

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

Determinazione gascromatografica di composti organici volatili e semi-volatili (VOCs e SVOCs) in poliolefine ed effetti delle condizioni di lavorazione

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Francesco Prandi

**RELATORE**

**Chiar.mo Prof.** Daniele Caretti

**CORRELATORE**

Dott. Giovanni Mazzotti

Dott. Stefano Cerini



<b>INTRODUZIONE</b> .....	5
1.1 Processi industriali di produzione dei polimeri .....	7
1.1.1 Poliolefine di interesse industriale.....	7
1.1.1.1 Polietilene.....	7
1.1.1.2 Polipropilene .....	10
1.2 Formatura e tecnologie di trasformazione .....	13
1.2.1 Estrusione .....	13
1.2.2 Iniezione .....	15
1.2.3 Stampaggio a compressione .....	17
1.3 Additivi .....	18
1.3.1 Antiossidanti e assorbitori UV .....	18
1.3.2 Plastificanti.....	20
1.3.3 Lubrificanti e scivolanti.....	21
1.3.4 Additivi opzionali.....	22
1.4 Fattori di termodegradazione.....	24
1.4.1 Degradazione e durabilità di polimeri .....	24
1.4.2 Composti organici volatili: VOCs .....	30
1.5 Metodi di estrazione di VOCs e SVOCs .....	32
1.5.1 Spazio di testa (HS).....	32
1.5.2 Microestrazione in fase solida e analisi in Spazio di testa (HS-SPME) .....	34
1.5.3 Termodesorbimento (TDS) .....	36
1.5.4 Estrazione assistita da microonde (MAE) .....	38
1.5.5 Estrazione assistita da ultrasuoni (UAE) .....	40
1.6 Identificazione e quantificazione.....	41
1.6.1 Gascromatografia .....	41
1.6.2 Rilevatori gascromatografici .....	45
1.6.2.1 Spettrometro di massa (MS).....	45
1.6.2.2 Detector a ionizzazione di fiamma (FID) .....	47
1.7 Scopo.....	49
<b>MATERIALI E METODI</b> .....	50
2.1 Materiali e strumentazione .....	51
2.1.1 Solventi, reagenti e standard.....	51

2.1.2 Materiali polimerici utilizzati .....	51
2.1.3 Strumentazione utilizzata .....	52
2.2 Procedura sperimentale .....	55
Estrazione assistita da microonde (MAE) e analisi GC-FID .....	55
Estrazione mediante TDS ed analisi GC-MS .....	56
2.3 Prove di estrusione .....	58
2.3.1 Estrusore standard Sacmi SC.....	59
2.3.2 Estrusore test Sacmi SC .....	59
<b>RISULTATI E DISCUSSIONE</b> .....	60
3 Messa a punto del metodo .....	61
<b>3.1 Analisi di campioni reali mediante TDS/GC-MS</b> .....	70
<b>3.2 Analisi di campioni reali mediante MAE/GC-FID</b> .....	81
<b>CONCLUSIONI</b> .....	102
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	105

# **INTRODUZIONE**



## 1.1 Processi industriali di produzione dei polimeri

### 1.1.1 Poliolefine di interesse industriale

Le poliolefine (PO) sono una famiglia di polimeri prodotti a partire da olefine, unità monomeriche con formula  $C_nH_{2n}$ . Questa classe di macromolecole ha origine dalla polimerizzazione di alcheni, le unità fondamentali, che possono essere ricavate da petrolio, da gas naturale o da materie prime rinnovabili. Le poliolefine più diffuse sono il polietilene (PE), il polipropilene (PP), ed il poliisobutene (PIB).

Le poliolefine possono essere classificate in due sottoclassi, quali polimeri termoplastici, come il polietilene e il polipropilene, e precursori di elastomeri poliolefinici (POE) come il copolimero etilene-propilene (EPM), i copolimeri etilene-propilene-diene (EPDM), e il poliisobutene.

La produzione mondiale di materiali polimerici ha raggiunto i 350 milioni di tonnellate, e le poliolefine coprono da sole più del 60% del mercato ponendosi come la prima classe di materie plastiche per volume di produzione<sup>[1]</sup>.

#### 1.1.1.1 Polietilene

Il polietilene venne scoperto nel 1898 dal chimico tedesco Hans Von Pechmann, scaldando il diazometano. La sintesi industriale risale invece agli anni '30.

Esistono diversi tipi di PE, che si differenziano dalla struttura, dal grado di cristallinità e dalla densità.

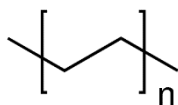


Fig.1: Struttura del polietilene

L'HDPE (*high density polyethylene*) ha una percentuale di ramificazioni ridotta, che conferisce a questa tipologia di polietilene una buona cristallinità e l'insorgenza di forze intermolecolari maggiori rispetto al polimero a bassa densità, questo si traduce in una buona resistenza meccanica.

L'HDPE presenta un intervallo di densità compreso fra i 0,94-0,97 g/cm<sup>3</sup>, il suo punto di fusione si colloca fra i 125 e i 135°C, e possiede un grado di cristallinità che varia fra il 65 l'85%. Considerando la sua resistenza alla trazione di 250-350 kg/cm<sup>2</sup>, il suo allungamento a rottura del 100-300% e la sua rigidità flessionale che oscilla fra 9000 e 12000 kg/cm<sup>2</sup>, si può sicuramente definire come polimero ad elevato rapporto resistenza/densità, ovvero a resistenza specifica elevata.

La produzione industriale di HDPE viene condotta tramite catalisi Ziegler-Natta in soluzione o in sospensione. Il polimero è sintetizzato per polimerizzazione anionica coordinata mediante processo utilizzando catalizzatori del tipo TiCl<sub>3</sub>/AlR<sub>3</sub> o AlR<sub>2</sub>Cl.

Le alternative sono il processo Phillips, che utilizza il reattore loop con catalizzatori a base di Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supportato su silice o allumina, e il processo Spherilene che utilizza un processo in sospensione in un letto fluido catalizzato da TiCl<sub>4</sub> supportato su MgCl<sub>2</sub>/AlEt<sub>3</sub>. In ultimo si può citare il processo Union Carbide, sempre in un letto fluido, con catalizzatori a base di Cr e Al alchil-ossidi o Al alcossidi supportati su silice o allumina. Per l'ASTM International Resin Identification Coding System, abbreviato come RIC, l'HDPE è identificato con il codice n.2.

Il polietilene ad alta densità viene utilizzato per bottiglie soffiate, fusti, imballaggio pressoiniettato, film, tubi e fibre.

L'LDPE (*low density polyethylene*) ha invece ramificazioni circa sul 2% degli atomi di carbonio delle unità monomeriche, quindi avendo più catene laterali rispetto all'HDPE non permette l'instaurarsi di forze intermolecolari significative. Questo porta ad una resistenza alla trazione minore, che corrisponde a circa 80-170 kg/cm<sup>2</sup>, un allungamento a rottura del 400-650% e una rigidità flessionale fra 800 e 1900 kg/cm<sup>2</sup>.

Il minor impaccamento delle catene e conseguentemente il minor grado di cristallinità, porta a una densità minore che può variare fra i 0.915 e i 0.930 g/cm<sup>3</sup>. Ne consegue anche che tale polimero è maggiormente permeabile al vapor d'acqua, all'ossigeno e alla CO<sub>2</sub> rispetto all'HDPE e fonde fra 105 e 115 °C.

Per quanto riguarda la sintesi industriale, l'LDPE è prodotto mediante processo BASF, in reattori tubolari, o con processo ICI in autoclave.



Si sintetizza in massa mediante polimerizzazione di tipo radicalico sotto elevata pressione, utilizzando iniziatori come tracce di ossigeno e perossidi. L'ASTM identifica questo materiale polimerico con il codice n.4.

Gli impieghi di tale polimero sono: film per sacchetti, shoppers, oggetti casalinghi, rivestimenti per carta e cartone, ricopertura di cavi elettrici e telefonici, contenitori.

La produzione attuale di polietilene è di circa 100 milioni di tonnellate/anno, pari al 34% del mercato totale dei materiali polimerici<sup>[1]</sup>.

Studiando l'HDPE e l'LDPE mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC), si possono apprezzare<sup>[2]</sup> temperature di fusione e di cristallizzazione più elevate nel primo caso. La temperatura di fusione dell'HDPE è più netta per il maggior grado di cristallinità, densità e per la sua diversa morfologia.

Se si considera una lega polimerica (*blend*) costituita da LDPE/HDPE in vari rapporti (80/20, 60/40, 40/60 e 20/80), è evidente una variazione delle prestazioni della miscela polimerica. Queste dipendono dal contenuto dei componenti polimerici e dalla loro interazione nella miscela.

Si osserva, per quanto riguarda le proprietà sforzo-deformazione, che un aumento del contenuto di LDPE nel blend porta a una significativa riduzione della resistenza alla trazione. Ciò è dovuto alla riduzione della cristallinità che si verifica con l'aggiunta di LDPE. Per contro, si ha un aumento di tenacità (energia a rottura) e di duttilità (allungamento a rottura) con l'aumentare del contenuto di LDPE.

Aumentando il contenuto di LDPE si ha anche una migliore resistenza all'urto, derivante dalla struttura del polietilene a bassa densità che è meno cristallino e con un grado di disordine più elevato, con zone amorfe (difetti) che permettono una migliore capacità di assorbimento di energia.

### 1.1.1.2 Polipropilene

Il polipropilene (PP) nacque nella seconda metà del '900, grazie alla collaborazione fra Karl Ziegler e Giulio Natta. Tale sintesi portò i due chimici alla vincita del premio Nobel nel 1963. Questo materiale fu commercializzato inizialmente con il marchio Moplen<sup>®</sup>, e già nel 1978 era destinato ad applicazioni avanzate, come per esempio nel settore *automotive*.

La capacità mondiale di PP è aumentata di nove volte dal 1982 al 2012, e il rapporto PE/PP è aumentato da 0.3 nel 1978 a 0.7 nel 2011. Ciò a causa della sua estrema versatilità associata a basso costo, che ammonta a circa 1€/kg, paragonabile a quello del polietilene.

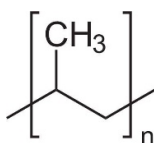


Fig. 2: Struttura del polipropilene

Le sue proprietà variano a seconda del peso molecolare, della cristallinità, della isotatticità e, se co-polymerizzato, dalla proporzione e tipologia del comonomero. Il PP isotattico fu sintetizzato per la prima volta da Giulio Natta nel 1954. Tale polimero possiede tutti gli atomi di carbonio stereogenici con i sostituenti che sporgono dalla catena principale sullo stesso lato. Questo permette un elevato grado di cristallinità e quindi una particolare resistenza allo scorrimento e rigidità.

Possiede una densità compresa fra i 0.90 e 0.91 g/cm<sup>3</sup>, in funzione del suo grado di cristallinità.

È contraddistinto da una temperatura di transizione vetrosa pari a circa -10 °C e da una temperatura di fusione di circa 165 °C. Questo polimero presenta un comportamento tenace, ma diventa fragile a basse temperature, ha un carico di rottura fra i 300 e i 400 kg/cm<sup>2</sup>, maggiore dell'HDPE, e un allungamento a rottura fra il 500 e il 700%, superiore anche all'LDPE. Ha infine un'alta rigidità flessionale, arrivando a 12000-16000 kg/cm<sup>2</sup>.

La produzione industriale di PP di prima generazione comprendeva impianti sviluppati con i catalizzatori Ziegler-Natta, a base di TiCl<sub>3</sub>/AlEt<sub>2</sub>Cl. I primi impianti, considerando la bassa attività catalitica (5 KgPP/gTi) erano dotati di un processo di *downstream* che comprendeva una

purificazione dai residui del catalizzatore per disattivazione con etanolo e lavaggio con acqua.

Il basso l'indice di stereoregolarità (90%) richiedeva inoltre un passaggio di separazione della frazione atattica da quella isotattica mediante estrazione con solvente (solitamente n-eptano).

L'evoluzione del processo industriale portò poi al processo Spheripol, che utilizza reattori *loop* in serie per condurre una polimerizzazione in massa in fase liquida, e al Catalloy che invece utilizza tre reattori a letto fluido con solo il recupero del monomero non reagito.

Attraverso entrambi i processi è possibile anche ottenere copolimeri etilene – propilene (EP) utilizzabili come materiali eterofasici con proprietà variabili in funzione della composizione, come la resistenza all'impatto migliorata rispetto a quella dei corrispondenti omopolimeri. L'ASTM identifica il polipropilene con il codice n.5.

Gli impieghi vanno dalla componentistica per automobili ed elettrodomestici, a fogli e tubi estrusi, all'imballaggio, alle fibre tessili, fino a oggetti appartenenti al campo biomedicale.

Dopo il polietilene, il PP è il secondo materiale più prodotto al mondo. Nel 2013 il mercato del polipropilene era di 55 milioni di tonnellate ed è fortemente in crescita. Le vendite dovrebbero aumentare del 5.8% all'anno fino al 2021<sup>[4]</sup>.

Vista la crescita del consumo procapite di materiali polimerici, e i loro settori di utilizzo, è necessario utilizzare numerose linee d'intervento che riguardano l'intero ciclo di vita del prodotto partendo dalla produzione, alla lavorazione, al loro recupero totale dopo l'utilizzo, fino ai processi di riciclo e di smaltimento. In particolare, si può osservare in *Fig.3* come la domanda di materiali polimerici riguardi anche e soprattutto settori a stretto contatto con la vita di tutti i giorni <sup>[1]</sup>.

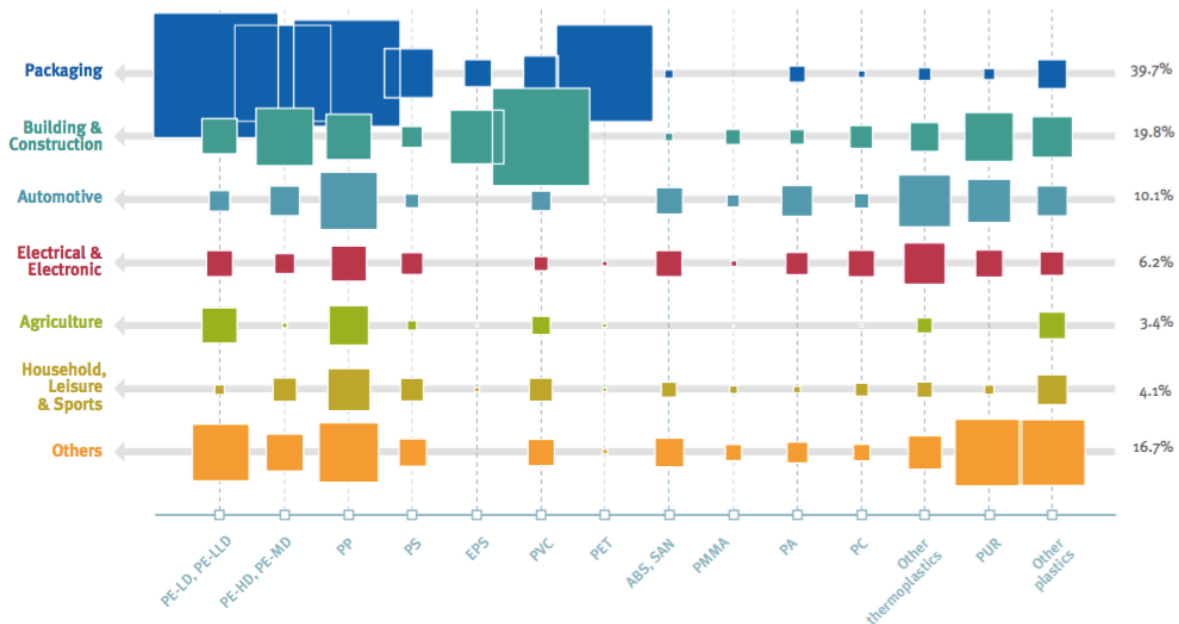


Fig.3: Domanda di materiali polimerici divisa per settori e per tipologia di polimero

Si può notare che nel settore del *packaging* i materiali più utilizzati sono polietilene, polipropilene e polietilentereftalato. Nella categoria dell'imbballaggio sono inclusi anche i blister per medicinali e l'imbballaggio alimentare. Questi non devono rilasciare sostanze maleodoranti, tossiche e pericolose, nemmeno in condizioni critiche se riscaldati ad alte temperature oppure se messi a contatto con particolari alimenti lipofili. Pertanto la progettazione di qualsiasi manufatto che avrà un destino di questo tipo dovrà essere adatta a minimizzare la cessione, da parte del materiale polimerico, di tutte le sostanze che rientrano<sup>[5]</sup> nella direttiva 2002/72/EC della Commissione Europea.

## 1.2 Formatura e tecnologie di trasformazione

I materiali polimerici si dividono in termoplastici e termoindurenti. Si definiscono termoplastici quei polimeri che per riscaldamento rammolliscono fino a diventare fluidi viscosi, è possibile quindi impartirgli una specifica forma che si consolida con il raffreddamento. Pertanto un manufatto termoplastico può essere nuovamente riscaldato fino allo stato liquido viscoso e successivamente rimodellato per ottenere un nuovo manufatto. I polimeri appartenenti a questa classe possono essere lavorati e riciclati con relativa facilità. Alcuni esempi di materiali termoplastici sono: polimetilmetacrilato, polietilentereftalato, polipropilene, polietilene, polivinilcloruro.

Un materiale termoindurente viene solitamente formato mentre avviene il processo di polimerizzazione, non può raggiungere la condizione di fluido viscoso rimodellabile mediante un riscaldamento progressivo dopo la formatura. Alle alte temperature questo materiale carbonizza. Appartengono a questa classe i poliesteri insaturi, le resine epossidiche, le resine fenoliche, le gomme vulcanizzate ed alcuni poliuretani.

### 1.2.1 Estrusione

L'estrusione è un processo di lavorazione in continuo o in semi-continuo che prevede il riscaldamento fino allo stato fuso del materiale polimerico e al suo invio all'unità di formatura, a cui seguirà il raffreddamento e la solidificazione.

Tale processo di trasformazione è utilizzato anche per il *compound* e si colloca a monte di svariati processi come lo stampaggio a compressione e a iniezione. Industrialmente viene spesso utilizzata per produrre un oggetto con sezione trasversale costante come tubi, profilati, lastre e filamenti.

L'estrusione consiste nella fusione del materiale e nella sua omogeneizzazione e pompaggio in una testa di formatura a velocità costante.

Il polimero è inizialmente alimentato da una tramoggia per gravità sotto forma di *pellets* ed è compresso e fuso tramite una vite di estrusione, in modo che possa passare dallo stato solido a quello fuso. La vite omogeneizza e fa fluire la massa polimerica verso la testa dell'estrusore. Lo spazio morto fra il cilindro e la vite è variabile, ma si aggira intorno ai  $10^{-2}$  mm. Dato che la portata

deve rimanere costante, l'area del canale della vite deve diminuire lungo l'asse dell'estrusore perché i *pellets* occupano un volume maggiore rispetto alla massa fusa.

Per fondere il polimero si utilizzano elementi riscaldanti controllati da termocoppie.

L'estrusore tradizionale utilizza una singola vite, ed è suddiviso tipicamente in tre zone: alimentazione, compressione e dosaggio. Nella zona di alimentazione i *pellets* cadono per gravità dalla tramoggia e vengono poi progressivamente sottoposti ad un'azione combinata fra calore e sforzo meccanico. La zona di compressione plastifica il materiale e lo comprime diminuendo l'area del canale lungo l'asse dell'estrusore. La lunghezza di questa sezione è variabile a seconda della tipologia di polimero trattato: nel caso di polimeri amorfi tale lunghezza è maggiore, per il progressivo ammorbidimento del materiale. La zona di *metering* o dosaggio omogeneizza il materiale e permette una uscita corretta della massa polimerica dalla testa di estrusione.

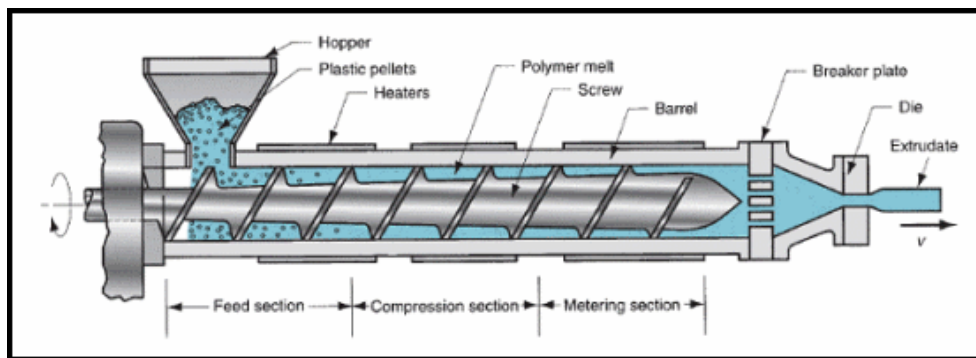


Fig. 4: Schema generico di un estrusore

Oltre alla configurazione classica monovite, è possibile usare viti accoppiate per le omogenizzazioni complesse come estrusori bivate corotanti o controrotanti. Queste soluzioni sono più costose e richiedono maggiore manutenzione, ma permettono una migliore capacità di omogeneizzazione. Nell'estrusore corotante si ha maggiore velocità assiale e grado di miscelazione, mentre in quello controrotante si ha maggior pressione accumulata. Se si vogliono preparare *blends* polimeriche a partire da polimeri aventi temperatura di fusione e viscosità diverse, oppure se il polimero contiene una fase solida come argille o altri rinforzi minerali quali il talco, si può ricorrere a questo tipo di estrusione per migliorare l'efficienza del processo di miscelazione.

È inoltre disponibile una nuova tecnologia chiamata “*Tandem extrusion*”, in cui sono connessi in serie più estrusori (generalmente due) con camere intermedie. Questa configurazione permette di aumentare l’area superficiale del fuso in uscita dal primo estrusore, applicare il vuoto in una camera intermedia e proseguire il processo con un successivo estrusore a valle. Questo permette anche di avere punti di iniezione multipli in modo da alimentare lubrificanti o additivi fra i due estrusori. Tale estrusore è principalmente usato per materiali sensibili al calore e allo sforzo meccanico come PVC e XLPE (*crosslinked polyethylene*).

I parametri di processo più importanti sono la pressione e la temperatura delle varie zone della barra. Un diverso profilo di temperatura interna all’estrusore implica una viscosità differente del materiale, l’aumento della temperatura comporta infatti una viscosità inferiore. Alte temperature potrebbero però causare degradazione termica del polimero oltre che eventuali difficoltà nella lavorazione a valle dell’estrusione come per esempio il contatto con gli elementi trancianti del fuso. Inoltre operando a temperature maggiori il tempo di raffreddamento sarà maggiore. Ovviamente i parametri di processo dovranno essere regolati in funzione dell’intera linea di estrusione, quindi dipendentemente dai suoi componenti specifici. Altro parametro importanti è la velocità di rotazione della vite che controlla il tempo di residenza del materiale all’interno della camera e la portata uscente influenzando notevolmente la produttività.

Inoltre è possibile applicare il vuoto in particolari sezioni, o inserire sezioni di sfiato dove si ha una diminuzione di pressione e uno scarico di gas.

### 1.2.2 Iniezione

Lo stampaggio ad iniezione è un processo di produzione industriale discontinuo, utilizzabile sia per i materiali termoplastici che per i termoindurenti. In tale processo applicato a materiali termoplastici il polimero viene fuso ed iniettato ad alta pressione in uno stampo chiuso. Dopo aver concesso il tempo di raffreddamento e atteso la solidificazione del manufatto lo stampo viene poi aperto.

La metodologia più utilizzata è quella che prevede l’uso della pressa di iniezione. Inizialmente i pellets di polimero contenuti in tramoggia vengono fatti cadere per gravità all’interno del cilindro di estrusione. I *pellets*, nell’avanzamento verso la testa dell’estrusore, vengono fusi mediante

riscaldamento impartito da resistenze elettriche e dall'attrito generato dalla vite che arretra liberando il volume davanti a sé fino alla formazione di una quantità opportuna di polimero fuso (*shot size*).

Una volta formatosi un volume calibrato di fuso, viene bloccata la rotazione e le due semiparti dello stampo (stazionaria e mobile) vengono avvicinate e chiuse in modo da poter effettuare l'iniezione. Alla vite viene ora applicata una pressione controllata, e tramite lo spostamento in avanti questa forza il materiale fuso attraverso la luce di iniezione nell'impronta, ovvero la cavità situata fra la parte mobile e stazionaria dello stampo. Vi è una fase di controllo di pressione, in cui questa è mantenuta sul materiale finché il gate non è solidificato e il polimero raffreddato mediante circolazione di liquidi all'interno delle due semiparti dello stampo. Infine si ha l'apertura dello stampo e l'estrazione del pezzo prodotto. Questa tecnologia ha diversi limiti, come la contrazione in volume durante la solidificazione del materiale, che oltre a portare a delle significative variazioni dimensionali dell'oggetto prodotto potrebbe causarne il blocco sulla parte maschio. È invece necessario che alla fine di ogni ciclo, il maschio scorra senza impedimenti consentendo l'eliminazione del pezzo e delle parti accessorie permettendo un nuovo ciclo. Tale aspetto è particolarmente importante per l'HDPE dove la contrazione in volume, fra lo stato fuso e quello solido a 20°C, è del 18%.

Inoltre lo stampo non deve essere riempito a pressione atmosferica per evitare la formazione di vuoti durante il raffreddamento. L'apparecchiatura deve supportare elevate pressioni del fuso per garantire l'accuratezza dimensionale richiesta.

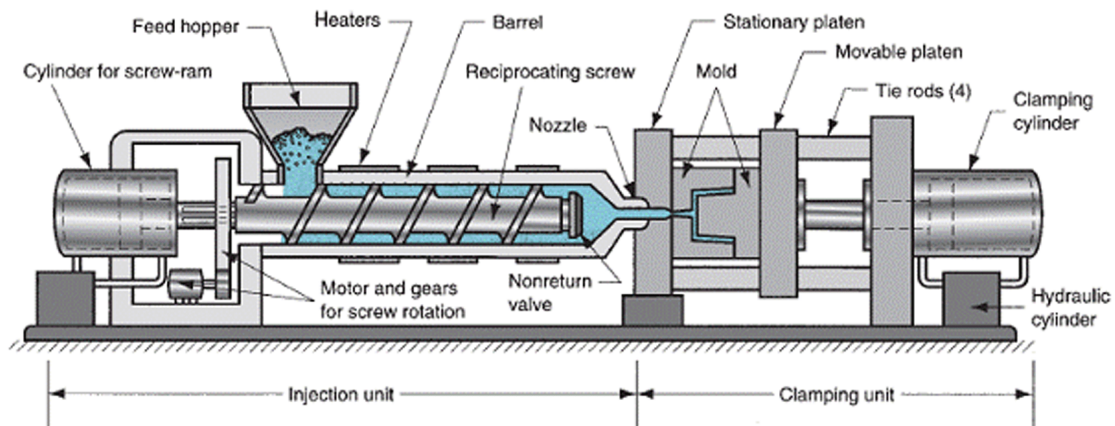


Fig. 5: Schema generico dello stampaggio a iniezione



### 1.2.3 Stampaggio a compressione

Lo stampaggio a compressione è una tecnologia di produzione industriale che consiste nella completa fusione in estrusore di un polimero e la sua successiva introduzione in uno stampo con conseguente compressione meccanica. A questo segue un rapido raffreddamento del pezzo e la sua successiva fuoriuscita dallo stampo.

Il materiale in forma di *pellets* viene alimentato in estrusore, fuso e aspirato da una pompa volumetrica che regola la portata in uscita. Il fuso in uscita dall'ugello viene prelevato da un sistema rotante di trancianti, che prelevano le dosi di peso predefinito e le trasportano all'interno delle cavità degli stampi la cui temperatura dello è compresa fra i 20 e i 90 °C. Tali stampi sono fissati su una giostra rotante che permette di raggiungere altissime produttività.

Successivamente avviene la chiusura degli stampi, con una pressione applicata che può superare i 400 kg/cm<sup>2</sup>, con un adattamento di forma istantaneo del materiale polimerico. Infine il pezzo formatosi viene eliminato con decompressione e successiva apertura dello stampo.

Questo processo permette numerosi vantaggi, come un tempo ciclo più breve, quindi maggiore produttività, che nel caso di chiusure per bottiglie può arrivare fino a 2000 capsule per minuto. Questo è possibile per via delle temperature di estrusione più moderate, che consentono un raffreddamento nello stampo più veloce. Temperature più basse portano anche a termodegradazione inferiore con conservazione delle proprietà meccaniche del polimero. Nell'iniezione il polimero a causa delle alte temperature potrebbe invece subire profondi processi degradativi. Oltre a questo, si può evidenziare che il flusso polimerico percorre distanze brevi quindi potrebbero essere ridotti gli sforzi indotti dal raffreddamento.

Con tale tecnologia vengono anche eliminati i canali caldi e il gate, non ci sono perdite di materiale e necessità di recupero di questo, non serve in genere nessun intervento manuale, ed è anche possibile trattare materiali caratterizzati da un melt flow index più basso, quindi con un peso molecolare maggiore. Le temperature dello stampo però, essendo non troppo elevate, richiedono di progettare bene il processo per evitare la disomogeneità del materiale.

Questa tecnologia è attualmente molto utilizzata per i polimeri termoplastici anche se nacque per la lavorazione di materiali termoindurenti.

### 1.3 Additivi

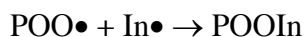
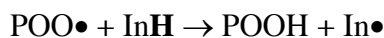
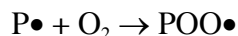
Per soddisfare le esigenze di processo e di prodotto sono state sviluppate negli anni svariate classi di additivi. L'additivazione consiste nell'aggiunta di sostanze che modificano la lavorabilità, la struttura e in generale caratteristiche dei polimeri, in modo da migliorarne le proprietà sia durante la lavorazione sia durante la vita d'uso.

