

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

**Resine bio-based da oli vegetali:  
applicazioni industriali in prodotti vernicianti  
rinnovabili a basso impatto ambientale**

Tesi di Laurea

**CANDIDATO**

Alex Camerano Spelta Rapini

**RELATORE**

Prof.ssa Elisabetta Salatelli

**CORRELATORE**

Dott.ssa Giovanna Conforti

(Kerakoll S.P.A.)

*Ringrazio tutte le persone che mi sono state accanto in questo lungo percorso.  
Avete arricchito i miei giorni con la vostra presenza.*

## **Abstract**

La presente tesi riguarda lo studio di prodotti vernicianti di origine vegetale per applicazioni industriali. Si è posta particolare attenzione sull'analisi delle prestazioni dei prodotti ivi discussi, nonché sul loro contributo a ridurre l'impatto ambientale e sulla fattibilità economica della loro realizzazione su scala industriale. I prodotti plant-based sono stati a più riprese confrontati con altri prodotti attualmente commercializzati, provenienti da fonti fossili.

Sono inoltre riportati dei metodi di formulazione e caratterizzazione di prodotti vernicianti bio-based, appresi durante il periodo di tirocinio svolto presso l'azienda Kerakoll S.P.A.

## **Abstract**

The purpose of the present thesis is to study renewable plant-based coatings, to analyze their performance, their contribution to reduce the environmental impact and to evaluate the economical feasibility of their production on industrial scale. These plant-based products have been compared to fossil-based products established in the global market of coatings.

Formulation and analysis methods of bio-based coatings learned during the internship carried out at the firm Kerakoll S.P.A. are reported.

# INDICE

<b>Capitolo 1: Introduzione</b> .....	<b>1</b>
1.1 Principi cardine della Green Chemistry.....	4
1.2 Definizione e classificazione dei prodotti vernicianti .....	5
1.3 Meccanismi di formazione del film.....	5
1.4 Prodotti vernicianti a base acqua e a base solvente a confronto.....	9
<b>Capitolo 2: Prodotti vernicianti ad elevato interesse commerciale</b> .....	<b>12</b>
2.1 Rivestimenti per il settore edile.....	12
2.2 Rivestimenti protettivi e anti-corrosione.....	14
2.3 Prodotti vernicianti industriali per legno .....	17
<b>Capitolo 3: Bio-vernici</b> .....	<b>20</b>
3.1 Definizioni e avvertenze.....	20
3.2 Datazione al <sup>14</sup> C e normativa ASTM D6866 .....	22
3.3 Breve cronistoria dei prodotti vernicianti rinnovabili.....	23
3.4 Prodotti vernicianti bio-based: dati di mercato .....	24
<b>Capitolo 4: Elevate performance, ridotto impatto ambientale</b> .....	<b>27</b>
4.1 Resine epossidiche da epichloridrina bio-based.....	27
4.2 Resine epossidiche rinnovabili e riprocessabili.....	32
4.3 Resine poliuretatiche rinnovabili da oli vegetali .....	38
4.3.1 Caratteristiche degli oli vegetali .....	38
4.3.2 Produzione di resine poliuretatiche da oli vegetali.....	42
4.3.3 Proprietà termo-meccaniche dei rivestimenti poliuretatici derivanti da oli vegetali .....	45
4.3.4 Rivestimenti poliuretatici da lignina e olio di semi di soia.....	50
4.3.5 Dispersioni poliuretatiche da olio di semi di soia .....	53
4.3.6 Rivestimenti poliuretatici dall'olio di semi di cotone .....	59
4.3.7 Rivestimenti poliuretatici da olio di <i>Madhuca Longifolia (Mahua oil)</i> .....	63

<b>Capitolo 5: Sezione sperimentale</b> .....	<b>68</b>
5.1 Formulazione di uno smalto bio-based per esterni a base acqua.....	68
5.1.1 Preparazione dello smalto .....	68
5.1.2 Preparazione dei campioni per le analisi .....	69
5.1.3 Determinazione della brillantezza (gloss) .....	71
5.1.4 Determinazione della presa di sporco.....	72
5.1.5 Determinazione dell'adesione (cross-cut test) .....	73
5.1.6 Determinazione della durezza Bukholz.....	75
5.1.7 Determinazione della durezza Konig .....	76
5.2 Formulazione di una vernice bio-based per parquet.....	77
5.2.1 Preparazione della vernice .....	77
5.2.2 Determinazione della brillantezza .....	78
5.2.3 Determinazione della durezza Bukholz.....	79
5.2.4 Determinazione della durezza Konig .....	80
5.2.5 Test di abrasione (TABER).....	80
5.2.6 Test di resistenza chimica .....	82
<b>Conclusioni</b> .....	<b>85</b>
<b>Bibliografia</b> .....	<b>86</b>

## Capitolo 1: Introduzione

Oggi più che mai occorre impegnarsi per riparare gli effetti del riscaldamento globale, dell'inquinamento e dello sfrenato consumo di risorse naturali.

È diventato sempre più necessario operare per la messa a punto di processi chimici a basso impatto ambientale, utilizzare energie e materie prime rinnovabili, realizzare sistemi di riciclo dei materiali più efficienti, così come ricercare e sviluppare prodotti di nuova generazione, socialmente utili ed eco-compatibili, nonché re-integrabili nel ciclo produttivo, tutto ciò con l'intento di generare un'economia circolare e uno sviluppo sostenibile, soddisfacendo i bisogni delle generazioni presenti, senza compromettere quelli delle generazioni future.

È proprio in questo panorama che si inserisce l'argomento della presente tesi, che consiste nello studio di resine polimeriche derivanti da oli vegetali, impiegabili come leganti nei prodotti vernicianti per l'edilizia ed altri settori.

L'interesse verso gli oli vegetali è dovuto al fatto che essi possiedono una composizione variabile. Ciò consente ai produttori di leganti bio-based di selezionare i componenti più interessanti nella fase di raffinazione dell'olio vegetale<sup>1</sup> e di individuare per queste materie prime un set di reazioni più ampio rispetto ai prodotti derivanti da fonti fossili.

I fattori determinanti per la commercializzazione di un prodotto verniciante bio-based sono il prezzo, i parametri di qualità e la disponibilità delle materie prime, in quanto nessun produttore desidera dipendere da un unico fornitore. Un aspetto da non trascurare per l'effettivo impiego delle materie prime rinnovabili è la competizione con il settore alimentare. Inoltre, nella coltivazione di biomasse, in alcuni casi e in alcuni Paesi gli addetti al raccolto sono soggetti a sfruttamento lavorativo. Occorre perciò prestare attenzione all'intera filiera produttiva, senza però lasciarsi scoraggiare all'uso di materie prime rinnovabili.

Affinché i prodotti vernicianti bio-based siano realmente competitivi sul mercato con gli analoghi ottenuti da fonti fossili, devono essere soddisfatti i seguenti requisiti principali:

- essi devono possedere prezzi simili e performance quantomeno paragonabili ai tradizionali prodotti petrolchimici,

- le materie prime devono possedere una disponibilità sufficiente a medio e lungo termine e devono possedere prezzi predicibili e stabili, dato che le quotazioni del petrolio sono variabili,
- l'estrazione delle sostanze utili dalle biomasse e l'intero processo di produzione del prodotto bio-based devono recare un basso impatto ambientale.

È necessario, quindi, identificare una biomassa e dei building blocks adeguati, che consentano lo sviluppo su scala industriale di un processo economicamente vantaggioso. Alcune biomasse di prima generazione, come la canna da zucchero o il mais, consentono l'estrazione dei chemicals (es. glucosio) in grandi quantità e a prezzi ridotti, dunque competitivi con le fonti fossili. Un utilizzo diffuso di tali biomasse, tuttavia, comporterebbe la nota problematica etica e sociale della competizione tra i chemicals e il settore alimentare, che causerebbe un incremento del prezzo degli alimenti, per cui la maggioranza delle aziende preferirebbe optare per lo sfruttamento di biomasse di seconda generazione, derivanti da scarti lignocellulosici agro-alimentari, ma tali materie prime non sono prontamente disponibili tanto quanto quelle di prima generazione, né il loro costo è altrettanto competitivo rispetto alle fonti fossili. L'impiego esteso di rivestimenti e solventi bio-based sarebbe assolutamente positivo per l'ambiente e l'intero ecosistema, in quanto comporterebbe una notevole riduzione dell'emissione di gas serra grazie all'utilizzo delle biomasse e consentirebbe di risparmiare quantitativi di petrolio non indifferenti, evitando così il suo precoce esaurimento.

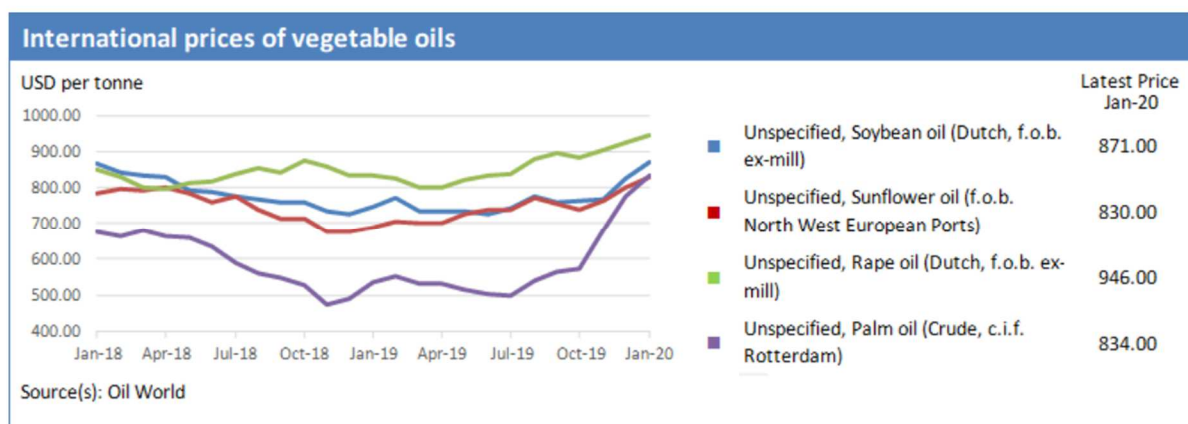


Figura 1. Prezzi internazionali degli oli vegetali di riferimento.



Oggigiorno, la stragrande maggioranza dei prodotti chimici si ottiene ancora da fonti fossili, poiché molti processi sono economicamente più convenienti. Difatti, gli oli vegetali sono materie prime più costose del petrolio: il loro prezzo medio tra il 2018 e il 2020 è stato di circa 0,80 \$/Kg<sup>2</sup> (Figura 1) mentre il prezzo attuale del petrolio è 40 \$/barile, che corrisponde a circa 0,30 \$/Kg.

Per questo è importante investire non solo sull'innovazione di prodotto ma anche sull'innovazione di processo, così da ridurre i costi delle tecnologie di produzione e rendere i prodotti bio-based più competitivi sul mercato con quelli tradizionali. Nonostante ciò, l'attenzione rimane focalizzata sulle materie prime rinnovabili, grazie alla loro elevata disponibilità, al costo contenuto e alla capacità di consentire (almeno teoricamente) un bilancio neutro della CO<sub>2</sub>, principale responsabile dell'effetto serra. Data la produzione ingente dei prodotti vernicianti su base mondiale (Figura 2), risulta evidente quanto possa essere determinante impiegare fonti rinnovabili per garantirne una produzione sostenibile, ritardando l'esaurimento del petrolio e riducendo le emissioni di CO<sub>2</sub> e, di conseguenza, l'effetto serra ed il cambiamento climatico tutt'ora in atto<sup>3</sup>.

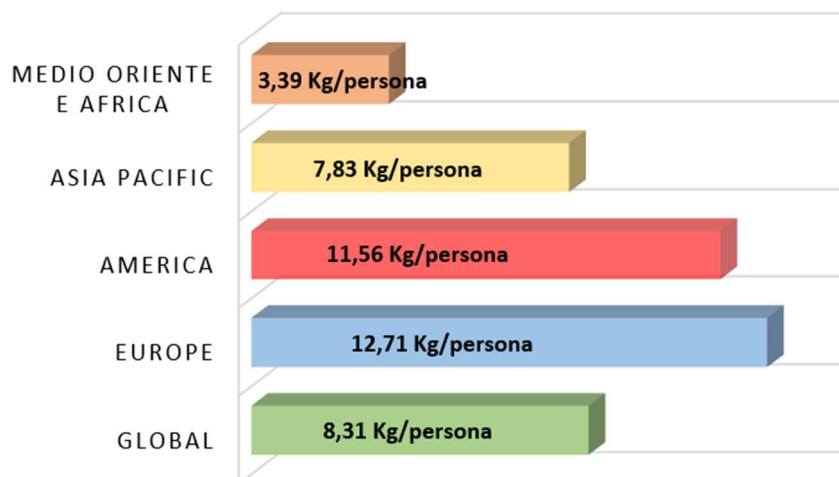


Figura 2. Consumo globale pro capite annuo dei prodotti vernicianti.

### *1.1 Principi cardine della Green Chemistry*

È utile ricordare i principi fondamentali della chimica sostenibile, poiché alcuni di essi saranno richiamati di frequente nella presente tesi, seppur spesso in maniera implicita. Essi sono sostanzialmente riassumibili in 12 punti:

- 1) utilizzare materie prime rinnovabili
- 2) sviluppare processi che non generano rifiuti
- 3) sviluppare strategie sintetiche che non utilizzano reagenti o intermedi tossici
- 4) progettare composti (prodotti finiti, materiali) non tossici
- 5) usare solventi meno tossici e più sicuri
- 6) ottimizzare l'efficienza energetica dei processi
- 7) sviluppare processi catalitici anziché stechiometrici
- 8) evitare l'utilizzo di gruppi protettivi nelle sintesi multistadio
- 9) progettare reazioni che massimizzano l'incorporazione dei reagenti nei prodotti finali
- 10) produrre materiali facilmente degradabili (non persistenti o bioaccumulanti) o riciclabili
- 11) sviluppare metodi di campionamento e monitoraggio per determinare in tempo reale la formazione di composti pericolosi
- 12) sviluppare processi intrinsecamente sicuri

Ad oggi, la sfida più grande per un prodotto verniciante è la produzione di un sistema degradabile o riciclabile. Un PV (prodotto verniciante), infatti, non può essere facilmente degradabile e contemporaneamente assolvere alla sua funzione protettiva verso il substrato, che deve essere duratura nel tempo. Inoltre, non è banale produrre sistemi vernicianti riciclabili, in quanto i legami formati tra le macromolecole di legante sono covalenti e dunque non sono facilmente scindibili in una ipotetica fase di rilavorazione. Questo non consente la riduzione della viscosità e il conseguente aumento della duttilità del materiale, requisiti necessari per la riciclabilità.

## *1.2 Definizione e classificazione dei prodotti vernicianti*

Un PV è una miscela complessa di composti chimici, suddivisibili in: leganti (o agenti filmogeni), solventi (in genere una miscela di solventi), pigmenti e/o cariche e additivi di vario genere (bagnanti di substrato, anti-schiuma, opacizzanti, additivi reologici, ecc.). I prodotti vernicianti rientrano nella categoria delle “specialties”, quei prodotti dell’industria chimica costituiti da più componenti, i quali interagiscono fra loro con una certa sinergia, per garantire determinate prestazioni.

La funzione principale dei prodotti vernicianti è quella di proteggere il manufatto dalla corrosione, dall’usura, dallo sporco e dalle degradazioni foto-termiche attuate dai raggi ultravioletti del sole, tuttavia, con il passare del tempo, l’attenzione degli utenti finali (e quindi dei produttori), si è spostata sempre più verso la preservazione o il miglioramento dell’aspetto estetico del manufatto, specialmente nelle applicazioni edilizie.

È utile suddividere i prodotti vernicianti in base al settore di applicazione: esistono infatti PV per il settore edilizio, per uso industriale e per usi speciali. Nel primo settore di mercato rientrano tutte quelle vernici, smalti e lacche che possiedono prestazioni decorative per interni ed esterni di edifici o abitazioni, mantenendo comunque una funzione protettiva. Per queste applicazioni è necessario che i prodotti filmino a temperatura ambiente. Nel secondo settore si annoverano invece quei prodotti che vengono applicati in continuo, ad esempio nelle fabbriche di mobili, autovetture, laminati metallici, ecc. Queste vernici per uso industriale devono garantire performance estetiche come colore e brillantezza, ma anche durabilità all’esterno, resistenza al graffio e alle piogge acide. Infine, i PV per usi speciali sono la classe che privilegia le performance all’estetica, come i rivestimenti navali, anti-corrosione o anti-vegetativi<sup>4</sup>.

