, in ogni prova di precipitazione.

Soluzioni al 15% in peso di GPPS				
n° ppt	Dimetilcarbonato			Etilbenzene
	2-butanolo		2-butanolo/Acetone 5:1	Etanolo
	(0,7% EBCD)	(2% EBCD)	(0,7% EBCD)	(2% EBCD)
1	96	93	92	80
2	99	91	68	90
3	89	94	83	100

Si registrano recuperi vicini o superiori al 90% in quasi tutte le prove, tranne in due casi:

- nella prima precipitazione della soluzione di GPPS in EB con etanolo, a causa dei problemi riscontrati nella fase di scarico del reattore determinati dal precipitato molto voluminoso che è rimasto in parte all'interno del reattore;
- nella seconda precipitazione della soluzione di GPPS in DMC con la miscela 2-butanolo/acetone, prova in cui era rimasto molto precipitato sull'albero della girante e sulle pareti interne del reattore.

4. CONCLUSIONI

La sperimentazione condotta nel presente lavoro di tesi ha confermato la validità del processo di solvolisi per la purificazione di polistirene da esabromociclododecano (EBCD), come descritto nei brevetti Versalis WO 2005/023922 e WO 2007/009559 e ha consentito di definire le basi di progetto per un impianto DEMO di riciclo di EPS contenente EBCD.

Innanzitutto è stato verificato sperimentalmente che il dimetilcarbonato non è un buon solvente per il polistirene, come invece è l'etilbenzene, perché non è in grado di solubilizzare gli alti pesi molecolari del polistirene. Per poter utilizzare il DMC come solvente, secondo quanto descritto nel brevetto Versalis WO 2005/023922, si devono quindi adottare alcuni accorgimenti tra cui riscaldare sopra i 35°C la soluzione di GPPS per mantenerla omogenea.

Per quanto riguarda la concentrazione di GPPS in DMC, si è riscontrato che soluzioni troppo diluite (<5%) portano ad una segregazione dei pesi molecolari del polimero nella fase di precipitazione: le catene con basso peso molecolare precipitano in forma di fiocchi che rimangono dispersi nella miscela dei solventi, mentre le macromolecole ad alto peso molecolare precipitano agglomerandosi attorno alla girante. Soluzioni con concentrazioni troppo elevate (30%) comportano problemi nella fase di scarico del reattore per via della elevata quantità di solido che, non riuscendo a disperdersi bene nel non-solvente, forma un blocco duro e compatto dopo filtrazione ed essiccamento. La concentrazione più adatta per questo processo, utilizzando il set-up sperimentale da noi messo a punto, è quindi risultata essere il 15% in massa.

Dallo screening dei non-solventi, fase in cui si sono testati sia i solventi riportati nel brevetto WO 2007/009559 sia solventi non citati ma selezionati in seguito a uno studio delle solubilità del polistirene e dell'EBCD, è emerso che il precipitato migliore dal punto di vista dell'aspetto, quindi fioccoso e ben separato, si ottiene precipitando le soluzioni di GPPS in DMC con 2-butanolo e con la miscela 2-butanolo/acetone e precipitando le soluzioni di GPPS in EB con etanolo.

Si è poi verificato che l'aspetto del precipitato è influenzato, non solo, dalla coppia solvente/non-solvente ma anche da fattori fluidodinamici. Non risulta determinante l'impeller utilizzato per mantenere agitato il sistema in cui si deve precipitare la soluzione, ma sono invece fondamentali il punto di alimentazione della soluzione di polimero (al di sotto della girante) e la portata, per ottenere un precipitato migliore.

Conclusioni

Infine, nella seconda parte di questo lavoro, ci si è soffermati sulla valutazione del numero di cicli di dissoluzione e precipitazione che sono necessari per ottenere un precipitato con un contenuto di EBCD inferiore a 100 ppm.

Di seguito viene riportata una tabella riassuntiva con tutti i contenuti di EBCD dei precipitati ottenuti da soluzioni al 15% di GPPS, in ogni prova precedentemente descritta.

Tabella 23. Tabella riassuntiva dei contenuti di EBCD di ogni precipitato ottenuto.