È possibile miscelare gli additivi al fuso polimerico durante l'estrusione, questa operazione è chiamata comunemente *compounding*. Vi sono additivi essenziali che ogni materiale polimerico solitamente richiede per tutte le sue applicazioni, al fine di garantirne le caratteristiche ottimali.

#### 1.3.1 Antiossidanti e assorbitori UV

Gli antiossidanti e stabilizzanti ultravioletti sono additivi anti-invecchiamento che praticamente vengono sempre utilizzati, permettono di prolungare la vita utile del materiale polimerico, chiamata durabilità. Le cause di degradazione di un polimero possono essere collegate fra loro, quindi più fattori possono agire in contemporanea, come agenti chimico fisici (ossigeno, acqua, radiazioni UV, solventi), temperatura e sforzi meccanici. I materiali polimerici devono essere obbligatoriamente stabilizzati per incorrere il meno possibile alla termo-ossidazione e alla foto-ossidazione mediante questa classe di additivi, che possono agire sia in fase di trasformazione sia durante l'impiego del materiale. Lo scopo di questi composti generalmente a basso peso molecolare è inibire il processo di ossidazione, mediante inibitori della catena cinetica che possiedono elevata tendenza a donare atomi di idrogeno.

Il meccanismo porta alla formazione di un idroperossido e un perossido stabile con la stabilizzazione di due specie radicaliche:



L'atomo di idrogeno (evidenziato) sull'antiossidante possiede un'acidità intrinseca elevata e permette di bloccare due radicali e rallentare la degradazione.

Una classe di agenti antiossidanti molto utilizzati è quella delle ammine aromatiche secondarie (come alchil e aril difenilammine).

Sono anche utilizzate ammine stericamente impedite (HALS, *hindered amine light stabilizers*), che hanno un meccanismo di blocco ciclico dei radicali chiamato ciclo di Denisov. Queste agiscono con i radicali perossidici e alchilici, formando radicali amminossilici ( $R_2NO\bullet$ ).

LA molecola non possedendo idrogeni in *alfa*, impedisce a queste specie la conversione in nitrone ( $R_1R_2C=NR_3^+O^-$  dove  $R_3$  non è un atomo di H) e la struttura piperidinica non reagisce facilmente per dare una reazione di Cope intramolecolare.

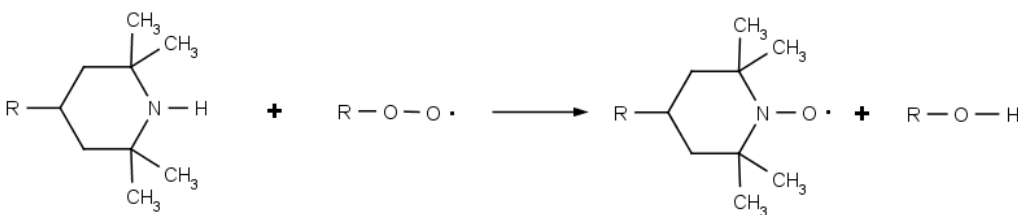


Fig. 6: Meccanismo di inibizione di una HALS generica

Un altro esempio sono i fenoli sostituiti con gruppi ingombranti, il più comune è il 2,6-diterbutil-p-cresolo (BHT). Questo fenolo sostituito possiede l'idrogeno del gruppo ossidrilico che è molto mobile rispetto agli altri atomi di idrogeno di una catena macromolecolare, e la sua maggiore reattività consente di bloccare un radicale perossidico formando una specie POOH. Si forma quindi un radicale stabile, con formole di risonanza caratterizzate dalla presenza di radicali terziari e molto ingombrati. Infine un secondo radicale  $POO\bullet$  si attacca all'anello dell'antiossidante in para al gruppo carbonilico.

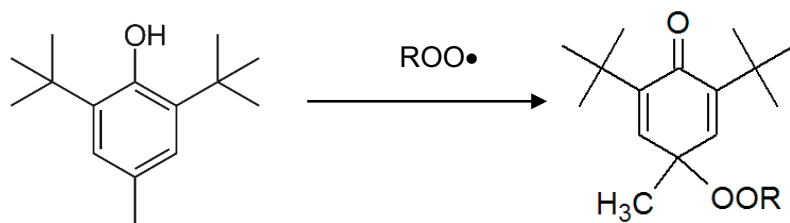


Fig. 7: Interruzione della catena cinetica di ossidazione grazie all'ausilio del BHT

In generale questa classe di antiossidanti è la più utilizzata per il basso costo del componente di inibizione.

Come assorbitori UV si possono citare il nerofumo (*carbon black*) per ottenere uno schermo totale selettivo. Se una delle caratteristiche richieste dal prodotto finale è la trasparenza si possono utilizzare composti come il 2-idrossibenzofenone. Questo permette un assorbimento UV con la dissipazione dell'energia sotto forma di calore.

### 1.3.2 Plastificanti

Questa tipologia di additivi è fondamentale per aumentare la flessibilità dei materiali, riducendo i moduli e la temperatura di transizione vetrosa (Tg). I plastificanti, aggiunti in percentuali fino a oltre il 40%, causano quindi una riduzione della fragilità e della rigidità del materiale. Il meccanismo d'azione di questi composti a generalmente a basso peso molecolare riduce le forze di interazione fra le macromolecole e facilita le rotazioni dei segmenti molecolari. L'aumento della mobilità delle catene porta quindi ad un abbassamento della temperatura di transizione vetrosa.

I plastificanti più utilizzati a questo scopo sono gli ftalati (esteri dell'acido ftalico) come il diottilftalato. Altri plastificanti sono il tricresilfosfato, diottiladipato, diottilsebacato, poliesteri alifatici, paraffine clorurate, N-etil-solfanammide, p-toluene-solfonammide e resine formaldeidiche. Alcune aziende utilizzano anche plastificanti derivanti da materie prime rinnovabili come olio di soia epossidato, trietilcitrate e composti a base di glicerina.

I plastificanti sono additivati mediante riscaldamento, a cui avviene il fenomeno della plastificazione, e conseguente dissoluzione del plastificante nella matrice polimerica.

Il materiale viene inizialmente riscaldato per rendere sufficientemente mobili le catene macromolecolari, in modo che le molecole di plastificante possano penetrare. È richiesto quindi il raggiungimento di una fase omogenea seppure non sia industrialmente importante arrivare alla completa solubilizzazione.

### 1.3.3 Lubrificanti e scivolanti

Una categoria particolarmente importante di additivi è quella dei lubrificanti. Questi favoriscono lo scorrimento del fluido polimerico riducendo i fenomeni di attrito durante la lavorazione (frizione con le apparecchiature). L'obiettivo è quello di incrementare le proprietà di flusso senza influenzare la resistenza del fuso. Fanno parte di questa categoria anche gli additivi distaccanti, componenti aggiunti per favorire il distacco del manufatto dallo stampo.

<b>Natura chimica</b>	<b>Formula</b>	<b>Campo di applicazione</b>
Cere idrocarburiche	Oligoetilene	Generico
Cere esteriche	Otil stearato Stearil stearato Gliceril stearato	PVC
Saponi metallici	Stearato di zinco/calcio/magnesio	Generico tranne poliesteri
Cere ammidiche	Etilene stearammide/ bis stearammide/oleammide	Poliiolefine
Oli siliconici	Siliconi a basso peso molecolare	Generico

*Tab.1:* Principali lubrificanti per materiali polimerici

#### 1.3.4 Additivi opzionali

Oltre agli additivi sopra descritti si possono citare quelli opzionali, la cui aggiunta permette di ottenere proprietà particolari, specifiche per l'applicazione a cui sarà destinato quel materiale.

Questi additivi possono ricoprire numerose tipologie di funzioni, per esempio possono essere utilizzati pigmenti e coloranti che permettono di modificare l'estetica del materiale. Inoltre potrebbero stabilizzarlo alla luce, come nel caso della colorazione con nerofumo.

Un'altra importante categoria opzionale è quella che racchiude le cariche e i rinforzi che possono essere additate per aumentare la rigidità dei polimeri. Sono usati per questo scopo: quarzo, carbonati, nerofumo, gesso, silicati, baritina. Questi sono talvolta additivati allo scopo di far diminuire il prezzo del prodotto finale.

Una tipologia di additivi opzionali sono i modificanti d'impatto o tenacizzanti. Solitamente sono polimeri di tipo elastomerico, che permettono di assorbire energia durante un impatto, aumentando la resistenza all'urto del manufatto e rendendolo meno fragile.

Un'ulteriore categoria di additivi che può essere citata è quella degli agenti espandenti. Questi additivi producono bolle nella massa polimerica fusa durante la trasformazione, e questo porta a strutture porose e più leggere. Questi additivi si utilizzano per polimeri le cui applicazioni vanno dall'isolamento termico e acustico, e in generale per manufatti che devono possedere un peso non elevato. Classici agenti espandenti sono l'azodicarbonamide e l'OBSH (4,4'-oxobis-benzenesulfonil-idrazide).

Infine possono essere additivati i ritardanti di fiamma: che agiscono inibendo il ciclo di combustione, diminuendo la velocità di combustione e, in alcuni casi, permettono di arrivare all'autoestinguenza. A questo scopo possono essere utilizzati composti contenenti alogeni, come esabromo-ciclododecano, tribromofenolo, allil etere del tetrabromobisfenolo A. Questi ritardanti decompongono liberando la specie HX, che andando in fase gas diluisce la miscela comburente, pertanto diminuisce l'ampiezza della campana di infiammabilità. Questi prodotti alogenati potrebbero portare alla formazione di diossine e altri prodotti notevolmente tossici.

Si utilizzano anche idrossidi di metalli come  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  che decompongono endotermicamente e inoltre formano ossidi solidi capaci di proteggere il substrato polimerico dalla fiamma. Questa tipologia di additivi antifiamma ha però più bassa efficienza.

Un sistema più efficace è quello che sfrutta la sinergia fra alogeno e metallo, per esempio la miscela  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{HX}$ . L'azione sinergica riguarda l'HX e l'SbO che si formano in fase gassosa, con inibizione chimica della fiamma. Questi sistemi sono però cancerogeni e quindi potenzialmente pericolosi.

Per concludere si possono citare i composti a base fosforo. Il meccanismo di inibizione riguarda in questo caso sia la formazione di acido fosforico, che favorisce la formazione di *char* (solido residuo intumescente), sia alla volatilizzazione di radicali  $\text{PO}\bullet$ , che inibiscono la combustione mediante una ricombinazione con i radicali  $\text{H}\bullet$  per formare  $\text{HPO}$  che reagisce successivamente con altri radicali  $\text{H}\bullet$  per formare  $\text{H}_2$  e  $\text{PO}\bullet$ .

## 1.4 Fattori di termodegradazione

### 1.4.1 Degradazione e durabilità di polimeri

Il processo di degradazione consiste nell'insieme delle modificazioni chimiche del materiale polimerico, il cui effetto è rilevante sulle proprietà fisiche e meccaniche caratteristiche del materiale. I fattori che influenzano le proprietà dei polimeri, come il peso molecolare e l'organizzazione delle macromolecole, sono infatti alterati dalla degradazione.

Il meccanismo molecolare di degradazione prevede la scissione della catena polimerica e la modificazione delle loro iterazioni.

Le cause di degradazione possono essere sia agenti chimici, come l'ossigeno, l'ozono, gli acidi, le basi e l'acqua, sia fisici come il calore, la luce, le radiazioni ad elevata energia (UV e gamma) oltre l'energia meccanica. Talvolta vi è la presenza di un effetto combinato fra questi agenti, come il fenomeno degradativo termo-foto indotto, oppure di tipo termo-meccanico. Pertanto possono essere presenti più contributi in contemporanea dovuti ad un'azione sinergica di più agenti chimici e fisici che portano a fenomeni degradativi.

Naturalmente i fenomeni degradativi riguardano tutto il ciclo di vita del polimero, quindi l'esposizione agli agenti sopra descritti può avvenire sia in fase di lavorazione sia in fase di impiego del prodotto. Specialmente in fase di lavorazione, come può essere l'estrusione o lo stampaggio a iniezione, il materiale è soggetto a forti sollecitazioni meccaniche e in contemporanea è esposto a calore e eventualmente ossigeno.

Durante la vita del prodotto sono invece la luce, gli inquinanti atmosferici e l'ossigeno i principali agenti degradativi.



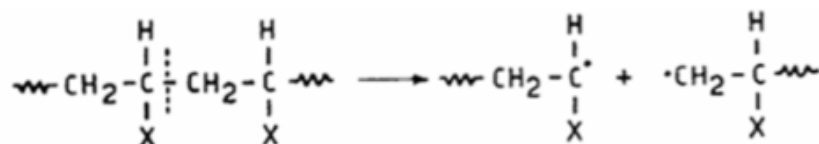
## La degradazione termica

La degradazione termica è un processo di degradazione indotto dal calore.

Si parla di resistenza termica quando ci si riferisce alla temperatura massima alla quale un polimero può essere riscaldato prima di subire modificazioni chimiche irreversibili. La resistenza al calore quando è riferita alla temperatura alla quale il materiale può essere riscaldato senza che le proprietà meccaniche varino oltre una soglia limite.

La degradazione termica porta a reazioni di scissione della catena macromolecolare, con la produzione di frammenti in cui sono ancora riconoscibili le unità strutturali. Fra questi possono esserci anche prodotti volatili. Inoltre la degradazione porta a reazioni di eventuali sostituenti laterali, come ciclizzazioni, reticolazioni ed eliminazioni.

Un polimero vinilico esposto al calore subisce una degradazione di tipo radicalico, che si può concludere con la formazione del monomero costituente. Il meccanismo radicalico è costituito da due differenti passaggi: inizialmente una scissione statistica della catena, come è possibile osservare in *fig. 8*. In questo caso, X può essere un atomo di idrogeno, un gruppo metilico, un atomo di cloro, o un altro gruppo generico.



*Fig. 8:* Meccanismo di inizio statistico nella degradazione termica di un polimero vinilico



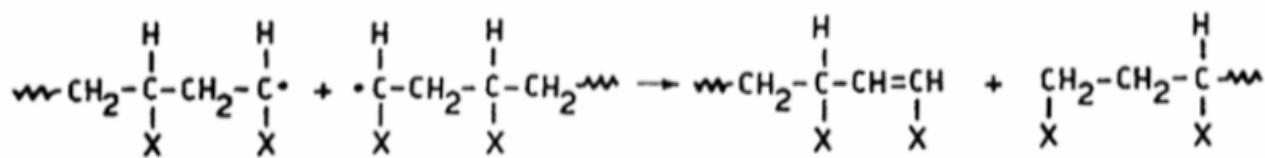


Fig. 11: Meccanismo di terminazione per disproporzionamento

Se, al contrario, la terminazione avviene per accoppiamento di specie radicaliche, il meccanismo mostrato in *figura 12* prevede un incremento del peso molecolare, contrariamente alla terminazione per disproporzionamento.

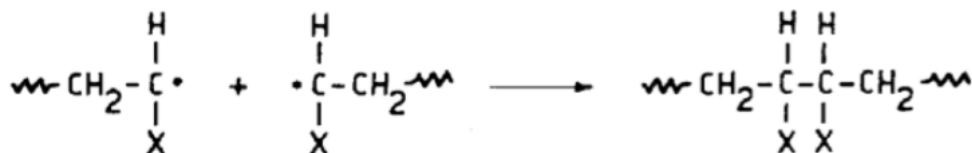


Fig. 12: Meccanismo di terminazione per accoppiamento

Le cinetiche delle reazioni appena descritte, che dipendono fortemente dal tipo di sostituente (X), e la termodinamica dettano la composizione dei prodotti di degradazione termica. Se il sostituente è un accettore di elettroni, è generalmente favorita la reazione di depolimerizzazione. Questo è il caso ad esempio del polimetilmetacrilato (PMMA), in cui si forma un radicale terziario, sufficientemente stabile. Nel caso ad esempio del polimetilmetacrilato, del poli( $\alpha$ -metilstirene) e del politetrafluoro etilene, è possibile infatti ottenere il 100% in peso del monomero per depolimerizzazione termica quando il materiale è sottoposto a pirolisi.

In caso contrario, se X è un gruppo elettron donatore, il radicale che si forma è molto reattivo e ne consegue che la depolimerizzazione è meno favorita rispetto al caso precedente.

Riscaldando il polistirene si ottengono generalmente sia processi di depropagazione sia di trasferimento di catena, con la formazione di oligomeri e di circa il 40% in peso di monomero.

Infine, la degradazione termica di poliolefine è solitamente caratterizzata da depropagazione e da un insieme di reazioni complesse. Si ha la formazione di basse quantità di monomero (2% in peso per poli-propilene e 12% per poli-isoprene) e la formazione dominante di prodotti differenti.

Conducendo il processo termochimico di pirolisi su di un campione di HDPE, si ha la degradazione termica del materiale polimerico in atmosfera inerte. Questo processo può convertire i *waste* polimerici in composti idrocarburici, i quali possono essere utilizzati come combustibili o come fonte di sostanze chimiche. Pirolizzare un *waste* polimerico, quindi condurre una degradazione termica in assenza di ossigeno, porta alla produzione di olio di pirolisi, una matrice liquida complessa fortemente legata al tipo di materiale trattato, dalla quale mediante processi di estrazione è possibile ricavare numerosi composti chimici utili per la sintesi.

La differenza tra il processo termochimico di pirolisi e di gassificazione è l'utilizzo di un'atmosfera inerte (solitamente si lavora con azoto) e temperature nell'intervallo fra 300 e 650 °C nella pirolisi, mentre di una quantità di ossigeno controllata e temperature fra 650 e 900 °C per la gassificazione. Il trattamento di pirolisi su un campione di HDPE provoca la formazione di *carbon char* (solido residuo), di cere idrocarburiche e di una frazione volatile, che può essere separata in olio idrocarburico condensabile e un gas ad alto potere calorifico non condensabile.

Conducendo tale processo<sup>[7]</sup> degradativo a diverse temperature (fra 400 e 550 °C) su campioni di HDPE, emerge che la distribuzione di queste frazioni e il tempo di pirolisi sono dipendenti dalla temperatura.

La frazione maggioritaria di prodotto è in generale quella costituita dalla fase condensabile di olio e cere idrocarburiche oltre che dai gas volatili, a discapito del prodotto solido.

A basse temperature, nell'intervallo 400 °C e 450 °C, la frazione condensabile è costituita da liquido a bassa viscosità che aumenta a 475 °C a causa della formazione di cere idrocarburiche (componenti a più alto peso molecolare prodotte dal cracking del polimero). A basse temperature il tempo di pirolisi è maggiore e si ottiene un prodotto altamente volatile. Aumentando la temperatura a 450 °C, aumenta la resa in olio idrocarburico, diminuisce leggermente la resa in gas e in residui solidi, e non vengono ancora prodotte cere idrocarburiche. A 500 °C aumenta significativamente il contenuto di cere e diminuisce sensibilmente quello di prodotti gassosi. Ad alta temperatura (550 °C), la resa in prodotto oleoso idrocarburico è limitata, ed il prodotto maggioritario consiste in cere ad alto peso molecolare.

In altre parole, la resa liquida è massima a 450 °C, mentre la resa dei prodotti cerosi cresce a partire da 500 °C, ed è massima a 600 °C.

Inoltre<sup>[8]</sup>, la resa dell'olio idrocarburico accresce all'aumentare del tempo di pirolisi da 1 ora a 4 ore nell'intervallo di temperature compreso fra 400 °C a 450 °C. Se però vengono superate le 4 ore di pirolisi, la resa della fase liquida diminuisce.

Un'analisi gas-cromatografica dell'olio di pirolisi mostra prevalentemente prodotti idrocarburici alifatici lineari, come alcani ed 1-alcheni con numero di atomi carbonio C9-C24 (a numero pari e dispari<sup>[9,10]</sup>). Il meccanismo di formazione degli alcheni per cracking termico è di tipo radicalico, la reazione è endotermica e sfavorita entalpicamente, ma favorita entropicamente per la formazione di vari frammenti. Non vi sono prodotti di ossidazione termica, dato che la degradazione viene condotta in atmosfera inerte.

## 1.4.2 Composti organici volatili: VOCs

I composti organici volatili (VOCs) sono sostanze chimiche organiche che possiedono elevata tensione di vapore a temperatura ambiente. Secondo la Direttiva Europea 2004/42/CE del Parlamento Europeo qualsiasi composto organico avente temperatura di ebollizione inferiore a 250 °C a pressione atmosferica è da considerarsi come VOC <sup>[9]</sup>.

Avendo un basso punto di ebollizione, possono evaporare o sublimare facilmente dalla forma liquida o solida e migrare facilmente dalla matrice in cui sono contenute.

Le emissioni in atmosfera e le significative migrazioni di VOCs in alcune matrici come imballaggi dedicati al campo alimentare o farmaceutico, hanno reso necessario un monitoraggio sempre più stringente di questi composti.

I VOCs includono composti chimici naturali e non, e possono causare effetti negativi sulla salute umana come irritazione agli occhi, al naso e alla gola, danni al fegato, ai reni e al sistema nervoso centrale.

Le sostanze non intenzionalmente aggiunte (*NIAS*), presenti in articoli e materiali a contatto con il cibo (*Food Contact Articles FCAs and Food Contact Materials FCMs*)<sup>[12]</sup>, sono diventate negli ultimi anni di notevole interesse. Il termine *NIAS* è stato introdotto per i materiali *FCMs* plastici in Europa nel contesto giuridico, per la precisione nel regolamento (UE) n. 10/2011 della Commissione.

Nel settore dell'imballaggio, i materiali più utilizzati sono quelli polimerici, che non devono rilasciare sostanze tossiche o maleodoranti. Data la significativa propensione dei VOCs alla migrazione, che può per esempio includere la loro diffusione dalla matrice polimerica di una bottiglia nel liquido contenuto alterandone il sapore, diventa quindi di fondamentale importanza la riduzione delle loro quantità in materiali polimerici destinati a determinate applicazioni.

Oltre agli effetti derivanti dalla eventuale migrazione di additivi, come per esempio quelli sopra citati, si presenta la necessità di valutare anche gli effetti di tutte le sostanze non intenzionalmente aggiunte. Queste possono derivare dalla sintesi delle materie prime, nonché dalla produzione, dal trasporto e dall'eventuale provenienza da un flusso di riciclo.

I materiali utilizzati per il contatto con gli alimenti possiedono spesso un'elevata complessità chimica e talvolta una completa caratterizzazione dei *NIAS* non è realizzabile <sup>[13]</sup>.

Le origini dei NIAS sono differenti, in particolare questi possono essere co-prodotti o residui di reagenti relativi alla fase di produzione dei materiali di partenza o anche derivante dalla fase di lavorazione. Solitamente questa tipologia di NIAS è facilmente controllata mediante la modifica dei parametri di processo. I tipici esempi di NIAS di questo tipo potrebbero essere gli oligomeri formati durante il processo di sintesi, i quali potrebbero migrare dalla matrice polimerica nell'ambiente esterno.

Una seconda categoria di NIAS sono i prodotti di decomposizione, sia del polimero sia degli additivi, formati durante la fabbricazione e l'uso del materiale. Tali processi potrebbero essere causati o accelerati da fattori esterni come il trattamento termico, il contatto con alimenti e l'ossigeno. Tale categoria di NIAS è solitamente quella più difficilmente prevedibile.

L'ultima categoria di NIAS è quella dei contaminanti, talvolta di origine diversa, che potrebbero provenire da qualsiasi step di produzione o di uso del materiale. Potrebbero essere impurezze e contaminazioni ambientali, come per esempio metalli pesanti, contaminanti di processo come lubrificanti o tensioattivi, o contaminanti legati al riciclo del polimero. In questo caso particolare, i contaminanti potrebbero essere di varia natura: materiali non destinati all'uso alimentare o composti difficili da separare nei processi di riciclo come adesivi e inchiostri.

Le categorie di NIAS appena citate sono brevemente ricapitolate nello schema sottostante.

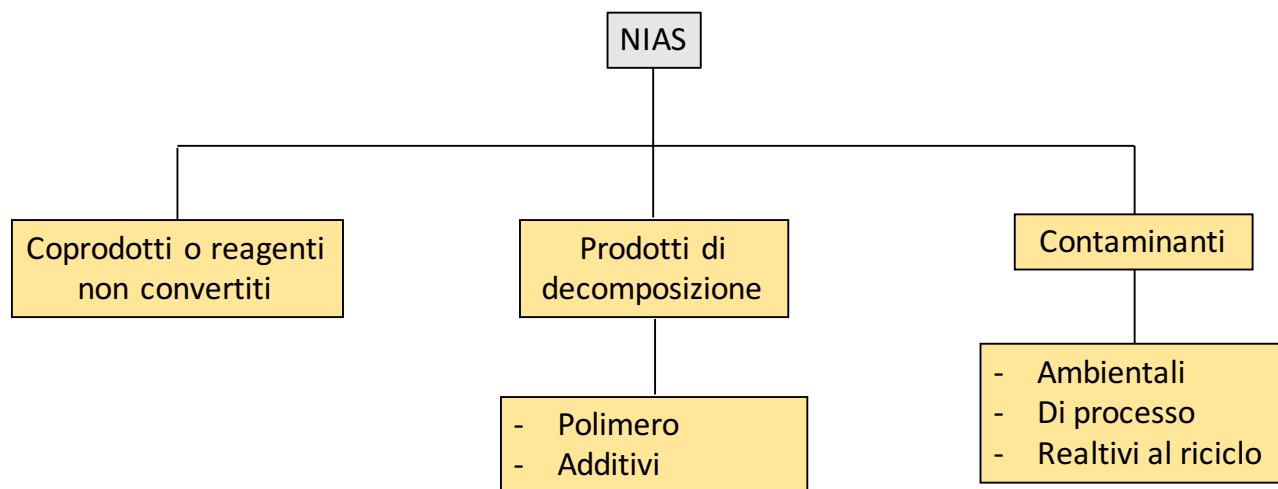


Fig. 13: Principali categorie di *non-intentionally added substance* (NIAS)

Secondo quanto disposto dalla normativa europea si definiscono VOCs le sostanze che a pressione ambiente presentano una temperatura di ebollizione minore di 250 °C <sup>[11]</sup>.

Nella pratica vengono considerate anche sostanze caratterizzate da una minore volatilità derivante da una maggiore temperatura di ebollizione, tali prodotti vengono comunemente identificati con l'acronimo SVOCs (*semi volatile organic compounds*).

## 1.5 Metodi di estrazione di VOCs e SVOCs

Sono disponibili diverse tecniche di estrazione per il campionamento di composti organici volatili e semivolatili da matrici polimeriche, a cui potrà seguire un'analisi cromatografica. Il primo obiettivo è quindi la separazione di tali composti a basso peso molecolare dai campioni a disposizione, in qualsiasi forma condensata essi siano.

Si possono distinguere tecniche in cui l'estrazione è conseguita mediante un trattamento termico del campione in assenza di solvente, come l'estrazione in spazio di testa (HS), la micro-estrazione in fase solida in spazio di testa (HS-SPME), il termodesorbimento (TDS) e l'analisi termogravimetrica (TGA), con tecniche che sfruttano la dissoluzione degli analiti in un opportuno solvente. In questa ultima categoria di tecniche possiamo trovare l'estrazione assistita da microonde (MAE), o assistita da ultrasuoni (UAE).

Inoltre si possono citare l'estrazione con fluido supercritico (SFE) e l'estrazione Soxhlet come ulteriori metodi di campionamento appropriati per composti a basso peso molecolare.

### 1.5.1 Spazio di testa (HS)

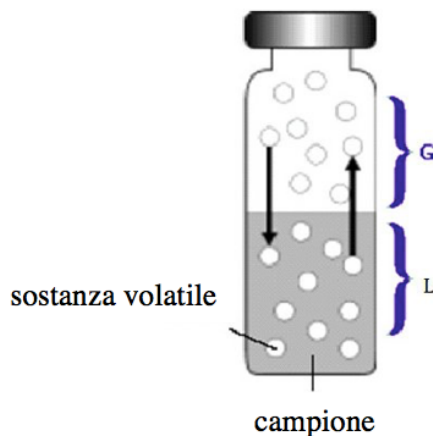
L'estrazione in spazio di testa (HS) è un metodo di prelievo e campionamento di composti volatili che viene accoppiato con un'analisi gascromatografica, si parla spesso infatti di HS-GC. Questo è un metodo di trattamento termico del campione, che può essere utilizzato per l'estrazione di composti organici volatili (VOCs) da campioni liquidi o solidi. Il campione è posto in un vial, che viene sigillato ermeticamente e riscaldato fino al raggiungimento dell'equilibrio, secondo la legge di Henry, tra i composti volatili presenti nella matrice e la fase gassosa sopra di essa. Raggiunta tale condizione, un'aliquota di fase gassosa viene poi iniettata direttamente in colonna gas



cromatografica. Anche il metodo dello spazio di testa è facilmente automatizzabile, per esempio mediante una giostra che permetta il prelievo del *vial*, la sua deposizione in un incubatore, che potrebbe essere mantenuto in movimento per favorire il raggiungimento dell'equilibrio solido-gas. La fase gassosa viene poi iniettata direttamente in colonna. Le interferenze nella successiva analisi possono essere relativamente limitate, perché viene prelevata unicamente la fase gassosa, quindi si elimina l'effetto matrice del campione sulle analisi. Tuttavia, la volatilità dell'analita influisce sull'efficienza dell'estrazione <sup>[14]</sup>.

In conclusione, tale tecnica potrebbe portare a basse interferenze ed è automatizzabile, ma l'efficienza di estrazione è limitata dalla temperatura di lavoro, più bassa rispetto al termodesorbimento, e dal raggiungimento di una condizione di equilibrio. Inoltre non è una tecnica adeguata se si vogliono estrarre composti meno volatili, come i SVOCs.