## *1.3 Meccanismi di formazione del film*

I prodotti vernicianti vengono applicati allo stato liquido, così che possano adattarsi alla forma del substrato (legno, metallo, plastica...) e dare un rivestimento continuo. L’ottenimento di un’interfaccia continua (Figura 3) è indispensabile per garantire

l'adesione del PV al substrato e quindi la sua funzione protettiva e/o estetica, altrimenti, se si formano sacche d'aria, si ottiene un'interfaccia discontinua (Figura 4).



Figura 3. Interfaccia ideale tra il rivestimento allo stato liquido ed il substrato.



Figura 4. Interfaccia discontinua fra il rivestimento liquido ed il substrato.

Il parametro determinante per l'ottenimento di un'ottima bagnabilità del substrato e quindi di un'interfaccia ottimale è la tensione superficiale del prodotto verniciante in fase liquida, che deve essere inferiore a quella del substrato.

I PV, una volta applicati, induriscono, formando una pellicola solida avente uno spessore di svariate decine di micron che deve essere continua, uniforme e aderente, dotata di elasticità, resistenza meccanica e resistenza chimica.

Il meccanismo di indurimento può essere di tipo fisico, chimico o misto.

Nel primo caso, il responsabile del cambiamento di stato liquido-solido del legante è un fenomeno puramente fisico, attribuito agli aggrovigliamenti (entanglements) delle macromolecole, motivo per cui è necessario che il peso molecolare delle macromolecole sia superiore a un certo valore critico. Le vernici a base solvente induriscono per evaporazione del solvente organico, mentre le vernici a base acqua,

che sono emulsioni polimeriche, induriscono per evaporazione dell'acqua e coalescenza delle particelle polimeriche in emulsione (Figura 5). L'evaporazione del solvente determina un incremento della viscosità del legante e la sua solidificazione.

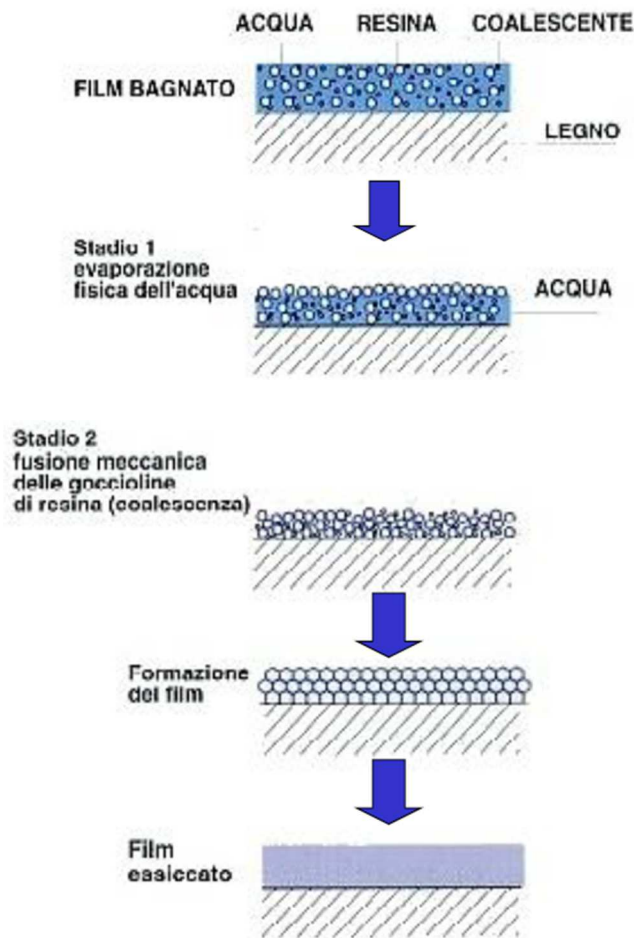


Figura 5. Meccanismo di filmazione di una vernice all'acqua.

Nel caso dell'indurimento per via chimica, invece, è la reazione di reticolazione del legante che porta a un incremento del suo peso molecolare e della sua viscosità e determina quindi il passaggio dallo stato liquido allo stato solido, con formazione di una struttura reticolata tridimensionale. La reazione è solitamente innescata da reagenti chimici come indurenti, catalizzatori o iniziatori di polimerizzazione, ma anche l'ossigeno atmosferico o l'umidità sono in grado di provocarla.

Infine, i meccanismi misti di indurimento consistono in reazioni di reticolazione che coinvolgono il legante, innescate da parametri fisici (radiazioni ultraviolette o

temperature elevate sono i più impiegati). In tutti i casi, comunque, i film di vernice sono amorfi, così da non essere troppo rigidi e fragili.

I sistemi vernicianti mono-componente possono sfruttare qualsiasi meccanismo di indurimento. Sono sistemi stabili e quindi caratterizzati da una pot-life (stabilità in barattolo) generalmente elevata, mentre i prodotti bi-componente sfruttano un indurimento chimico o misto. Essi sono costituiti per la maggior parte dal prepolimero (componente A) che per reticolare richiede l'aggiunta di un agente reticolante (componente B), di un catalizzatore ed un eventuale solvente di diluizione. L'aggiunta del secondo componente viene eseguita solo poco prima dell'applicazione del prodotto, altrimenti la gelificazione del sistema verniciante nel barattolo, causata dalla reticolazione, ne impedirebbe l'utilizzo. I sistemi bicomponente sono più reattivi e meno stabili e di conseguenza sono caratterizzati da una pot-life decisamente minore (minuti - secondi) entro la quale il prodotto deve essere applicato. Per i sistemi più reattivi esistono tecnologie di applicazione apposite<sup>5</sup>, come pistole spray che miscelano il componente A e il componente B al momento dell'applicazione della vernice, poco prima che esca dall'ugello della pistola (Figura 6).

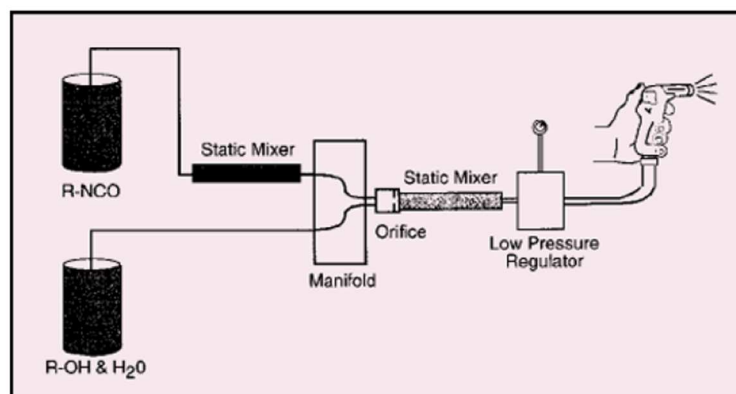


Figura 6. Sistema di applicazione per PV bicomponenti poliuretanici (sviluppato dalla Bayer).

Il vantaggio dei PV a due componenti è notevole: essi hanno la capacità di filmare a temperatura ambiente e quindi risultano adatti anche per substrati termosensibili, come il legno<sup>4</sup>.

Alcuni oli vegetali, conosciuti come "siccativi", possiedono la capacità di filmare già a temperatura ambiente, formando strutture reticolate per semplice reazione di auto-

ossidazione con l'ossigeno presente nell'aria (la reticolazione avviene per ricombinazione radicalica). In realtà, non tutti gli oli hanno questa caratteristica, pertanto, gli oli "semi-siccativi" o quelli "non siccativi" devono essere modificati chimicamente per poter manifestare tali proprietà di filmazione e avere migliori prestazioni meccaniche e resistenza alla corrosione. La capacità di formare il film è strettamente correlata alla struttura chimica degli acidi grassi che costituiscono gli oli, cioè dipende dal numero di insaturazioni, dalla eventuale coniugazione dei doppi legami e dalla loro geometria (cis o trans)<sup>6</sup>.

#### *1.4 Prodotti vernicianti a base acqua e a base solvente a confronto*

I solventi organici sono impiegati usualmente nell'industria dei rivestimenti poiché consentono di regolare la viscosità della dispersione e il diametro delle particelle di legante disperso, permettono di regolare la velocità di evaporazione e sono coadiuvanti nel processo di formazione del film, migliorandone le proprietà finali ed evitando la formazione di screpolature. Tuttavia, l'evaporazione dei solventi organici nelle fasi di applicazione dei prodotti vernicianti si traduce nell'emissione di VOC (Volatile Organic Compounds) e/o HAPs (Hazardous Air Pollutants), per cui, considerando le legislazioni internazionali sempre più restrittive verso la produzione di sistemi vernicianti a base solvente, i produttori stanno investendo sempre di più nei prodotti a base acqua, che non implicano emissioni di composti organici volatili in atmosfera<sup>7</sup>.

Accade spesso, però, che le vernici a base acquosa possiedano prestazioni minori rispetto alle controparti a base solvente, soprattutto per quanto riguarda la resistenza alla corrosione e la resistenza all'acqua o all'umidità, senza contare che i costi di produzione non di rado si rivelano maggiori.

I principali difetti dei sistemi vernicianti a base acquosa sono dovuti alla natura stessa dell'acqua, pertanto è difficile soddisfare i requisiti esigenti dei rivestimenti anti-corrosione. Ad esempio, la formazione di legami H intermolecolari rende l'acqua un solvente molto meno volatile rispetto ai comuni solventi organici. Inoltre, i prodotti a base acqua sono molto sensibili alla temperatura e all'umidità e la loro applicazione risulta impraticabile in condizioni di bassa temperatura e/o elevata umidità.

Un altro punto a sfavore di questi sistemi vernicianti rispetto a quelli a base solvente è

la difficoltà di applicazione in più strati per formare film spessi, requisito fondamentale per i rivestimenti protettivi ad alte prestazioni, come quelli impiegati nelle strutture offshore, nelle tubature degli impianti chimici o nelle costruzioni navali.

Infine, l'acqua possiede un'elevata tensione superficiale e non è in grado di dissolvere impurità organiche: ciò implica la necessità di eseguire dei trattamenti superficiali dei substrati prima dell'applicazione delle vernici a base acqua, in modo da incrementare la bagnabilità del substrato (si ricorda che per ottenere un buon bagnamento del substrato occorre che la tensione superficiale del liquido sia significativamente inferiore a quella del substrato solido). Se non si ottiene un'adeguata bagnabilità (Figura 7), si manifestano dei difetti superficiali nel film di vernice, come ad esempio le schivature (piccoli crateri) e si ottiene una scarsa adesione della vernice al substrato o bassa resistenza alla corrosione, vengono cioè compromesse le performance e l'estetica del rivestimento, incrementando i costi di manutenzione e riducendo la durabilità della vernice.



Figura 7. Scarsa bagnabilità di un substrato in presenza di acqua.

Il parametro che si utilizza per valutare la bagnabilità del substrato è l'angolo di contatto (Figura 8), definito come l'angolo formato tra l'interfaccia solido-liquido e la semi-retta passante per il punto di intersezione dell'interfaccia trifasica solido-liquido-gas. Un valore maggiore di  $90^\circ$  indica una scarsa bagnabilità del substrato e viceversa.



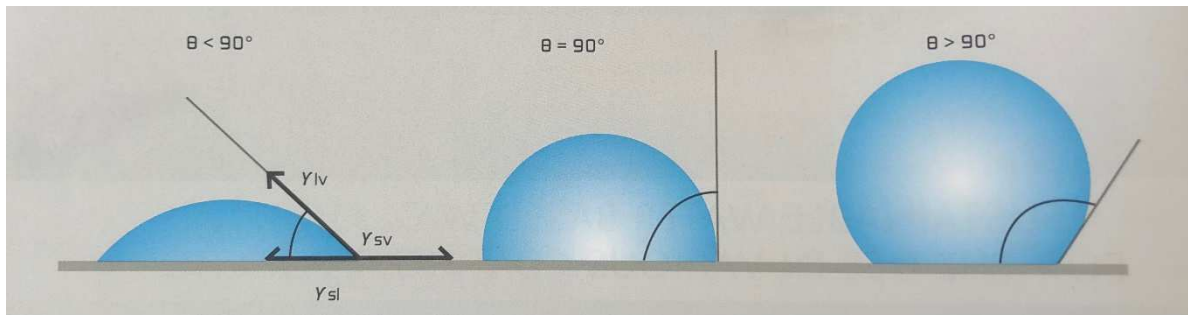


Figura 8. Angolo di contatto formato da una goccia di liquido su una superficie liscia e omogenea.

Per incrementare la bagnabilità di un PV a base acquosa è possibile inserire nella formulazione dei bagnanti di substrato (surfattanti), come agenti bagnanti non ionici, dioli geminali o agenti bagnanti anionici. Questi ultimi consentono un ottimo controllo della tensione superficiale, tuttavia, tendono a incrementare la formazione di microschiume nel PV, causando di conseguenza difetti superficiali durante la formazione del film di vernice (es. blistering). Gli agenti bagnanti non ionici hanno caratteristiche diametralmente opposte, mentre i dioli geminali sono ottimi additivi, in quanto consentono di regolare la tensione superficiale del formulato mantenendo bassa la tendenza alla formazione di schiuma, però hanno un prezzo elevato. Ciononostante, l'acqua è un solvente green, economico e sicuro, a differenza di molti solventi organici, che se non vengono recuperati e riutilizzati possono causare anche una perdita del profitto, senza contare che la maggior parte di essi derivano da fonti fossili, dunque non sostenibili.

Attualmente la Cina è considerata il leader mondiale nella diffusione dei prodotti waterborne. Essa ha emanato la "China VOC tax", che incentiva l'innovazione di prodotto e di processo, favorendo la crescita dei sistemi vernicianti a base acqua per ridurre l'emissione di VOC, l'impronta di carbonio e il dispendio energetico, considerato anche l'estremo inquinamento ed i rischi per la salute che i cittadini cinesi devono fronteggiare. Tra il 2015 e il 2020 il mercato cinese si era prefissato di abbassare l'emissione di VOC di un valore compreso fra il 10 % e il 30%, ma ora il nuovo obiettivo è realizzare sistemi vernicianti a base acqua con un contenuto di VOC ultra ridotto o nullo<sup>8</sup>.

## Capitolo 2: Prodotti vernicianti ad elevato interesse commerciale

### 2.1 Rivestimenti per il settore edile

Il mercato dei prodotti vernicianti per uso edilizio, stimato nel 2018 in 58 miliardi di euro, crescerà fino a 74 miliardi di euro nel 2023, secondo previsioni autorevoli. Sempre nel 2018, il mercato dei rivestimenti per l'edilizia contò ben 28 milioni di tonnellate, di cui quasi il 60% a base acrilica (Figura 9).

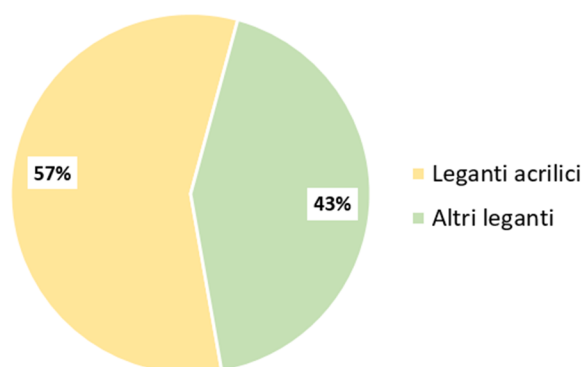


Figura 9. Mercato dei rivestimenti per il settore edile nel 2018.

La resistenza agli agenti atmosferici e all'ossidazione dei polimeri acrilici è migliore di quella ottenuta con resine alchidiche o epossidiche, poiché i costituenti dei materiali polimerici acrilici hanno una scarsa tendenza ad assorbire la luce UV. I materiali acrilici manifestano delle colorazioni gradevoli e hanno la peculiarità di mantenere i valori di gloss (brillantezza) nel tempo, sono cioè duraturi e proteggono il substrato dalla degradazione causata da pioggia, neve, vento e luce ultravioletta.

Ciò è importante perché incrementare la stabilità all'esterno dei rivestimenti per il settore edile sta diventando sempre più difficile a causa del cambiamento climatico antropico: lo smog, le temperature elevate e le condizioni climatiche sempre più estreme hanno un impatto negativo sulla durabilità dei film.

La regione Asia-Pacifica è quella in cui si è prevista la crescita più veloce del mercato, attribuita allo sviluppo demografico ed economico. Infatti, i settori residenziali sono previsti in aumento soprattutto in Cina, India, Corea del Sud, Singapore e Indonesia e ciò si traduce in una maggior domanda di rivestimenti edili (Figura 10)<sup>9</sup>.