SOLVENTE	NON-SOLVENTE	CONC % EBCD	ppm EBCD residuo		
			1° ppt	2° ppt	3° ppt
DMC	2-BUTANOLO	0.7	947	165	97
		2	1187	141	45
	2-BUT/ACETONE 5:1	0.7	436	65	61
	PC	2	1784	-	-
	PC/2-BUTANOLO 1:1	2	444	-	-
EB	ETANOLO	2	3247	292	64

Dalla tabella si nota che sono necessari tre cicli per le soluzioni di GPPS in DMC precipitate con 2-butanolo e per le soluzioni in etilbenzene precipitate con etanolo; mentre sono sufficienti solo due cicli, se si precipita la soluzione di GPPS in DMC con la miscela 2-butanolo/acetone.

Quindi il processo di recupero del polistirene mediante solvolisi porterebbe ad un polimero con un contenuto di EBCD inferiore a 100 ppm, dopo due o tre cicli di dissoluzione e precipitazione, in funzione del sistema precipitante impiegato.

Infine si è verificato che, tramite questo processo di recupero, si ottiene un polimero purificato da oligomeri che, in quantità diverse a seconda della tecnologia di sintesi, sono sempre presenti.

APPENDICE 1 – ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Confronto quantità di EBCD ricavate da analisi del polverino e delle soluzioni

Il 75% della massa della molecola di EBCD (MM = 641.7 g/mol) è costituita da bromo (MM = 6*79.9 = 479.4 g/mol) perciò per passare dalla quantità di bromo a quella di EBCD, presente nei polverini e nelle soluzioni di GPPS, è necessario dividere per 0.75 il dato relativo al contenuto di bromo.

$$EBCD (ppm) = \frac{Br (ppm)}{0.75} \text{ o } EBCD (\%) = \frac{Br (\%)}{0.75}$$

Per verificare la precisione dell'analisi del contenuto di bromo, si sono effettuate le analisi sul polverino e sulle soluzioni di GPPS additivato. Si sono poi confrontati i contenuti di EBCD delle soluzioni, ricavati dai due diversi set di dati. Come mostrato sopra, dal contenuto di bromo nel polverino e nella soluzione, si ricava la concentrazione di EBCD rispettivamente nel polverino e quella sperimentale nelle soluzioni.

Dalla concentrazione di EBCD nel polverino, per calcolare il contenuto di EBCD teorico presente nelle soluzioni, si eseguono i seguenti calcoli:

$$m_{EBCD} \text{ nella soluzione (da analisi polverino)} = \frac{EBCD_{polverino} (\%) * m_{GPPS}}{100}$$

$$\begin{aligned} EBCD (\%) \text{ teorico nella soluzione (da analisi polverino)} \\ = \frac{m_{EBCD} \text{ nella soluzione (da analisi polverino)}}{m_{soluzione}} * 100 \end{aligned}$$

Determinazione della percentuale di polimero recuperato

Per determinare quanto polimero viene recuperato, si eseguono i seguenti calcoli:

$$\begin{aligned} m_{ppt \text{ teorico}} (g) &= m_{soluzione} (g) * \frac{conc\%_{soluzione}}{100} \\ \%_{polimero \text{ recuperato}} &= \frac{m_{polimero \text{ secco}} (g)}{m_{ppt \text{ teorico}} (g)} * 100 \end{aligned}$$

APPENDICE 2 – BILANCI DI MATERIA

In questa sezione vengono riportati i bilanci di materia relativi alla prima e seconda precipitazione della soluzione di GPPS (polverino con 0.7% di EBCD) in DMC, al 15% in peso, utilizzando 2-butanolo come non-solvente. Si considerano quindi i dati riportati nella prima riga della *Tabella 13* che per comodità vengono mostrati di seguito:

massa soluzione di GPPS = 305.4 g

massa 2-butanolo (iniziale) = 2700 g

massa mix solventi recuperati = 2598.6 g

massa GPPS precipitato secco = 44.1 g

EBCD nella soluzione da precipitare = 1259 ppm

EBCD nel precipitato = 947 ppm

EBCD nella miscela solventi = 128 ppm

Bilancio di massa sul polimero

La soluzione precipitata ha una concentrazione, in massa, di GPPS polverino pari al 15%. Da questo dato si determina la quantità teorica di precipitato che si dovrebbe ottenere.

$$m_{\text{precipitato teorico}} = \frac{\text{conc\% slz}}{100} * m_{\text{soluzione precipitata}} = \frac{15}{100} * 305.4 = 45.8 \text{ g}$$

Si può quindi notare che si è recuperato un quantitativo di polimero inferiore (44.1 g) rispetto a quello teorico, probabilmente a causa di residui rimasti all'interno del reattore.