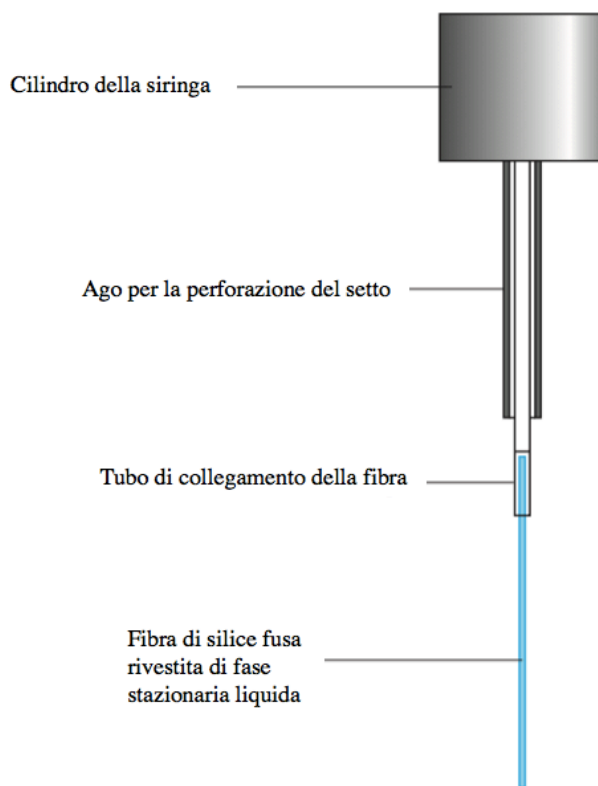
Si può ipotizzare un aumento dell'efficienza di estrazione con l'utilizzo di componentistica della strumentazione che sia in grado di sopportare temperature di lavoro maggiori. Vi sono siringhe di iniezione che possono arrivare anche a temperature superiori ai 200 °C <sup>[15]</sup>.



*Fig. 15:* Rappresentazione dell'equilibrio dei VOCs fra la fase solida e la fase gas

### 1.5.2 Microestrazione in fase solida e analisi in Spazio di testa (HS-SPME)

La microestrazione in fase solida (SPME), estrae composti grazie ad una fibra di silice fusa rivestita da una pellicola (film) dello spessore da 10 a 100  $\mu\text{m}$ , costituita da una fase stazionaria simile a quella usata in gascromatografia. La fibra è connessa alla base di una siringa avente un ago fisso di metallo, e può fuoriuscire e rientrare da tale ago. Nella figura sottostante, si possono osservare le varie componenti: la fibra di silice fusa viene fatta rientrare all'interno dell'ago di acciaio quando la siringa viene utilizzata per perforare il setto e dopo il caricamento del campione.



*Fig. 16:* Siringa per microestrazione in fase solida

La fibra viene fatta fuoriuscire dall'ago ed esposta in due differenti occasioni, la prima durante il campionamento, e la seconda in fase di desorbimento.

Il primo step di questa tecnica consiste nella perforazione del setto con l'ago metallico, e nella successiva esposizione della fibra ad una soluzione o allo spazio di testa di un campione posto precedentemente in agitazione e riscaldamento.

Solo una porzione dell'analita viene estratta, e il metodo migliore di procedere consiste nel determinare sperimentalmente quanto tempo è necessario alla fibra per saturarsi dell'analita ed effettuare l'estrazione per un tempo corrispondente. Se si usano tempi inferiori è probabile che la concentrazione dell'analita nella fibra cambi da campione a campione. Si ritrae ora la fase adsorbente, e l'ago metallico viene estratto dal setto.

Nella seconda fase dell'analisi, la siringa è inserita nell'iniettore di un gascromatografo e la fibra viene esposta all'interno della guida d'iniezione riscaldata, dove l'analita viene desorbito termicamente. La strumentazione può prevedere, prima dell'analisi cromatografica, una focalizzazione dell'analita desorbito in testa alla colonna mediante intrappolamento a freddo.

La criofocalizzazione ha lo scopo di far entrare in banda stretta molti analiti diversi tra di loro (ad esempio una famiglia di composti, come gli alcani in questo studio) oppure, se la concentrazione dell'analita è molto bassa, permette il campionamento di più aliquote in modo da sommare nell'iniettore i singoli estratti, in modo da avere rapporto S/N migliore.

Una volta che è avvenuta la perforazione del setto del GC con l'ago metallico, si espone la fibra calda al gas di trasporto per un tempo prefissato, e in questo lasso di tempo la colonna è mantenuta a bassa temperatura.

L'HS-SPME permette quindi l'analisi di campioni complessi analizzando il gas nello spazio di testa in una fiala chiusa: i composti volatili si ripartiscono nella fase gas e si separano dalla matrice non volatile. Rispetto al metodo standard dello spazio di testa, questa è un'estrazione maggiormente efficiente perché la fibra permette di concentrare i componenti volatili o semi-volatili in modo selettivo e in un volume più ridotto (quindi questi sono maggiormente concentrati). Inoltre la fibra può essere inserita direttamente nell'iniettore del GC.

In conclusione l'HS-SPME è un metodo analitico di equilibrio, come l'HS, ma concede la combinazione di campionamento, estrazione, pre-concentrazione e introduzione nel GC.

Tuttavia, un importante inconveniente è connesso con la quantificazione dei VOC quando viene esaminato un gran numero di analiti con polarità e volatilità diverse, o quando avviene un chemi-adsorbimento (irreversibile) degli analiti nella matrice solida.

I metodi fino ad ora elencati possiedono anche il vantaggio di non richiedere l'uso di un solvente.

### 1.5.3 Termodesorbimento (TDS)

Il desorbimento termico è una tecnica che concentra i composti organici volatili estratti da una matrice solida in una corrente gassosa, prima dell'iniezione in colonna gascromatografica.

Un passaggio preliminare opzionale di tale processo consiste nel *dry-purge*, ovvero il passaggio di un flusso d'azoto gassoso, attraverso il tubo di metallo contenente il campione, a temperatura ambiente e attraverso la trappola criogenica, per allontanare l'umidità eventualmente presente.

Lo spurgo dell'acqua, potrebbe facilitare ulteriormente la concentrazione selettiva dei composti di interesse, ed inoltre limita, nel lungo termine, fenomeni di degradazione della fase stazionaria della colonna gascromatografica.

Il primo step di tale tecnica, chiamato desorbimento primario o estrazione, consiste nel passaggio di un flusso di gas di trasporto (*carrier*), solitamente elio (He), attraverso il tubo portacampione, e il contemporaneo riscaldamento ad elevate temperature del materiale.

Successivamente il flusso di gas, effluente dal tubo, viene convogliato in un tubo a sezione più ridotta, solidale alla prima unità, chiamato trappola criogenica o trappola di messa a fuoco. Tale apparato è mantenuto a bassa temperatura, solitamente inferiore a 0°C, da un dispositivo che sfrutta l'effetto Peltier.

Se la trappola fredda è costituita da una fase adsorbente, gli analiti presenti nella fase gassosa tenderanno conseguentemente a condensare su di essa. In caso contrario vengono solamente rallentati e rilasciati successivamente con maggiore facilità.

Il secondo step consiste nel rapido riscaldamento della trappola (*trap desorption*) per un tempo prefissato, che rilascia gli analiti questa volta in un volume di gas più piccolo (in genere 100-200 µL), con conseguente miglioramento della sensibilità e migliore forma del segnale gascromatografico <sup>[16]</sup>.

I vantaggi di tale tecnica di estrazione di VOCs e SVOCs derivano dalle condizioni dinamiche di lavoro, e non statiche come per esempio quelle che caratterizzano il metodo dello spazio di testa (HS).

Nel TDS, il campione solido è continuamente a contatto con un flusso di gas *carrier* puro, e la condizione dinamica di estrazione permette di non raggiungere mai un equilibrio di fase e di conseguenza ottenere alte efficienze estrattive.

Si può sottolineare che l'emissione di composti da parte dell'analita può variare a seconda della durata della prova e della temperatura raggiunta nel ciclo termico eseguito sul tubo. La norma VDA 278<sup>[17]</sup> prevede infatti condizioni operative di analisi per i VOC differenti da quelle per i SVOC.

Inoltre le temperature di estrazione sono generalmente superiori rispetto a quelle consentite dagli altri metodi estrattivi. Un ulteriore vantaggio di questa tecnica è che non richiede alcuna preparazione del campione, che può essere caricato direttamente nel tubo per l'estrazione. Infine l'analisi è automatizzabile mediante un autocampionatore, perciò possono essere desorbiti e alimentati in colonna diversi campioni in serie senza la necessità di un presidio dell'operatore.

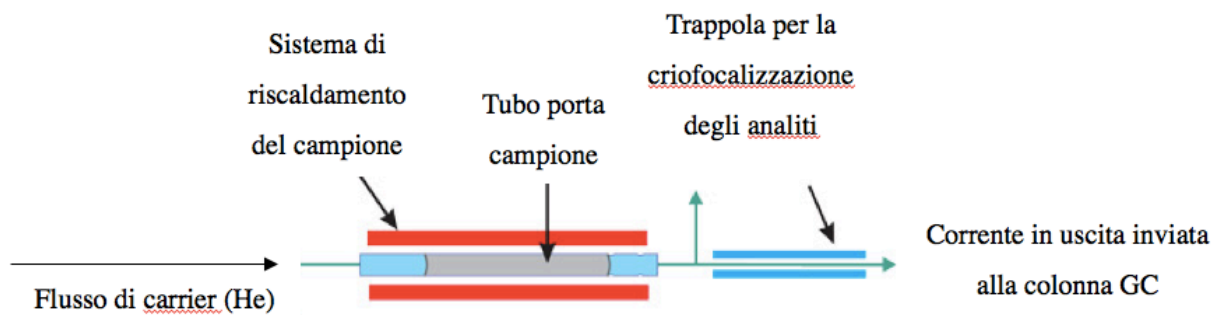


Fig. 17: Sistema di termodesorbimento e trappola criogenica

#### 1.5.4 Estrazione assistita da microonde (MAE)

L'estrazione assistita dalle micro-onde rientra nella categoria delle possibili alternative, previste dall'intensificazione di processo, per fornire energia ad un sistema. L'intensificazione di processo, riconducibile al quarto punto dell'ingegneria verde, è l'ottimizzazione di una tecnologia finalizzata ad aumentare l'efficienza in termini di energia, massa, spazio e tempo ma utilizzando approcci non convenzionali. L'intensificazione racchiude molte opzioni, e fra queste si possono trovare le fonti di energia alternative, non rinnovabili, ma diverse dalla convenzionale conduzione e convezione termica (bagno d'olio). Molte reazioni chimiche o estrazioni avvengono solamente fornendo energia ad un sistema, nella maggior parte dei casi di tipo termico. L'efficienza  $\eta = Q_{th}/Q_{el}$  descrive la frazione di energia elettrica effettivamente convertita in energia termica utilizzabile. Le tecniche di riscaldamento convenzionale, includono più processi che concorrono alla diminuzione dell'efficienza, come i trasferimenti di calore attraverso le superfici di contatto.

Nelle microonde il principio di funzionamento è differente, poiché il sistema campione/solvente viene scaldato in maniera omogenea, senza la necessità di una superficie di contatto con l'elemento riscaldante, quindi i tempi di estrazione o eventuale reazione chimica sono ridotti. Il raggiungimento della temperatura desiderata è più rapido, quindi si hanno solitamente tempi più compatti. Il fenomeno fisico su cui si basa è il riscaldamento dielettrico, pertanto è necessario utilizzare un solvente costituito da molecole con dipoli elettrici permanenti, mobili e con capacità di orientazione in funzione del campo elettrico.

Se l'intensità e la direzione di quest'ultimo varia nel tempo, l'orientazione del dipolo varia di conseguenza, e si ottiene una rotazione parziale o completa delle molecole che porta ad un riscaldamento rapido della miscela (causata da frizione interna fra le molecole polari del mezzo). Allo stato gassoso o liquido, le molecole che presentano momento di dipolo roteano in presenza di campi elettrici di frequenza pari o superiore ai 106 Hz, tuttavia, oltre una certa soglia esse non riescono a seguire indefinitamente le veloci inversioni del campo. I sistemi a efficienza energetica maggiore sono quelli in cui la riorientazione delle molecole avviene in tempi simili all'inversione del campo elettrico, in modo tale da non avere sfasamenti e minimizzare la perdita dielettrica.

Questa tipologia di estrazione sfrutta quindi l'equilibrio solido-liquido fra la matrice solida ed il solvente utilizzato, e l'efficienza termica è tanto più elevata quanto più è alta la costante dielettrica del solvente. La costante dielettrica relativa  $\epsilon_r$  che varia in funzione della sostanza e allo stato fisico della stessa, è una misura di quanto vengono ostacolate le microonde nel loro passaggio attraverso il sistema.

Il fattore di perdita dielettrica  $\epsilon_r''$  (o coefficiente dielettrico dinamico) è il rapporto tra la potenza delle micro-onde impiegate e la potenza effettivamente assorbita dal campione. Questo fattore dipende dalla conducibilità elettrica del mezzo  $\sigma$  e dalla frequenza  $f$  della micro-onda, secondo l'equazione:  $\epsilon_r'' = \sigma/2\pi f$ .

Un altro indice utilizzato è il fattore di dissipazione, che descrive la capacità del sistema sottoposto a irraggiamento nel convertire l'energia elettromagnetica in calore, a una determinata temperatura e frequenza. Questo fattore è proporzionale alla concentrazione degli ioni, alle loro dimensioni, alla frequenza delle microonde e alla viscosità del mezzo di reazione. In alternativa si può valutare la penetrazione della radiazione nel mezzo, anch'essa dipendente fortemente dalla temperatura. Per i composti organici e l'acqua, un aumento di temperatura corrisponde ad una diminuzione del fattore di dissipazione, con un peggioramento dell'assorbimento delle microonde da parte del sistema e una penetrazione della radiazione attraverso di esso aumentata.

Come rivestimento delle pareti interne del forno a microonde Milestone Star Synth, sono utilizzati materi metallici, che presentano elevata conducibilità elettrica, e permettono di isolare il sistema evitando la propagazione della radiazione all'esterno dello strumento (gabbia di Faraday).

Il campione è posto all'interno di tubi chiusi (*vessel*) in cui si può monitorare costantemente la temperatura e la pressione interna, ed è possibile lavorare a temperature leggermente superiori al punto di ebollizione atmosferico del solvente utilizzato, aumentando ulteriormente l'efficienza di estrazione. Il *vessel* è costituito da un materiale apolare, che presenta deboli interazioni con le micro-onde, per esempio quarzo, ossido d'alluminio e la maggior parte dei materiali polimerici.

È stato utilizzato un corpo esterno in PEEK e tutta la parte interna che entra in contatto con il campione: tubotto, tappo e cono del tappo a tenuta, in PTFE.

Il portacampione interno al *vessel*, che entra in contatto diretto con la miscela di reazione, è in PTFE, in virtù dell'elevata resistenza chimica e alla stabilità termica di questo materiale.

Mediante l'utilizzo di un telaio rotante, che permette l'irraggiamento omogeneo dei diversi sistemi solvente/campione durante il ciclo di lavoro, è possibile realizzare l'estrazione contemporanea di più campioni.

Normalmente, è importante attendere il raffreddamento a temperatura ambiente dei campioni prima di aprire i *vessel* quando si lavora con composti volatili e, in generale, per prevenire i problemi legati alla sovrappressione.

Occasionalmente è necessaria un'ulteriore filtrazione o centrifugazione per rimuovere il residuo solido, prima di prelevare l'aliquota di fase liquida prevista.

In conclusione, l'MAE consente un'estrazione rapida, in genere efficace, richiede un basso utilizzo di solvente e consente l'estrazione contemporanea di più campioni. Utilizzando un *vessel* chiuso è possibile controllare la temperatura e la pressione di estrazione e i solventi possono essere riscaldati al di sopra del loro punto di ebollizione atmosferico, aumentando la velocità e l'efficienza di estrazione <sup>[18]</sup>.

I parametri più importanti di gestione dell'estrazione in microonde sono la scelta del solvente, il tempo e la temperatura di estrazione.

#### 1.5.5 Estrazione assistita da ultrasuoni (UAE)

La sonochimica viene sfruttata per fornire energia ad un sistema mediante la generazione di onde sonore con frequenze superiori a 16 kHz (ultrasuoni) emesse da un generatore. Non vi sono interazioni dirette fra l'energia degli ultrasuoni e i livelli elettronici e vibrazionali delle molecole, bensì la propagazione delle onde sonore nei liquidi produce processi di cavitazione acustica. Tale fenomeno induce la formazione di bolle di dimensioni microscopiche che crescono e coalescono, fino a raggiungere un diametro critico, oltre il quale collassano. La formazione e il successivo collasso della bolla avvengono, complessivamente, in tempi dell'ordine dei microsecondi (300  $\mu$ s) e ciò porta il rilascio di elevata energia puntiforme ed estremamente localizzata, conducendo alla formazione di *hot-spot*. La cavitazione acustica concentra quindi l'energia ultrasonica diffusa in punti caldi, in prossimità dei quali vengono raggiunte elevate temperature e pressioni. Tali zone che possono comportarsi da microreattori o microzone di reazione nella massa liquida che sfruttano le elevate temperature, anche se per tempi brevissimi.



In tale tecnica di estrazione viene quindi sfruttata l'agitazione del sistema solvente/campione con onde ultrasoniche, che migliorano la velocità di trasferimento sullo strato limite polimero-liquido. Le elevate temperature locali promuovono un aumento della solubilità e della diffusività degli analiti, e inoltre viene sfruttato l'*effetto jet*, che è riconducibile alla differenza di pressione fra la zona di collasso della bolla (ad alta pressione) e la pressione normale in corrispondenza della superficie della matrice polimerica. Quando le bolle collassano vicino ad una superficie solida, l'implosione non è simmetrica e vengono creati piccoli flussi di liquidi che hanno un impatto elevato sulla superficie del solido, che potrebbe aumentare il trasporto delle sostanze volatili all'esterno della matrice polimerica.

In conclusione nell'UAE il riscaldamento non è omogeneo, come per le microonde, e non è richiesta la polarità delle molecole di solvente.

## 1.6 Identificazione e quantificazione

### 1.6.1 Gascromatografia

La gascromatografia (GC) è una tecnica cromatografica, impiegata a scopo analitico, basata sulla ripartizione, tra una fase stazionaria (FS) e una fase mobile gassosa dei componenti di una miscela da analizzare in funzione dell'affinità di ciascun composto della miscela con le fasi. La fase mobile è un gas permanente, chiamato *carrier* o di trasporto, che fluisce attraverso una colonna in cui è posta una fase stazionaria. Quest'ultima può essere allo stato fisico liquido o solido, si può quindi utilizzare una *Gas Solid Chromatography* (GSC) o una *Gas Liquid Chromatography* (GLC). In riferimento alle caratteristiche geometriche della colonna e della fase stazionaria si distinguono le colonne impaccate da quelle capillari.

Strutturalmente un gas cromatografo è composto da un forno termostatabile in cui viene alloggiata la colonna, solitamente di tipo capillare, costituita da un diametro ridotto (0,10-0,75 mm) e da lunghezza elevata (15-100 m) rispetto a quelle impaccate. La colonna è composta da un tubo capillare in vetro sulle cui pareti interne è depositato un sottile strato di fase stazionaria. La scelta della colonna capillare viene fatta sulla base della lunghezza, del diametro, del materiale della

colonna, della fase stazionaria ed eventuale supporto o tipo di fase legata, dalla temperatura massima sopportabile, e infine dallo spessore del film e dal rapporto di fase.

La fase gas *carrier* utilizzato deve possedere elevato grado di purezza, inerzia chimica, non deve contenere tracce di acqua e ossigeno, ed è inoltre determinante che non venga segnalato dal rivelatore. Solitamente si utilizzano idrogeno, elio, azoto o argon.

Il campione introdotto è velocemente volatilizzato e trasportato mediante un flusso di gas inerte attraverso la colonna. Successivamente i componenti della miscela vengono separati attraverso un diverso adsorbimento delle molecole da separare sulla fase stazionaria. Sulla fase fissa infatti si trovano dei siti attivi in grado di stabilire legami secondari con i diversi analiti. I composti sono perciò separabili mediante le differenti interazioni con la fase stazionaria e la loro eluizione avverrà a tempi di ritenzione differenti. I componenti fuoriescono con il flusso di gas *carrier* dall'estremità opposta della colonna, dove è posto l'opportuno rivelatore.

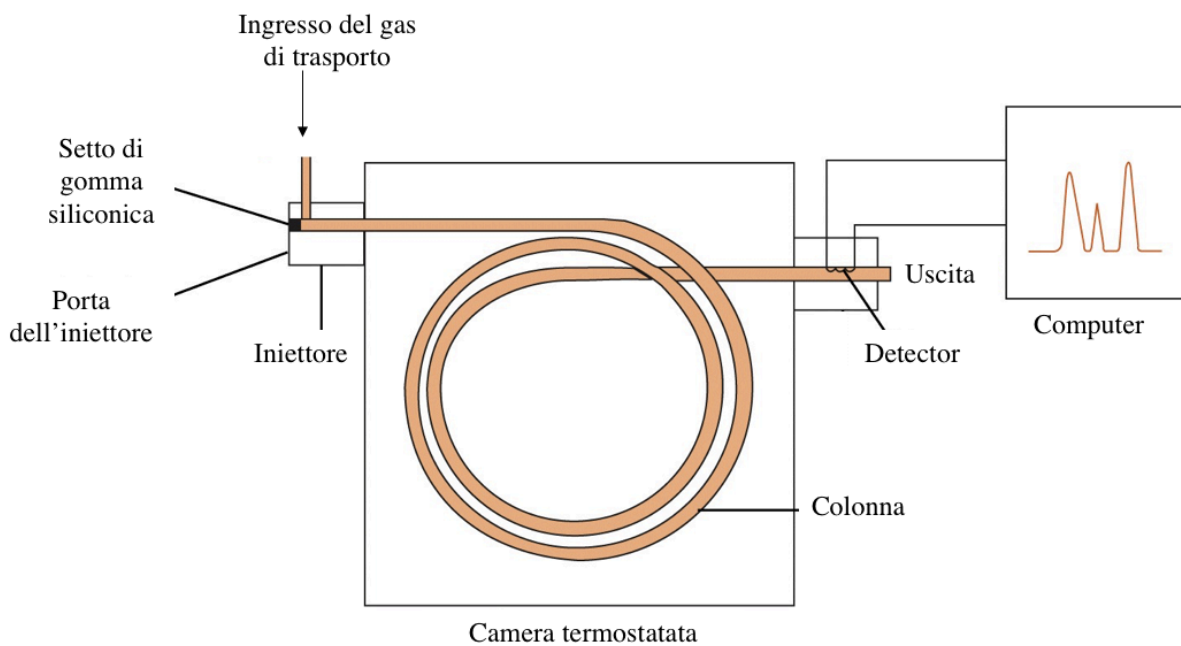


Fig. 18: Struttura semplificata di un'unità gascromatografica

La separazione cromatografica avviene perché i soluti hanno differente tendenza a trasferirsi nella fase mobile, ovvero per via del loro diverso coefficiente di ripartizione  $K_D$  che rappresenta il rapporto tra la concentrazione di un dato composto nella fase stazionaria e la concentrazione nella fase mobile, secondo la legge di Nernst. Questo deriva dagli equilibri di fase, in particolare quando si sta considerando un sistema di due fasi all'equilibrio nelle quali è disciolto un soluto i.

$$K_D = C_i^s / C_i^m = \exp(-\Delta\mu_i^\circ / RT)$$

Dove  $\Delta\mu_i^\circ$  rappresenta la differenza tra i potenziali chimici delle due fasi all'equilibrio.

La misura pratica della ritenzione di un soluto risiede nel fattore di capacità  $k'$  (anche chiamato fattore di risposta o di ritenzione), che rappresenta il rapporto fra la quantità di soluto nella fase stazionaria e in quella fase mobile. Pertanto i fattori appena descritti sono legati dalla relazione:

$$k' = C_i^s / C_i^m * V_s / V_m = K_D * V_s / V_m = K_D * \Phi$$

Dove  $\Phi$  è il rapporto di fase, fisso per ogni sistema cromatografico. Nelle colonne impaccate, la silice fa da supporto alla fase stazionaria, composta solitamente da catene C18, e il rapporto di fase è complesso da calcolare perché non si deve includere il volume dell' $\text{SiO}_2$  di supporto. Nelle colonne capillari, al contrario, il calcolo è semplificato perché si deve solamente considerare il diametro della colonna e lo spessore del film di fase stazionaria. Le colonne capillari hanno un rapporto di fase in genere maggiore rispetto a quelle impaccate, è inoltre relativamente semplice da variare agendo sul diametro della colonna e sullo spessore del film.

Il criterio per la scelta della fase stazionaria in gascromatografia risiede nel tipo di miscela da analizzare. Per gli idrocarburi bassobollenti, con numero di atomi di carbonio da 1 a 10, è consigliabile utilizzare una fase stazionaria solida.

Per una miscela di composti aventi polarità simile ma con temperature di ebollizione differenti, non è richiesta un'alta selettività dalla fase stazionaria, pertanto se ne può scegliere una apolare. In tal caso i composti volatili verranno eluiti per primi e quelli più altobollenti a tempi di ritenzione maggiore.

Per miscele a polarità diverse e con punti di ebollizione simili si possono utilizzare sia fasi stazionarie polari sia apolari. Nel primo caso, saranno trattenuti di più i composti maggiormente polari e affini alla fase stazionaria, viceversa con una FS apolare.

In ultimo, per miscele contenenti sia sostanze non polari sia polarizzabili, si possono utilizzare fasi molto polari, che ad esempio polarizzano i composti aromatici stabilendo legami dipolo-dipolo indotto, mentre le sostanze apolari sono meno trattenute.

La caratteristica principale per una separazione GC è la volatilità dell'analita, i composti più volatili verranno eluiti per primi. La caratteristica secondaria della separazione, per analiti con punti di ebollizione simili, è l'interazione con la fase stazionaria. Verranno trattenuti maggiormente gli analiti che presentano struttura chimica con affinità superiore alla fase stazionaria usata. L'effettivo tempo di ritenzione dei singoli analiti dipende da un bilancio tra gli effetti sopra elencati.

La costante di distribuzione  $K_D$  e il fattore di ritenzione  $k'$  dipendono sensibilmente dalla temperatura, quando questa aumenta, diminuiscono il  $K_D$ , il  $k'$  e il tempo di ritenzione.

Oltre che dalla temperatura,  $k'$  dipende anche dalla tensione di vapore  $p_i^0$  e dal coefficiente di attività  $\gamma_{i,s}$ :

$$k' = C_1^s / C_1^m * V_s / V_m = (R * T * n_s) / (\gamma_{i,s} * p_i^0 * V_m)$$

Due soluti con simili tensioni di vapore possono essere separati sfruttando il diverso coefficiente di attività in fase stazionaria. Viceversa, quando le polarità di soluto e FS sono molto simili, il  $\gamma$  tende all'unità e la differenza nella ritenzione dipenderà esclusivamente dalla tensione di vapore. Entrambe queste variabili dipendono dalla temperatura.

Fatta questa premessa, riguardante il governo della selettività gascromatografica, si possono citare due differenti condizioni del forno contenente la colonna: l'eluizione in condizioni isoterme e quella in programmata di temperatura.

L'analisi in programmata, prevede un controllato incremento della temperatura, consentendo di aumentare la tensione di vapore degli analiti facilitandone la mobilità nel sistema. Una volta che la temperatura del forno è tale da garantire un'apprezzabile tensione di vapore dei composti di interesse, questi iniziano a migrare in colonna a velocità lineari crescenti con la programmata

stessa. Così operando, è possibile ottenere contemporaneamente una migliore risoluzione dei picchi cromatografici e la diminuzione dei tempi di ritenzione anche per i composti alto bollenti.

Quindi, un'attenta progettazione della programmata termica e della velocità lineare del gas di trasporto, può garantire un'accelerazione dei composti maggiormente trattenuti in colonna, migliorando la qualità del segnale analitico in quanto un minore tempo di ritenzione porta ad una forma di picco meno allargata e ad un miglioramento del rapporto segnale / rumore.

## 1.6.2 Rilevatori gascromatografici

### 1.6.2.1 Spettrometro di massa (MS)

Lo spettrometro di massa è uno strumento analitico di rivelazione che permette una diretta associazione del picco gascromatografico con la relativa struttura chimica attraverso la determinazione del peso molecolare, senza ricorrere all'utilizzo di standard. Questa tecnica è basata sulla formazione e successiva separazione di ioni in funzione del loro diverso rapporto massa/carica ( $m/z$ ). Esistono differenti tecniche tramite cui è possibile generare la specie carica che viene analizzata dallo spettrometro di massa. La più vecchia, semplice e diffusa consiste nell'impatto elettronico (EI) condotto in condizioni di alto vuoto. All'interno di questa sorgente di ionizzazione, le molecole del campione, che può essere un analita in uscita dalla colonna gas cromatografica, subiscono l'estazione di un elettrone per impatto con un fascio di elettroni ad alta energia (tipicamente 70 eV) emessi da un filamento, generando frammenti elettricamente carichi. Nella maggior parte dei casi si allontana un solo elettrone e quindi si generano speci con carica unitaria ( $z = 1$ ). Gli ioni generati posseggono alta energia e subiscono una serie di frammentazioni e riarrangiamenti prima di essere analizzati. All'analizzatore di massa giungono quindi non solo lo ione molecolare e i suoi picchi isotopici, generati dall'impatto elettronico, ma anche i frammenti della molecola analizzata. Gli ioni carichi generati entrano nell'analizzatore di massa quadrupolare, o quadrupolo, ovvero un sistema metallico costituito da quattro aste cilindriche parallele.

Ciascuna coppia di aste opposte è collegata elettricamente, e vengono applicate delle tensioni di radiofrequenza e di corrente continua tra una coppia e l'altra. Il campo elettromagnetico a cui è sottoposto il quadrupolo, permette una rapida scansione sequenziale, quindi il passaggio solo degli ioni caratterizzati da uno specifico valore di  $m/z$  alla volta. Solamente questi vengono rilevati, mentre altri ioni che viaggiano tra le aste del quadrupolo, non avendo l'opportuno rapporto  $m/z$ , possiedono traiettorie instabili e vanno perduti per collisione su una delle barre del quadrupolo.