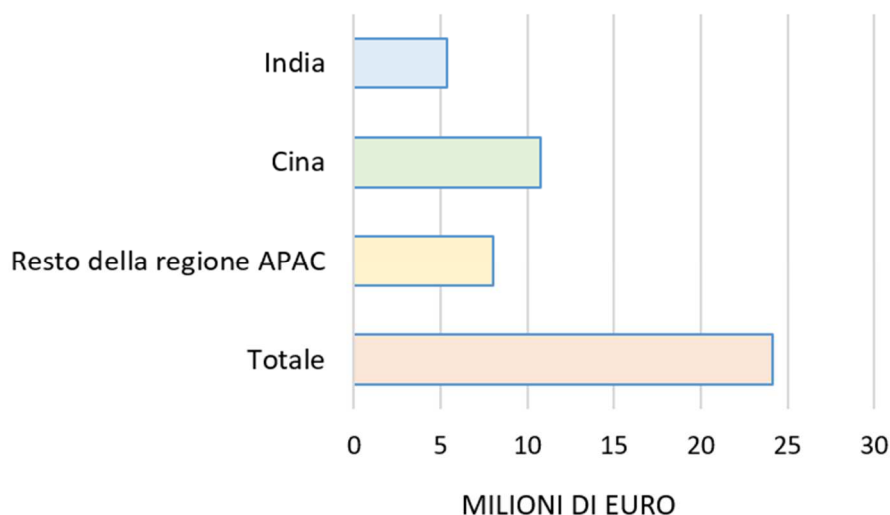


Figura 10. Mercato asiatico dei rivestimenti edili (2018).

Come anticipato in precedenza (paragrafo 1.4), i provvedimenti legislativi delle scorse decenni hanno consentito un sostanziale aumento nella produzione di sistemi vernicianti a base acquosa, tanto che nel 2018 la domanda mondiale di tali prodotti raggiunse i 25 milioni di tonnellate. Secondo un rapporto di PRA (Paint Research Association), ente specializzato nei rivestimenti superficiali polimerici e riconosciuto a livello globale, più del 92% dei rivestimenti a base acqua è destinato ad applicazioni edilizie (verniciatura di pareti interne ed esterne) mentre il restante 8% viene impiegato per applicazioni industriali (Figura 11).

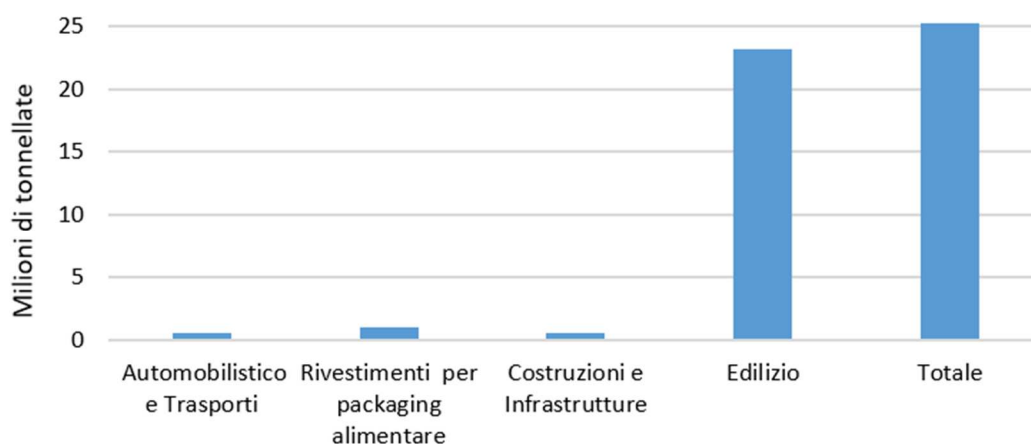


Figura 11. Consumo dei rivestimenti a base acqua per settore di mercato (2018).

Infine, negli ultimi anni si è assistito a un notevole incremento anche nella produzione dei rivestimenti edili a base acqua per legno, soprattutto in Nord America, Europa, Asia Orientale, Australia e Nuova Zelanda e si stima che nel 2018 questo segmento di mercato occupasse il 48% dell'intero settore dei rivestimenti per legno (Figura 12)<sup>8</sup>.

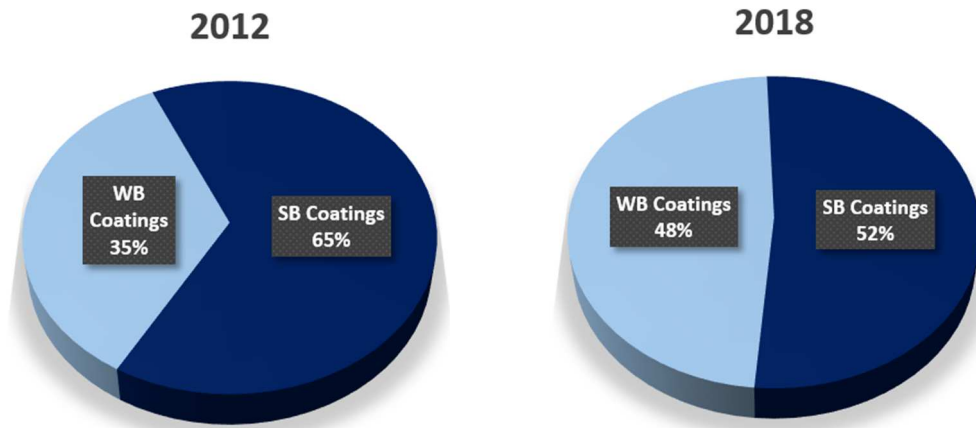


Figura 12. Rivestimenti edili per legno: volume di mercato dei prodotti vernicianti a base acqua (WB: water-borne) e dei prodotti a base solvente (SB: solvent-borne) su scala mondiale nel 2012 e nel 2018.

## 2.2 Rivestimenti protettivi e anti-corrosione

Il valore del mercato globale dei PV protettivi nel 2018 è stato stimato dalla compagnia IRL (Information Research Limited, azienda consulente nel mercato globale dei PV) in 26,5 miliardi di euro, corrispondente a un volume pari a 7,4 milioni di tonnellate.

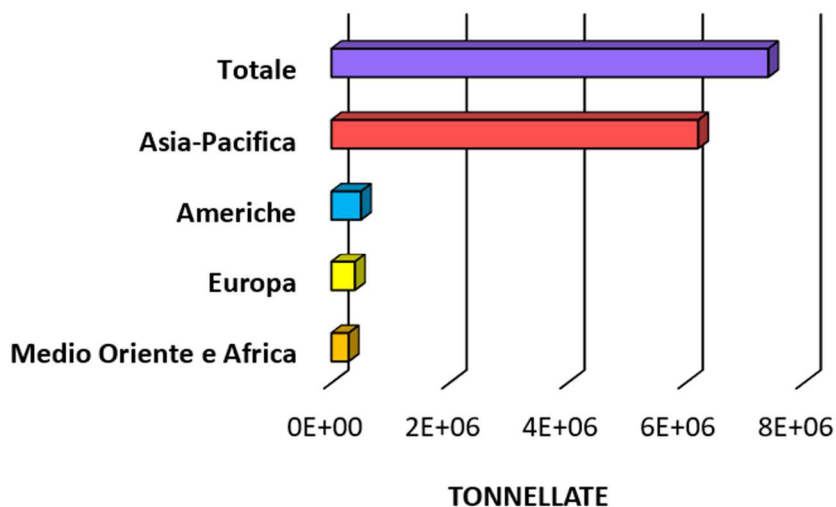


Figura 13. Vendite globali di prodotti vernicianti protettivi, suddivise per regione (2018).

Il maggior consumo di questi PV è situato nella regione Asia-Pacifica (Figura 13), che conta per ben 6,2 milioni di tonnellate e contribuisce perciò all'84% del volume totale di mercato. I due terzi delle vendite di questo tipo di rivestimenti viene impiegato nell'ingegneria civile, segue poi il settore industriale, dove questi prodotti vengono utilizzati per ricoprire gli interni di tubature, serbatoi e reattori.

Le resine più utilizzate in questo settore nel 2018 sono state le resine epossidiche (Figura 14), per via delle loro apprezzabili proprietà meccaniche e della loro eccellente resistenza agli agenti chimici e alle alte temperature e da quasi 100 anni costituiscono un termine di paragone per la protezione di superfici metalliche e superfici che devono resistere alla corrosione, all'acqua e a condizioni climatiche ostili<sup>10</sup>.

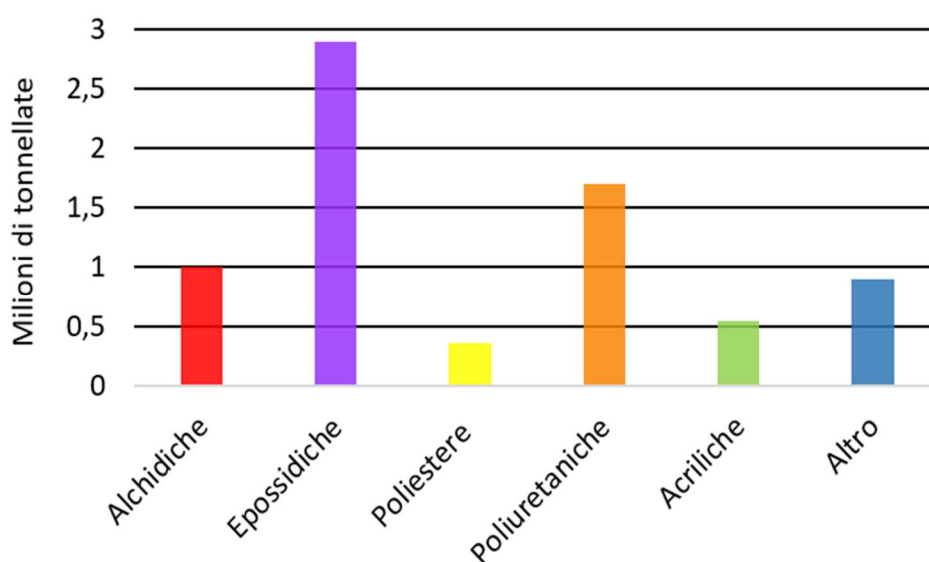


Figura 14. Domanda dei sistemi vernicianti anti-corrosione nel 2018, suddivisi per tipologia di resina impiegata.

I rivestimenti protettivi sono stati formulati finora adottando la tecnologia dei prodotti bicomponenti, che spesso implica la reticolazione dei poliisocianati, poiché l'elevata densità di reticolazione di questi sistemi conferisce al film polimerico una resistenza notevole ai prodotti chimici aggressivi.

Nella maggior parte dei casi i rivestimenti protettivi sono a base solvente (Figura 15).

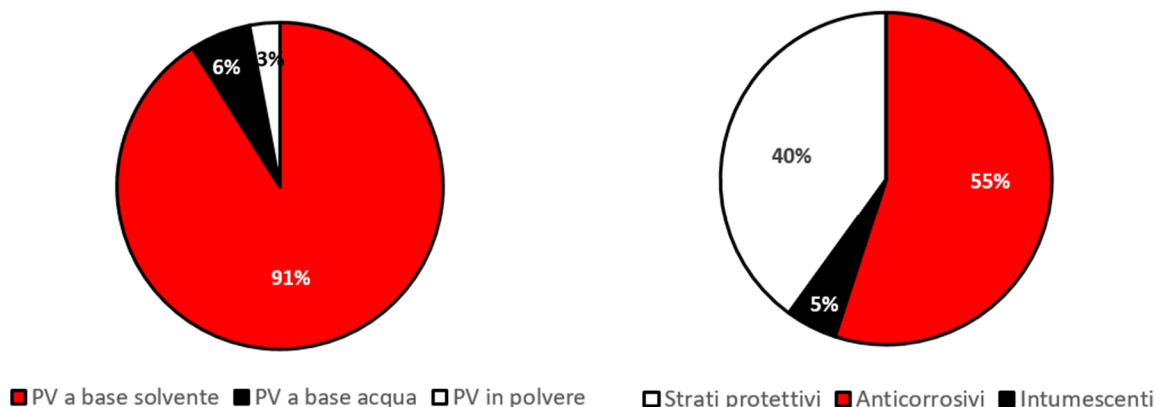


Figura 15. Vendite globali dei prodotti vernicianti protettivi nel 2018, classificati per tecnologia (a sinistra) e per tipo (a destra).

Il 95% dei rivestimenti per imbarcazioni marine, per i quali è richiesta un'elevata resistenza alla corrosione, sfrutta tuttora tecnologie a base solvente; nella rifinitura solo il 15% dei PV impiegati è a base acqua e nei trasporti su rotaia solo l'11%. Nel settore "Costruzione e Infrastrutture" non c'è stato uno spostamento significativo verso i prodotti a base acqua sin dal 2010, per via di problematiche legate all'applicazione, alle loro performance o ai loro costi: essi infatti occupano solo il 5% di questo settore di mercato.

Queste problematiche, unite alla difficoltà di applicazione in più strati, hanno impedito la diffusione dei sistemi waterborne, di conseguenza, solo il 31% dei rivestimenti impiegati per fini protettivi è a base acqua e meno del 2% è impiegato sull'acciaio per l'anti-corrosione<sup>8</sup>.

Nonostante i vari svantaggi annessi, i sistemi vernicianti a base acqua stanno gradualmente facendosi strada anche in questo settore, grazie alle recenti legislazioni nazionali e internazionali: in Cina, per esempio, esistono delle normative che hanno imposto l'utilizzo esclusivo di PV a base acquosa come rivestimenti protettivi per i container usati nei trasporti.

Per i rivestimenti protettivi, così come per gli altri PV, i fattori determinanti per la commercializzazione sono il costo, le performance, l'impatto sulla salute umana e sull'ambiente.

Relativamente all'ultimo punto, un nuovo aspetto che sta acquisendo maggior importanza è quello della durabilità del rivestimento, che si desidera rendere superiore

ai 25 anni (attualmente i PV protettivi per i ponti sono progettati per avere un tempo di vita di circa 50 anni). Il motivo per cui l'attenzione dei ricercatori si sta focalizzando su tale aspetto è che in tal modo si riducono i costi di manutenzione, inoltre, la sostenibilità di un rivestimento protettivo può essere migliorata aumentandone la durabilità. Infatti, è stato dimostrato con svariati Lyfe Cycle Assesment (LCA) che questo sia il modo migliore per ridurre l'impronta di carbonio<sup>10</sup> (ovvero il consumo di combustibili fossili e la conseguente emissione di gas serra) dato che questa tipologia di prodotti è spesso a base solvente.

Tuttavia, la problematica a cui vanno incontro i rivestimenti protettivi a base acquosa è proprio questa: la durabilità in condizioni estreme, mentre non può dirsi lo stesso per le controparti a base solvente<sup>7</sup>. E se da un lato c'è chi punta a incrementare la durabilità dei rivestimenti protettivi e anti-corrosione, dall'altro c'è chi sta focalizzando l'attenzione sulla degradabilità e sulla riciclabilità di tali sistemi protettivi, nell'ottica di un'economia più circolare. Questo chiaramente si contrappone alla funzione di tali prodotti e costituisce una grande sfida per la scienza odierna.

Un'altra classe di leganti con importanti applicazioni nei sistemi vernicianti a uso industriale è quella dei leganti poliuretanic (Figura 14), impiegati nei rivestimenti protettivi per metalli, per gli scafi delle imbarcazioni marine, per il settore automobilistico e dei trasporti e nei rivestimenti industriali per legno. Le proprietà dei leganti poliuretanic che consentono tali applicazioni sono la considerevole adesione, tenacità e resistenza chimica, nonché la notevole resistenza all'abrasione e all'usura<sup>11</sup>. Difatti, i rivestimenti protettivi per parquet o altre pavimentazioni sono di frequente a base di leganti poliuretanic, che consentono di sopportare le sollecitazioni continue dovuto allo scalpiccio e garantiscono la protezione del substrato.

### *2.3 Prodotti vernicianti industriali per legno*

Tra i rivestimenti protettivi hanno una considerevole rilevanza commerciale quelli adibiti alla protezione del legno. Essi sono utilizzati nel settore degli arredamenti e del mobilio, nella pannellatura, per ricoprire le pavimentazioni e in svariati altri prodotti in legno per la costruzione (Figura 16) e vengono applicati direttamente nel sito di produzione, mediante processi in linea. Orr & Boss (società di consulenza che opera a livello globale nell'ambito dei prodotti vernicianti) ha stimato il valore totale del

mercato dei rivestimenti per legno in 9 miliardi di euro e una crescita annua dal 2018 al 2023 pari al 4,5 %. Ancora una volta, la fetta più grande del mercato è attribuita alla produzione asiatica (Figura 17), che conta ben il 62% del valore totale (pari a 9 miliardi di euro), di cui la Cina detiene il 70%. Negli anni '90 il mercato del mobilio e dell'arredamento si spostò dal Nord America e dall'Europa in Cina, Vietnam e in altri paesi asiatici, mentre l'Italia fu tra i Paesi che riuscirono a mantenere i propri impianti produttivi competitivi in Europa.