Bilancio di massa sui solventi

Conoscendo la concentrazione della soluzione precipitata e la sua massa è inoltre possibile determinare la quantità di solvente che si dovrebbe recuperare, insieme al non-solvente, nella miscela organica finale.

$$m_{\text{DMC}} = m_{\text{soluzione precipitata}} - m_{\text{precipitato teorico}} = 305.4 - 45.8 = 259.6 \text{ g}$$

$$m_{\text{mix solventi teorica}} = m_{\text{DMC}} + m_{\text{2-butanolo}} = 259.6 + 2700 = 2959.6 \text{ g}$$

Confrontando la massa della miscela dei solventi che si dovrebbe ottenere al termine della precipitazione con la massa realmente pesata (2598.6 g), si evidenzia una notevole perdita

Appendice

di massa, probabilmente imputabile alla parziale evaporazione del solvente durante la precipitazione e alla perdita di quella porzione di solventi che rimane nel precipitato, durante l'essiccamento in stufa.

Bilancio di massa sull'EBCD

Dalla concentrazione di EBCD nella soluzione di GPPS da precipitare, si determina quanto EBCD dovrei trovare sommando quello residuo sul precipitato e quello rimosso che si recupera nella miscela dei solventi.

$$\begin{aligned} m_{EBCD\ totale}(g) &= conc\ EBCD_{slz}(ppm) * \frac{m_{soluzione}(g)}{1000} * \frac{1}{1000} \\ &= 1259 * \frac{305.4}{1000 * 1000} = 0.38\ g \end{aligned}$$

La massa di EBCD che si ritrova nel precipitato secco è:

$$\begin{aligned} m_{EBCD\ nel\ ppt\ secco}(g) &= \frac{m_{ppt\ secco}(g)}{1000} * conc\ EBCD_{ppt}(ppm) * \frac{1}{1000} = \frac{44.1 * 947}{1000 * 1000} \\ &= 0.04\ g \end{aligned}$$

Mentre la quantità di EBCD che si recupera nella miscela liquida è:

$$\begin{aligned} m_{EBCD\ mix\ solventi}(g) &= \frac{m_{mix\ solventi}(g)}{1000} * conc\ EBCD_{mix\ solventi}(ppm) * \frac{1}{1000} \\ &= \frac{2598.6 * 128}{1000 * 1000} = 0.33\ g \end{aligned}$$

Sommando le masse di EBCD che si sono ricavate (0.37 g), si ottiene un valore molto vicino a quello che si dovrebbe ottenere (0.38 g), cioè la massa di EBCD che è presente inizialmente nella soluzione da precipitare.

Si osserva quindi, che l'unico bilancio che sembra risultare sia quello sull'additivo bromurato mentre quelli sul polimero e sui solventi no.

Se per verifica si prova ad effettuare un ulteriore bilancio di massa, per esempio sulla precipitazione successiva a quella appena analizzata, si nota che il bilancio non torna

Appendice

nemmeno per quanto riguarda l'additivo, dimostrazione del fatto che nelle varie fasi operative si registrano delle perdite di massa che rendono difficile il bilancio di materia.