A valle del quadrupolo è presente un componente di raccolta degli ioni chiamato fotomoltiplicatore, composto da una serie di dinodi che amplificano il segnale derivante dall'impatto degli ioni sul primo di essi. Quelli classici sono composti da leghe Cu-Be, mentre le più moderne tecnologie prevedono l'utilizzo di dinodi di vetro drogato con piombo, che rende i fotomoltiplicatori meno sensibili all'aria.

Se viene applicato un potenziale fra le piastre metalliche o di vetro drogato, quando gli elettroni collidono con tale superficie viene indotta un'emissione secondaria progressivamente crescente fra un dinodo e il successivo, ed è possibile infine la raccolta all'anodo degli elettroni risultanti. Nel complesso, questo sistema permette di generare un segnale elettrico proporzionale alla concentrazione dello ione rivelato, generando lo spettro di massa (o di frammentazione), in cui l'abbondanza relativa di ogni specifico frammento rivelato è in funzione del rapporto  $m/z$ . Lo spettro di frammentazione di una specifica molecola (*fingerprint*) è quasi sempre riproducibile e riconducibile alla struttura della molecola, che viene identificata tramite delle librerie digitali dove lo spettro di frammentazione della molecola in esame è confrontato con gli spettri di molecole note. Nella figura sottostante è rappresentato lo schema semplificato di uno spettrometro di massa.

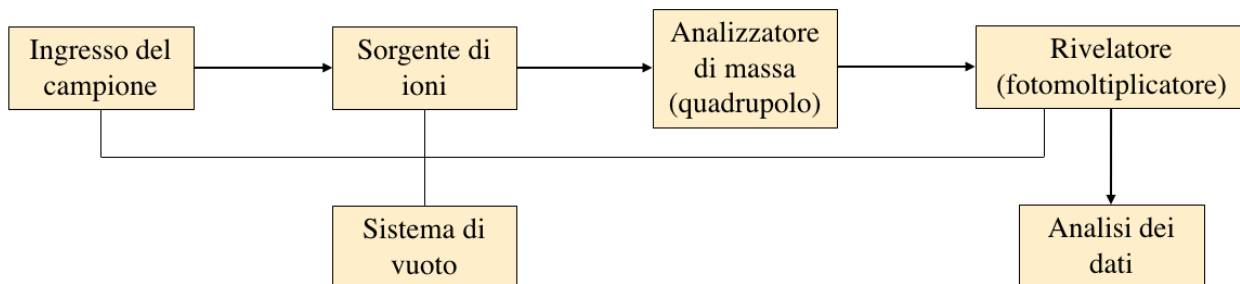


Fig. 19: Schema a blocchi di uno spettrometro di massa

### 1.6.2.2 Detector a ionizzazione di fiamma (FID)

Questo rivelatore, specifico per la gas cromatografia, si basa sul principio che molti composti organici, quando bruciano in una fiamma, producono intermedi ionici che possono aumentare la conducibilità della fiamma stessa. I composti che non rispondono bene al FID sono quelli che bruciano male, generalmente quelli in cui sono presenti alogeni. L'effluente derivante dalla colonna GC è bruciato in una fiamma alimentata da idrogeno e aria, con la produzione di ioni che andranno a originare una corrente. La misura di tale corrente fornirà poi il segnale espresso in picoAmpere. Viene utilizzato un depuratore, per eliminare le tracce di idrocarburi eventualmente contenute nell'aria utile ad alimentare la fiamma del FID: in assenza di campione iniettato, la ionizzazione è ridotta alla quantità di corrente derivante dalle impurezze contenute nell'aria alimentata e nell'idrogeno.

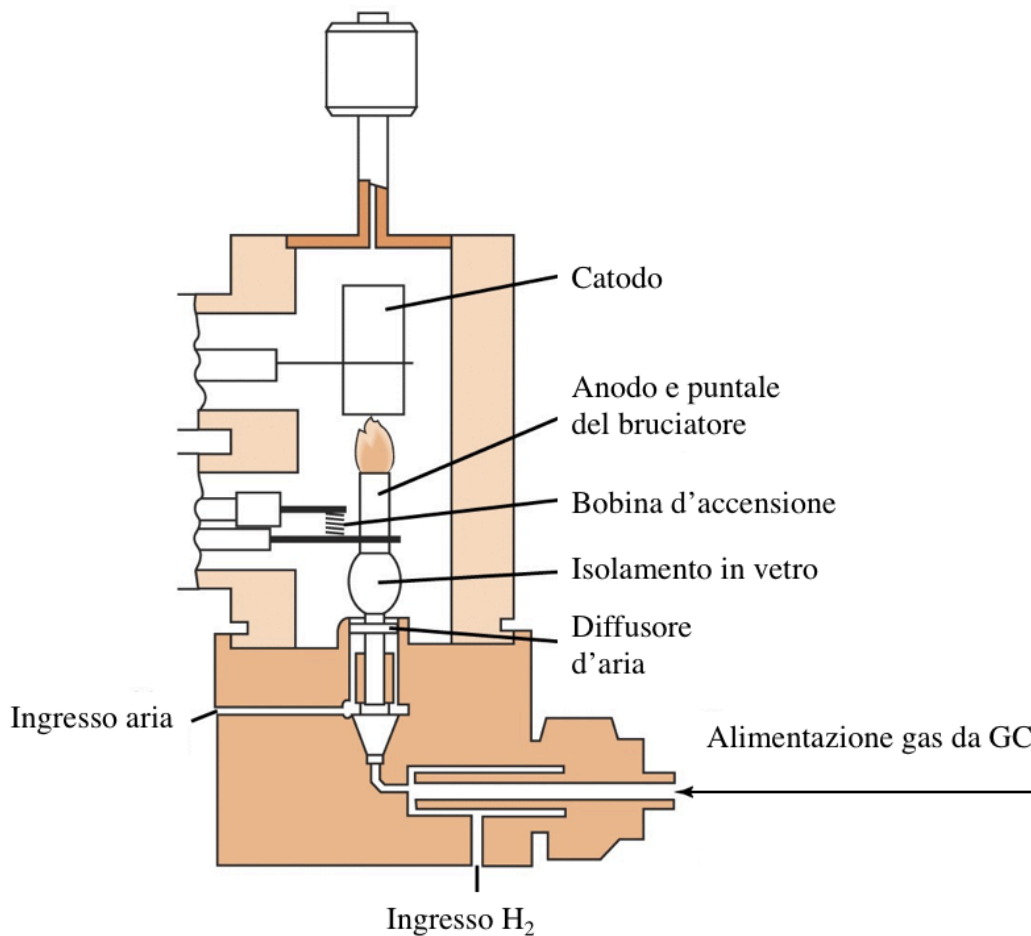
Il flusso in uscita dalla colonna gascromatografica è inizialmente miscelato con l'idrogeno, che nel nostro caso è sia il *carrier* sia il combustibile, e condotto verso il puntale bruciatore in cui si miscela con un flusso d'aria, il comburente. A tal punto, la fiamma pirolizza i composti organici producendo cationi formile ( $\text{CHO}^+$ ) ed elettroni.

Per la determinazione degli ioni, vengono disposti due elettrodi lungo il percorso della fiamma: l'anodo è un cilindro cavo od un pezzo angolare di Pt posto lungo la fiamma, il catodo è invece posto all'uscita del bruciatore. Tramite il *layout* appena descritto, grazie all'applicazione di una differenza di potenziale, si ha l'attrazione dei cationi all'elettrodo carico negativamente, il quale cede le cariche negative generando una corrente fra i due elettrodi, che viene misurata attraverso un amperometro. In questo caso, il cromatogramma è costituito dal grafico intensità di corrente/tempo (pA/min).

Il rivelatore solitamente viene mantenuto ad una temperatura non inferiore a 125 °C, per prevenire la condensazione dell'acqua prodotta nel processo di combustione. Generalmente le temperature di lavoro superano i 250 °C.

Pirolizzando le sostanze organiche in fiamma, il FID rivela i composti generando un segnale proporzionale al contenuto di atomi di carbonio bruciati, circa 1 ione ogni  $10^5$  atomi di carbonio. Si assume che la risposta teorica sia proporzionale al flusso di massa del soluto nella corrente entrante, e sia lineare per circa sette ordini di grandezza.

Tuttavia, il fattore di risposta potrebbe decrescere se nel campione sono presenti eteroatomi come ossigeno o azoto. Nella figura sottostante è rappresentata la struttura semplificata di un rivelatore a ionizzazione di fiamma.



*Fig. 20:* Struttura semplificata di un FID



## 1.7 Scopo

È possibile studiare il contenuto di VOCs presenti in matrici polimeriche vergini o lavorate mediante differenti processi. In virtù delle caratteristiche di questi composti volatili e presenti solamente in tracce all'interno di una matrice polimerica, buona parte del progetto di tirocinio ha avuto come obiettivo la messa a punto di un sistema analitico sufficientemente affidabile, per l'identificazione e la quantificazione di sostanze organiche volatili e semivolatili contenute all'interno di matrici di HDPE lavorate in maniera differente e mediante diverse tipologie di estrusori utilizzando diverse condizioni di processo.

Una volta che è stata stabilita una metodica analitica sufficientemente sensibile e riproducibile per ricercare tali sostanze non intenzionalmente aggiunte, l'obiettivo finale è divenuto quello di ricercare una correlazione fra i parametri di lavorazione in estrusore ed il contenuto effettivo di VOCs.

Come descritto nella introduzione le sostanze volatili e semivolatili presenti all'interno di una matrice polimerica sono in grado di migrare ed essere trasferite ad alimenti contenuti in un imballo costituito da materiale plastico.

La direttiva 2002/72/CE fissa a 60 mg/kg (materiale migrato / quantità di alimento) la soglia massima per recipienti con volume compreso tra i 500 mL e i 10 L oltre che per tappi e dispositivi di chiusura in materiale plastico <sup>[5]</sup>.

Vista la mancanza di una norma di riferimento per lo studio, sono state messe a confronto due tecniche gas-cromatografiche per l'analisi di sostanze organiche volatili e semivolatili. In particolare sono state compiute delle analisi gascromatografiche su campioni tal quali di HDPE sottoposti ad un trattamento di termodesorbimento analizzando le sostanze prodotte mediante un detector di massa. Parallelamente si è cercato di ottimizzare un sistema di estrazione dei VOCs con opportuno solvente mediante l'utilizzo di microonde con successiva analisi dell'estratto mediante tecnica GC-FID.

Se vi fosse la possibilità di rimuovere mediante la lavorazione la maggior quantità possibile di sostanze inquinanti, o vi fosse la possibilità di limitarne la produzione mediante processi di degradazione indotti dalla lavorazione, si potrebbe progettare una tecnologia che minimizzi il contenuto di sostanze indesiderate, rispondendo in maniera ottimale alle attuali direttive europee.

## **MATERIALI E METODI**

## 2.1 Materiali e strumentazione

### 2.1.1 Solventi, reagenti e standard

Tutti i solventi, salvo dove diversamente specificato, sono prodotti Sigma-Aldrich.

Sono stati utilizzati diclorometano (contenente 2-metil-2-butene come stabilizzante) per HPLC (purezza  $\geq 99.8\%$ ), tetraidrofurano (contenente 250 ppm di BHT come inibitore di ossidazione) di elevata purezza (purezza  $\geq 99.9\%$ ), toluene per HPLC (purezza  $99.9\%$ ), isopropanolo per HPLC (purezza  $99.9\%$ ), ciclopentil-metil-etere anidro (purezza  $\geq 99.9\%$ ), *n*-esano per cromatografia (purezza  $\geq 99.9\%$ ), acetone (purezza  $99.5\%$ ), diossano (purezza  $99.5\%$ ) e cicloesano (purezza  $99.5\%$ ) commercializzato della Carlo Erba

Lo standard analitico utilizzato è l'Alkanes-Mix n.12 di Dr Ehrenstorfer, una soluzione contenente alcani lineari a numero pari di atomi di carbonio, dal *n*-decano (C10) al *n*-tetracontano (C40), aventi tutte concentrazioni pari a 100 mg/L in toluene.

Come standard interni sono stati utilizzati sono stati usati eptano per HPLC (purezza  $\geq 99.9\%$ ) e uno standard analitico di *n*-undecano, entrambi della Sigma-Aldrich.

### 2.1.2 Materiali polimerici utilizzati

Sono state selezionate due diverse tipologie di HDPE, chiamate in questo studio HDPE 1 e HDPE 2, sottoposte a diversi test di estrusione utilizzando un sistema a vite convenzionale. I campioni di HDPE 1 e 2 scelti sono stati estrusi da terzi, variando il grado di preriscaldamento dei *pellets* in tramoggia e l'eventuale applicazione del vuoto nell'estrusore.

I differenti campioni sono indicati con un acronimo, in cui inizialmente è indicata la tipologia di HDPE utilizzata, segue poi l'informazione sulla temperatura della tramoggia in °C, e in ultimo, viene indicato il grado di vuoto applicato in estrusore: VN indica una pressione atmosferica (1,013 bar) e V35 indica una pressione di 35 mbar. Il campione identificato come Tandem è stato sottoposto alla lavorazione descritta nel capitolo 1.2.1 della sezione introduttiva.

Le condizioni operative che caratterizzano le lavorazioni a cui sono stati sottoposti i due tipi di HDPE possono essere espresse da cinque combinazioni differenti: T30 VN, T30 V35, T90 VN, T90 V35 e Tandem.

L'obiettivo di questo studio è la valutazione della variazione del contenuto di composti organici volatili in funzione delle differenti condizioni di lavorazione appena elencate, per entrambi i lotti di polimero HDPE 1 e 2.

I campioni prodotti da queste differenti tipologie di lavorazione in estrusore a vite convenzionale sono stati macinati a freddo con un Mulino a taglienti SM 300, munito di setaccio di diametro di 2 mm ed analizzati.

Lo studio della quantificazione dei VOCs e SVOCs contenuti nelle matrici polimeriche di HDPE viene esteso a campioni preparati in Sacmi SC secondo le procedure di estrusione descritte nel capitolo 2.3.

### 2.1.3 Strumentazione utilizzata

La strumentazione impiegata include:

- Mulino a taglienti SM 300, con setaccio di diametro di 2 mm  
Il campione alimentato da una tramoggia, entra in contatto con il rotore ed è indirizzato verso le lame e le barre di taglio inserite nella struttura della camera. Conseguentemente subisce la macinazione, che avviene attraverso forze di taglio e frizione.  
Il rotore possiede sei dischi sfalsati e i coltelli del rotore a sezione parallela effettuano una triturazione con un'azione di taglio. La velocità di rotazione può essere regolata fra 100 e 3.000 rpm.
- Bilancia analitica Radwag, con capacità massima di 110 g, precisione di 0,1 mg, riproducibilità di 0,1 mg e linearità di  $\pm 0,2$  mg.
- Bilancia analitica Mettler AE200, con capacità massima di 205 g, precisione di 0,1 mg, riproducibilità di 0,1 mg e linearità di  $\pm 0,3$  mg.

- Forno a microonde multimodale Milestone Star Synth  
All'interno della camera di irraggiamento si utilizza un telaio portacampioni connessa ad un rotore, che mediante a un movimento di *twist* permette l'estrazione contemporanea di più campioni e li sottopone statisticamente allo stesso grado di irraggiamento. Sono stati utilizzati dei portacampioni costituiti da un corpo esterno in PEEK e da un vessel in teflon (politetrafluoroetilene), all'interno del quale è stata inserita una termocoppia per la misurazione della temperatura interna del campione. Tale portacampioni è in grado di operare in condizioni di 200 °C e 20 atm contemporanee. Il vessel ha un volume di 75 mL, in cui porre un minimo di 10 mL e un massimo di 40 mL di soluzione. La sorgente di microonde è costituita da un magnetron che può erogare massimo 1200 W. L'intensità della radiazione microonde erogata nel tempo viene regolata in funzione del profilo di riscaldamento del campione che segue una specifica programmata di temperatura. Inoltre è possibile sottoporre ad agitazione magnetica le soluzioni durante l'irraggiamento.
  
- Siringa analitica automatizzata SGE eVol  
È un sistema di iniezione in cui sono accoppiati due dispositivi di precisione, ovvero un'unità elettronica a controllo digitale e una siringa analitica. Questo strumento permette di erogare una portata, anche elevata, riproducibile e con un controllo digitale programmabile. Si utilizza per differenti procedure di dosaggio dei liquidi che in questo caso risultano indipendenti dall'esperienza dell'utente.
  
- Gas cromatografo Agilent 7890A, equipaggiato con iniettore split/splitless e un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID)  
Il GC monta una colonna HP5 della Agilent, costituita da (5% fenil)-metil-poli-silossano, con diametro di 0,32 mm, film di 0,25  $\mu\text{m}$  e lunghezza di 30 m.  
Il limite massimo di temperatura a cui può essere sottoposta la colonna è 325/350 °C.  
Per l'elaborazione dei dati cromatografici è stato utilizzato il software Chemstation Agilent.

- Unità di termodesorbimento Markes TD-100

Il termodesorbitorre utilizzato è un sistema automatizzato che consente l'estrazione, e la successiva analisi gas cromatografica, non presidiata per un massimo di 100 campioni in una singola sequenza. Il software di controllo utilizzato è Maverick. È stata utilizzata una trappola di criofocalizzazione in quarzo, precisamente la *U-T11GPC-2S: General purpose carbon (C<sub>4/5</sub>-C<sub>30/32</sub>)*, contenente una fase adsorbente in carbone grafitizzato per la condensazione dei composti rilasciati dal campione e il successivo desorbimento in colonna. Il letto di carbone è di 6 cm e con un diametro interno di 2 mm, prima e dopo tale letto è presente uno stato di lana di vetro.

È anche stata utilizzata una seconda trappola criogenica, costituita solamente di un tubo in quarzo senza fase adsorbente all'interno, precisamente la *U-T7EMP-2S: Empty*.



*Fig. 14:* Raffigurazione delle trappole criogeniche utilizzate in TDS, in alto quella priva di fase adsorbente, in basso quella contenente il letto di carbone

- Gas cromatografo Focus GC Thermo Fisher Scientific, equipaggiato con uno spettrometro di massa a singolo quadrupolo DSQ (MS)

Il GC monta una colonna BPX5 della SGE, costituita da fenil-poli-silfenilene-silossano, con diametro di 0,25 mm, film di 0,25  $\mu\text{m}$  e lunghezza di 30 m. Il limite massimo di temperatura a cui può essere sottoposta la colonna è 360/370 °C.

Per l'acquisizione e l'elaborazione dei dati cromatografici è stato utilizzato il software Xcalibur.

## 2.2 Procedura sperimentale

### Estrazione assistita da microonde (MAE) e analisi GC-FID

Ciascuna tipologia di HDPE è stata inizialmente macinata a freddo in un mulino a taglienti SM 300 ad una velocità di rotazione di 1500 rpm, utilizzando un setaccio con diametro di 2 mm.

Sono stati pesati 2 g di HDPE macinato in un tubo in PTFE mediante una bilancia analitica e sono stati aggiunti 10 mL di THF.

Nel tubo in PTFE contenente il solvente ed il polimero macinato è stato posto un agitatore magnetico, e successivamente tale portacampione è stato inserito in un vessel in materiale non interagente con le microonde che viene chiuso ermeticamente.

Prima dell'estrazione, si è inserita all'interno del tubo in PTFE una termocoppia per la misurazione della temperatura interna del campione. In funzione del solvente utilizzato è stata impostata una specifica temperatura e si è fissata la potenza massima del forno a microonde Milestone Star Synth a 300 W, quando veniva estratto un solo campione per volta. Sono state effettuate estrazioni della durata di 120'.

Terminata l'estrazione, il *vessel* viene fatto raffreddare fino a quando il contenuto non raggiunge la temperatura ambiente, prima di essere aperto. Mediante una micro-pipetta si è inserito 1,000 mL di estratto in un *vial* di vetro, e a questa aliquota si sono aggiunti 100  $\mu$ L di una soluzione preparata disciogliendo 100 mg di *n*-undecano (standard analitico di purezza > 99%) in 100 mL di diclorometano (DCM), usato per la normalizzazione del volume iniettato. Questa soluzione è stata conservata in frigorifero.

Con una siringa analitica automatizzata SGE eVol, equipaggiata con una siringa SGE da 5  $\mu$ L, si è prelevato dal *vial* 1  $\mu$ L della soluzione appena preparata per l'iniezione in un gascromatografo Agilent 7890A equipaggiato di detector a ionizzazione di fiamma (FID).

Per l'elaborazione dei dati cromatografici è stato utilizzato il software Chemstation Agilent, mentre i restanti calcoli sono stati eseguiti mediante foglio elettronico Excel.

Le condizioni di estrazione MAE e di analisi GC-FID finali sono descritte in tabella 2.

<b>Estrazione assistita da microonde MAE</b>	
Tempo di estrazione	2 h
Temperatura di estrazione	70 °C
Solvente scelto	Tetraidrofurano (THF)
<b>Analisi GC-FID</b>	
Colonna gascromatografica	HP-5 (5% fenil)-metil-poli-silossano lunghezza 30 m
Temperatura dell'iniettore	300 °C
Flusso del carrier (H <sub>2</sub> )	2 mL/min
Programmata di temperatura	Isoterma 5' a 50 °C, riscaldamento 5 °C/min fino a 300 °C, isoterma 60' a 300 °C
Setting rivelatore FID	300 °C, 40 mL/min H <sub>2</sub> (combustibile), 400 ml/min aria (comburente)
Rapporto di split	1:1

*Tabella 2: condizioni di estrazione MAE e di analisi GC-FID scelte*

### Estrazione mediante TDS ed analisi GC-MS

Si sono inseriti 30 mg di HDPE macinato in un tubo da termodesorbimento di metallo inertizzato, chiuso poi alle due estremità. L'unità di termo desorbimento utilizzata, Markes TD-100, può alloggiare fino a 100 tubi porta campione e consente di automatizzare le estrazioni. Per la condensazione dei composti rilasciati dai campioni è stata utilizzata una trappola di criofocalizzazione U-T11GPC-2S della Markes in quarzo, contenente una fase adsorbente in carbone grafitizzato.



Ogni ciclo di desorbimento, singolo per ogni aliquota di polimero, è termina con l'iniezione in colonna GC della corrente gassosa effluente dalla trappola rapidamente riscaldata. Le analisi GC sono state eseguite con uno strumento Focus GC Thermo, equipaggiato con uno spettrometro di massa. Per l'acquisizione e l'elaborazione dei dati cromatografici è stato usato Xcalibur come software di controllo e gli spettri sono stati registrati in modalità TIC (Total Ion Current).

Le condizioni di termodesorbimento e di analisi GC-MS finali sono illustrate in Tabella 3.

<b>Estrazione mediante termodesorbimento (TDS)</b>	
Dry purge (N <sub>2</sub> )	no
Temperatura di desorbimento del tubo	320 °C
Tempo di desorbimento del tubo	15 min
Flusso di carrier He nell'unità di TDS (tubo, trappola)	50 ml/min
Rampa desorbimento trappola	Da -30 °C a 350 °C, isoterma 10' a 350 °C
Temperatura linea trasferimento	210 °C
<b>Analisi GC-MS</b>	
Colonna gascromatografica	BPX-5 fenil-poli-silfenilene-silossano lunghezza 30 m
Programmata di temperatura	Isoterma 4' a 50°C, riscaldamento 20 °C/min fino a 320 °C, isoterma 25' a 320 °C
Rapporto di split	Splitless

*Tabella 3: condizioni di TDS e di analisi GC-MS scelte*

## 2.3 Prove di estrusione

Il piano prove ha previsto la raccolta di diversi campioni di materiale polimerico lavorati da due diversi estrusori Sacmi, con differenti condizioni operative. I campioni sono stati collezionati sotto forma di dosi fuse raffreddate in acqua.

Dalle tabelle sottostanti, è possibile osservare i dati relativi a due differenti tipologie di HDPE di partenza, che sono stati lavorati mediante due diversi estrusori sottoponendoli a differenti condizioni di lavorazione.

In particolare sono stati utilizzati un estrusore monovite standard, con un sistema di ventilazione, e un estrusore test, che non possiede un sistema di ventilazione. Di seguito sono riassunti i dettagli delle prove e le variabili modificate, in particolare il tempo di permanenza all'interno della camera di estrusione, ed il profilo di temperatura delle varie zone dell'estrusore. Le tre cifre indicate nella colonna chiamata "profilo di estrusione" indicano le rispettive temperature nelle diverse zone della camera dell'estrusore, rispettivamente alimentazione, compressione e dosaggio.

I tempi di residenza sono misurati mediante l'utilizzo di pochi granuli colorati che fungono da traccianti. Questi vengono caricati in tramoggia in modo che siano prossimi all'alimentazione, e conseguentemente viene misurato il tempo 1, ovvero il tempo minimo di residenza (a cui il fuso in uscita dall'ugello inizia a colorarsi), ed il tempo 2, ovvero il tempo di residenza massimo (rilevato nell'istante in cui il fuso torna al colore originario).

Il valore di produttività, in cpm (capsule per minuto), riflette il tempo di residenza all'interno della camera di estrusione, e quindi l'intervallo di tempo in cui il materiale polimerico è stato sottoposto a stress termico e meccanico. Come è possibile osservare da entrambe le tabelle 2 e 3, il tempo di residenza è indipendente dal profilo di temperature utilizzate e anche dalla tipologia di HDPE caricato.

La quantità di polimero necessaria per ciascuna prova, è indicata nell'ultima colonna. Tale quantità è stata calcolata moltiplicando la durata del test per la portata dell'estrusore.

Per l'estrusore standard la durata della prova è di 36 minuti, mentre per l'estrusore test è di 20 minuti.

### 2.3.1 Estrusore standard Sacmi SC

Campione	Materiale di partenza	Produttività (cpm)	Profilo estrusione	Temperatura ugello (°C)	Giri della vite (rpm)	Temp. Fuso (°C)	Tempo di residenza	Portata estrusore (Kg/h)	Quantità di polimero necessaria (Kg)
1	HDPE 1	1000	165-170-175	175	313	189	t1=1'08" t2= 2'35"	120	72
2	HDPE 1	600	165-170-175	175	193	184,8	t1=2'45" t2= 5'	72	43
3	HDPE 1	1000	185-215-230	230	308	236,5	t1=1'08" t2= 2'35"	120	72
4	HDPE 1	600	185-215-230	230	197	236,4	t1=2'45" t2= 5'	72	43
5	HDPE 2	1000	165-170-175	175	315	177	t1=1'08" t2= 2'35"	120	72
6	HDPE 2	600	165-170-175	175	195	178,5	t1=2'45" t2= 5'	72	43
7	HDPE 2	1000	185-215-230	230	315	216	t1=1'08" t2= 2'35"	120	72
8	HDPE 2	600	185-215-230	230	205	232,4	t1=2'45" t2= 5'	72	43

Tab. 2: Prove di estrusione per i due HDPE effettuate con la CCM standard

### 2.3.2 Estrusore test Sacmi SC

Campione	Materiale di partenza	Produttività (cpm)	Profilo estrusione	Temperatura ugello (°C)	Giri della vite (rpm)	Temp. Fuso (°C)	Tempo di residenza	Portata estrusore (Kg/h)	Quantità di polimero necessaria (Kg)
1A	HDPE 1	2000	165-170-175	175	377	196	t1=30" t2=2'	168	56
1B	HDPE 1	1000	165-170-175	175	190	192	t1=1' t2=3'30"	84	28
1C	HDPE 1	600	165-170-175	175	113	190	t1=1'45" t2=6'30"	50,4	17
1D	HDPE 1	1000	185-215-230	230	188	223	t1=1' t2=3'30"	84	28
1E	HDPE 1	600	185-215-230	230	116	226	t1=1'45" t2=6'30"	50,4	17
2A	HDPE 2	2000	165-170-175	175	382	185	t1=30" t2=2'	168	56
2B	HDPE 2	1000	165-170-175	175	194	184,5	t1=1' t2=3'30"	84	28
2D	HDPE 2	1000	185-215-230	230	193	216	t1=1' t2=3'30"	84	28

Tab. 3: Prove di estrusione per i due HDPE effettuate con la CCM test

Per l'HDPE 2 sono state svolte un numero minore di prove a causa del limitato materiale a disposizione. In particolare, non sono state eseguite le due prove a 600 cpm.

## **RISULTATI E DISCUSSIONE**

### 3 Messa a punto del metodo

#### Identificazione preliminare degli analiti

Il primo obiettivo di questo progetto è stato la messa a punto di un metodo analitico sufficientemente sensibile e riproducibile per l'identificazione e la quantificazione di sostanze organiche volatili e semivolatili all'interno di matrici polimeriche di HDPE.

Tale metodo si compone di una fase estrattiva e di un'analisi cromatografica. Considerando la mancanza di una normativa di riferimento per quanto riguarda tale tipologia di studio, il lavoro è stato incentrato sulla messa a punto di due tecniche gascromatografiche: GC-FID e GC-MS.

Anzitutto è stata eseguita un'analisi preliminare su 50 mg di pellet di HDPE vergine, mediante la tecnica TDS/GC-MS, per identificare gli analiti da ricercare nello studio. L'analisi è stata condotta ai soli fini di riconoscimento qualitativo mediante spettrometria di massa. I composti inizialmente presenti in quantità apprezzabili in questi primi cromatogrammi sono risultati esclusivamente essere alcani lineari a numero pari di atomi di carbonio.

#### Analisi mediante spazio di testa (HS)

Sono state successivamente eseguite una serie di prove utilizzando il metodo dello spazio di testa.

Le massime temperature utilizzabili con il sistema a disposizione sono di 120 °C per l'incubatore e 150 °C per la siringa, quest'ultima è mantenuta ad una temperatura superiore rispetto a quella di incubazione per non incorrere in problemi di condensazione. Utilizzando quindi le condizioni termiche citate, sono state eseguite delle analisi su 1 $\mu$ L di standard di idrocarburi posto direttamente nel vial. Sono stati rilevati tutti i segnali corrispondenti ai componenti della miscela dello standard, come è osservabile dal cromatogramma riportato in figura 21.