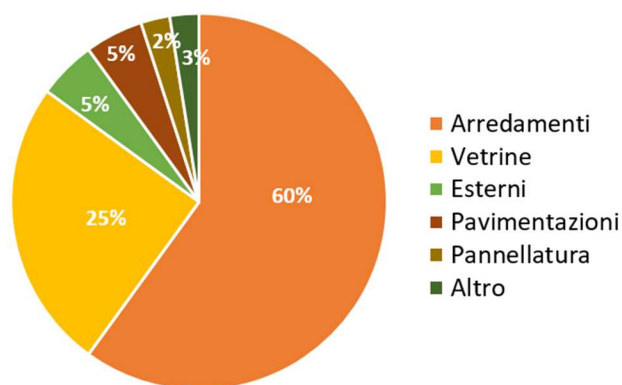


Figura 16. Mercato globale dei rivestimenti industriali per legno, classificati in base all'uso finale (2018).

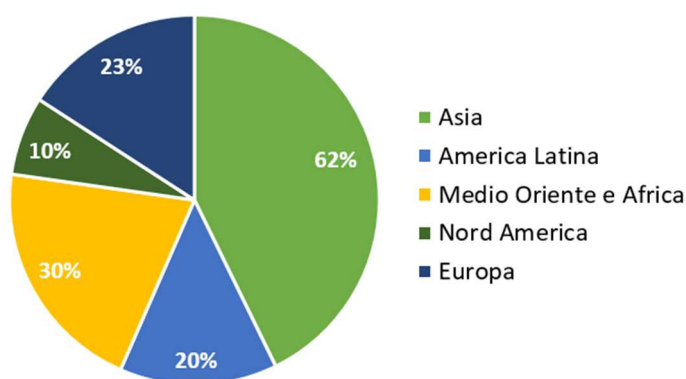


Figura 17. Mercato globale dei rivestimenti industriali per legno (2018).

Ad oggi trovano ancora ampio mercato i prodotti vernicianti industriali per legno a base solvente, soprattutto in Asia. Circa il 40% della domanda globale consiste in sistemi poliuretanici tradizionali a base solvente, poiché possiedono una resistenza chimica e



meccanica elevata, nonché la possibilità di regolare la flessibilità e la durezza del film polimerico e sono caratterizzati da tempi di essiccamento rapidi, che permettono produzioni elevate<sup>12</sup>.

Nel 2018 la domanda di rivestimenti industriali per legno a base acqua ammontò a 228'000 tonnellate, ma questo costituisce soltanto il 9% del volume di mercato nel settore dei rivestimenti protettivi per legno. Dunque, le tecnologie a base acqua rimangono impiegate meno di frequente nella realizzazione di rivestimenti per pavimentazioni e tetti, poiché, come è già stato discusso nel paragrafo 1.4, spesso non garantiscono le performance meccaniche richieste o non manifestano i requisiti estetici desiderati o possiedono tempi di essiccamento in genere troppo elevati.

La ricerca attuale si misura in questa sfida e mira a incrementare l'impiego dei prodotti vernicianti a base acquosa anche nel settore dei prodotti industriali per legno<sup>8</sup>.

## Capitolo 3: Bio-vernici

### 3.1 Definizioni e avvertenze

Il termine “bio” (dal greco “βίος”, che significa “vita”) sta ad indicare che la vernice possiede un basso impatto sugli organismi viventi oppure che deriva direttamente da essi. Con il termine “bio-vernice” si può intendere un prodotto verniciante in cui il legante deriva da biomasse (alberi, piante, alghe, animali o micro-organismi) e subisce modifiche chimiche o fisiche per fornire il prodotto finito, oppure un prodotto verniciante sicuro ed eco-compatibile, quindi poco o per nulla inquinante.

Una bio-vernice può avere una composizione molto simile a quella di una vernice sintetica ottenuta dal petrolio, con la differenza che le materie prime da cui essa è ottenuta possono rigenerarsi in breve tempo (6 mesi-2 anni) a differenza del petrolio, la cui formazione richiede ere geologiche (milioni di anni). Per vari motivi legati alla disponibilità, alle prestazioni e ai costi, vengono definiti “bio-materiali” quelli che contengono una certa percentuale di materie prime di origine biologica. Solitamente questa percentuale minima è intorno al 25% (fonte CEN TC249/WG17 Biopolimeri) anche se non esistono regole certe ed univoche su questa definizione.

Bisogna perciò prestare attenzione ai prodotti vernicianti etichettati da alcune aziende come “bio” o “bio-based”, in quanto non esiste ancora una normativa precisa per definire “naturale” una vernice. Infatti, non sono rari i casi in cui sono state definite “bio-vernici” delle miscele di oli naturali e resine sintetiche, spesso anche a base solvente. Questi stratagemmi, adottati da svariate aziende, mirano chiaramente a incrementare la vendita del prodotto, che essendo definito “biologico” acquisisce un’immagine migliore sul mercato.

Ad ogni modo, è sempre possibile una valutazione oggettiva effettuando la datazione al  $^{14}\text{C}$ , per determinare il reale contenuto di carbonio rinnovabile nel prodotto finito. È bene precisare, inoltre, che un prodotto naturale non necessariamente risulta meno pericoloso per l’ambiente o per la salute umana rispetto a un prodotto sintetico. La sua sostenibilità deve essere valutata nell’intera filiera produttiva, come per ogni altro prodotto chimico. Infatti, per quanto sopra citato, un prodotto bio-based può essere ottenuto a partire da bio-masse e successivamente modificato tramite processi fisici, chimici o biologici e se l’impatto ambientale o i pericoli per la sicurezza umana annessi all’utilizzo di additivi, solventi e monomeri durante i processi di trasformazione sono consistenti, risulta evidente la contraddizione nel catalogare un prodotto tale come

“naturale” o “green”. Un altro esempio di materiale effettivamente “bio” (inteso come derivante da fonti naturali) ma non “green” (inteso come ecologico) può essere un bio-materiale resistente alla bio-degradazione, poiché questa caratteristica è strettamente connessa alla struttura molecolare e non dipende dalle materie prime di partenza. La bio-degradabilità di siffatti materiali può addirittura essere inferiore a quella dei polimeri sintetici. Ad esempio, alcuni materiali ottenibili da biomasse non sono biodegradabili, come il bio-PET o il bio-PE, mentre altri materiali derivati dal petrolio possono esserlo, contrariamente a quanto si potrebbe pensare, come il policaprolattone (PCL). È importante allora chiarire che cosa si intende per “bioplastiche”: una bioplastica può essere un materiale polimerico biodegradabile ottenuto dal petrolio oppure una plastica ottenuta da biomasse, sia che essa sia degradabile sia che non lo sia. Uno schema esemplificativo è illustrato in Figura 18.

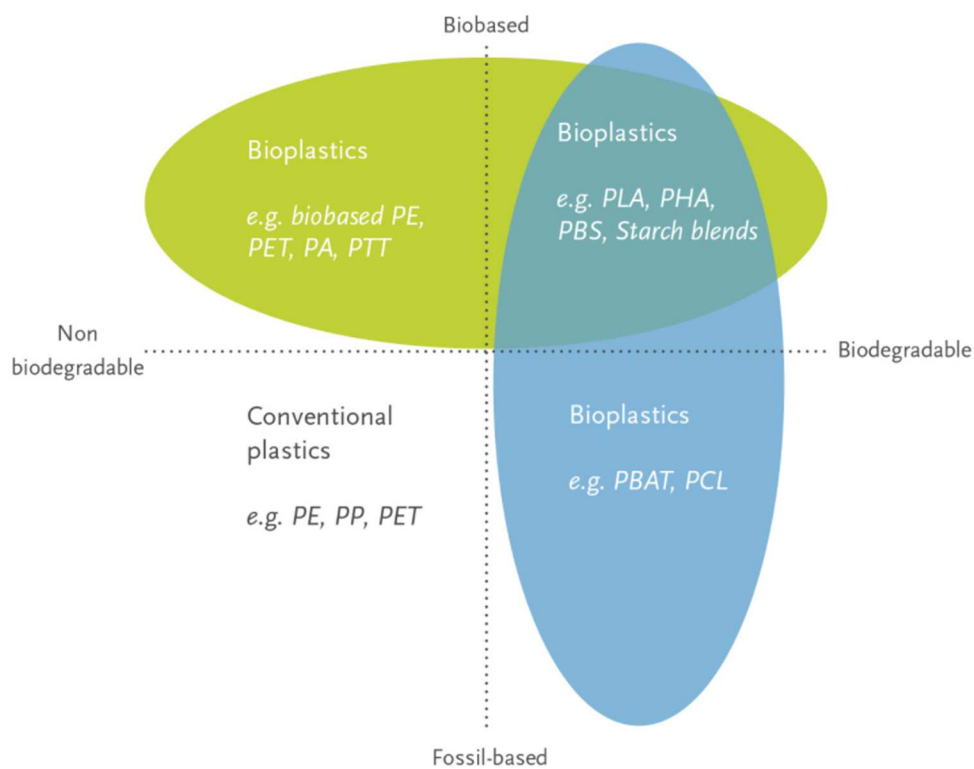


Figura 18. Esempi di bio-plastiche<sup>13</sup>.

Come già enunciato, è difficile riciclare una vernice o renderla bio-degradabile, poiché perderebbe le proprie performance, inoltre alcuni componenti delle vernici tendono a

eluirsi in acqua (lisciviazione) col tempo, pertanto sarebbero tossici per l'ambiente. Tuttavia, il fatto che sia possibile produrre dei leganti (agenti filmogeni) da biomasse e quindi in modo sostenibile, è sufficiente a rendere tali prodotti maggiormente sostenibili e quindi classificabili come "green"<sup>14</sup>.

### *3.2 Datazione al <sup>14</sup>C e normativa ASTM D6866*

Il carbonio è la base della vita ed è presente in tutti gli esseri viventi. Si trova in natura sotto forma di tre differenti isotopi: <sup>12</sup>C (abbondanza relativa: 99%), <sup>13</sup>C (abbondanza relativa: <1%) e <sup>14</sup>C (presente in tracce). Il <sup>14</sup>C (o radiocarbonio) ha origine negli strati superiori dell'atmosfera terrestre e si forma quando i neutroni generati dai bombardamenti delle radiazioni solari si scontrano con l'azoto dell'aria: una piccola parte di queste collisioni converte l'azoto in carbonio-14, come mostrato di seguito:



Quest'ultimo inizia immediatamente a decadere ma viene costantemente rigenerato. In questo modo, la quantità di <sup>14</sup>C presente nell'aria è relativamente costante. Il radiocarbonio reagisce immediatamente con l'ossigeno dell'aria e forma <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> che si disperde rapidamente in tutta l'atmosfera, per poi essere assorbita dalle piante durante la fotosintesi. Sebbene il <sup>14</sup>C subisca decadimento radioattivo anche all'interno dell'organismo vegetale, viene costantemente ripristinato attraverso la fotosintesi, per cui rimane presente in quantità costante, e in qualsiasi momento, la quantità di carbonio-14 nelle piante viventi è uguale alla quantità di <sup>14</sup>C nell'aria. Con la morte (ad esempio per sradicamento o recisione) la pianta cessa di assimilare anidride carbonica. Da quel momento in poi, il solo processo che si verifica è il decadimento radioattivo β<sup>-</sup> del <sup>14</sup>C, che procede fino alla sua totale scomparsa.

I laboratori di datazione al radiocarbonio sono in grado di misurare la quantità residua di <sup>14</sup>C presente in un fossile organico (fibre tessili, legno, ossa). Questo calcolo viene effettuato utilizzando il tempo di dimezzamento del <sup>14</sup>C, che corrisponde a circa 5.700 anni; ciò significa che ogni 5.700 anni la quantità di <sup>14</sup>C nel fossile si dimezza. Dopo 50.000 anni, non resta alcuna traccia di radiocarbonio, che scompare completamente a causa del decadimento radioattivo.

Di conseguenza, quando un laboratorio di datazione al radiocarbonio non individua carbonio-14 in un legante, giunge alla conclusione che la materia prima da cui esso è stato ottenuto abbia più di 50'000 anni e che sia, dunque, il petrolio, costituito da organismi fossili deceduti milioni di anni fa.

L'applicazione industriale della datazione al radiocarbonio è nota come "ASTM D6866". Questa normativa, una volta misurato il contenuto di carbonio-14 in un legante, permette di calcolare la quantità di prodotto realmente ottenuta da biomasse e quella ottenuta dal petrolio<sup>15</sup>. ASTM International (American Society for Testing and Materials) è un'autorevole organizzazione americana che si occupa di sviluppare e pubblicare standard tecnici per analizzare un'ampia varietà di materiali e prodotti. Il contenuto di radiocarbonio può essere misurato attraverso vari metodi, tra cui la spettrometria di massa (MS), secondo quanto stabilito dal Comitato Tecnico CEN/TC 411 del Comitato Europeo di Normazione (CEN) con la norma EN 16640:2017. La presente norma stabilisce anche che la quantità di carbonio biobased è esprimibile come frazione della massa o del carbonio totale del campione<sup>16</sup>.

Pertanto, la datazione al radiocarbonio è una tecnica efficace, che permette di misurare il contenuto biobased effettivo di un prodotto verniciante o di un legante definito "bio".

### *3.3 Breve cronistoria dei prodotti vernicianti rinnovabili*

I prodotti vernicianti ottenuti da materie prime rinnovabili sono certamente prodotti del futuro, tuttavia, la loro scoperta risale a molto tempo addietro, di fatti, le vernici a base di olio di lino erano già note agli antichi Egizi. Nel 1800 sono nati i primi prodotti al solvente derivanti da due oli naturali: la colofonia, una resina vegetale e la gommalacca, una secrezione prodotta dalla femmina dell'insetto *Laccifer Lacca*, specie distribuita in Asia<sup>17</sup>. Per le prime formulazioni al solvente a base di nitrocellulosa bisogna attendere gli anni '20 del 1900 ma anche se questi prodotti sono dotati di buone caratteristiche estetiche, mostrano purtroppo performance deludenti e un contenuto naturale modesto. Negli anni '30 emergono invece le prime resine poliesteri ossidrilate, contenenti una discreta percentuale di oli vegetali, che saranno rese note in seguito come resine alchidiche. Questi prodotti, opportunamente combinati con dei

poliisocianati, daranno poi origine a una delle classi di leganti più impiegate in Europa ancora oggi: le resine poliuretatiche, capaci di rispondere a svariate esigenze per via delle notevoli performance<sup>14</sup>.

### 3.4 Prodotti vernicianti bio-based: dati di mercato

I rivestimenti totalmente bio-based occupano attualmente una minima parte del mercato globale: soltanto 1-3% in termini di volume e 5% in termini di venduto. Ciò è dovuto anche al ribasso del prezzo del petrolio avvenuto di recente.

George Pilcher, dell'impresa consulente ChemQuest, stimò nel 2018 il valore del mercato mondiale di vernici e rivestimenti pari a 141,5 miliardi di euro, al quale il commercio dei prodotti 100% bio-based contribuì solo per 7 miliardi di euro, ovvero per il 5%, che sale al 10% se si considerano anche i prodotti con un contenuto bio-based inferiore al 100% (Figura 19). Fortunatamente, gli esperti ritengono che la domanda di questi prodotti crescerà nei prossimi anni.

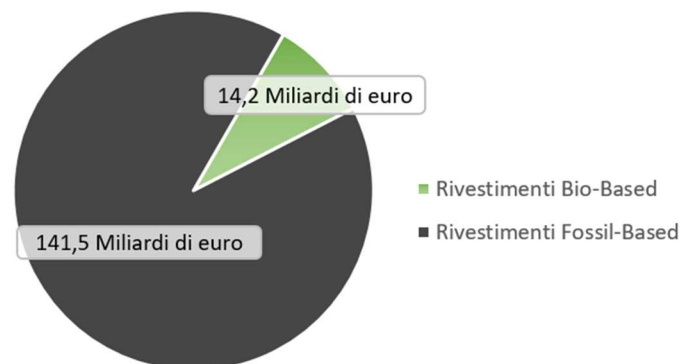


Figura 19. Rapporto tra il mercato globale di vernici e rivestimenti derivanti da fonti fossili e quello dei prodotti dichiarati bio-based (2018).