massa soluzione di GPPS = 213.8 g

massa 2-butanolo (iniziale) = 2045 g

massa mix solventi recuperati = 1893.6 g

massa GPPS precipitato secco = 31.3 g

$$\text{conc\% soluzione} = \frac{m_{1^\circ \text{ ppt disciolto}}}{m_{1^\circ \text{ ppt disciolto}} + m_{\text{DMC utilizzata per slz}}} * 100 = \frac{41}{41+236} * 100 = 14.8\%$$

$$\text{EBCD nella soluzione da precipitare} = \frac{\text{conc EBCD}_{\text{ppt}}(\text{ppm}) * m_{1^\circ \text{ ppt disciolto}}(\text{g})}{m_{\text{ppt disciolto}}(\text{g}) + m_{\text{DMC utilizzata per slz}}(\text{g})} = \frac{947 * 41}{41 + 236} =$$

140 ppm

EBCD nel precipitato = 165 ppm

EBCD nella miscela solventi = 284 ppm

Bilancio di massa sul polimero

massa precipitato teorico = 31.6 g (di poco superiore a quello recuperato = 31.3 g)

Bilancio di massa sui solventi

massa DMC = 182.2 g

massa mix solventi teorica = 2227.2 g (superiore alla massa di solventi recuperati = 1893.6 g)

Bilancio di massa sull'EBCD

massa EBCD totale = 0.03 g

massa EBCD ppt secco = 0.005 g

massa EBCD mix solventi = 0.54 g

La somma delle masse di EBCD determinate sul precipitato e sulla miscela solventi è nettamente superiore a quella che si dovrebbe ottenere dai calcoli teorici, conferma delle difficoltà riscontrate nel chiudere i bilanci di massa.

BIBLIOGRAFIA

¹ <https://www.plasticseurope.org/en>

² Castellani, Longo, Pasquali, Polimeri stirenici termoplastici, Enciclopedia degli idrocarburi, Volume 2/Raffinazione e petrolchimica, Istituto dell'Enciclopedia Italiana Treccani, 837-861

³ Huang, Pan, Weng, Suspension Polymerization, Chemical Industrial Publishing L.t.d. China, 1997

⁴ Law et al., Hexabromocyclododecane challenges scientists and regulators, American Chemical Society, 2005, 281-287

⁵ <https://en.wikipedia.org/wiki/Hexabromocyclododecane>

⁶ Beach et al., Studies of degradation enhancement of polystyrene by flame retardant additives, Polymer Degradation and Stability, 2008, 1664-1673

⁷ <https://www.polimerica.it/articolo.asp?id=12941>

⁸ <http://www.matrec.it/>

⁹ Grigore, Methods of recycling, properties and applications of recycled thermoplastic polymers, Recycling, 2017, 1-11

¹⁰ <http://www.corepla.it/>

¹¹ Deri, Hamad, Kaseem, Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works, Polymer Degradation and Stability, 2013, 2801-2812

¹² Achilias, Giannoulis, Papageorgion, Recycling of polymers from plastic packaging materials using the dissolution-reprecipitation technique, Polymer Bulletin, 2009, 449-465

¹³ García, Gracia, Gutiérrez, de Lucas, Rodríguez, The Selective Dissolution Technique as Initial Step, Waste and Biomass Valorization, 2013, 29-36

¹⁴ Maharana, Mohanty, Negi, Recycling of polystyrene, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2007, 729-736

¹⁵ <http://www.eps.co.uk/sustainability/index.html>

¹⁶ Cheng-fang, Ke, Li-hua, Zi-bin, Reaction mechanism of styrene monomer recovery from waste polystyrene by supercritical solvents, Polymer Degradation and Stability, 2005, 312-316

¹⁷ Duque, García, Gracia, de Lucas, Rodríguez, Recycling extruded polystyrene by dissolution with suitable solvents, Journal of Material Cycles and Waste Management, 2009, 2-5

¹⁸ García, Gracia, Duque, de Lucas, Rodríguez, Study of the solubility and stability of polystyrene wastes in a dissolution recycling process, Waste Management, 2009, 1814-1818

¹⁹ Notari, Rivetti, Use of dialkyl carbonates as solvents for expanded polystyrene, WO 2005/023922, 17-3-2005

²⁰ <http://www.creacycle.de/en/>

²¹ Hansen, Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Ed. Charles M. Hansen, 2000

Bibliografia

²² <https://www.hansen-solubility.com/>

²³ Associazione Italiana di Scienza e Tecnologia delle Macromolecole, Fondamenti di scienza dei polimeri, Pacini Editore