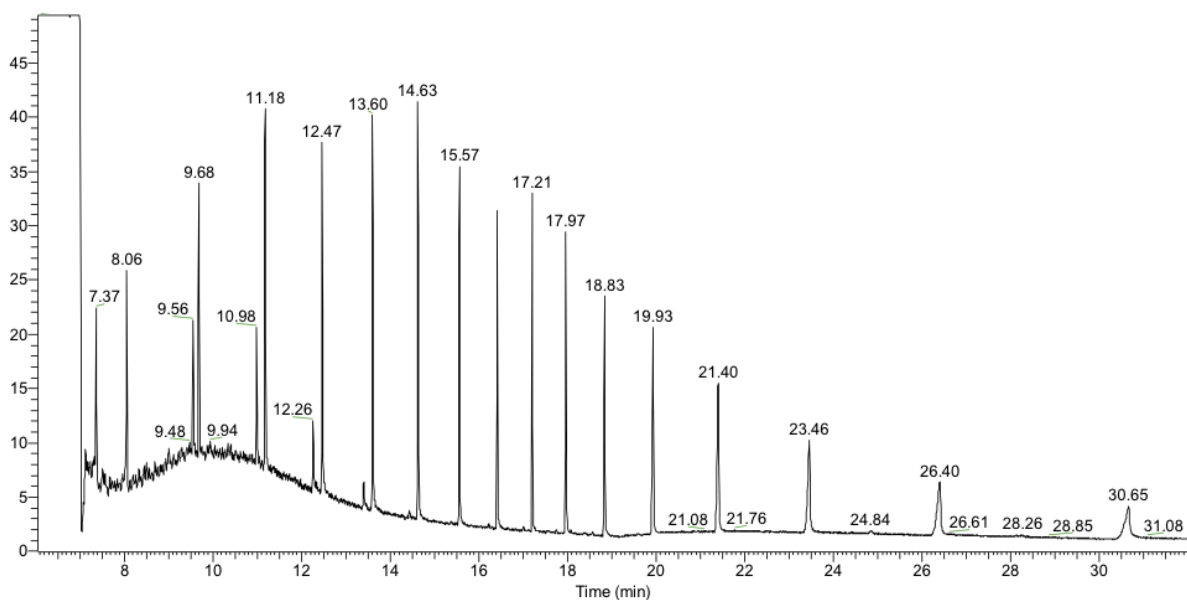


Fig. 21: Cromatogramma relativo a 1µL di standard mediante HS

L'analisi di 2 g di HDPE 1 vergine, mediante spazio di testa alle massime temperature supportate dalla strumentazione, non hanno portato alla rivelazione di alcun segnale cromatografico come è possibile osservare in figura 22 pertanto tale metodo di estrazione di VOCs è stato escluso fin dal principio.

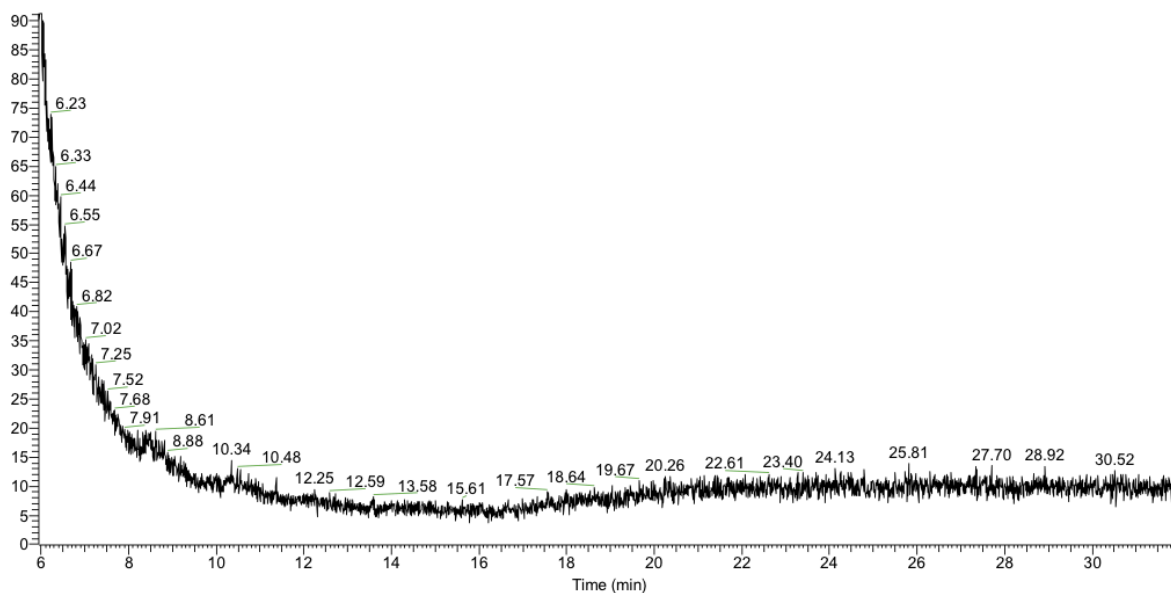


Fig. 22: Cromatogramma relativo a 2 g di HDPE 1 Vergine mediante HS

Il diverso risultato deriva dal fatto che gli idrocarburi contenuti in una matrice polimerica vengono rilasciati con grande difficoltà a bassi valori di temperatura anche se caratterizzati da una temperatura di ebollizione minore di quella utilizzata durante l'incubazione del campione.

Secondo quanto riportato in letteratura<sup>[15]</sup> è possibile effettuare una analisi di sostanze volatili contenenti in una matrice polimerica utilizzando una temperatura di incubazione di 200°C ed una temperatura della siringa di 210°C. Purtroppo tali condizioni non sono raggiungibili con la strumentazione in nostro possesso.

### Analisi di uno standard di idrocarburi mediante TDS/GC-MS e GC-FID

Prima di sottoporre le variabili di estrazione ed analisi cromatografica a screening per individuare le condizioni di analisi migliori, è stato studiato uno standard costituito da una soluzione contenente gli analiti rilevati dalla prima corsa GC-MS.

Lo standard analitico scelto è Dr Ehrenstorfer: MIX alcani n.12, una soluzione contenente alcani a numero pari di atomi di carbonio dal *n*-decano (C10) al *n*-tetracontano (C40), aventi tutti concentrazioni certificate pari a 100 mg/L in toluene.

Il primo problema sorto consiste nella difficoltà di ottenere alla GC-MS un cromatogramma completo della soluzione standard.

Si è condotta una prima analisi della soluzione standard ponendone 1 microlitro tal quale nel portacampione del termodesorbimento ed eseguendo una corsa con lo stesso programma previsto, almeno inizialmente, per i pellets. Questo prevede un flusso di He di 1mL/min in trappola e in linea fredda e utilizza una programmata di temperatura descritta in tabella n.3.

Si era inizialmente pensato anche di far adsorbire qualche microlitro di soluzione di standard su qualche centinaio di mg di silice, per evitare l'eventuale evaporazione dei composti bassobollenti durante la preparazione del campione.

Si è però optato per una minima quantità di soluzione standard tal quale per ridurre i problemi che sarebbero potuti insorgere nel desorbimento dei VOCs dal solido su cui erano stati precedentemente assorbiti.

Inoltre, la granulometria della silice non dava la garanzia di evitarne la parziale fuoriuscita dal tubo di desorbimento, con conseguente inquinamento del sistema pneumatico a valle del tubo.

Dall'aspetto del cromatogramma si può osservare l'assenza di molti picchi e dalla integrazione di questi, si è verificato che i rapporti tra le aree delle sostanze non combaciavano con quelli dichiarati nel certificato dello standard, confermando che i prodotti più altobollenti potrebbero non raggiungere la colonna GC. Il sistema di termodesorbimento composto da tubo, trappola fredda e linea di trasferimento, trattiene quindi maggiormente composti a più alto peso molecolare rispetto a composti più leggeri.

Il cromatogramma in figura 23, mostra la prova con  $1\mu\text{L}$  di standard nel portacampione del TD, con riscaldamento della trappola a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .

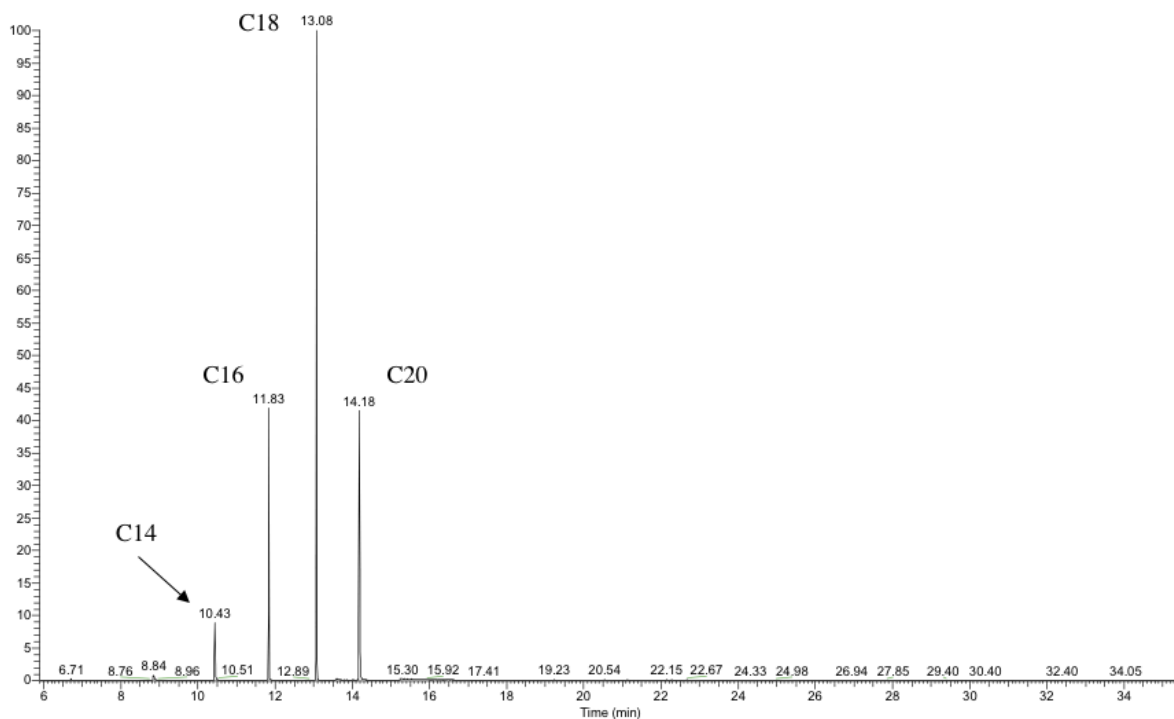


Fig. 23: Cromatogramma relativo a  $1\mu\text{L}$  di standard nel portacampione del TD



Il cromatogramma non presenta i picchi relativi ai composti a peso molecolare superiore all'eicosano (C20), integrando i segnali corrispondenti alle sostanze che sono uscite dalla colonna, si può inoltre notare una discrepanza fra i rapporti tra le aree delle diverse sostanze. Queste non corrispondono a quanto dichiarato nel certificato dello standard, come si può osservare in tabella 4, a conferma che la trappola criogenica o la linea di trasferimento trattengono i composti a più alto peso molecolare.

Inoltre, eseguendo la prova utilizzando due diverse temperature in fase di rilascio degli analiti adsorbiti, si può notare che la temperatura della trappola influenza la risposta. Considerando che si parla di una serie omologa di composti (addirittura con numero simile di atomi di carbonio) si può ipotizzare che il fattore di risposta sia uniforme e quindi che la fase adsorbente della trappola, costituita da carbone grafitizzato introduca, almeno nelle condizioni attuali di analisi, troppe variabili in più.

<b>Analita</b>	Prova con 1 $\mu$ L di standard	Prova con 1 $\mu$ L di standard
	Desorbimento a 200 °C	Desorbimento a 300 °C
<b>C10</b>	3,20E+05	5,95E+04
<b>C12</b>	1,38E+06	3,30E+05
<b>C14</b>	7,59E+06	1,79E+06
<b>C16</b>	1,97E+07	7,23E+06
<b>C18</b>	2,36E+07	1,48E+07
<b>C20</b>	2,22E+07	8,73E+06

*Tabella 4: aree degli analiti dello standard desorbiti e separati in colonna GC*

Non è possibile eseguire l'esperimento in assenza della trappola, poiché nello strumento non la si può bypassare. Se la stessa soluzione standard viene iniettata in modalità iniezione di liquido e analizzata con lo stesso metodo gascromatografico, sul cromatogramma sono visibili tutti i picchi relativi al contenuto. Questo conferma che la trappola criogenica e la linea di trasferimento possano fungere da punti di condensazione dei prodotti altobollenti, almeno nelle condizioni di analisi sopra descritte.

Per risolvere il problema degli analiti più pesanti che ipoteticamente potrebbero rimanere in trappola o nella linea di trasferimento, si è iniziata a sviluppare in parallelo una metodologia che prevedeva l'utilizzo dell'analisi GC-FID di campioni liquidi ottenuti attraverso l'estrazione a microonde.

Per queste prime prove effettuate sullo standard analitico, è stato impostato un rapporto di split di 1:30, la temperatura dell'iniettore a 320 °C, un flusso in colonna di 1 mL/min ed una programmata di temperatura di 50 °C per 5 min, poi una rampa di 5 °C/min fino a 280 °C e una isoterma finale di 50 min. In questa modalità, l'analisi di 1µL della soluzione di standard diluita 1:50 in diclorometano ha portato a un cromatogramma completo di tutti i segnali relativi ai composti contenuti.

Data l'assenza di fenomeni di saturazione della colonna cromatografica, per migliorare il rapporto segnale rumore, sono stati studiati rapporti di split diversi dall'1:30, come l'1:1 e lo splitless. I risultati ottenuti mostrano che il rapporto 1:1 fornisce i migliori risultati.

Una volta selezionato il rapporto di split 1:1, è stata immediatamente valutata la riproducibilità del metodo GC e la deviazione standard dei risultati. Per fare questo tipo di valutazione, si è analizzata sei volte la soluzione standard (a una concentrazione simile a quella del contenuto dei campioni). Il metodo di analisi dei campioni che è stato proposto, è stato valutato come riproducibile in quanto la deviazione standard di una serie misure è sempre stata di valore inferiore o uguale a quella delle sei condotte sulla soluzione diluita dello standard.

Ci si è focalizzati sulla scelta della diluizione della soluzione standard, in modo da ottenere delle aree che fossero dello stesso ordine di grandezza di quelle dei campioni (diluizione della soluzione standard 1:50 in toluene). Il solvente scelto per la diluizione è toluene perché, essendo il volume di standard a disposizione molto ridotto, si è eseguita tale diluizione con 5 microlitri di standard e solamente 0,250 ml di solvente. Se la diluizione fosse stata fatta con un così ridotto volume di diclorometano, si sarebbe corso il rischio di far evaporare il solvente e far concentrare gli analiti. Questo avrebbe fatto variare di molto le aree fra le prove e falsato i valori delle deviazioni standard, poi usate come riferimento per gli estratti. In queste condizioni sono state eseguite 6 ripetizioni delle analisi sullo stesso campione, tenuto in frigorifero per il periodo intercorso fra un'iniezione e l'altra avendo cura di effettuarle tutte lo stesso giorno.

Osservando in tabella 5 le deviazioni standard ottenute in questa prima prova, si può anche individuare il *range* di alcani quantificabili in maniera accurata in tale studio che risultano compresi in un intervallo ristretto fra il decano e il tetracosano (C24).

<b>Analita</b>	Deviazione standard
<b>C10</b>	0,03713
<b>C12</b>	0,04204
<b>C14</b>	0,02001
<b>C16</b>	0,01623
<b>C18</b>	0,02238
<b>C20</b>	0,01747

*Tabella 5:* Deviazioni standard delle sei ripetute di standard diluito

Dopo avere trovato le condizioni sperimentali necessarie per la separazione dei componenti nella soluzione dello standard, sono stati individuati gli esatti tempi di ritenzione degli stessi sia utilizzando la tecnica GC-FID che GC-MS. I valori ottenuti con la tecnica GC-FID sono riportati di seguito.

<b>Analita</b>	Tempi di ritenzione (min)	<b>Analita</b>	Tempi di ritenzione (min)
<b>C10</b>	10,06	<b>C26</b>	44,10
<b>C12</b>	16,33	<b>C28</b>	46,89
<b>C14</b>	21,65	<b>C30</b>	49,51
<b>C16</b>	26,33	<b>C32</b>	51,97
<b>C18</b>	30,54	<b>C34</b>	54,29
<b>C20</b>	34,36	<b>C36</b>	56,67
<b>C22</b>	37,87	<b>C38</b>	59,89
<b>C24</b>	41,10	<b>C40</b>	64,50

*Tabella 6:* tempi di ritenzione degli analiti

L'andamento dei tempi di ritenzione rilevati nel cromatogramma ottenuto dalla corsa GC-FID, presenta, come atteso da una serie omologa di composti, un andamento lineare durante il gradiente di temperatura. Gli unici analiti che non rispettano la linearità dei tempi di risposta sono quelli che vengono eluiti dalla colonna durante le fasi isoterme.

## $\Delta t_R$ vs. $n$ atomi C linearizzato

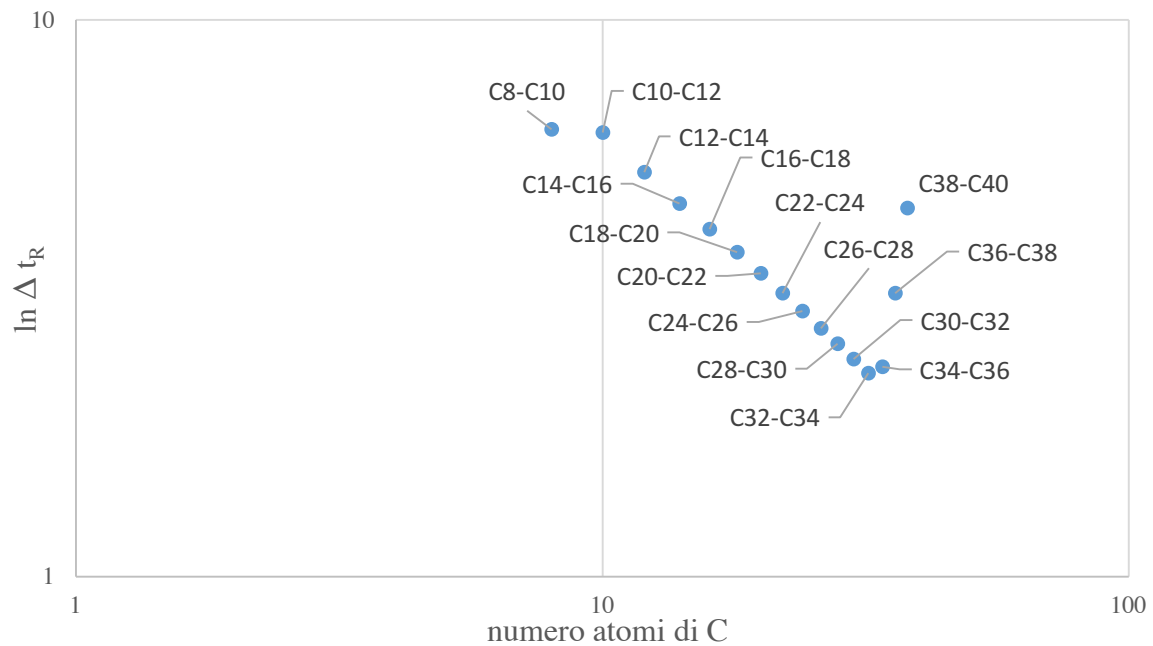


Fig. 24: Andamento del  $\ln \Delta t_R$  per gli analiti

Si è poi preparata una soluzione a concentrazione nota di  $n$ -undecano non presente nella miscela certificata, e quindi scelto come possibile standard interno al fine di normalizzare eventuali errori nel volume iniettato nelle corse di GC-FID.

### 3.1 Analisi di campioni reali mediante TDS/GC-MS

Le prime analisi mediante termodesorbimento e focalizzazione degli analiti in trappola criogenica contenente carbone grafitato sono state condotte in flusso di gas carrier (He) di 1 ml/min utilizzando una temperatura di 280 °C sia nel tubo che in trappola. In queste condizioni di lavoro, si è ottenuto il cromatogramma riportato in figura 25.

Sul cromatogramma ottenuto, sono presenti solamente quattro picchi, riconducibili all'*n*-decano (C10), *n*-dodecano (C12), *n*-tetradecano (C14), *n*-esadecano (C16).

Il piccolo segnale a circa 11 minuti è stato attribuito ad un prodotto antiossidante sempre presente all'interno del polietilene (successivamente identificato come 2,4-di-*tert*-butil-fenolo).

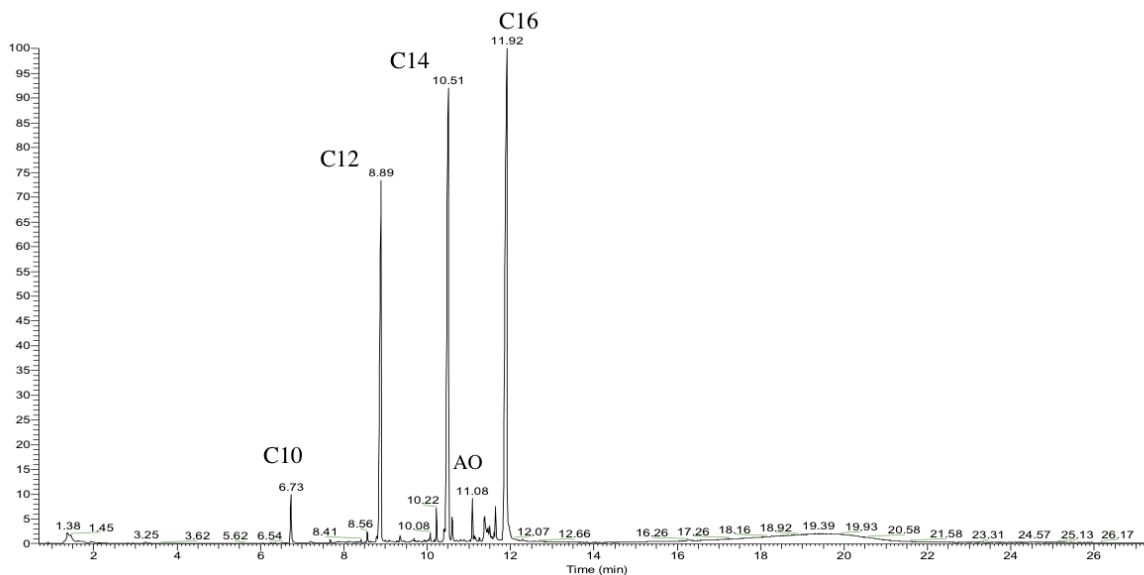


Figura 25: Cromatogramma in GC-MS di un campione di HDPE 1 vergine con flusso di carrier 1 ml/min

Ripetendo l'analisi diverse volte sullo stesso campione, le aree ottenute tra le diverse analisi non sono riproducibili, anche intervallando una corsa di un tubo contenente il campione e due misure di bianco (corsa eseguita alle medesime condizioni ma senza caricare il polimero).

Nelle misure di bianco, è stata osservata la permanenza di picchi corrispondenti alle medesime sostanze eluite durante l'analisi del campione precedente, quindi è stata ipotizzata una esposizione a contaminazione incrociata campione-bianco o *cross-contamination*. Ne consegue che non tutti i composti desorbiti dal tubo sono completamente eluiti in colonna (come si era visto durante l'analisi dello standard mix n.12). I più altobollenti, in particolare, potrebbero presentare problemi di accumulo in qualche segmento dell'unità di TDS, come per esempio la trappola criogenica o la linea di trasferimento, inquinando le corse GC-MS successive.

Il primo intervento provato per risolvere l'eventuale saturazione della trappola è stata la riduzione del peso dei campioni di HDPE sottoposti a TDS, supponendo che venisse rilasciata una quantità di analiti eccessiva rispetto alla effettiva capacità dello strumento (*loading*).

Anziché utilizzare gli usuali 30 mg, sono state eseguite prove con 20 mg, 10 mg e 2 mg di polimero macinato, ma seppure in misura minore il problema è persistito. Inoltre, conducendo l'analisi con una quantità inferiore di materiale, si ha un peggioramento del rapporto segnale/rumore, pertanto tale strada è stata scartata.

Un'altra variabile sottoposta a screening per ottenere le condizioni di analisi ottimali è il tempo di desorbimento della trappola fredda, solitamente settato a 10 minuti. In particolare, la prova è stata eseguita aumentando tale tempo a 20' per comprendere se eventuali composti estratti dal polimero non fossero completamente volatilizzati. Il risultato ottenuto da questa prova consiste unicamente nella perdita dell'informazione su alcuni degli analiti ben integrabili con un tempo di desorbimento di 10', come si può osservare nel cromatogramma in figura sottostante.

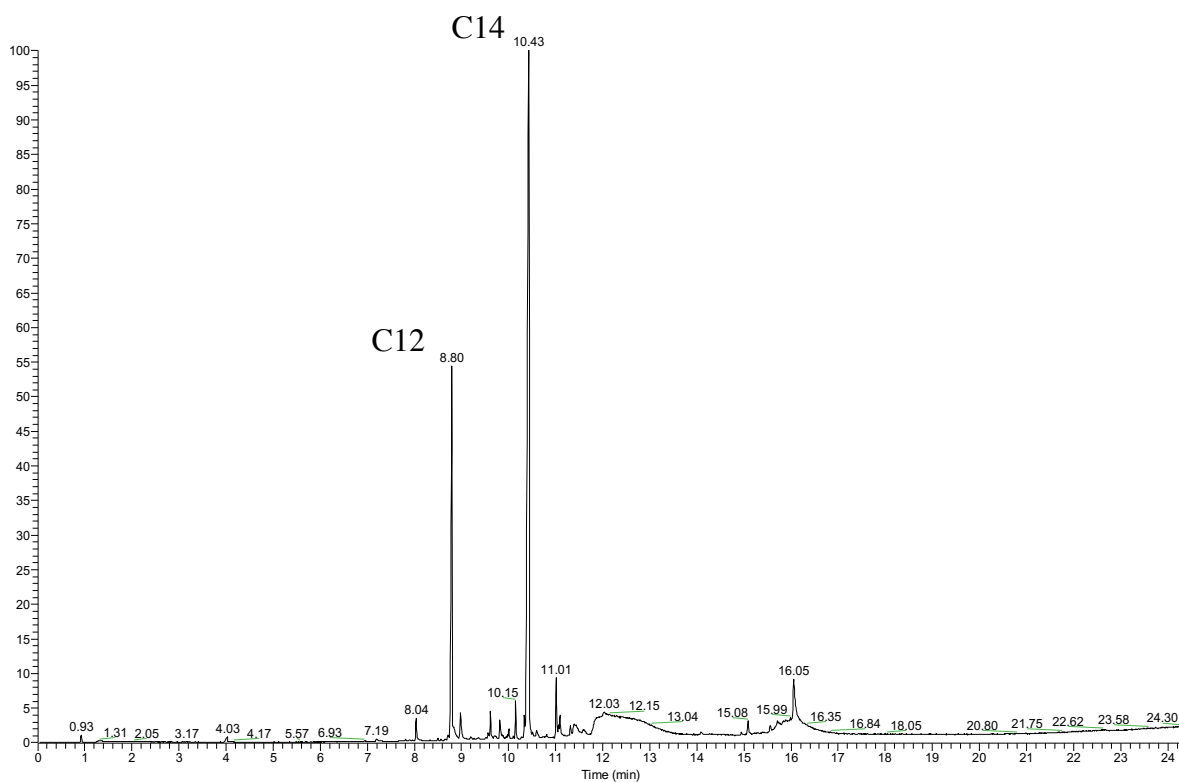


Figura 26: Cromatogramma in GC-MS di un campione di HDPE 1 vergine utilizzando un tempo di desorbimento di 20 minuti

Tale comportamento non è razionalizzabile, sono state quindi effettuate altre analisi in diverse condizioni di tempo di desorbimento della trappola fredda, e differenti pesate di polimero (il flusso di He è ancora settato a 1 ml/min). Nella tabella sottostante sono riportate le aree corrispondenti agli alcani rilevati.



<b>Analita</b>	Area analita	Area analita	Area analita	Area analita
	con campione <b>30 mg, 10 min</b>	con campione <b>30 mg, 20 min</b>	con campione <b>2 mg, 10 min</b>	con campione <b>2 mg, 20 min</b>
<b>C10</b>	1,14E+07			
<b>C12</b>	3,68E+08	2,13E+08	3,04E+06	3,37E+06
<b>C14</b>	6,24E+08	5,57E+08	4,71E+07	4,73E+07
<b>C16</b>	7,25E+08		7,66E+07	8,22E+07
<b>C18</b>			8,80E+07	1,13E+08
<b>C20</b>			1,02E+08	1,48E+08

Tabella 7: Aree degli alcani rilevati utilizzando un diverso tempo di desorbimento della trappola di messa a fuoco e una diversa quantità di HDPE 1 vergine

Si può notare che utilizzando una pesata inferiore, in questo caso 2 mg, raddoppiando il tempo di desorbimento del tubo non si verifica la perdita dei picchi corrispondenti agli alcani più altobollenti. Tuttavia, per le ragioni sopra elencate, questo non risolve totalmente il problema.

Un ulteriore parametro operativo indagato è stato il rapporto di split tra la trappola fredda e la colonna GC, passando da un rapporto 1:30 a 1:10 o a condizioni *splitless*, con lo scopo di verificare se la *cross-contamination* non fosse attribuibile ad un eccessivo carico della colonna. Nelle condizioni di flusso di 1 mL/min, tale inconveniente non è stato risolto.

Infine, è stato valutato il flusso d'elio, utilizzato come gas di trasporto per il termodesorbimento, passando da 1 ml/min a 50 ml/min e a 80 ml/min per provare a migliorare le proprietà di trasporto delle sostanze volatili. Si deve osservare che il flusso a 50 ml/min è la soglia massima suggerita dal produttore per non danneggiare la trappola contenente la fase adsorbente.