I maggiori leader dell'innovazione che concerne i sistemi vernicianti bio-based sono alcuni Paesi del Nord Europa, comprendenti Paesi Bassi, Belgio, Lussemburgo, Francia e Germania, grazie anche a una considerevole sensibilità ambientale dei consumatori autoctoni, che prediligono i prodotti ecologici e sostenibili a quelli tradizionali. Sfortunatamente, al di fuori del vecchio continente vi è soltanto un interesse sporadico delle aziende verso questi prodotti.

Attualmente, circa il 90% dei sistemi vernicianti bio-based viene impiegato in prodotti edili decorativi, in gran parte per pareti interne, e vi è tuttora scarsa applicazione in rivestimenti industriali o anti-corrosione, a causa della frequente difficoltà nel raggiungimento dei requisiti di qualità. Ad oggi, esistono due tipologie principali di prodotti bio-based per applicazioni edilizie: emulsioni a base acquosa di resine alchidiche ottenute da oli vegetali o dispersioni polimeriche a base acqua realizzate da bio-nafta, derivante a sua volta dalla fermentazione dello zucchero.

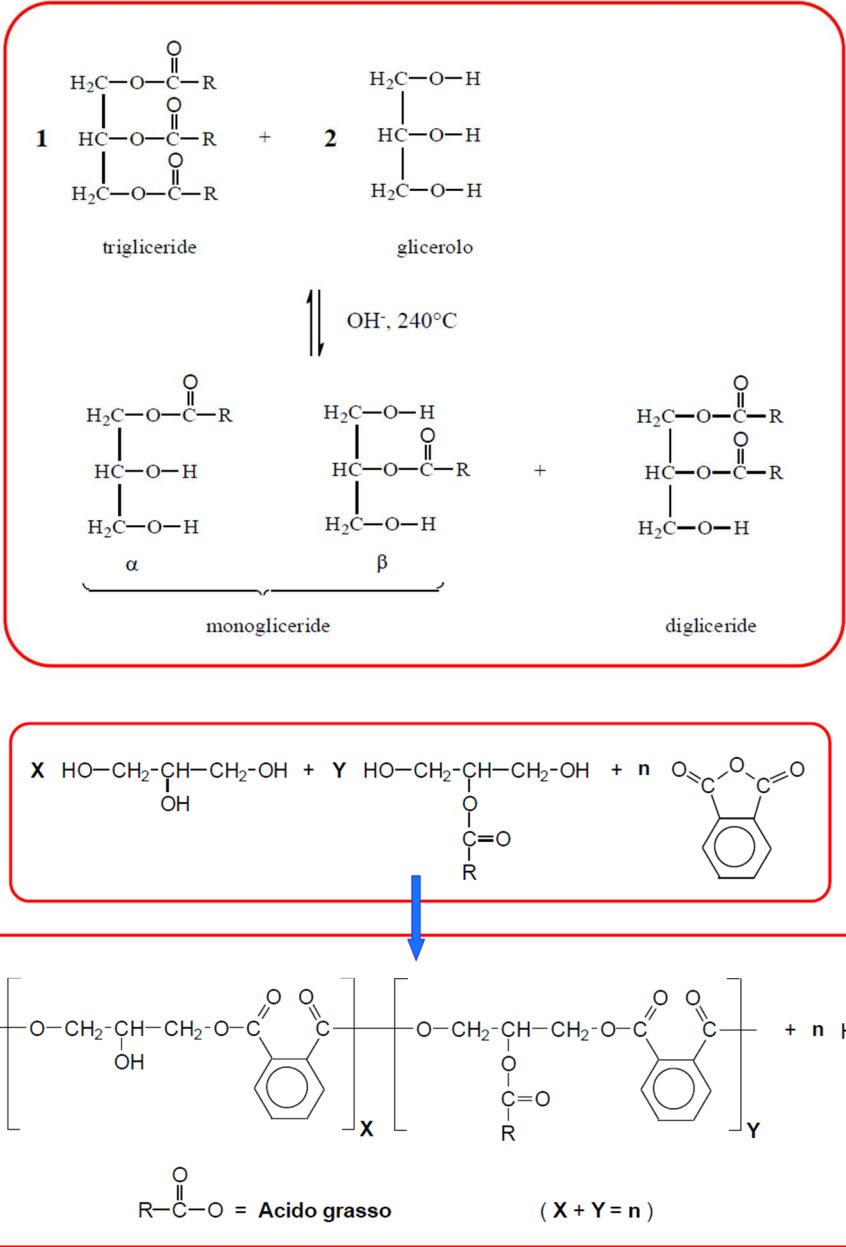


Figura 20. Struttura generica di una resina alchidica ottenuta dal processo monogliceride.

Le resine alchidiche in emulsione acquosa sono l'alternativa attualmente più impiegata in Francia e nell'Europa Meridionale, che sfrutta la polimerizzazione tra il monogliceride ottenuto dagli oli vegetali, il glicerolo (o polioli plant-based), e un acido dicarbossilico o un'anidride (Figura 20)<sup>3</sup>.

Teoricamente, è possibile ottenere delle resine alchidiche rinnovabili al 100%, poiché il glicerolo e numerosi polioli possono essere ottenuti dagli oli vegetali, inoltre esistono svariati acidi dicarbossilici ricavabili da biomasse e, negli ultimi anni, si sono svolti alcuni studi sull'ottenimento di un derivato rinnovabile dell'anidride ftalica, utilizzando come reagenti di partenza 2-metilfurano e anidride maleica, entrambi ricavabili da biomasse (Figura 21)<sup>18</sup>.

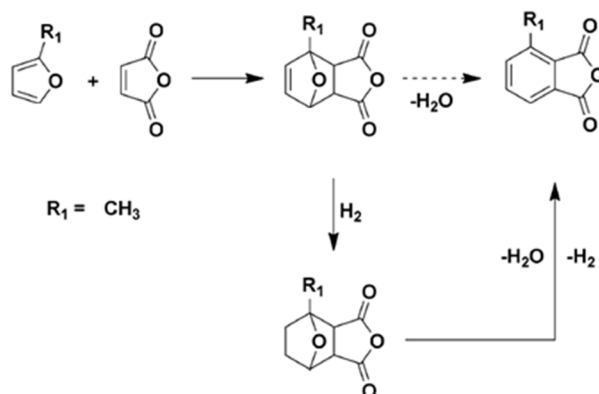


Figura 21. Schema di sintesi di un'anidride ftalica da reagenti rinnovabili.



## Capitolo 4: Elevate performance, ridotto impatto ambientale

### 4.1 Resine epossidiche da epichloridrina bio-based

Le resine epossidiche vengono utilizzate nell'industria dei rivestimenti da decenni, grazie alla loro considerevole adesione e resistenza alla corrosione: spesso, infatti, i telai delle automobili e le strutture metalliche adibite alla costruzione sono rivestite con primer epossidici.

Ancora oggi il 75% delle resine epossidiche viene prodotto dal bisfenolo A e dall'epichloridrina (ECH), entrambi ottenuti da fonti fossili e per la reticolazione si impiegano solitamente delle diammine alifatiche (Figura 22).

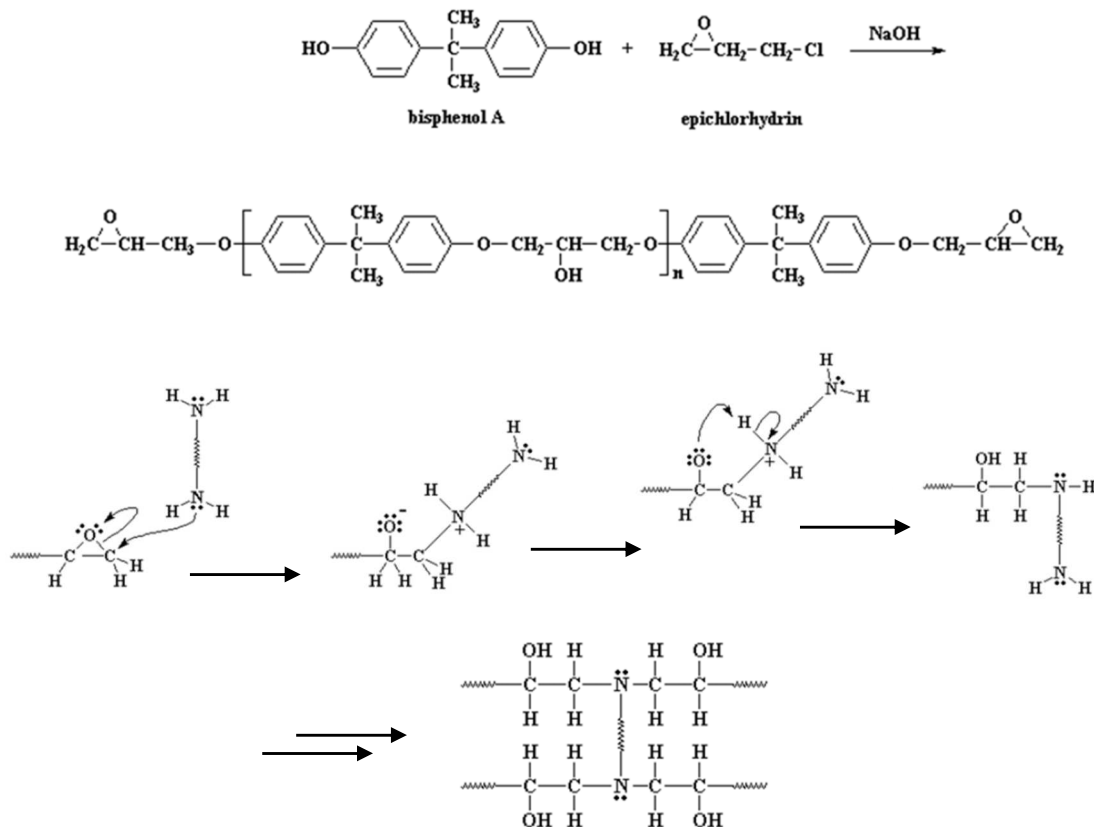


Figura 22. Sintesi e reticolazione di una resina epossidica.

Attualmente<sup>3</sup>, i produttori di resine epossidiche si stanno impegnando per aumentare il contenuto di carbonio biogenico nei loro prodotti, introducendo l'epichloridrina bio-

based. L'azienda ABT (Advanced Biochemical Thailand) produce epicloridrina bio-based dal glicerolo (processo Epicerol<sup>®</sup>) generato a sua volta come sottoprodotto nel processo di transesterificazione degli oli vegetali con MeOH per la produzione di biodiesel (FAME).

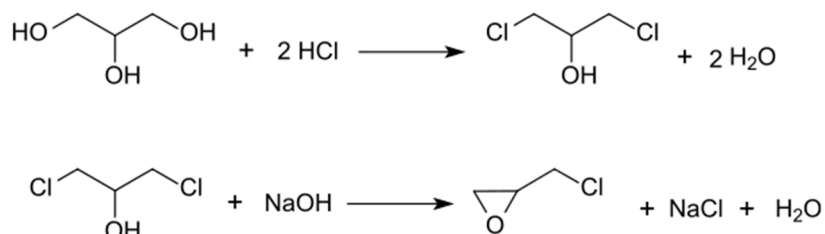


Figura 23. Sintesi di ECH rinnovabile dal glicerolo (processo Epicerol<sup>®</sup>).

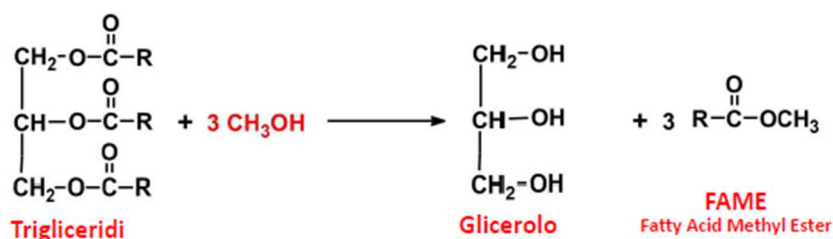


Figura 24. Transesterificazione degli oli vegetali con MeOH per la sintesi di biodiesel.

In tal modo, il glicerolo, che sarebbe uno scarto, viene invece valorizzato, secondo uno dei principi cardine della chimica sostenibile.

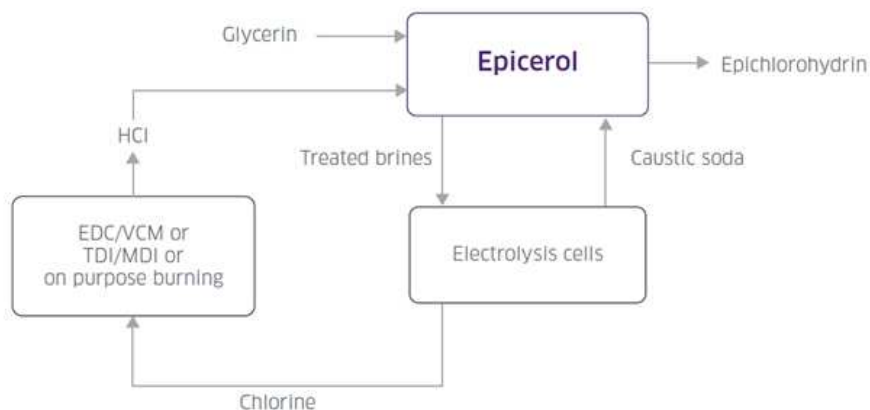


Figura 25. Diagramma a blocchi relativo alla produzione di epicloridrina tramite il processo Epicerol<sup>®19</sup>.

La ABT produce ECH bio-based fin dal 2012, sfruttando tecnologie che consentono una riduzione dei sotto-prodotti clorurati superiore all'80%, nonché una diminuzione notevole degli effluenti liquidi. In Figura 25 è mostrata la produzione di ECH rinnovabile mediante il processo Epicerol<sup>®</sup>, in forma di diagramma a blocchi.

La sostituzione dell'ECH petrol-based con quella biogenica è incentivata, in quanto l'impiego del reagente rinnovabile non implica alcuna perdita delle performance del prodotto finale, né richiede l'acquisto di altre apparecchiature o modifiche al processo industriale. In aggiunta, il Life Cycle Assessment dell'epicloridrina bio-based ha dimostrato che l'impiego di 1 milione di tonnellate di ECH rinnovabile comporterebbe un calo delle emissioni di CO<sub>2</sub> equivalente a 2,56 milioni di tonnellate. Ciò si traduce in una riduzione del Global Warming Potential (GWP) pari al 61%, di cui un 34% è dovuto alla cattura della CO<sub>2</sub> biogenica e il restante 27% è attribuito alla riduzione dell'emissione di gas serra (Figura 26). Le stime rivelano, inoltre, che l'epicloridrina prodotta in questo modo consente un risparmio di energia non rinnovabile pari al 57%.

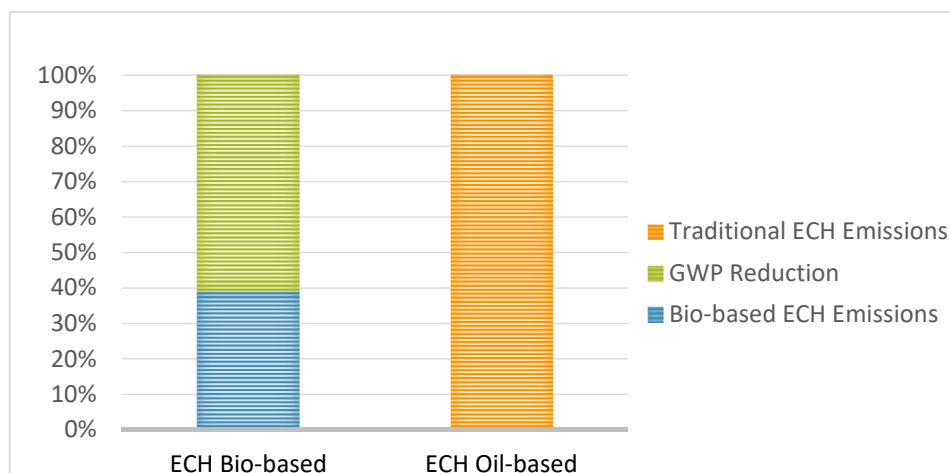


Figura 26. Lyfe Cycle Assesment (LCA) eseguito sull'ECH bio-based e sulla ECH ottenuta da propilene.