La modifica di questo parametro di analisi è l'unica che ha reso possibile un significativo ampliamento dell'intervallo di alcani rilevabili e contemporaneamente ha risolto il fenomeno di

*cross-contamination* in quanto utilizzando un flusso di elio pari o superiore a 50 ml/min la misura di “bianco” risulta esente da segnali che nelle condizioni di flusso precedenti permanevano, pertanto è stato possibile eliminare le due misure di “bianco” fra un’analisi del campione e la successiva accorciando i tempi totali dell’analisi. Nella tabella sottostante sono elencati in dettaglio i parametri di termodesorbimento riguardanti le due metodiche studiate, in cui l’obiettivo è stato verificare l’effetto dell’aumento del flusso del *carrier*. Entrambi i metodi prevedono l’analisi in *splitless*.

Superato il problema della *cross-contamination*, è stato variato il rapporto di splittaggio trappola/colonna per migliorare il rapporto segnale/rumore.

<b>Parametri d’analisi</b>	<b>Metodo 1</b>	<b>Metodo 2</b>
Flusso in colonna	1 ml/min	1 ml/min
Flusso nel tubo e nella linea di trasferimento	<b>80 ml/min</b>	<b>50 ml/min</b>
Tempo di desorbimento tubo; trappola	15 min; 10 min	15 min; 10 min
Temperatura di desorbimento tubo	320 °C	320 °C
Temperatura di desorbimento trappola	Da -30°C a <b>380 °C</b>	Da -30°C a <b>350 °C</b>
Temperatura linea di trasferimento	210 °C	210 °C

*Tabella 8:* Dettagli delle due metodiche TDS utilizzate per lo studio dell’effetto dell’aumento di flusso di He

In tabella 9 sono riportati i valori medi delle aree, ricavati da ripetizioni di analisi, corrispondenti agli alcani rilevati dall'analisi GC dell'HDPE 1 vergine.

<b>Analita</b>	<b>Metodo 1</b>		<b>Metodo 2</b>	
	<b>Media aree</b>	<b>Deviazione std</b>	<b>Media aree</b>	<b>Deviazione std</b>
<b>C10</b>	No	No	8,96E+06	4,8E+06
<b>C12</b>	7,98E+07	5,6E+06	8,82E+07	8,7E+06
<b>C14</b>	1,41E+08	7,2E+06	1,61E+08	1,2E+07
<b>C16</b>	1,93E+08	1,5E+07	2,21E+08	1,7E+07
<b>C18</b>	2,05E+08	1,4E+07	2,40E+08	1,9E+07
<b>C20</b>	2,00E+08	3,0E+07	2,23E+08	3,3E+07
<b>C22</b>	1,55E+08	1,5E+07	8,98E+07	1,7E+07

*Tabella 9:* Media delle aree per ciascun analita e deviazione standard rilevate dalle analisi TDS eseguite mediante i due metodi caratterizzati da un diverso flusso di He

Con il valore di flusso previsto dal secondo metodo, descritto in tabella 8, si ottiene il cromatogramma sottostante.

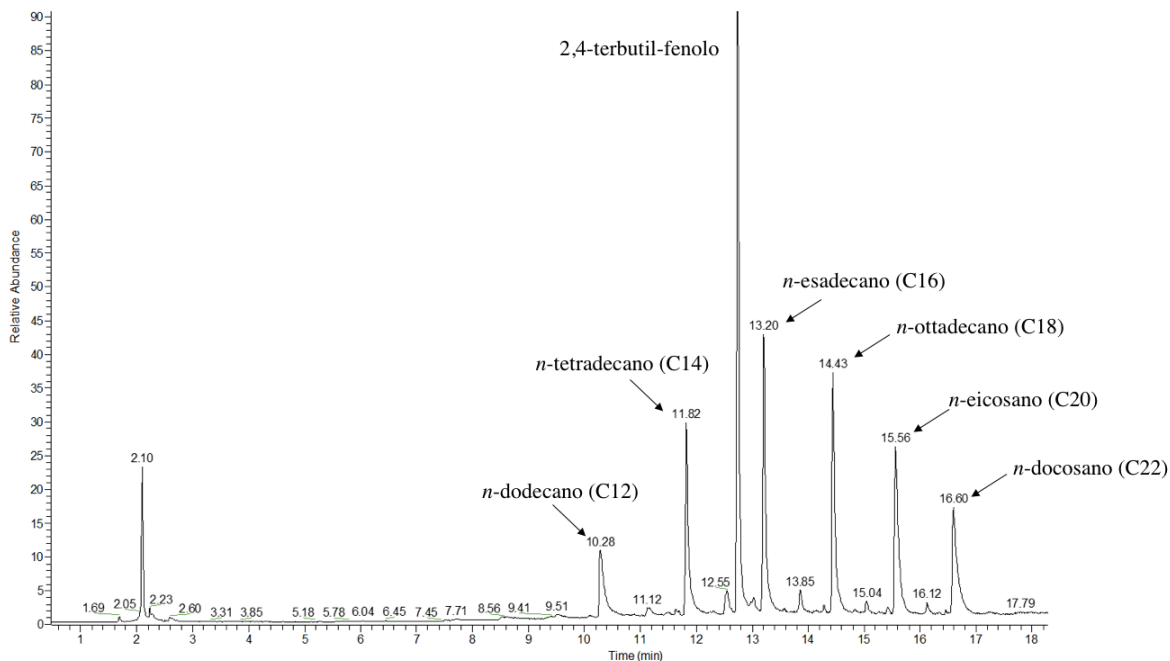
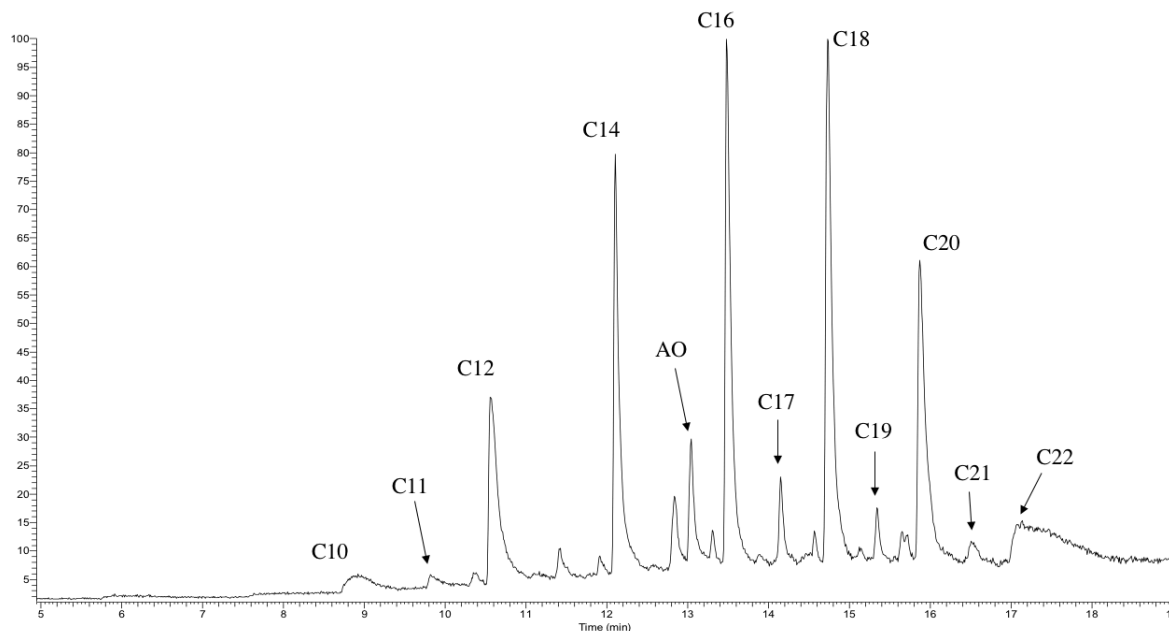


Figura 27: Cromatogramma in GC-MS di un campione di HDPE 1 vergine con flusso di He settato a 50 ml/min, (metodo 2)

Si può ipotizzare che un aumento del flusso di *carrier* nel tubo di desorbimento, nella trappola e nella linea di trasferimento abbia portato ad un incremento dell'efficienza di trasporto dei composti estratti, favorendo l'eluizione completa degli analiti ed ampliando la gamma di alcani rilevabili, in queste condizioni da *n*-dodecano (C12) a *n*-docosano (C22). Il segnale del *n*-decano seppure visibile presenta una integrazione notevolmente minore degli altri. Utilizzando il metodo 1 tale segnale non risulta visibile a causa della elevata volatilità del *n*-decano nelle condizioni di flusso maggiori.

Sono stati rilevati, in un numero ridotto di cromatogrammi, alcuni picchi relativi a composti estranei agli analiti ricercati, nello specifico alcani lineari dispari. Questi segnali sono caratterizzati da una bassa intensità rispetto ai picchi evidenziati e non sono riproducibili tra analisi dello stesso campione anche ripetute nella medesima giornata e di conseguenza non sono stati considerati tra

gli analiti di interesse. Un esempio che si può citare è una delle corse del lavorato HDPE 1 T30VN, analizzato con il metodo 2. Nel cromatogramma sottostante, sono indicati i picchi corrispondenti ad alcani anche a numero dispari di atomi di carbonio.



*Figura 28:* Cromatogramma in GC-MS del lavorato HDPE 1 T30VN, analizzato tramite il metodo 2

Il metodo di analisi che prevede l'utilizzo del TDS, è difficilmente utilizzabile per scopi quantitativi. Il calcolo delle concentrazioni degli analiti presenti nei diversi campioni di HDPE non è possibile, perché non è possibile ricavare dal cromatogramma risultante l'esatta concentrazione di un'eventuale standard interno.

Non è infatti possibile aggiungere alla matrice polimerica del campione un quantitativo noto di standard interno allo stato solido, di conseguenza la determinazione risulta essere semi-quantitativa.

Pesando masse leggermente diverse in ogni analisi, se si vogliono confrontare segnali di campioni differenti, è auspicabile una normalizzazione delle aree cromatografiche, ottenibile dividendo l'area di ogni picco per la massa pesata di quel campione.

Durante la messa a punto del metodo di estrazione ed analisi che consentisse la rilevazione di un intervallo di analiti maggiore possibile, sono state fatte verifiche di ripetibilità, antecedenti alle analisi semi-quantitative che si sono effettuate.

Sono state effettuate tre analisi per ogni campione di HDPE, operando nelle condizioni espresse in Tabella 3, mostrata nella sezione dei “Materiali e Metodi”.

I risultati ottenuti sono mostrati nell’istogramma sottostante, dove per ogni *n*-alcano rinvenuto viene mostrata la media delle aree normalizzate ottenute dalle tre prove con le rispettive deviazioni standard.

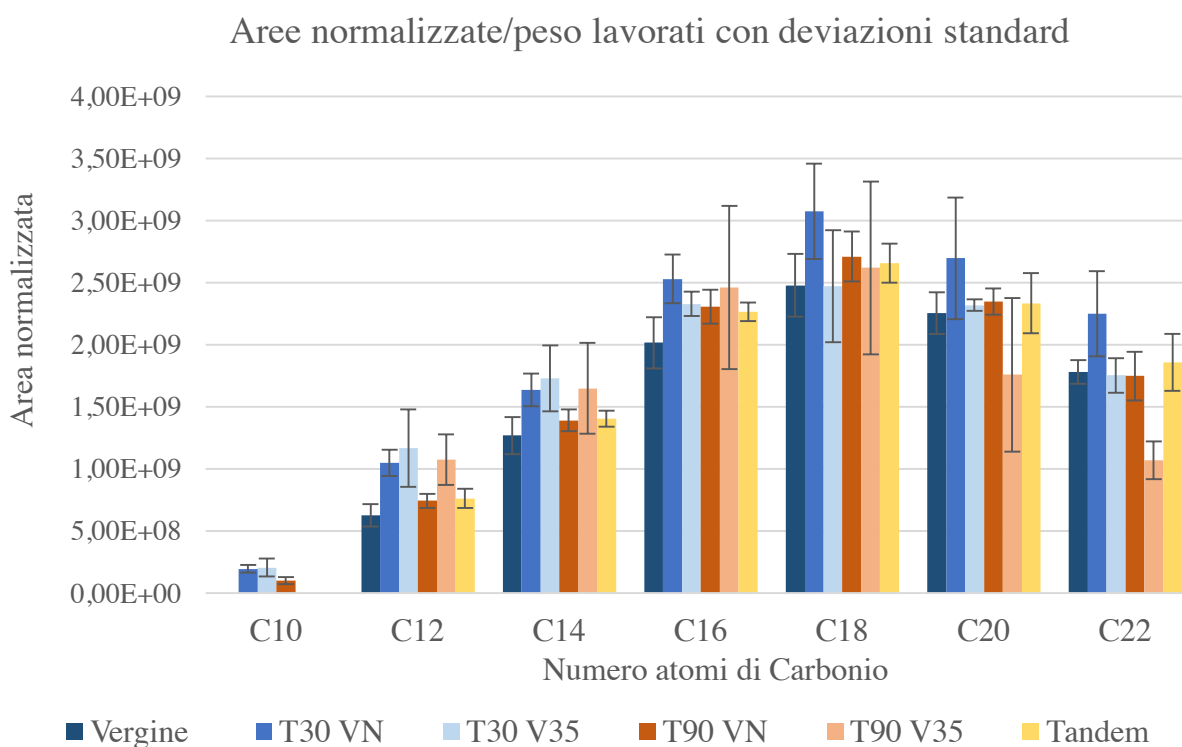


Figura 29: Andamento delle aree normalizzate e relativa deviazione standard nel range di alcani rilevabili per campioni della serie HDPE 1

Si può osservare che l’istogramma possiede un andamento dei valori il cui massimo cade attorno al *n*-ottadecano. Questo profilo, come si vedrà di seguito in Figura 39 è tipico anche dei segnali ottenuti mediante GC-FID, denotando almeno qualitativamente una certa concordanza tra i due metodi. I valori di deviazioni standard sono molto alti, indice di una bassa ripetibilità.

Inoltre il confronto tra aree normalizzate dell'HDPE 1 vergine con quelle dei lavorati non è perfettamente in accordo con i risultati ottenuti tramite il metodo ottimizzato di MAE/GC-FID che verrà descritto nei successivi paragrafi. A conferma di ciò, ulteriori analisi condotte da un laboratorio esterno hanno evidenziato come i polimeri lavorati, in particolare l'HDPE 1 Tandem, siano meno ricchi di sostanze volatili rispetto al vergine.

Nell'istogramma in Figura 30 è rappresentato il rapporto fra le aree normalizzate di ogni segnale e di ogni campione lavorato rispetto alle corrispondenti del polimero vergine. È osservabile un leggero aumento della quantità di prodotti volatili per i polimeri lavorati, ma tale risultato potrebbe essere parzialmente falsato, considerando i valori delle deviazioni standard ottenuti per le diverse analisi, che variano fino ad un massimo del 10% del valore misurato per alcuni campioni, mentre raggiungono valori anche significativamente più alti (fino a un 35%) per altri, come ad esempio l'HDPE 1 T30 V35 e l'HDPE 1 T90 V35. Una considerazione analoga è riscontrabile in letteratura dove questo tipo di analisi è stato applicato a sostanze presenti in piccola quantità all'interno di particolato atmosferico<sup>[19]</sup>.

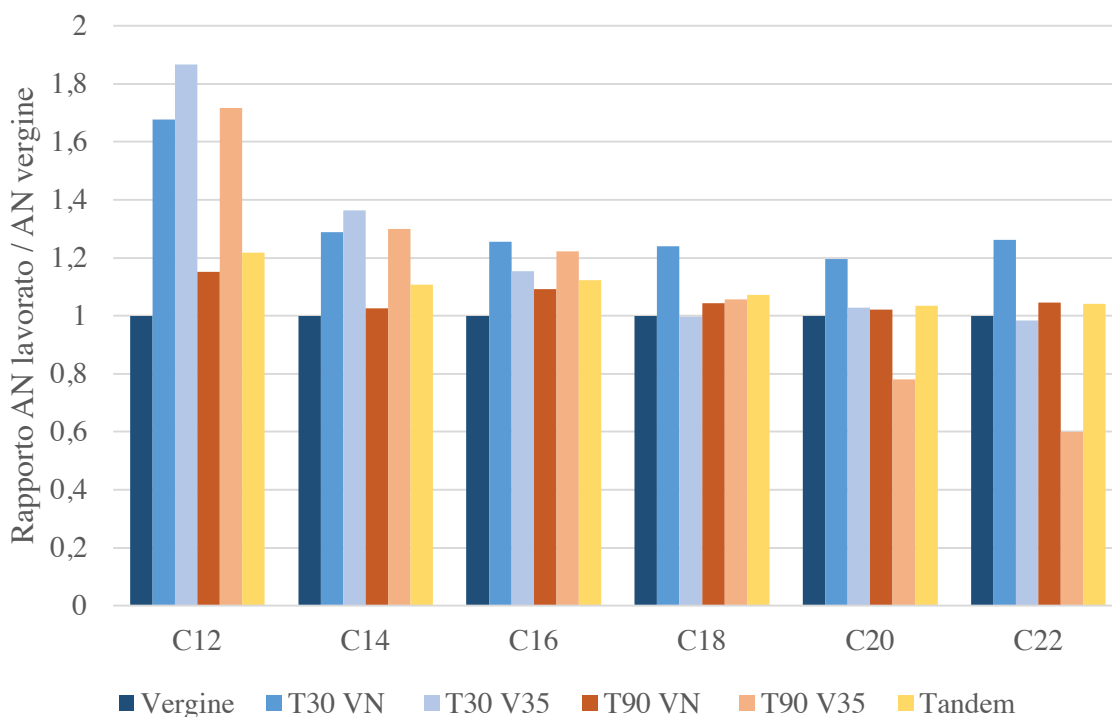


Figura 30: Rapporto tra le aree normalizzate dei diversi analiti contenuti nei campioni di HDPE 1 lavorati con l'area normalizzata dell'HDPE 1 vergine.

In conclusione, il metodo di estrazione TDS e successiva analisi GC-MS sviluppato presenta alcune problematiche, che non hanno permesso misurazioni semi-quantitative. La prima criticità individuata consiste nel ridotto *range* di analiti rilevabili, limitato all'intervallo che comprende alcani a numero pari di atomi di carbonio da *n*-decano a *n*-docosano (C22).

Inoltre è stata constatata una bassa ripetibilità, anche operando nelle stesse condizioni sperimentali, che potrebbe fornire risultati non significativi e quindi non permettere la distinzione fra le diverse lavorazioni dello stesso polimero.

Alla luce della mancata coerenza fra i risultati raggiunti con tale metodo e quelli ottenuti da un laboratorio esterno e poi, in parte, confermati dalla tecnica MAE/GC-FID di seguito analizzata, ci si è affidati maggiormente a quest'ultima tecnica analitica, valutata come più affidabile rispetto al metodo TDS/GC-MS.

Si può quindi concludere che questa tecnica con l'allestimento strumentale a disposizione, non è adeguata a questa tipologia di analisi. Tuttavia la GC-MS accoppiata al TDS è stata inizialmente fondamentale per l'identificazione dei composti presenti nei campioni. Integrata con un'altra tecnica per l'analisi quantitativa, quale MAE/GC-FID, ha permesso un riconoscimento ed uno screening preliminare degli analiti.



### 3.2 Analisi di campioni reali mediante MAE/GC-FID

Anche la metodologia di quantificazione di VOCs e SVOCs eseguita mediante analisi GC-FID in seguito all'estrazione mediante microonde ha richiesto uno screening delle variabili operative.

In particolare, è stata necessaria l'identificazione delle migliori condizioni di estrazione MAE degli analiti dalla matrice polimerica.

Inizialmente è stato eseguito uno screening di alcuni solventi, indicati in tabella 10, valutati positivamente in letteratura relativamente all'estrazione dei composti di interesse<sup>181</sup>. È stato determinato quale di questi estraesse più efficacemente gli analiti dalla matrice di HDPE 1 vergine utilizzando un tempo di estrazione di 1h.

<b>Solvente / miscela di estrazione</b>	<b>T estrazione (°C)</b>
Diclorometano (DCM)	50
Diclorometano / toluene 1:1	60
2-propanolo / cicloesano 1:1	60
Ciclopentil-metil-etero (CPME)	90
Esano / acetone 1:1	60
Tetraidrofurano (THF)	70
Diossano	120

*Tabella 10:* Solventi testati e relative temperature di estrazione

Al fine di quantificare la presenza dei singoli analiti rinvenuti mediante analisi gascromatografica oltre che di minimizzare gli errori compiuti durante la procedura di iniezioni del campione si è utilizzato il metodo dello standard interno. Si è preparata una soluzione a concentrazione nota di *n*-undecano, come indicato nella procedura nel capitolo 2.2. della sezione “Materiali e Metodi”. Seguendo le modalità descritte tale soluzione è stata quindi aggiunta in maniera controllata ad ogni soluzione estratta alle microonde prima dell'iniezione al GC.

Per l'elaborazione dei dati provenienti dal detector a ionizzazione di fiamma, la normalizzazione delle aree dei segnali è stata eseguita dividendo l'area del segnale dell'analita per l'area del segnale corrispondente al *n*-undecano.

Inserendo un composto a concentrazione nota, non presente nella miscela in esame, questo dovrebbe fornire un segnale costante in ogni cromatogramma a meno di variazioni strumentali. In questo modo è possibile ottenere valori di aree normalizzate confrontabili tra prove diverse, anche se questi sono inevitabilmente affetti da errori casuali di iniezione.

Si deve anche considerare che il detector FID dovrebbe restituire una risposta teorica proporzionale al numero di atomi di carbonio degli analiti.

Nell'istogramma in figura 31 viene mostrato l'andamento delle aree standardizzate rispetto a quelle ottenute tramite estrazione con diclorometano. Tanto più questo rapporto è maggiore dell'unità, tanto più il solvente testato risulta efficiente per l'estrazione di VOCs e SVOCs rispetto al diclorometano. Come si può notare il THF è il solvente migliore, fra quelli provati, per la estrazione di questa serie omologa di *n*-alcani in quanto a parità di altre condizioni presenta una soluzione estratta notevolmente più concentrata in analiti. Inoltre possedendo un momento di dipolo non è necessario utilizzarlo in miscela con altri solventi.

## Andamento delle aree normalizzate degli analiti

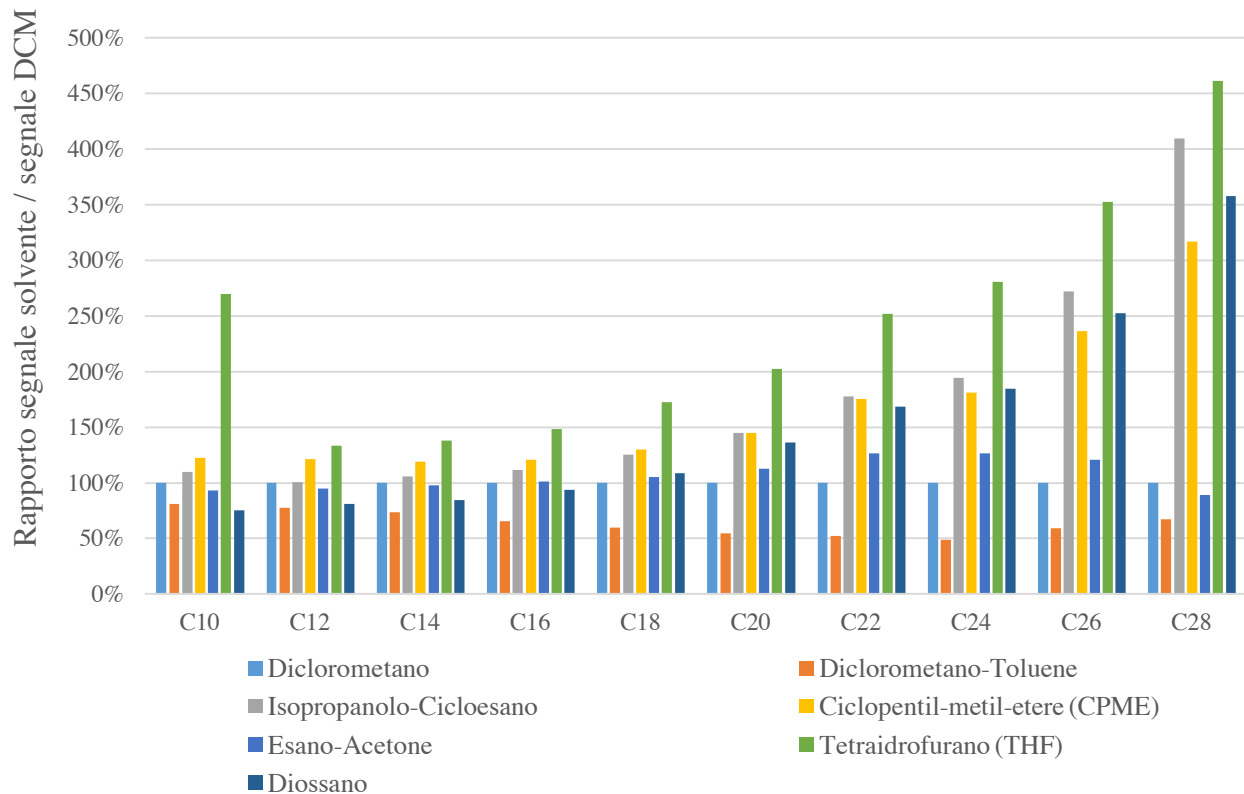


Figura 31: Andamento dell'efficacia di estrazione dei solventi in rapporto a quella del DCM

Dopo aver individuato il solvente più efficiente per l'estrazione con le microonde, è stato fatto uno screening sul tempo di estrazione ottimale, che potesse garantire un alto rapporto  $S/R$  e ripetibilità per misure effettuate, anche in giorni differenti.

Sono state eseguite estrazioni di 30, 60 e 120 minuti utilizzando THF come solvente estraente e con l'iniettore del GC settato a una temperatura di 300 °C.

È emerso che le quantità estratte sono approssimativamente uguali al variare dei tempi di estrazione, tuttavia la migliore ripetibilità su prove indipendenti eseguite in giornate diverse è stata raggiunta con 120' di estrazione, che è stato quindi ritenuto il tempo ottimale da utilizzare nelle successive analisi.

I risultati ottenuti, presentati nei prossimi istogrammi (figure 32,33,44), mostrano la media delle aree normalizzate (ottenute da quattro iniezioni per ciascun estratto) di ogni *n*-alcano rinvenuto con il relativo intervallo di confidenza al 95%. L'incertezza è stata calcolata sulla base delle deviazioni standard, con  $\alpha=0,05$  e  $n=3$ .