Il mercato asiatico è quello in cui si riscontra la maggior domanda di epicloridrina (Figura 27) e la Cina contribuisce alla domanda asiatica per un 30%.

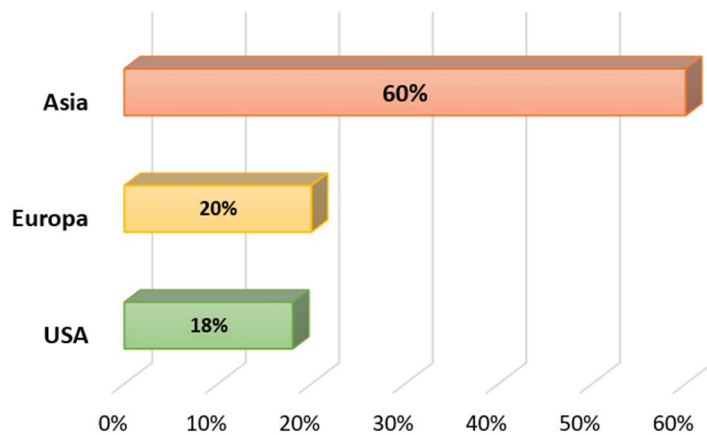


Figura 27. Distribuzione della domanda globale di epichloridrina (1,5 milioni di tonnellate/anno).

In Figura 28 è riportata una formulazione tradizionale di un primer epossidico bicomponente anti-corrosione: il contenuto di carbonio rinnovabile di tale formulazione è stato messo a confronto con quello di una formulazione innovativa, maggiormente sostenibile, escludendo gli additivi inorganici.

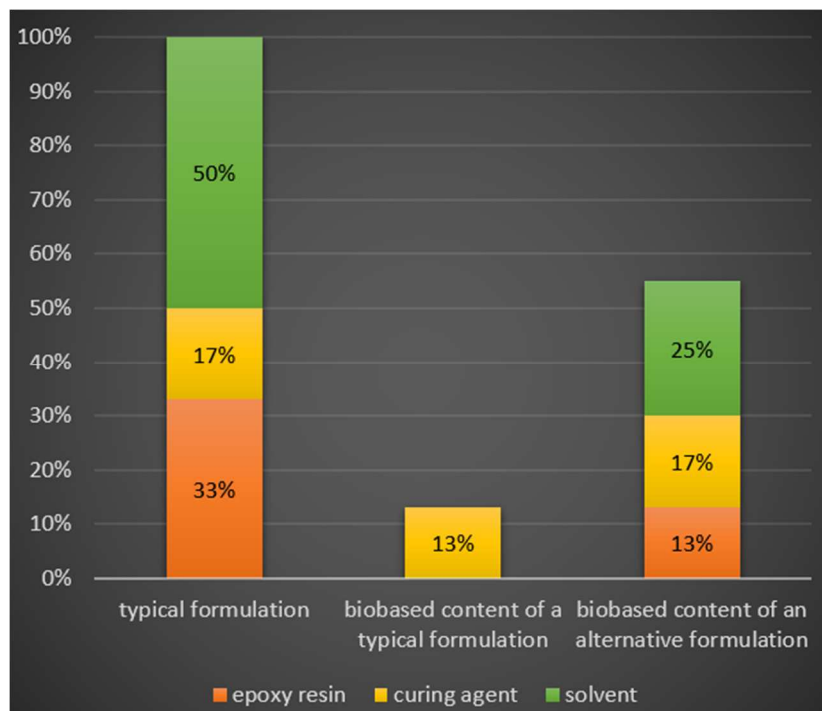


Figura 28. Composizione e contenuto bio-based di una tipica formulazione di un primer epossidico anti-corrosione, messi a confronto con quelli di una formulazione alternativa, più sostenibile.

Come si può evincere dal precedente istogramma, il contenuto di C bio-based nelle formulazioni tradizionali ammonta soltanto al 13%, ed è dovuto esclusivamente all'indurente. Formulazioni di nuova generazione consentono di incrementare il contenuto rinnovabile sino al 55%, impiegando solventi ed ECH bio-based e sostituendo l'agente indurente con uno bio-genico, ad esempio, ammine aromatiche ottenute dall'olio del guscio di anacardi (scarti alimentari).

L'istogramma riportato in Figura 29 mostra la composizione e il contenuto bio-based di un rivestimento epossidico a basso contenuto di solventi, messo a confronto con un prodotto di nuova formulazione. Quest'ultimo vanta un contenuto rinnovabile del 57%, mentre la formulazione classica raggiunge soltanto un valore pari al 22%, dovuto all'indurente e al solvente reattivo.

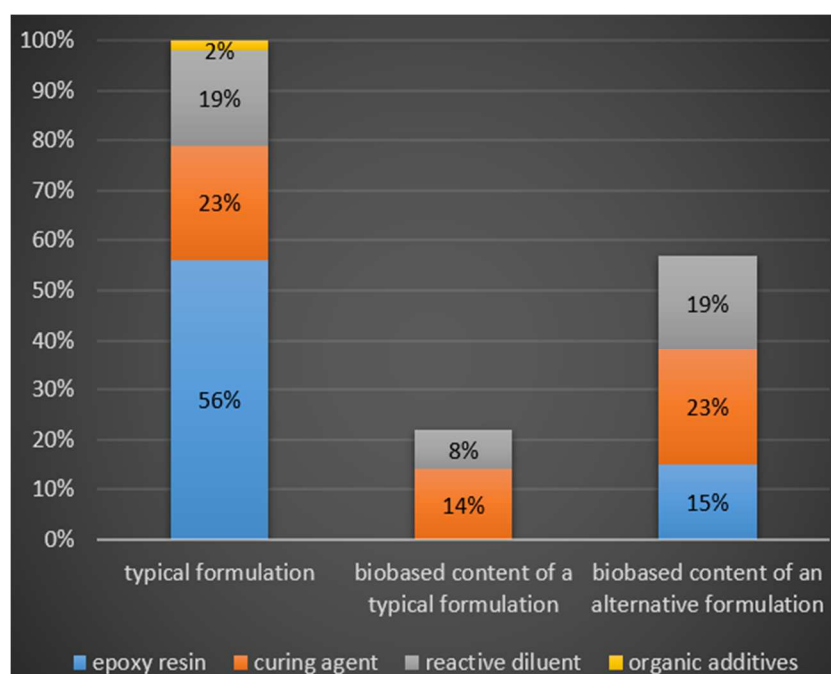


Figura 29. Composizione e contenuto bio-based di una tipica formulazione di un rivestimento epossidico a basso contenuto di solventi, messi a confronto con quelli di una formulazione più sostenibile.

Si potrebbe ulteriormente incrementare il contenuto di C rinnovabile del prodotto finito impiegando dei diluenti reattivi derivati da ECH biobased oppure utilizzando solventi generati da materie prime naturali, come l'etil acetato, che si può ottenere dal bio-EtOH, o l'acido acetico dalla fermentazione delle biomasse. Tuttavia, alcuni di questi processi sono ancora in fase di studio.

Attualmente, la ABT sta direzionando la sua ricerca verso i composti fenolici bio-genici,

alternativi al bisfenolo A, come la lignina, l'isosorbide o altre sostanze plant-based, poiché sfruttare tali sostanze permetterebbe di realizzare delle resine epossidiche rinnovabili al 100%.

L'epicloridrina può reagire in effetti con molte sostanze naturali, che possono essere considerate dei validi sostituti rinnovabili del Bisfenolo A. Un esempio sono la colofonia (una resina naturale) o il cardanolo (lipide fenolico estratto dal guscio di anacardi) oppure alcuni saccaridi, come l'isosorbide (ottenibile dal glucosio, quindi dall'amido o dalla cellulosa) ed altre molecole bio-geniche, come l'acido gallico (sostanza plant-based), l'acido itaconico (prodotto dalla fermentazione del glucosio) e acidi dicarbossilici furanici, ottenibili dal fruttosio per disidratazione e ossidazione.

#### 4.2 Resine epossidiche rinnovabili e riprocessabili

Un approccio interessante<sup>20</sup> per la sintesi di una resina epossidica rinnovabile e riciclabile prevede l'uso di epicloridrina, che può essere ottenuta dal glicerolo, e di isosorbide, ottenibile dal glucosio (Figura 30).

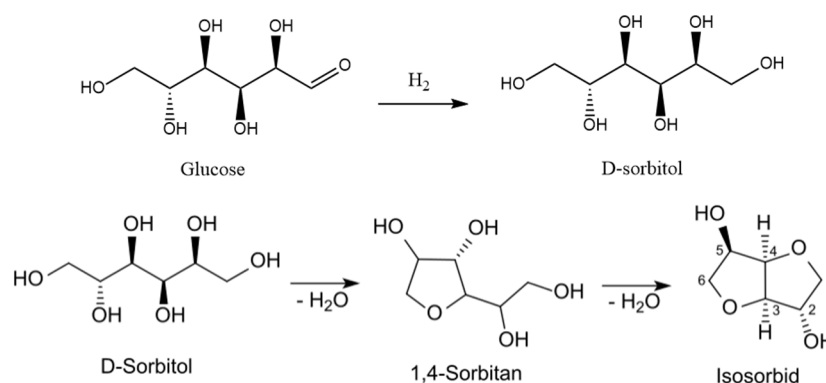


Figura 30. Sintesi dell'isosorbide dal glucosio.

Il precursore della resina epossidica IS-EPO ottenuto dalla reazione fra l'isosorbide e la ECH viene fatto reagire successivamente con 4,4'-disulfanedildianilina (MDS): in tal modo si ottiene la resina riprocessabile MDS-EPO. Lo schema di reazione è illustrato in Figura 31. La resina epossidica MDA-EPO, ottenibile con 4,4'-metilendianilina (MDA), viene usata come termine di paragone, in quanto prodotto rinnovabile ma non riprocessabile.

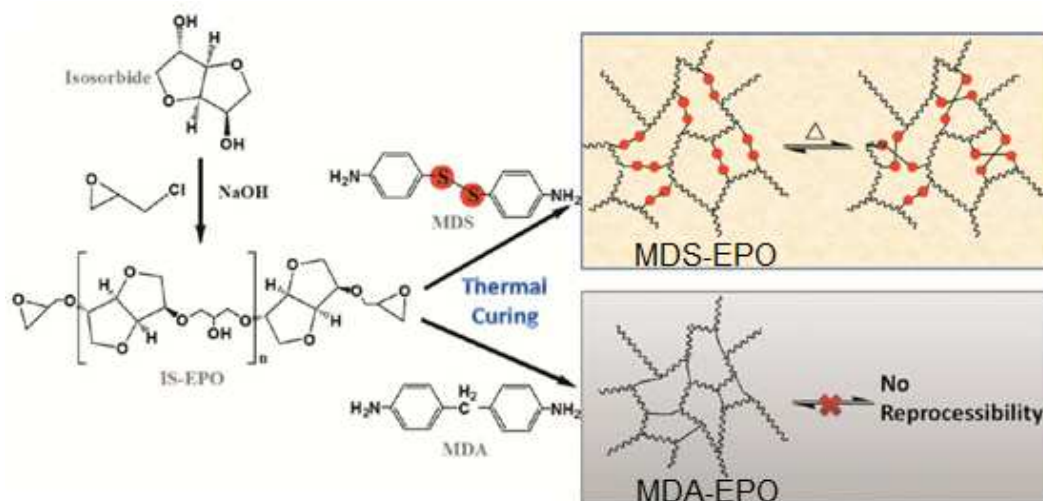


Figura 31. Sintesi di una resina epossidica rinnovabile e riprocessabile (MDS-EPO) a base di isosorbide ed ECH e di una resina epossidica analoga, rinnovabile ma non riprocessabile (MDA-EPO).

L'isosorbide è stato scelto in quanto conferisce ai materiali polimerici elevate temperature di transizione vetrosa ( $T_g$ ) e stabilità termica, requisito fondamentale se si mira alla produzione di un composto riprocessabile. Il metodo di sintesi usato per il precursore IS-EPO è economico, produce alte rese, ed è applicabile su scala industriale. La resina epossidica ottenuta (MDS-EPO) rientra nei materiali classificati come "vetrimeri", una classe di materiali termoindurenti che possiedono legami covalenti dinamici, ovvero reversibili in determinate condizioni. Essi si comportano come normali materiali termoindurenti alle temperature di servizio, ma a temperature elevate sono soggetti a cambiamenti strutturali, dovuti al rapido scambio dei legami covalenti dinamici.

La presenza di legami covalenti dinamici (legami S-S) nella resina MDS-EPO determina la capacità del materiale di auto-rigenerarsi. Normalmente, i materiali termoindurenti danneggiati da scalfitture o crepe non sono riparabili, pertanto vengono sostituiti da materiali nuovi per essere poi inceneriti o gettati nelle discariche, provocando ingenti quantità di scarti e problemi ambientali. Nel caso dei rivestimenti, infatti, si procede con la rimozione del prodotto verniciante danneggiato e l'applicazione di quello nuovo sul substrato, ma è un processo costoso, che genera molti scarti di materiale polimerico<sup>21</sup>.

Il materiale MDS-EPO, invece, una volta danneggiato, necessita solo del riscaldamento per attivare lo scambio dei legami disolfuro, che causa la riparazione

della superficie danneggiata. Tale comportamento è visibile nell'immagine riportata in Figura 32, dove un campione del materiale in esame presenta una micro-cricca, che si auto ripara dopo 1 ora di riscaldamento a 100 °C.

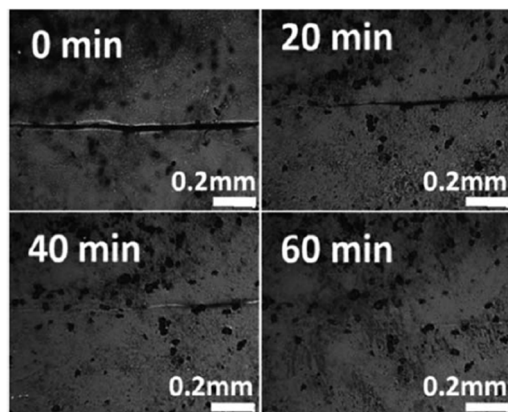


Figura 32. Immagini al microscopio ottico di una cricca generata nella resina MDS-EPO, sottoposta a riscaldamento a 100 °C, per tempi successivi.

Quando una forza meccanica esterna agisce sul materiale in questione, provocando la rottura di alcuni legami disolfuro, si formano dei tioli radicali, che rapidamente effettuano uno scambio di ponti disolfuro. Questo meccanismo è accelerato ad alte temperature e determina l'auto-riparazione del materiale (nota come "self-healing") nonché la sua capacità di essere riprocessato.

È stato indagato anche il comportamento del materiale in seguito a un danneggiamento "catastrofico": la resina rinnovabile MDS-EPO è stata macinata fino a ottenere una polvere, dopodiché è stata sottoposta a una pressa a caldo, a 100 °C per 1 h (Figura 33).

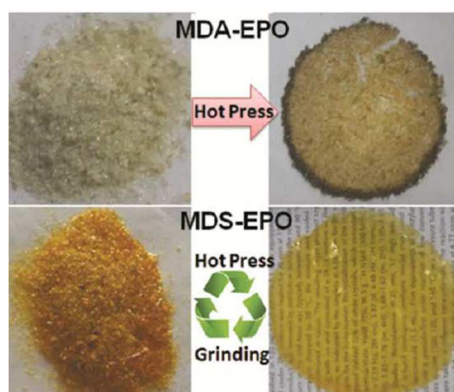


Figura 33. Frammenti riprocessati di MDA-EPO (sopra) e di MDS-EPO (sotto).



Si è ottenuto un film trasparente, omogeneo ed integro, dimostrando che è possibile riprocessare i frammenti del campione. Lo stesso procedimento, eseguito sulla resina MDA-EPO, ha prodotto soltanto una polvere compatta, che non mostra proprietà meccaniche degne di nota.

Occorre notare che la capacità auto-riparante del rivestimento ne incrementa il tempo di vita (cioè la durabilità), riducendo la velocità con cui le risorse vengono consumate per la produzione di nuovi prodotti vernicianti sostitutivi. Questo è in linea con l'idea di "prodotto sostenibile".

Nell'intento di determinare l'effettiva riciclabilità della resina MDS-EPO, si sono eseguiti 3 cicli di rilavorazione, comprendenti ciascuno la macinazione e il ripristino del materiale tramite pressa a caldo.

Il grafico sforzo-deformazione della resina epossidica (Figura 34) è tipico di un materiale termoindurente: mostra una caduta improvvisa dello sforzo, cioè una rottura fragile.