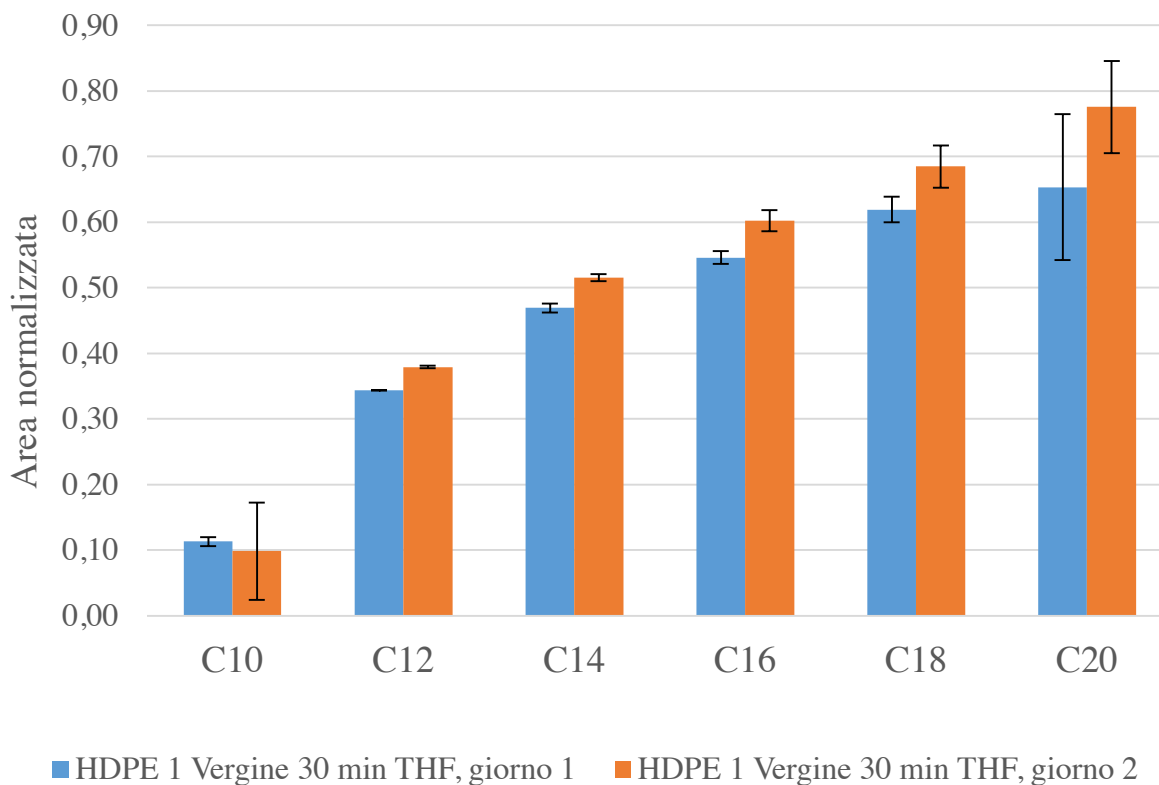


Figura 32: Andamento delle aree normalizzate fra due estrazioni indipendenti della durata di 30 minuti

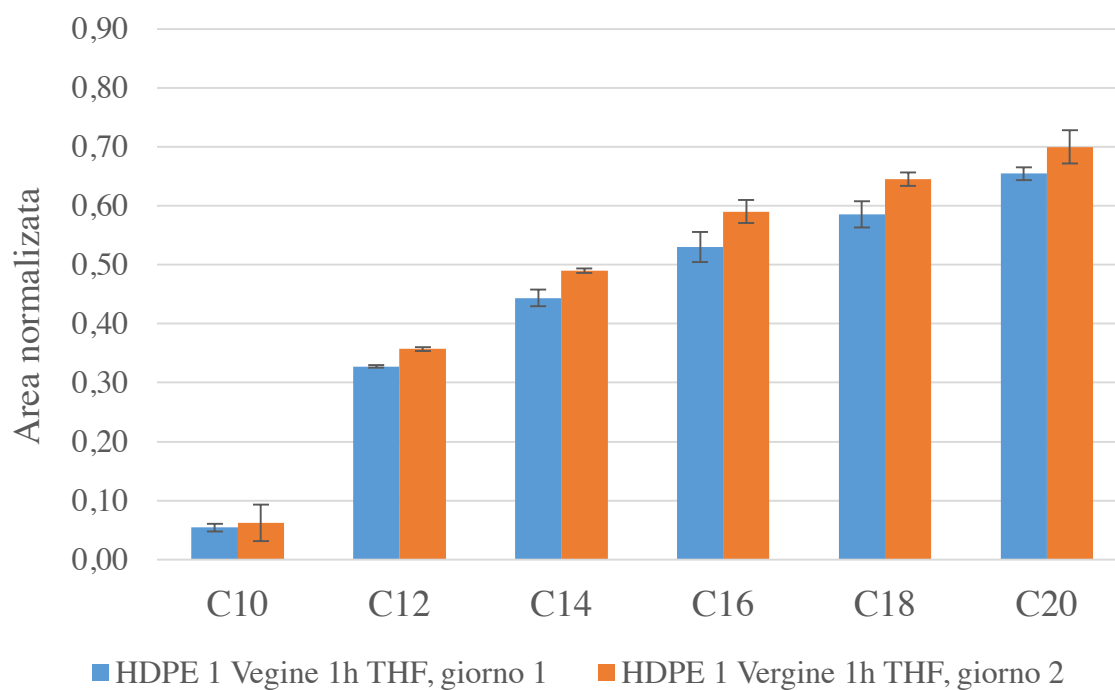


Figura 33: Andamento delle aree normalizzate fra due estrazioni indipendenti della durata di 1 ora

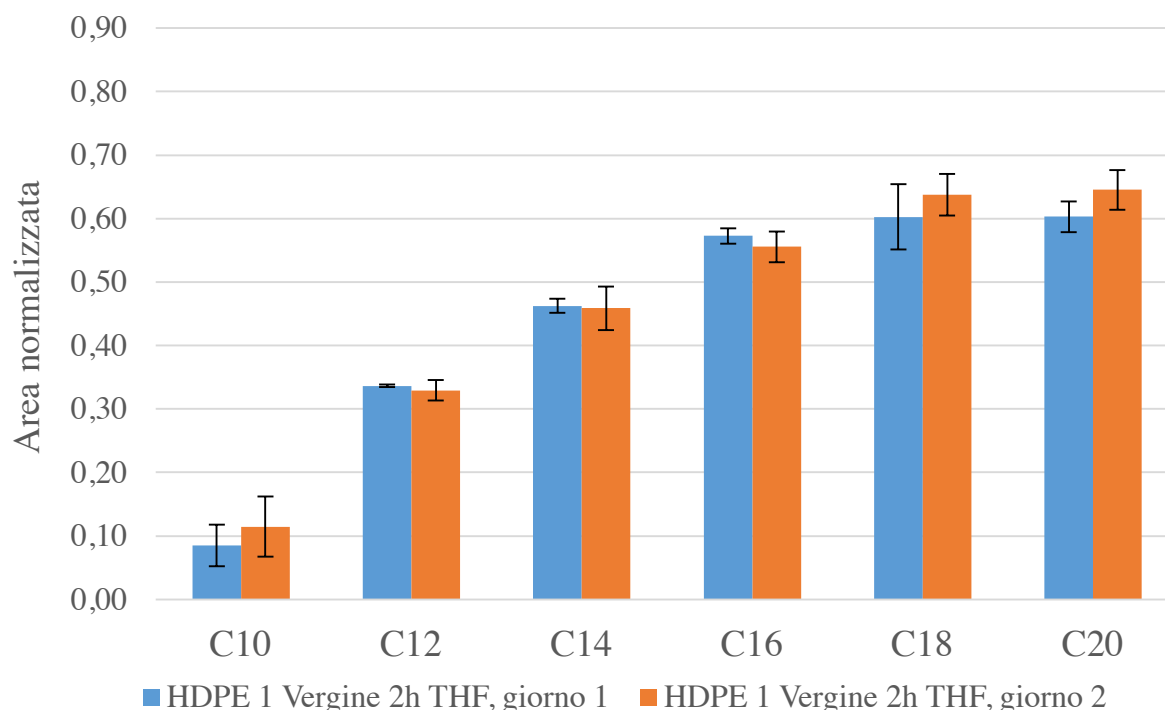


Figura 34: Andamento delle aree normalizzate fra due estrazioni indipendenti della durata di 2 ore

Si è quindi valutata l'efficienza di estrazione in funzione della granulometria del campione (in questo caso HDPE 2 Vergine), utilizzando un tempo di 2h di esposizione del sistema solvente/campione alle microonde. Lo studio sulla granulometria del campione ha evidenziato come l'estrazione sul polimero macinato sia maggiormente efficiente, come conseguenza del maggior rapporto superficie/volume del campione. Si deve anche considerare che la macinazione di un campione polimerico ne porta ad un surriscaldamento localizzato e questo potrebbe causare una parziale volatilizzazione, almeno dei composti più bassobollenti, con conseguente diminuzione della loro concentrazione. L'evidenza che i risultati ottenuti sul campione macinato siano costantemente maggiori di quelli derivanti dal polimero pellettizzato non esclude questo fenomeno ma almeno indica che non è di intensità particolarmente elevata.

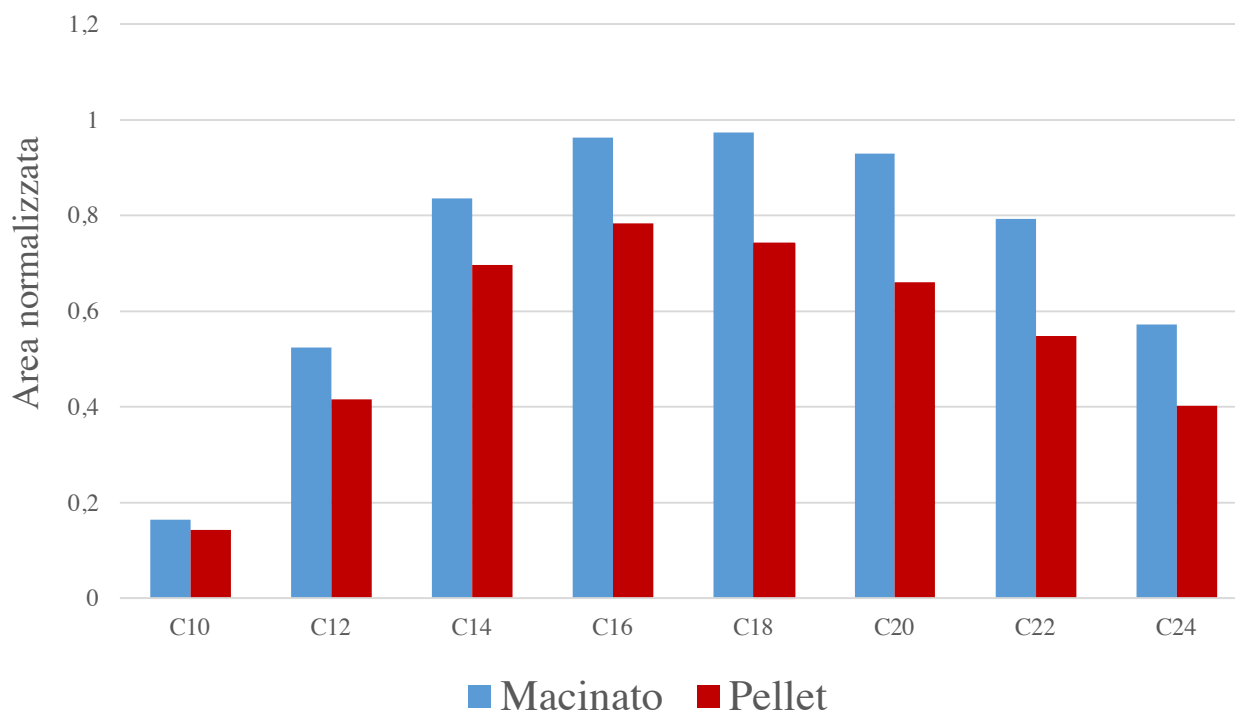


Figura 35: Confronto dell'efficienza di estrazione in funzione della granulometria del campione polimerico

Infine, è stato eseguito uno studio sulle estrazioni successive, per verificare se il primo estratto (2 ore in THF) sia rappresentativo del contenuto di composti volatili e semivolatili nella matrice polimerica.

È stata quindi eseguita una estrazione successiva alla prima sia con l'HDPE 1 Vergine sia con l'HDPE 2 Vergine. Per entrambi i polimeri terminata l'estrazione, il contenuto è stato filtrato in imbuto di Gooch in modo da recuperare il solvente necessario per la prima analisi gascromatografica. Dopodiché sia il macinato sia il vessel sono stati lavati con 3 aliquote da 30 ml di THF fresco in modo da eliminare i residui di solvente della prima estrazione.

Infine è stata ripetuta un'estrazione di 2h con altri 10 ml di solvente fresco sul macinato filtrato.

Nei seguenti istogrammi sono rappresentate le aree normalizzate degli analiti in esame per la prima estrazione e per l'estrazione successiva.

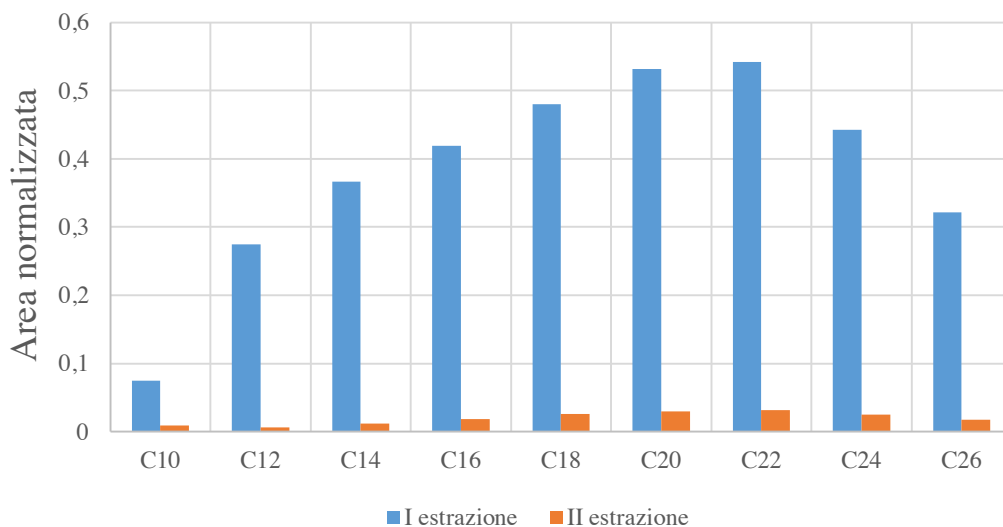


Figura 36: Confronto dell'efficienza di estrazione successiva per l'HDPE 1 Vergine

Per l'HDPE 1 Vergine un secondo ciclo MAE sul polimero macinato porta ad una quantità di analiti successivamente dal 2% (per il C12) fino ad un massimo di un 12% (per il C10) rispetto a quella analizzata nel primo estratto. Il relativamente basso contenuto di alcani rilevati nell'analisi del secondo estratto potrebbe confermare che una singola estrazione di 2h porti ad un campione sufficiente rappresentativo del contenuto dei composti volatili presenti nella matrice polimerica.

Tuttavia, un secondo ciclo MAE condotto sull'HDPE 2 Vergine porta ad una quantità di analiti estratta superiore, ovvero una quantità che varia dal 5% (per il C12) fino ad un massimo di un 34% (per il C26) rispetto a quella determinata nel primo estratto.

Questo potrebbe essere dovuto alla maggior quantità di VOCs e SVOCs contenuti nell'HDPE 2 Vergine, come è osservabile dalla figura 40, e potrebbero essere necessari ulteriori studi sull'effettiva rappresentatività del campione ottenuto dalla estrazione singola di 2h.

Tale comportamento risulta inaspettato, si deve comunque considerare che l'HDPE 2, come si evidenzierà prossimamente, contiene una quantità di composti estraibili notevolmente maggiore di quelli contenuti nell'HDPE1 e questo potrebbe influenzare gli equilibri di ripartizione sul processo estrattivo.

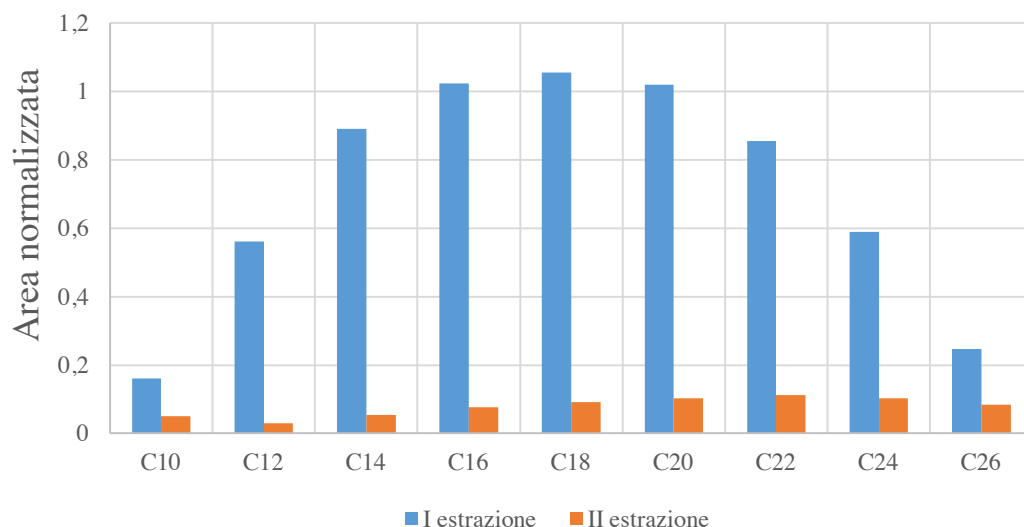


Figura 37: Confronto dell'efficienza di estrazione successiva per l'HDPE 2 Vergine

Non sono state eseguite prove di efficienza di estrazione mediante MAE a causa dell'impossibilità di omogeneizzare un eventuale standard interno di estrazione con la matrice polimerica.

Una volta determinate le migliori condizioni di analisi, al fine di verificare l'attendibilità del metodo analitico e il range di linearità di risposta strumentale è stata costruita una retta di calibrazione per ogni analita dello studio, utilizzando come standard la soluzione contenente gli alcani lineari in concentrazione pari a 100 mg/L.



Sono stati aggiunti 50  $\mu\text{L}$  di soluzione di *n*-undecano (standard interno) a 450  $\mu\text{L}$  di soluzione standard contenente i *n*-alcani, per preparare una soluzione madre a concentrazione nota di ogni idrocarburo. Da questa sono state preparate 8 soluzioni diluite con THF a concentrazioni utili per costruire le rette (0,5, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30) mg/L. Sono state eseguite tre iniezioni per ogni concentrazione, e le aree trovate sono state divise per l'area del *n*-undecano.

È poi stata messa in grafico, al variare delle concentrazioni di soluzioni standard, la media tra i tre rapporti ottenuti. Le regressioni lineari e i restanti calcoli necessari sono stati eseguiti mediante foglio elettronico.

A titolo di esempio in figura 38 vengono riportate le rette ottenute per il *n*-docosano (C22) e per il *n*-tetracosano (C24), con i relativi coefficienti di determinazione.

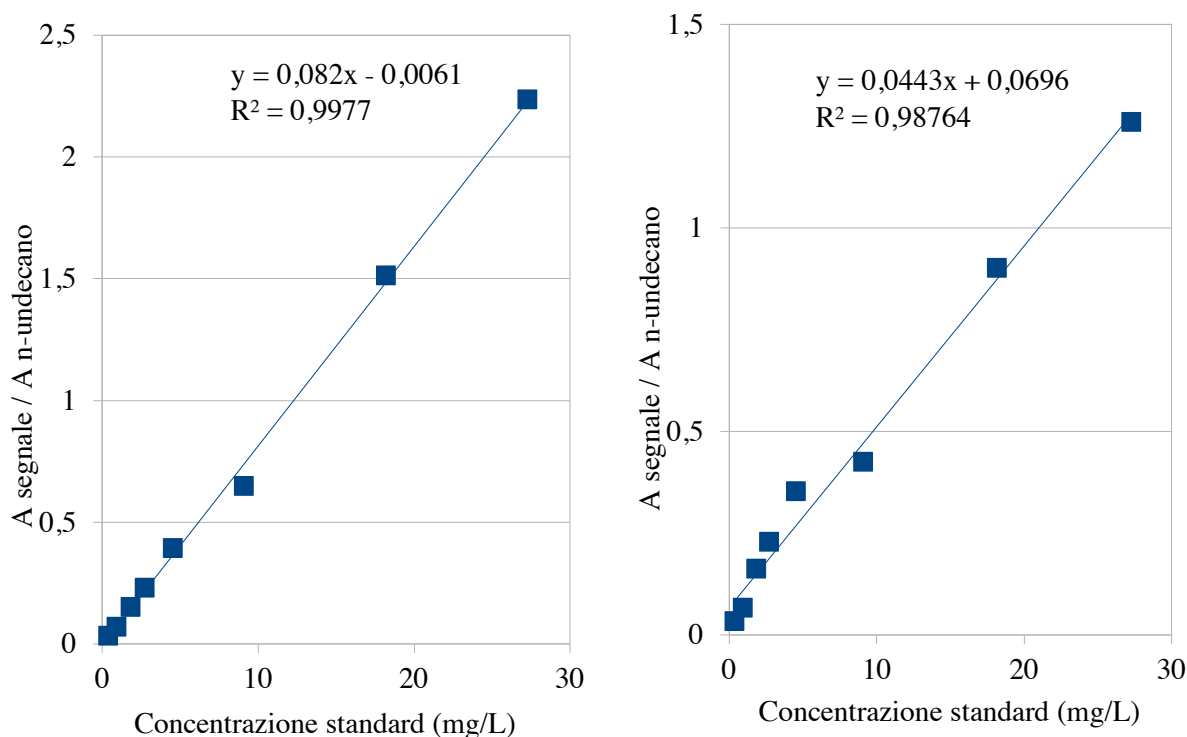


Figura 38: Rette di calibrazione del *n*-docosano (sinistra) e del *n*-tetracosano (destra)

Dal confronto tra le calibrazioni effettuate si può notare come la dispersione dei dati aumenti tra la prima e la seconda retta, confermando l'andamento delle deviazioni standard indicato in tabella 5. Per le rette corrispondenti agli alcani successivi si hanno coefficienti di determinazione sempre decrescenti.

Per questo tipo di analisi è necessario conoscere il “limite di rilevabilità” (LOD) ed il “limite di quantificazione (LOQ)” dei differenti analiti.

Quando un segnale risulta superiore al limite di rilevabilità è possibile affermare che l'analita è realmente presente nel campione. Per stabilire il limite oltre il quale è legittimo eseguire misure quantitative è invece necessario definire il limite di quantificazione.

Per ogni analita dopo essere stata costruita la retta di calibrazione si è calcolato il valore di LOD e di LOQ tramite le formule sotto mostrate.

$$\text{LOD: } y = y_b + 3S_{y/x} \qquad \text{LOQ: } y' = y_b + 10S_{y/x}$$

Dove:

$y_b$  è il valore di intercetta delle rette di calibrazione, per ogni analita

$S_{y/x}$  è una deviazione standard della regressione

Una volta determinati i valori di  $y$  e  $y'$  si risale alle corrispondenti concentrazioni tramite le varie rette di calibrazione

	<b>C10</b>	<b>C12</b>	<b>C14</b>	<b>C16</b>	<b>C18</b>	<b>C20</b>	<b>C22</b>
<b>LOD</b>	0,08	0,05	0,04	0,025	0,04	0,02	0,02
<b>LOQ</b>	0,14	0,12	0,10	0,036	0,10	0,03	0,04

*Tabella 10: Valori di LOD e LOQ ricavati dalle rette di calibrazione*

I valori riportati di LOD e LOQ in tabella 10 rappresentano rispettivamente la concentrazione minima rivelabile e quantificabile per ciascun analita.

In tutti i cromatogrammi ottenuti con la tecnica MAE/GC-FID le aree standardizzate sono crescenti fino al *n*-ottadecano ( $T_{eb}$  317 °C) che è nel massimo della curva, mentre dal *n*-eicosano ( $T_{eb}$  343 °C) l'andamento è indicativamente decrescente. Questo fenomeno è ascrivibile alle temperature di ebollizione della serie omologa e ad alcuni parametri operativi. Le temperature raggiunte dalla colonna (320 °C) e dalle sezioni di iniezione e FID (300 °C) potrebbero non essere sufficientemente elevate da volatilizzare completamente i composti più pesanti del *n*-ottadecano; ciò potrebbe spiegare perché a questo analita corrispondano i segnali di intensità maggiore. Inoltre, con la rampa di temperatura utilizzata non è stato possibile evitare l'allargamento della base dei picchi relativi ai composti più pesanti, probabilmente dovuto ad un elevato tempo di residenza nel sistema.

Seguendo la metodologia descritta nel capitolo 2.2 della sezione “Materiali e Metodi”, sono state eseguite le analisi MAE/GC-FID su tutti i campioni della serie HDPE 1 e HDPE 2 lavorati mediante una vite di estrusione commerciale in diverse condizioni. Inoltre, sono state eseguite le analisi sui campioni di HDPE 1 lavorati mediante un sistema di estrusione messo a punto da Sacmi SC.

Negli istogrammi 39 e 40 sono rappresentate le concentrazioni di alcani nelle lavorazioni mediante sistema di estrusione commerciale.

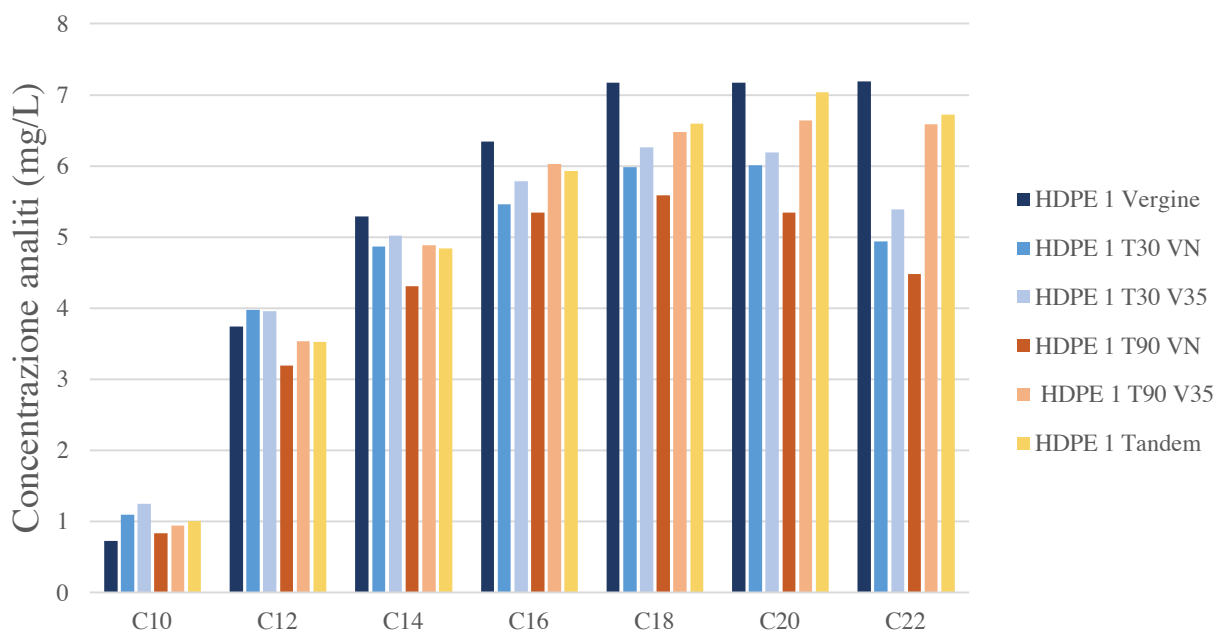


Figura 39: Concentrazione analiti nei lavorati di HDPE 1 con sistema di estrusione convenzionale

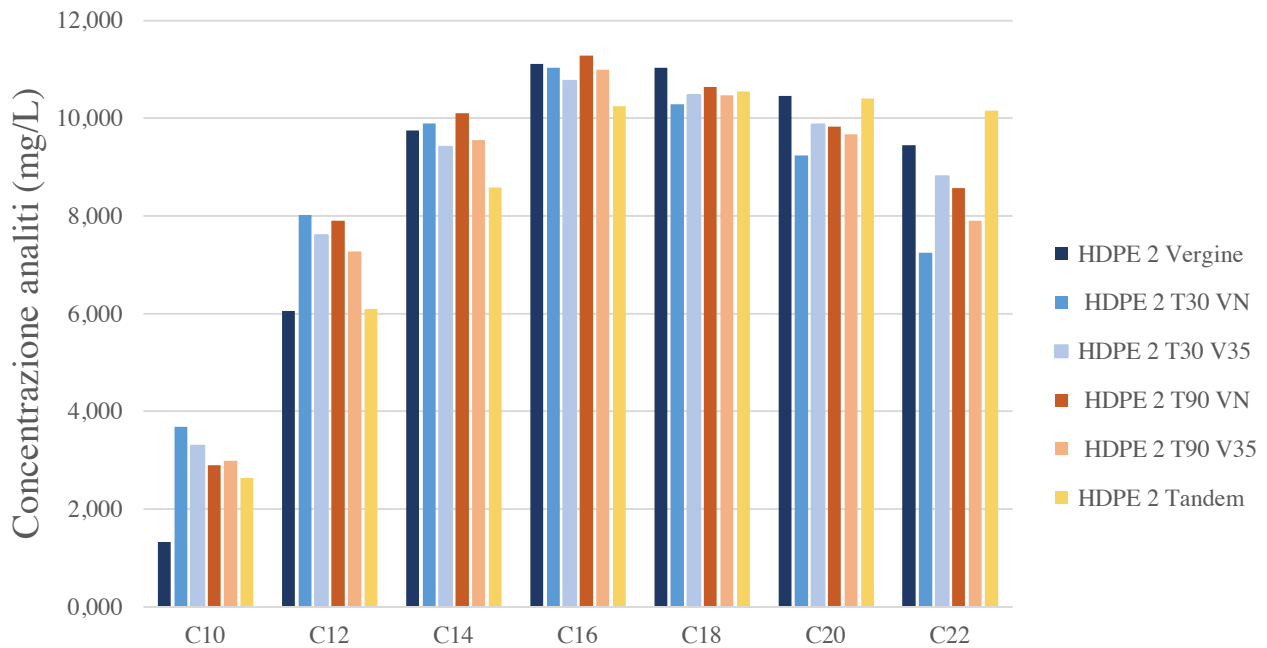


Figura 40: Concentrazione analiti nei lavorati di HDPE 2 con sistema di estrusione convenzionale

Gli intervalli di confidenza calcolati con  $\alpha = 0,05$  e  $n = 3$  per questo insieme di alcani sono tutti inferiori al 10% rispetto al valore di concentrazione.

Pertanto, si può affermare che le quantificazioni effettuate abbiano una precisione sufficiente per poter effettuare dei confronti significativi tra diversi campioni.

Nei due istogrammi precedenti le concentrazioni dei diversi analiti sono riportate in mg analita/L solvente di estrazione. Da questo valore è facilmente calcolabile la quantità di idrocarburi presenti in 1 g di HDPE.

È comunque importante osservare le eventuali differenze esistenti tra diversi processi di lavorazione piuttosto che determinare i valori assoluti delle concentrazioni dei vari prodotti.

Come si può osservare dai due precedenti istogrammi la quantità di prodotti volatili presenti all'interno della matrice di HDPE 2 è sempre maggiore di quella dei corrispondenti derivati nella matrice di HDPE 1. In generale si osserva che la lavorazione per estrusione porta ad una diminuzione della quantità di sostanze volatili presenti nei polimeri. Tuttavia le differenti condizioni di lavorazione non sembra portino a significative differenze nel contenuto di sostanze volatili, questo significa che le condizioni utilizzate non causano significative degradazioni delle

catene macromolecolari ma piuttosto le temperature utilizzate portano ad una volatilizzazione prevalente dei prodotti più bassobollenti. Il fatto che i due diversi gradi HDPE contengano soltanto alcani a numero pari di atomi di carbonio<sup>[20,21]</sup> porta ad affermare che questi non siano prodotti di degradazione derivanti dalla loro lavorazione ma piuttosto che si tratti di prodotti di oligomerizzazione dell'etilene derivanti da siti del catalizzatore non particolarmente attivi. Questa assunzione è validata dalla assenza di prodotti a basso peso molecolare contenenti un numero dispari di atomi di carbonio che dovrebbero essere obbligatoriamente presenti nel caso in cui derivino da processi degradativi<sup>[7,8]</sup>.

Il metodo messo a punto è risultato comunque riproducibile per eseguire confronti semi-quantitativi su serie di polimeri di partenza diversi.

La lavorazione Tandem presenta, fino al *n*-eicosano, quantità di analiti leggermente inferiori rispetto a quelli contenuti nel polimero vergine. Ciò potrebbe indicare che abbia una qualche efficacia per la rimozione di alcuni VOCs a catena più corta. Essendo comunque la differenza molto piccola, e all'interno dell'intervallo di confidenza, non si può affermare con certezza che la lavorazione Tandem abbatta significativamente le concentrazioni degli idrocarburi ricercati nel polimero finale.