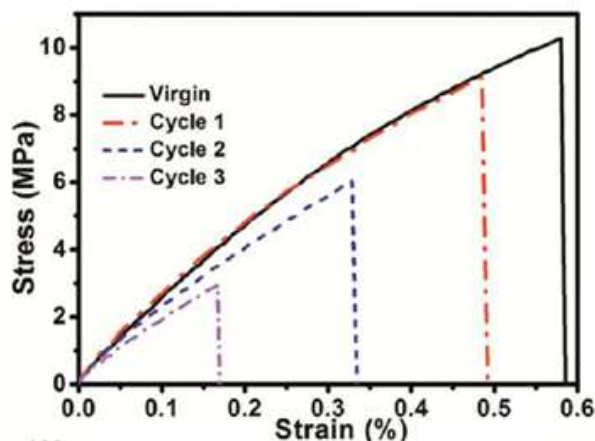


Figura 34. Curve sforzo-deformazione della resina MDS-EPO vergine e riprocessata 3 volte.

La Tabella 1 mostra le principali proprietà meccaniche e termiche della resina MDA-EPO e della resina MDS-EPO (vergine e riciclata). La mancanza di labili ponti disolfuro nella resina epossidica ottenuta con MDA (MDA-EPO) fa sì che questo materiale possieda proprietà meccaniche leggermente superiori a quelle della resina ottenuta con MDS (MDS-EPO), come si può evincere dai dati riportati, tuttavia quest'ultima è riciclabile, vantaggio non di poco conto.

Tabella 1. Proprietà termo-meccaniche della resina MDS-EPO (vergine e riciclata) e della resina MDA-EPO. E: modulo di Young,  $\sigma_b$ : sforzo di trazione;  $\varepsilon_b$ : allungamento a rottura;  $T_g$ : temperatura di transizione vetrosa;  $T_5$  ( $T_{onset}$ ): temperatura di degradazione.

	$E$ (GPa)	$\sigma_b$ (MPa)	$\varepsilon_b$ (%)	$T_g$ (°C)	$T_5$ (°C)
MDS-EPO	$1.99 \pm 0.13$	$10.98 \pm 2.21$	$0.60 \pm 0.17$	41.4	268.8
Cycle 1	$2.06 \pm 0.09$	$9.07 \pm 1.05$	$0.48 \pm 0.07$	39.2	263.4
Cycle 2	$1.85 \pm 0.03$	$6.25 \pm 0.78$	$0.33 \pm 0.04$	38.9	256.7
Cycle 3	$1.77 \pm 0.24$	$2.84 \pm 0.34$	$0.17 \pm 0.04$	34.1	250.5
MDA-EPO	$2.36 \pm 0.21$	$11.37 \pm 1.93$	$0.94 \pm 0.23$	37.3	291.4

Le proprietà meccaniche risultano ben conservate dopo il primo riciclo (Figura 35) ma, ad eccezione del modulo di Young, che si mantiene sempre superiore all'80% del valore iniziale, i valori diminuiscono sensibilmente in seguito a 2 o 3 riciclaggi.

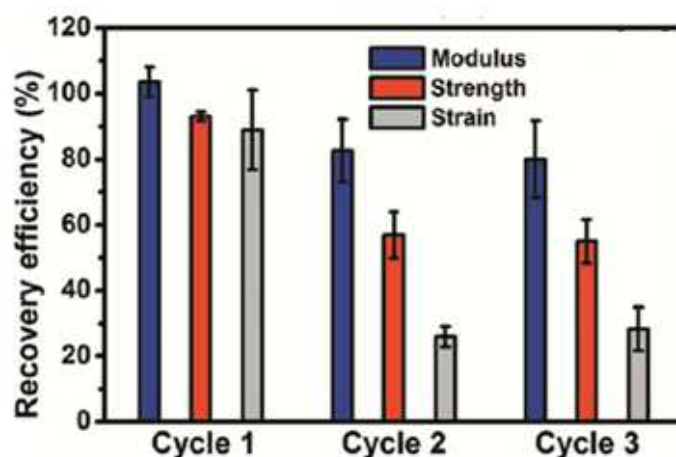


Figura 35. Efficienza di conservazione delle proprietà meccaniche nei processi di riciclo dell'MDS-EPO.

La diminuzione delle proprietà meccaniche potrebbe essere attribuita all'ossidazione dei radicali solfuro che avviene ad alte temperature e quindi alla diminuzione dei ponti disolfuro (S-S) e alla ripetuta macinazione della resina, che potrebbe provocare la rottura di svariati legami C-C e quindi un crollo del peso molecolare.

L'analisi termica, effettuata tramite calorimetria differenziale a scansione (DSC) (Figura 36a) evidenzia la diminuzione progressiva della  $T_g$  in seguito ai cicli di rilavorazione, fenomeno dovuto alla rottura di legami S-S o di legami C-C, che implica

una minore densità di reticolazione. Ciò è testimoniato anche dalla riduzione della stabilità termica, osservabile nel termogramma TGA (Figura 36b).

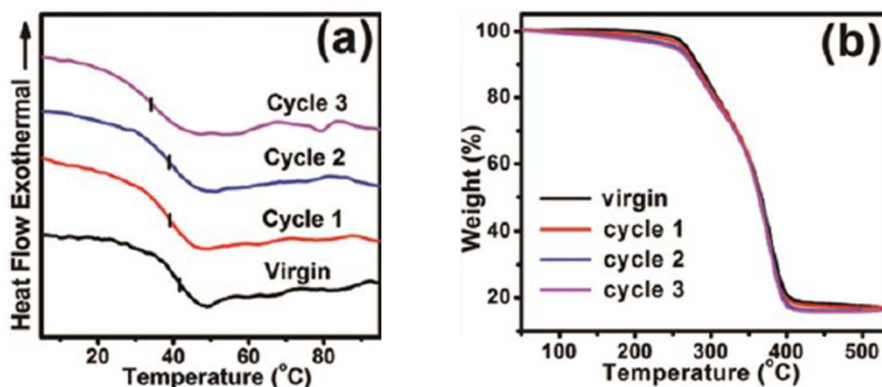


Figura 36. Termogrammi DSC (a) e TGA (b) della resina epossidica rinnovabile MDS-EPO.

Grazie alla presenza dei legami labili S-S, inoltre, la resina epossidica MDS-EPO può essere degradata nuovamente a biorisorsa in soluzioni alcaline acquose, mentre in precedenti studi la degradazione richiedeva l'utilizzo di solventi organici e temperature elevate, in contrasto ai principi cardine della Green Chemistry.

Per dimostrare ciò, le resine epossidiche MDA-EPO e MDS-EPO sono state immerse in soluzioni di NaOH al 5% m/m. A causa dell'idrosolubilità dell'isosorbide entrambi i materiali polimerici si rigonfiano, ma si degrada esclusivamente la resina MDS-EPO, richiedendo solo 3 h per la degradazione totale (Figura 37).

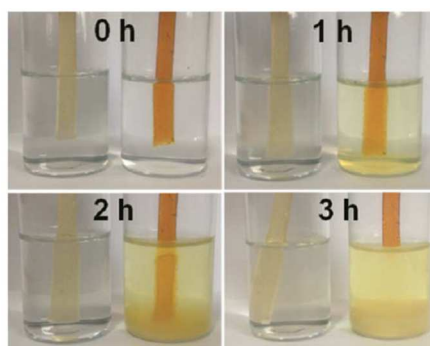


Figura 37. Fotografie della resina MDA-EPO (flacone a sinistra) e della resina MDS-EPO (flacone a destra) immerse in soluzioni di NaOH al 5% m/m, in tempi successivi.

Un prodotto verniciante biobased, costituito da un legante epossidico termoindurente riciclabile si inserirebbe certamente nel mercato dei prodotti green, in quanto la produzione media annua dei materiali polimerici sintetici ammonta a 140 milioni di tonnellate e meno del 10% di questo valore viene riciclato<sup>22</sup>, per cui, il bioaccumulo degli scarti polimerici costituisce un serio pericolo per l'intero ecosistema terrestre. La strategia ivi presentata costituisce un punto d'innovazione, poiché permette di rendere riciclabile una resina epossidica termoindurente, che sarebbe normalmente infusibile e non riprocessabile.

Combinare i vantaggi di un materiale termoindurente con quelli di un materiale termoplastico genera molteplici e interessanti applicazioni per i rivestimenti del futuro.

### 4.3 Resine poliuretaniche rinnovabili da oli vegetali

#### 4.3.1 Caratteristiche degli oli vegetali

Attualmente, la stragrande maggioranza dei polioli usati per la sintesi dei poliuretani viene ottenuta dai polieteri, originati a loro volta da ossido di etilene e ossido di propilene fossil-based<sup>12</sup>. Nell'ultima decade, però, sono stati condotti degli studi per ottenere poliuretani a partire da oli vegetali: questi ultimi sono stati impiegati per la produzione di polioli rinnovabili, i quali sono stati fatti reagire con poliisocianati o diisocianati per ottenere dei poliuretani ad elevato contenuto bio-based.

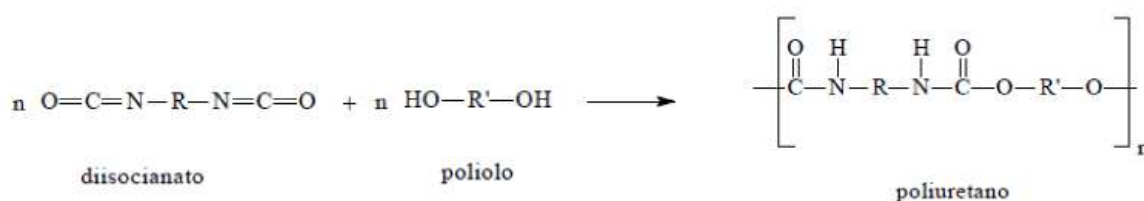


Figura 38. Sintesi di un poliuretano.

Gli oli vegetali sono relativamente economici e disponibili in grandi quantità. Tra il 2019 e il 2020 la produzione globale è risultata pari a circa 200 milioni di tonnellate<sup>23</sup>, per cui gli oli vegetali risultano adatti come materie prime per produzioni su larga scala. In aggiunta, si possono ottenere da coltivazioni non adibite all'alimentazione umana e

sono fonti rinnovabili, alternative al petrolio, che invece è destinato ad esaurirsi nell'arco di circa duecento anni, secondo il vecchio ma accurato modello di Hubbert.

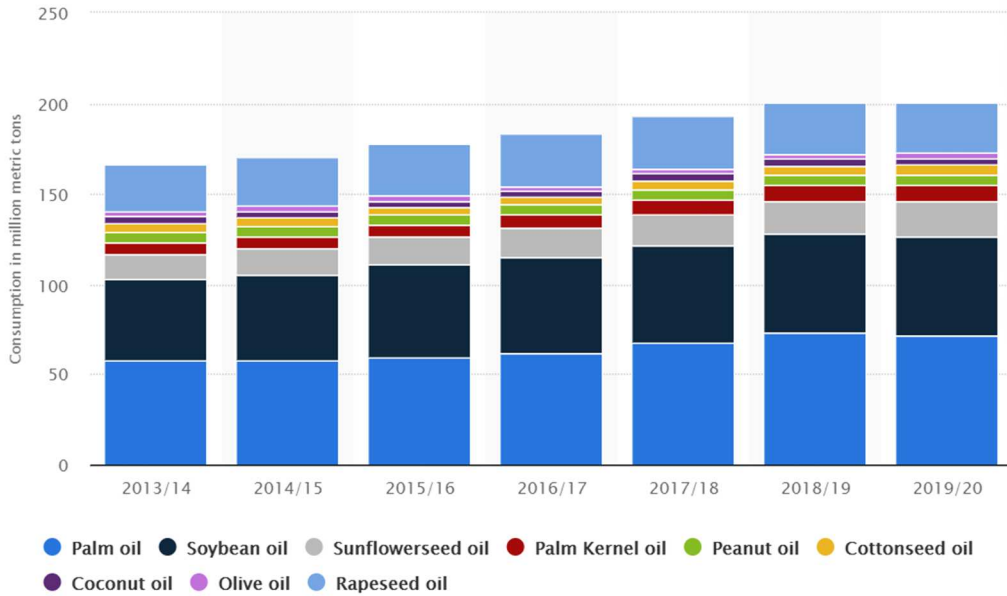


Figura 39. Consumo globale degli oli vegetali tra il 2013 e il 2020 (in milioni di tonnellate) per tipo di olio.

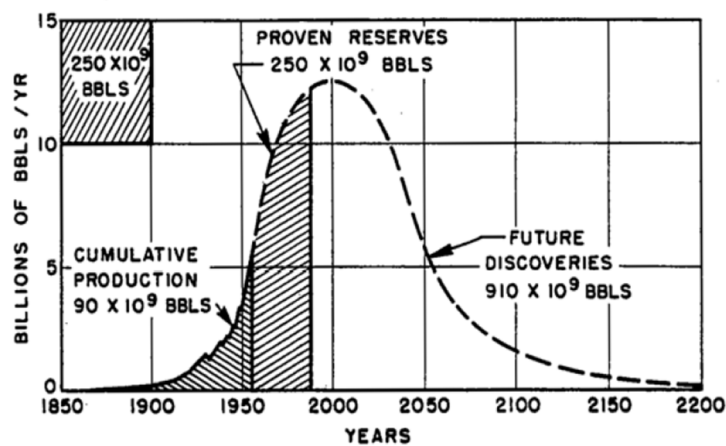


Figura 40. Curva predittiva di Hubbert (1956) riguardante la produzione mondiale di petrolio greggio, stimando le risorse dell'epoca in 1250 miliardi di barili.

La maggior parte degli oli vegetali è ancora impiegata per uso alimentare, mentre solo il 15% viene impiegato come precursore per la sintesi di sostanze chimiche e materiali polimerici.

Gli oli vegetali sono identificati chimicamente come trigliceridi (Figura 41), esteri del glicerolo ed acidi grassi.

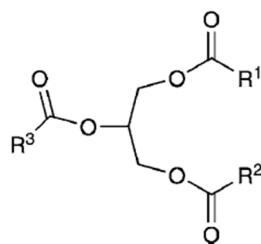


Figura 41. Struttura chimica di un trigliceride.

Gli acidi grassi di cui sono costituiti possiedono solitamente da 8 a 24 atomi di carbonio e contengono da 0 a 5 doppi legami C=C, presenti in gran parte in configurazione cis e non coniugati fra loro (isolati). La Tabella 2 mostra gli acidi grassi più comunemente riscontrati negli oli vegetali.

Tabella 2. Acidi grassi più comuni riscontrati negli oli vegetali.

Fatty Acid	Structure
Palmitic (C16:0)	
Stearic (C18:0)	
Oleic (C18:1)	
Linoleic (C18:2)	
Linolenic (C18:3)	
Ricinoleic (C18:1 OH)	

Uno degli oli vegetali più studiati e usati per la produzione di polioli rinnovabili è l'olio di semi di soia, poiché la soia è una pianta coltivata ovunque nel mondo e in grandi quantità: tra il 2016 e il 2018 la produzione mondiale di soia ammontò a 351 milioni di tonnellate<sup>24</sup>.

Anche l'olio di ricino è impiegato molto a livello industriale, poiché è un olio non edibile e contiene già naturalmente gruppi OH che possono reagire con poliisocianati. Questo fatto rende economicamente vantaggioso il suo utilizzo per la sintesi di PU bio-

based, in quanto non è necessario inserire i gruppi idrossilici nella molecola di trigliceride per la successiva reazione con un poliisocianato. Un'altra peculiarità di quest'olio vegetale è che i gruppi idrossile sono distribuiti nella molecola in modo uniforme e ciò si ripercuote positivamente sulle proprietà meccaniche finali del poliuretano (ad es. la rigidità), in quanto la macromolecola possiede una reticolazione uniforme. La struttura della ricinoleina<sup>25</sup>, componente maggioritario dell'olio di ricino, è mostrata in Figura 42.

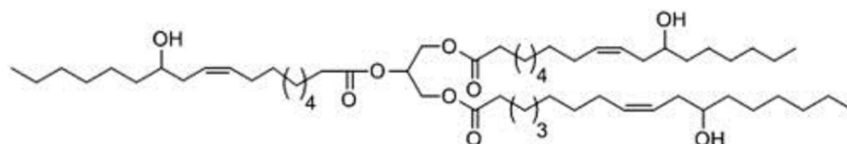


Figura 42. Ricinoleina, trigliceride preponderante nell'olio di ricino.