Comparando i risultati con quanto precedentemente ottenuto mediante GC-MS viene evidenziato un andamento non perfettamente allineato. Nello specifico si può notare che nelle analisi eseguite tramite GC-FID si sono ottenuti delle diminuzioni di concentrazione di sostanze volatili mentre mediante GC-MS si sono osservati dei leggeri aumenti. L'utilizzo della tecnica GC-FID, permettendo di ottenere bassi intervalli di confidenza, è stata ritenuta più affidabile per questa tipologia di analisi.

Come descritto nel capitolo 2.3. della sezione “Materiali e Metodi”, i parametri di lavorazione modificati fra i diversi test nel sistema di estrusione Sacmi SC sono stati la produttività (espressa in capsule prodotte dal sistema CCM per minuto) e il profilo di temperature delle varie zone della vite di estrusione strumento.

Il valore di produttività, in capsule per minuto (cpm), rispecchia il tempo di residenza all’interno della barra di estrusione, ovvero l’intervallo di tempo in cui il materiale polimerico è stato contemporaneamente sottoposto a stress termico e meccanico. Come è possibile osservare da entrambe le tabelle 2 e 3 nella sezione dei “Materiali e Metodi”, il tempo di residenza risulta indipendente dal profilo di temperature utilizzate e dalla tipologia di HDPE caricato.

Sono stati effettuati test a 600 cpm e a 1000 cpm: un valore inferiore di produttività, in questo caso 600 cpm, indica un tempo di permanenza nella barra di estrusione superiore, regolato attraverso un numero di giri della vite adeguato al valore di produttività desiderato. Per conseguire un valore di produttività superiore, come 1000 cpm nel caso in esame, è richiesto un incremento del numero di giri della vite (in rpm) che porta ad un inferiore tempo di residenza del materiale all’interno del cilindro di estrusione.

Per i campioni di HDPE 1 n.1 ed il n.3, ricavati da una lavorazione caratterizzata da un valore di produttività settato a 1000 cpm (con un valore di giri della vite di circa 310 rpm), il tempo di residenza minimo rilevato è 1’08”, mentre quello massimo è 2’35”. I campioni 1 e 3 prodotti con questo indice di produttività differiscono tra loro per il profilo di temperature di estrusione, alto per il campione 1 e basso per il campione 3.

Per i campioni di HDPE 1 n.2 e n.4, ricavati da una lavorazione caratterizzata da un valore di produttività settato a 600 cpm (con un valore di giri della vite di circa 195 rpm), il tempo di residenza minimo rilevato è 2’45”, mentre quello massimo è 5’. Analogamente al caso precedente, il campione n.2 è stato però lavorato mediante un profilo di temperature di estrusione basso, mentre il n.4 mediante un profilo di temperature estrusione alto.

Il profilo di temperature di estrusione indica le temperature nelle diverse zone della barra dell’estrusore, rispettivamente alimentazione, compressione e dosaggio.

Le variabili testate in queste quattro differenti prove sono differenti dalle variabili in studio per i diversi campioni di HDPE 1 e 2 lavorati mediante una vite di estrusione convenzionale.

È tuttavia evidente, nell'analisi dei campioni di HDPE 1 lavorati mediante l'estrusore Sacmi SC, una più importante decrescita di composti organici volatili e semivolatili rispetto al contenuto dei medesimi analiti nel polimero vergine. Tale diminuzione è significativamente superiore a quella rilevata per i campioni sottoposti alla lavorazione con vite convenzionale.

Nel seguente istogramma sono riportate le aree normalizzate e le deviazioni standard relative al contenuto di VOCs e SVOCs nella serie HDPE 1 lavorata nelle diverse condizioni appena descritte nell'estrusore Sacmi SC. Come per le differenti lavorazioni dell'HDPE 1 e 2 in estrusore convenzionale, il contenuto degli analiti può anche essere espresso in concentrazione (mg/L), applicando le equazioni relative alle rette di calibrazione.

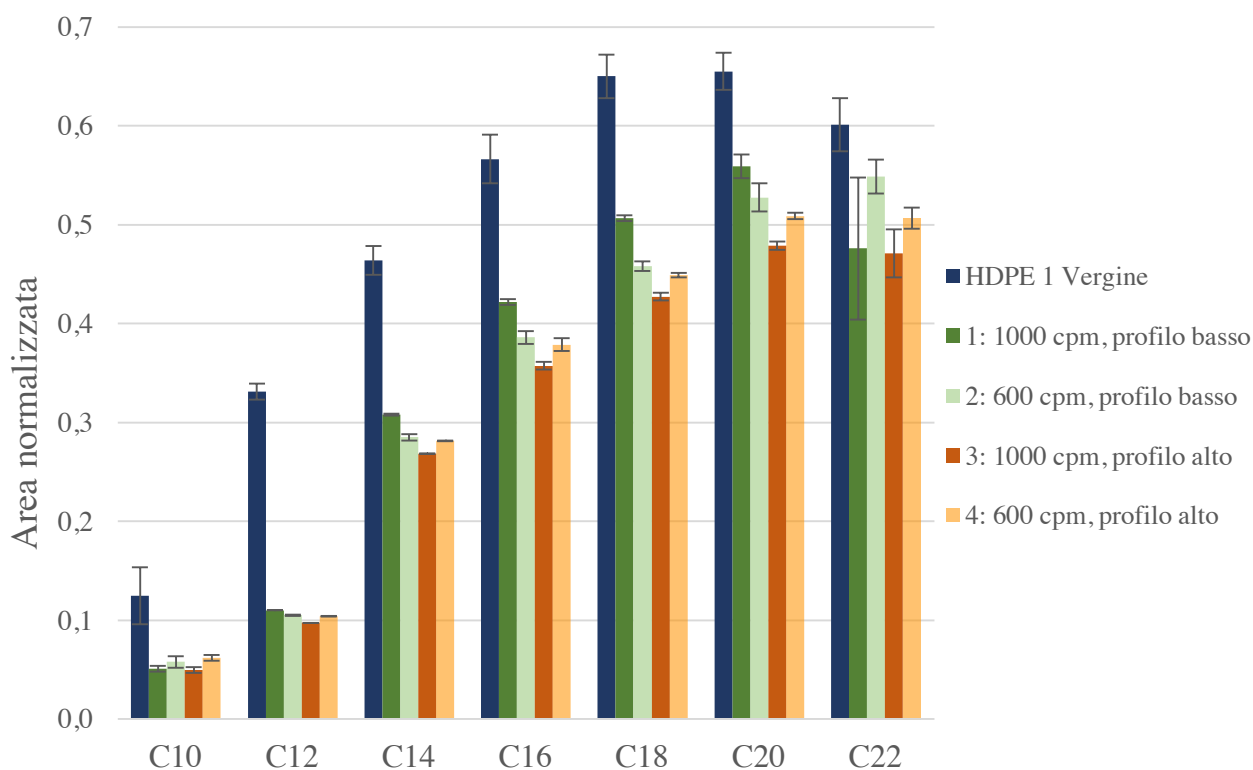


Figura 41: Andamento delle aree normalizzate dei diversi analiti per le differenti lavorazioni

Risulta evidente una significativa differenza nel quantitativo degli analiti presenti nei polimeri lavorati mediante estrusori SACMI SC rispetto al contenuto del polimero vergine, decisamente più marcata rispetto alla minima differenza osservata fra i lavorati mediante vite estrusione convenzionale e il materiale di partenza.

Le differenti condizioni di lavorazione risultano difficilmente distinguibili. Tuttavia comportano una differenza più marcata sul quantitativo finale di analiti, rispetto al metodo di lavorazione precedentemente applicato (convenzionale), e quindi potrebbero essere maggiormente discriminabili.

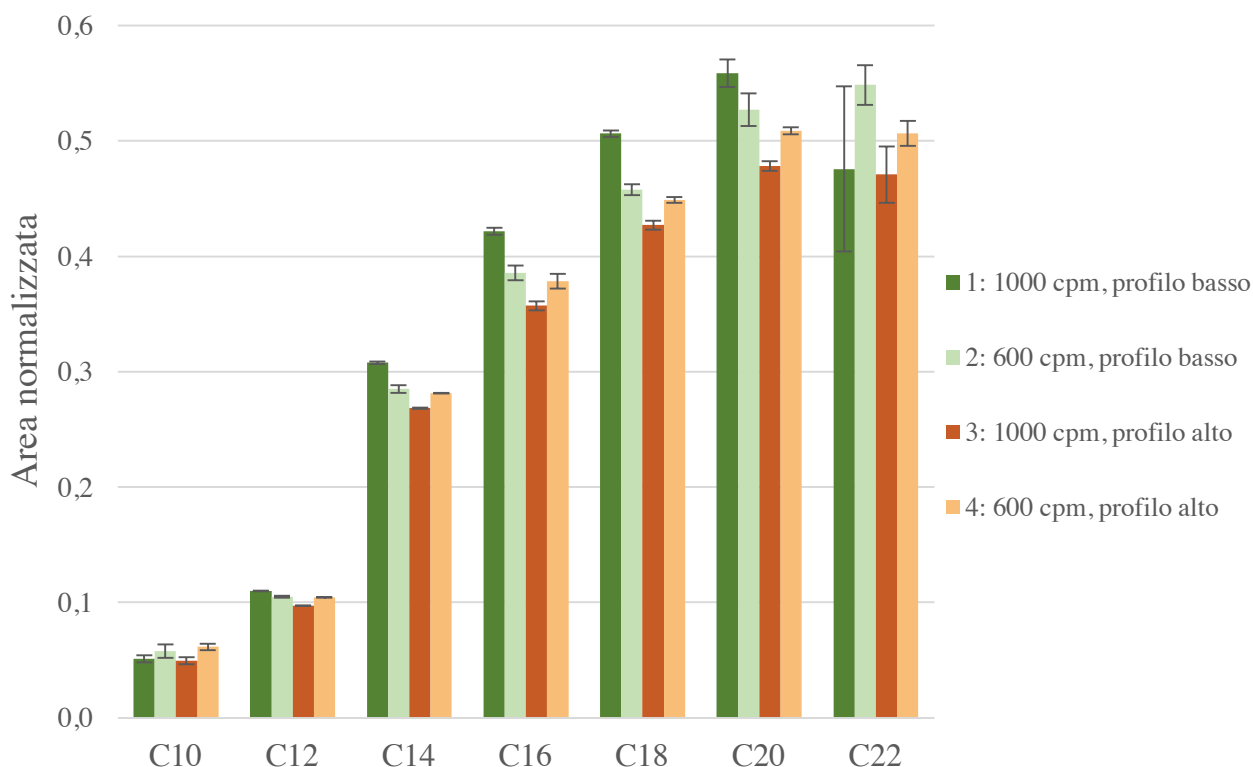


Figura 42: Andamento delle aree normalizzate dei diversi analiti per le differenti lavorazioni su macchine SACMI

Si può ipotizzare che utilizzando un valore di produttività pari a 600 cpm, i campioni contengano una concentrazione di VOCs e SVOCs molto simile.

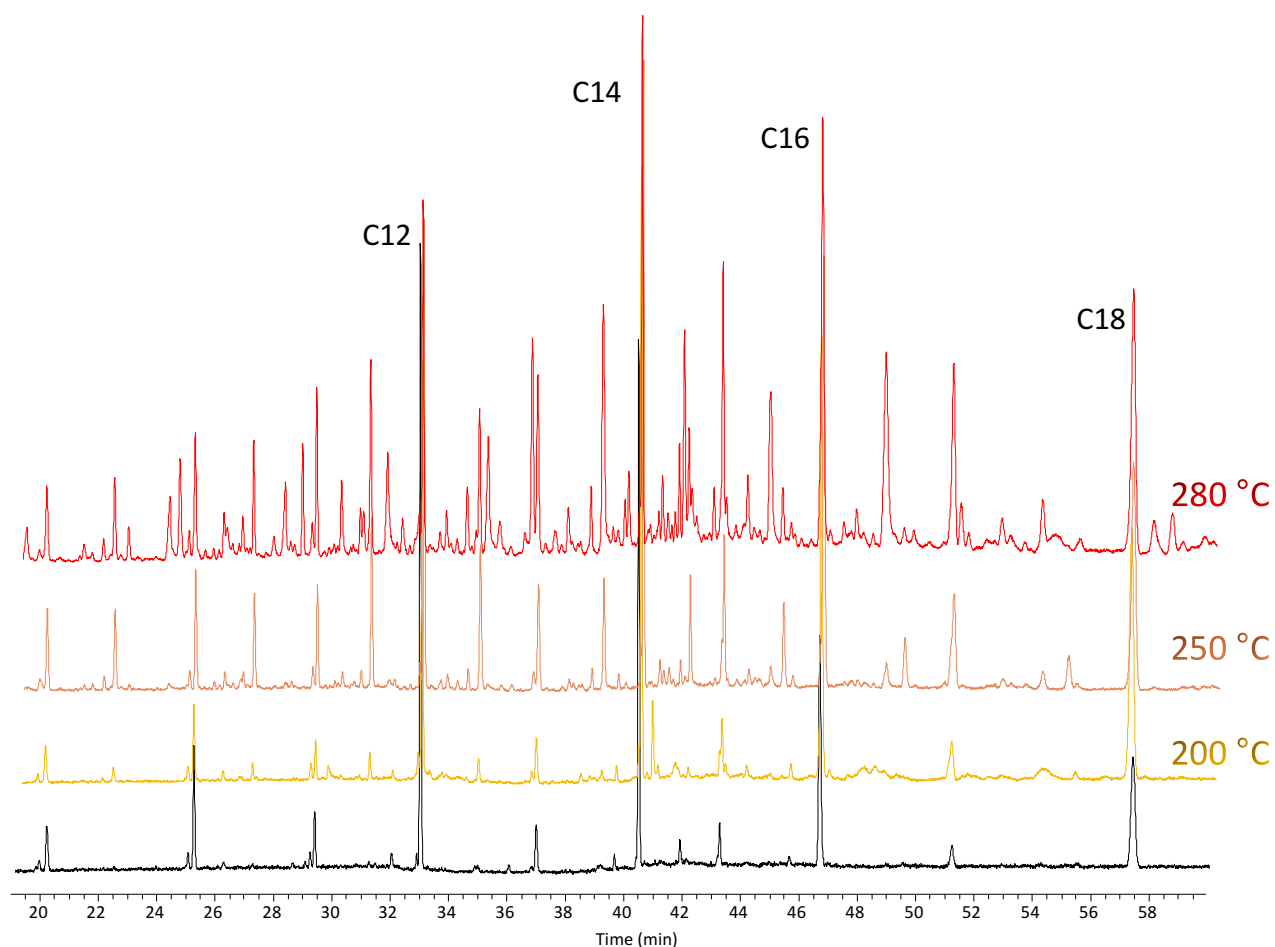


Aumentando la produttività ad un valore pari a 1000 cpm, con un basso profilo di temperatura è possibile che i composti volatili non abbiano tempo sufficiente per diffondere all'esterno del fuso ed essere eliminati. Infine, con un valore di produttività settato a 1000 cpm e lavorando mediante il profilo alto di temperatura, si osserva il minor contenuto di volatili. Si può ipotizzare che l'alta temperatura (profilo di estrusione pari a 185-215-230°C) accoppiata al maggior sforzo di taglio applicato dalla vite (è stato registrato un valore di giri della vite pari a 308 rpm) permetta una miglior rimozione dei volatili.

Anche in questa serie di analisi, non sono state rilevate significative concentrazioni di composti a numero dispari di atomi di carbonio. Pertanto si può ipotizzare che anche nelle condizioni di estrusione descritte per il sistema Sacmi SC, non vi siano importanti fenomeni degradativi delle catene macromolecolari. È inoltre confermato che le temperature utilizzate associate allo stress meccanico di questo sistema, portino ad una volatilizzazione prevalente dei prodotti più bassobollenti.

A riprova del fatto che gli analiti rilevati provengano da processi di oligomerizzazione dell'etilene, sono state condotte delle prove di degradazione, a differenti temperature, in stufa. Sono stati effettuati test di degradazione spinti su 5 g di matrice polimerica (HDPE 1 e 2 Vergini), alle temperature di 200, 250, 280 °C per 10 minuti in atmosfera.

Sono state eseguite analisi TDS/GC-MS sui campioni degradati alle differenti temperature, per un'analisi qualitativa dei prodotti ottenuti. Per entrambe le tipologie di HDPE, sono stati rilevati, alla temperatura di 250 e 280 °C, alcani lineari a numero dispari di atomi di carbonio (nell'intervallo C7-C19), oltre a prodotti di ossidazione termica come aldeidi a catena pari e dispari, alcoli, chetoni ed acidi carbossilici. Nell'immagine sottostante è mostrata la sovrapposizione di una porzione dei cromatogrammi ottenuti in GC-MS per l'HDPE 2 alle diverse temperature.



*Figura 43:* Sovrapposizione dei cromatogrammi GC-MS nelle differenti condizioni di degradazione termiche

Procedendo con un'estrazione MAE e conseguente analisi GC-FID utilizzando il set di condizioni ottimizzate, per i differenti campioni, è possibile confrontare l'HDPE 1 Vergine e HDPE 2 Vergine degradati alle differenti temperature, procedendo con una somma totale dei segnali presenti nel cromatogramma per includere tutti gli eventuali prodotti di degradazione. L' HDPE 2 mostra la presenza di un quantitativo di volatili superiore a 250 °C e 200 °C rispetto all'HDPE 1; questo è giustificato considerando che il materiale vergine possiede, come precedentemente evidenziato un quantitativo maggiore volatili.

Sottoponendo i due materiali alla temperatura di 280 °C, la differenza fra il quantitativo totale di volatili si riduce, data la prevalenza di composti di degradazione, inclusi nel calcolo dell'area totale. La presenza, qualitativamente rilevata con il metodo GC-MS, di alcani a numero dispari di atomi di carbonio nelle prove a temperatura di 250 e 280 °C, e l'assenza alla temperatura di 200 °C, conferma che una degradazione termica dei materiali polimerici in studio porta alla formazione di alcani a numero dispari di atomi di carbonio, mai rilevati analizzando i campioni ricavati dalle prove di estrusione.

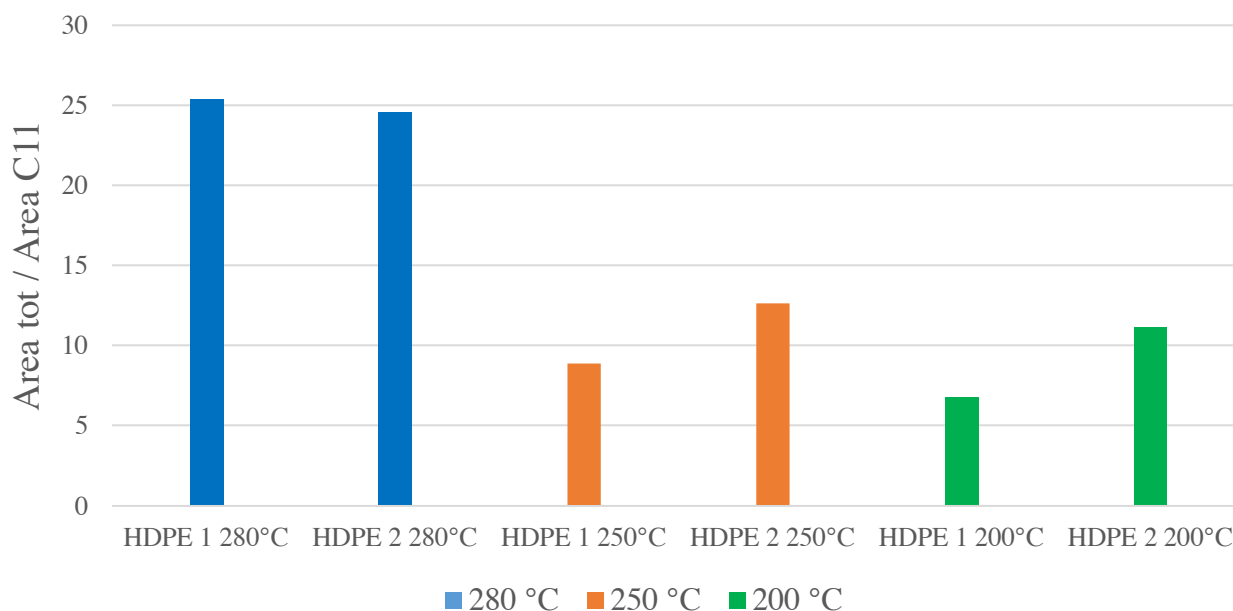


Figura 44: Andamento delle aree normalizzate totali alle diverse condizioni termiche in stufa

Ancora una volta, l'analisi TDS/GC-MS messa a punto è stata utile per l'identificazione dei composti presenti nei campioni. Integrata con la tecnica MAE/GC-FID ha permesso una quantificazione degli analiti a numero dispari di atomi di carbonio.

Il rapporto fra l'area normalizzata di ciascun materiale lavorato rispetto all'area normalizzata dell'HDPE 1 Vergine, dimostra, indipendentemente dalle condizioni applicate in estrusore, una differenza macroscopica fra i polimeri lavorati con due estrusori differenti. In particolare, il quantitativo di sostanze volatili presenti nei campioni estrusi nel sistema Sacmi SC, è significativamente ridotto rispetto al sistema di lavorazione convenzionale. Tale riduzione è influenzata dalle caratteristiche chimico-fisiche degli analiti, come la temperatura di ebollizione. Infatti la riduzione più evidente si registra a carico dei composti più bassobollenti come si può osservare nella figura che segue.

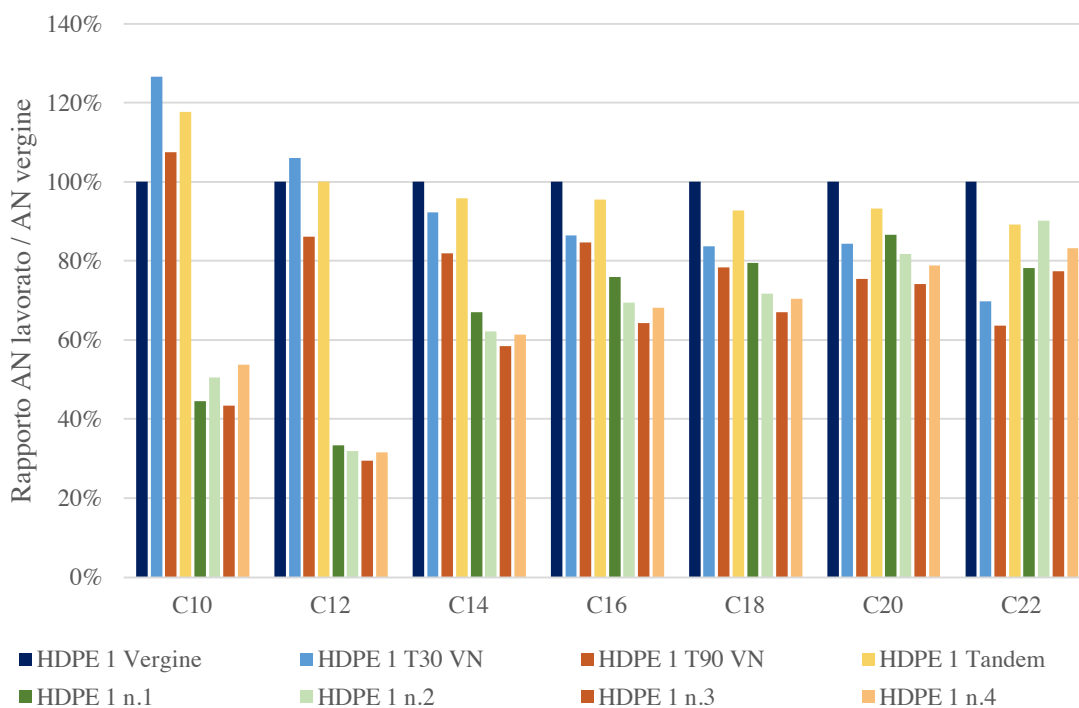


Figura 45: Andamento delle aree normalizzate totali alle diverse condizioni termiche in stufa



## **CONCLUSIONI**

In questo lavoro svolto in collaborazione con SACMI Imola S.C. si sono analizzati mediante gascromatografia prodotti volatili e semivolatili presenti all'interno di una matrice polimerica di HDPE scegliendo due differenti lotti di polimero e studiando la variazione del contenuto di sostanze bassobollenti in funzione di differenti condizioni di estrusione. L'obiettivo del lavoro era riuscire ad avere un metodo affidabile per poter confrontare polimeri estrusi in differenti condizioni e poter quindi identificare le migliori condizioni di estrusione.

Il metodo di estrazione TDS/GC-MS sviluppato non ha permesso misurazioni quantitative, a causa del ridotto intervallo di analiti rilevabili (idrocarburi lineari C10-C22), moderata ripetibilità, e limitata coerenza con i risultati raggiunti dalla tecnica MAE/GC-FID valutata come più affidabile. Il contributo principale di questa tecnica consiste, nella prima fase del lavoro nella possibilità di identificare gli analiti, e successivamente nello studio dei prodotti di degradazione termica.

La tecnica MAE/GC-FID sviluppata permette di quantificare con buona precisione il contenuto di volatili in matrici di HDPE fino a sostanze con punto di ebollizione analogo a quello del C22. Gli omologhi superiori, rilevabili fino al C40, sono affetti da una maggiore deviazione standard, e pertanto tale misura non risulta essere precisa. Lo studio sulle soluzioni di calibrazione mostra, a partire dal C22, una progressiva dispersione dei dati con conseguente perdita di precisione nella misura.

Indipendentemente dalla tipologia di estrusore utilizzata, risulta difficile distinguere l'effetto delle varie lavorazioni, che risultano tuttavia possedere un contenuto di sostanze bassobollenti inferiore rispetto al polimero vergine corrispondente.

I due HDPE studiati sono distinguibili sulla base del quantitativo di analiti riscontrati, pertanto il processo produttivo è il principale responsabile del quantitativo di VOCs e SVOCs osservati.

La tecnologia dell'estrusore utilizzato da Sacmi SC permette di ottenere una significativa riduzione di VOCs rispetto al sistema a vite convenzionale e questo risultato risulta notevolmente importante in quanto una minore quantità di sostanze volatili porta sicuramente ad una loro minore migrazione nel caso in cui questi materiali vengano utilizzati per il packaging di alimenti.





## BIBLIOGRAFIA

1. An analysis of European plastics production, demand and waste data, *Plastics: The Facts. Plastics Europe*, Association of Plastics Manufacturers, 29/06/2018
2. Abdullah Al Ashraf, Thermal analysis of polymers (LDPE, HDPE) by differential scanning calorimetry technique. Qatar University Center for Advanced Materials, 2/05/2015
3. Anour Shebani, Abdalah Klash, Rabea Elhabishi, The Influence of LDPE Content on the Mechanical Properties of HDPE/LDPE Blends. *Res Dev Material Sci*, 20/06/2018
4. Market Study: Polypropylene (3rd edition), *Ceresana*
5. Commission Directive 2002/72/EC of 6 August 2002 relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs
6. Chris Rauwendaal, Polymer Extrusion. Hanser Publishers, Munich - Hanser Publications, Cincinnati
7. Sachin Kumar and R. K. Singh, Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*
8. Laura S. Diaz-Silvarrey, Monomer recovery through advanced pyrolysis of waste high density polyethylene (HDPE). *The Royal Society of Chemistry 2018, Green Chem.*, 2018, 20, 1813–1823
9. Rafael Font, Ignacio Aracil, Andrés Fullana, Semivolatile and volatile compounds in combustion of polyethylene. *Chemosphere 57 (2004) 615–627*
10. Frank Cheng-Yu Wang, Walter C. Buzanowski, Polymer additive analysis by pyrolysis–gas chromatography III. Lubricants. *Journal of Chromatography A*, 891 (2000) 313–324
11. Directive 2004/42/CE of the European Parliament and of the Council of 21 April 2004 on the limitation of emissions of volatile organic compounds, EUR-Lex, Document 32004L0042
12. Birgit Geueke, Non-intentionally added substances (NIAS). *Food Packaging Forum*, June 2018, 2<sup>nd</sup> edition

13. Bradley EL, and Coulier, An investigation into the reaction and breakdown products from starting substances used to produce food contact plastics. CSL York
14. Chai X-S, Luo Q, Zhu JY, Analysis of nonvolatile species in a complex matrix by headspace gas chromatography. *J Chromatogr A* 2001, 909:249–57
15. Frank Welle, Non-intentionally added substances (NIAS) in PET. Fraunhofer Institute for Process Engineering and Packaging (IVV), PETnology Europe Conference 8/11/2016, Nuremberg
16. Ales Haz, Igor Surina, Identification of VOCs generated by natural and synthetic Polymers. KGK rubberpoint, 05/2018
17. VDA 278, Thermal Desorption Analysis of Organic Emissions for the Characterization of Non-Metallic Materials for Automobiles, October 2011, VDA Verband der Automobilindustrie, Germany, [www.vda.de](http://www.vda.de)
18. Johanna Möller, Emma Strömberg, Sigbritt Karlsson, Comparison of extraction methods for sampling of low molecular compounds in polymers degraded during recycling. *European Polymer Journal* 44 (2008) 1583–1593
19. Luyi C. Ding, Fu Ke, Daniel K.W. Wang, A new direct thermal desorption-GC/MS method: Organic speciation of ambient particulate matter collected in Golden, BC. *Atmospheric Environment* 43 (2009) 4894–4902
20. D. Mekap, T. Macko, R. Brüll, R. Cong, A. W. deGroot, A. Parrott, W. Yau, One-Step Method for Separation and Identification of n-Alkanes/ Oligomers in HDPE Using High-Temperature High-Performance Liquid Chromatography. *Macromolecules* 46 (2013), 6257–6262
21. Maria Björnsdotter, Leaching of residual monomers, oligomers and additives from polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride, high density polyethylene and polystyrene virgin plastics, Bachelor thesis 2015