Sono di uso frequente anche l'olio ottenuto dai semi di girasole, quello estratto dai semi di lino, l'olio di canola (varietà mutante della colza) e l'olio di mais. Tuttavia, a eccezione dell'olio di ricino, praticamente nessun olio vegetale contiene i gruppi ossidrilici necessari per la reazione di polimerizzazione con diisocianati ma, fortunatamente, i doppi legami C=C e i gruppi esterei dei trigliceridi vegetali possono essere convertiti in gruppi ossidrilici tramite consuete modificazioni chimiche (epossidazione, idrogenazione).

Occorre aver presente che per ottenere buone proprietà nel poliuretano finale è necessario che il trigliceride contenga una media di almeno 2,5 legami C=C. Difatti, l'olio di palma potrebbe essere un buon candidato per la produzione di poliuretani bio-based, vista la sua grande disponibilità, ma il suo basso grado di insaturazione, pari 1,7 legami C=C per trigliceride, lo rende in realtà poco adatto a questo scopo. L'olio ottenuto dai semi di soia, invece, contiene un considerevole numero di doppi legami C=C, pari a 4,6 per trigliceride, mentre l'olio di ricino ha un valore di insaturazione pari a 2,7. Per questo essi sono ritenuti i più promettenti per applicazioni industriali<sup>26</sup>.

### 4.3.2. Produzione di resine poliuretaniche da oli vegetali

La maggior parte dei polioli prodotti da oli vegetali si ottiene per epossidazione dei doppi legami contenuti nei trigliceridi (Figura 43). Generalmente il perossiacido viene formato in situ, per reazione tra  $H_2O_2$  e acido acetico o acido formico. Questo metodo è usato in molti processi commerciali e consente una buona resa di olio epossidato (tra il 75 e il 90%).

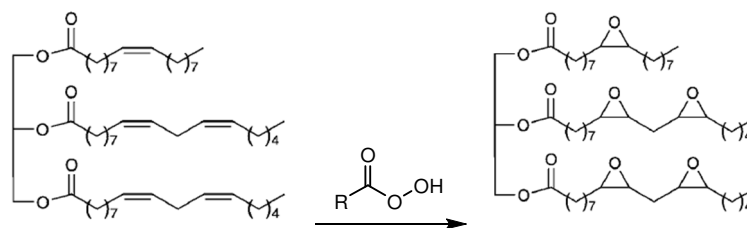


Figura 43. Schema di reazione di una generica epossidazione di un olio vegetale con un perossiacido.

Segue poi l'apertura dell'anello ossiranico (Figura 44), attuata con l'ausilio di donatori di protoni come alcol, acidi alogenidrici, idrogeno o acidi organici. L'acido lattico, ottenibile da fermentazione di biomasse, può essere un'alternativa rinnovabile per l'apertura dell'anello epossidico.

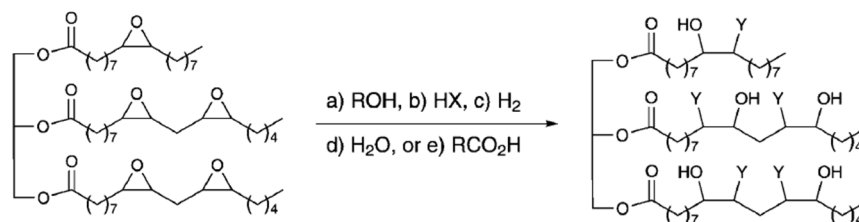


Figura 44. Apertura degli anelli ossiranici e ottenimento del poliolo biobased.

Vi sono anche altri metodi per ottenere polioli da trigliceridi vegetali: ad esempio, si può effettuare un'ozonolisi, seguita da riduzione con  $H_2$  (Figura 45), oppure un'idroformilazione accompagnata da una successiva riduzione (Figura 46) o più semplicemente una transesterificazione con svariati polioli (es. glicerolo) o un'ammidazione con opportune ammine (es. dietanolamina) (Figura 47).



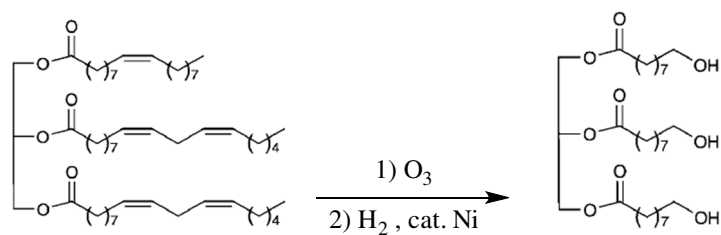


Figura 45. Ozonolisi e successiva riduzione con idrogeno per l'ottenimento di un poliolo da un generico olio vegetale.

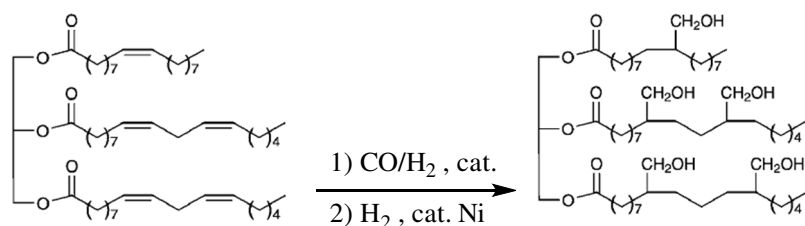


Figura 46. Idroformilazione di un trigliceride vegetale per l'ottenimento di un poliolo bio-based.

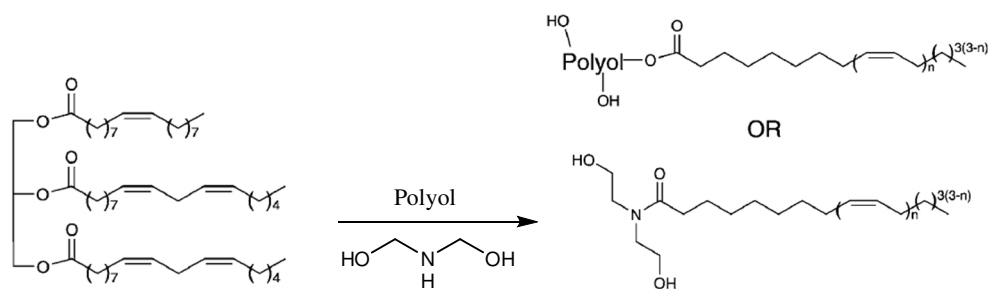


Figura 47. Transesterificazione e amminolisi di un trigliceride vegetale con un poliolo generico e con un'opportuna ammina, rispettivamente, per l'ottenimento di un poliolo da materie prime rinnovabili.

L'amminolisi dell'olio d'arachidi, per esempio, fornisce l'ammide PFA (Peanut Oil Fatty Amide) che fatta reagire con un opportuno isocianato consente di ottenere un rivestimento poliuretano da fonti rinnovabili (Figura 48)<sup>27</sup>.

La transesterificazione degli oli o la loro amminolisi sono usualmente catalizzate da base (es. il metossido di sodio). Anche una catalisi enzimatica ad opera di lipasi sarebbe interessante, soprattutto dal punto di vista del ridotto impatto ambientale, tuttavia risulta onerosa a livello industriale e quindi trova applicazioni limitate in quest'ambito. La reazione di poliaddizione che produce il poliuretano, invece, spesso è catalizzata da dibutil stagno dilaurato (DBTDL).

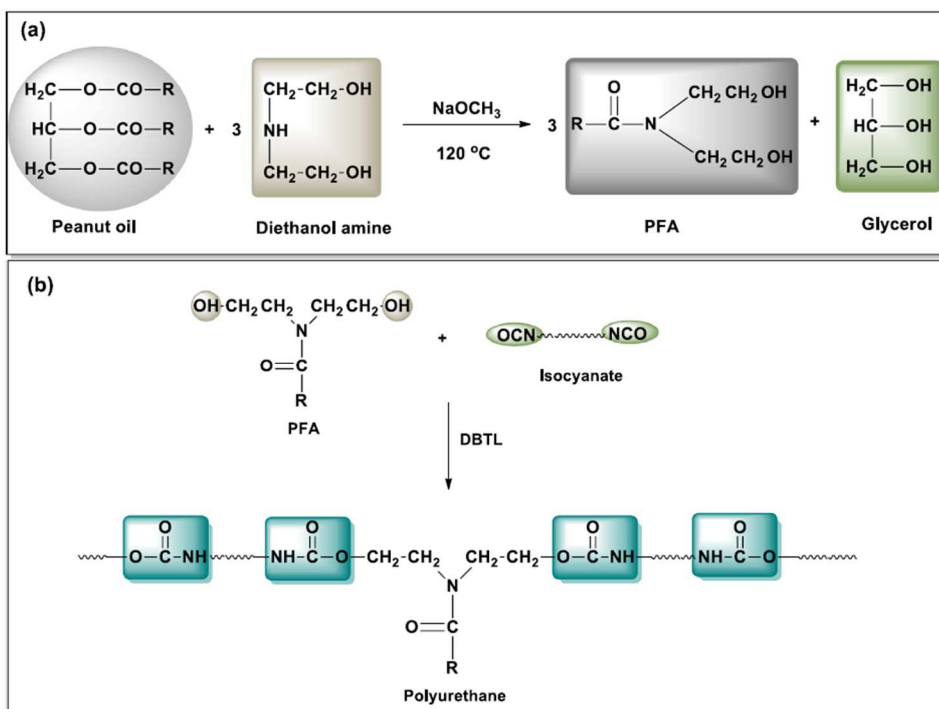


Figura 48. Legante poliuretano green da olio di arachidi.

Oltre ai polioli, è possibile ottenere anche dei poliisocianati dagli oli vegetali. Nell'industria delle vernici si utilizzano sia poliisocianati aromatici fossil-based, come il toluendiisocianato (TDI) o il 4,4'-difenilmetan diisocianato (MDI) in Figura 49, che poliisocianati alifatici, ottenibili da fonti vegetali (Figura 50).

L'assenza di insaturazioni nei poliisocianati alifatici li rende meno reattivi e ciò conferisce loro maggior stabilità all'idrolisi e all'ingiallimento, rendendoli adatti per usi esterni, come rivestimenti di infissi o staccionate, ad esempio.

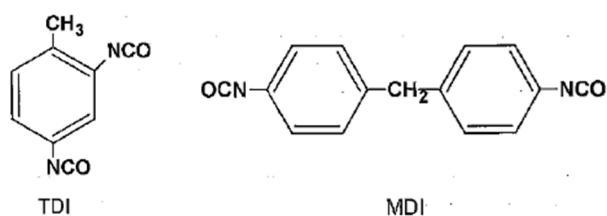


Figura 49. Di-isocianati aromatici impiegati industrialmente nelle vernici poliuretaniche.

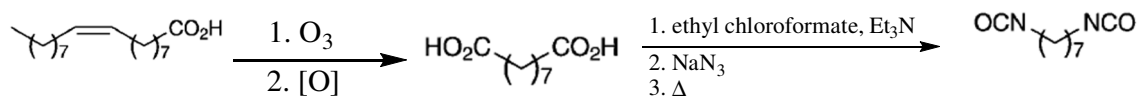


Figura 50. Sintesi di un diisocianato alifatico da oli vegetali.

In Figura 50 è riportato uno dei tanti metodi per ottenere un poliisocianato da oli vegetali: è possibile eseguire un'ozonolisi sugli acidi grassi ottenuti dagli oli vegetali, così da eliminare i doppi legami C=C, dopodiché si ossida l'aldeide ottenuta e si converte il diacido ad azide acilica, per reazione con sodio azide; per riscaldamento essa si decompone a isocianato, liberando azoto molecolare (riarrangiamento di Curtius).

Nonostante la crescente attenzione verso gli oli vegetali come possibili materie prime per la sintesi di poliuretani, ci sono ancora alcune problematiche di grande rilevanza da risolvere. Inserire i gruppi funzionali necessari per l'effettivo ottenimento del poliuretano, per esempio, incrementa gli oneri da sostenere e anche l'ottenimento di polioli con gruppi idrossilici primari, più reattivi, è una procedura costosa. Inoltre, la composizione dei trigliceridi naturali è variabile di anno in anno, nonché in base alla specie e alla locazione geografica di coltivazione, ne consegue che la produzione su larga scala di polioli con una specifica struttura molecolare sia alquanto complessa. Ciononostante, è stato trovato che le proprietà termo-meccaniche dei poliuretani ottenuti a partire dagli oli vegetali sono simili, se non addirittura migliori, di quelle dei tradizionali poliuretani ricavati da fonti fossili e trovano dunque applicazione in vari settori industriali, tra cui quello dei prodotti vernicianti. In particolar modo, le positive proprietà di bagnabilità di alcuni materiali ottenuti dagli oli vegetali, non riscontrate nei materiali ottenuti dal petrolio, forniscono un valore aggiunto a questi prodotti<sup>26</sup>.

#### 4.3.3 Proprietà termo-meccaniche dei rivestimenti poliuretanicici derivanti da oli vegetali

Un aspetto importante, investigato recentemente<sup>25</sup>, è la relazione tra il numero di insaturazioni presenti nei trigliceridi vegetali e le proprietà termiche e meccaniche del rivestimento poliuretanicico finale ottenuto da essi. La Tabella 3 riporta il numero di

insaturazioni di alcuni oli vegetali, ritenuti interessanti per uso industriale a causa della loro elevata disponibilità e convenienza economica.

Tabella 3. Numero di insaturazioni di alcuni oli vegetali di interesse industriale.

Vegetable oil	Double bonds <sup>a</sup>	Palmitic C16:0	Stearic C18:0	Oleic C18:1	Linoleic C18:2	Linolenic C18:3	Ricinoleic C18:1
Peanut <sup>b</sup>	3.37	11.1	2.4	46.7	32	–	–
Corn <sup>b</sup>	4.45	10.9	2	25.4	59.6	1.2	–
Soybean <sup>b</sup>	4.61	10.6	4	23.3	53.7	7.6	–
Castor <sup>c</sup>	3.04	1	1	3	4.2	–	89
Linseed <sup>b</sup>	6.24	5.4	3.5	19	24	47	–

<sup>a</sup> Average number of double bonds per triglyceride.

Dai differenti oli vegetali sono stati prodotti polioli, tramite l'apertura dell'anello ossirannico con MeOH, in modo che la funzionalità dei gruppi idrossilici fosse il più possibile vicino a 2,7 (Tabella 4) che è il valore tipico dell'olio di ricino.

Tabella 4. Proprietà dei polioli ottenuti da differenti oli vegetali.

Polyol	OH functionality	Deg. of unsat. <sup>a</sup>	OH number <sup>b</sup>
Peanut – MeOH	2.7	0.4	139
Corn – MeOH	2.6	1.3	143
Soybean – MeOH	2.7	1.6	142
Castor	2.7	3.1	163
Linseed – MeOH	2.8	3.5	147

<sup>a</sup> As determined from <sup>1</sup>H NMR measurements.

<sup>b</sup> As determined from following the ASTM D1957 standard.

In tal modo si sono ottenuti dei film poliuretanicici con gradi di reticolazione simili ed è stato possibile confrontare le proprietà di tali rivestimenti, ottenuti da polioli con un diverso numero di insaturazioni (Tabella 5).

Tabella 5. Proprietà meccaniche dei rivestimenti poliuretanicici ottenuti dagli oli vegetali elencati.

Polyol	Break strength (MPa)	Young's modulus (MPa)	Toughness (MPa)	% Strain
Peanut – MeOH	2.27 ± 0.03	4.64 ± 1.09	4.25 ± 0.12	343 ± 10
Corn – MeOH	3.40 ± 0.23	12.77 ± 0.83	6.02 ± 0.40	322 ± 12
Soybean – MeOH	2.14 ± 0.06	5.20 ± 0.16	4.11 ± 0.18	312 ± 5
Castor	10.61 ± 1.91	6.29 ± 0.54	15.26 ± 3.54	363 ± 39
Linseed – MeOH	7.55 ± 0.54	16.15 ± 2.13	12.72 ± 1.06	280 ± 14

All'aumentare del numero di insaturazioni si osserva un incremento del modulo di Young e della tenacità. La tenacità eccezionale (15,26 MPa) dei rivestimenti poliuretanicici ottenuti dall'olio di ricino si attribuisce non al numero di legami C=C (modesto) bensì alla distribuzione uniforme dei gruppi idrossilici presenti sul C-12 dell'acido ricinoleico, principale costituente di quest'olio.

L'analisi termo-gravimetrica ha rivelato che un maggiore grado di insaturazione conferisce una maggior stabilità ad alta temperatura. Difatti, la perdita di peso percentuale provocata dal riscaldamento è più lenta per i rivestimenti originati da olio di semi di lino e più veloce per quelli ottenuti da olio di ricino (Figura 51).

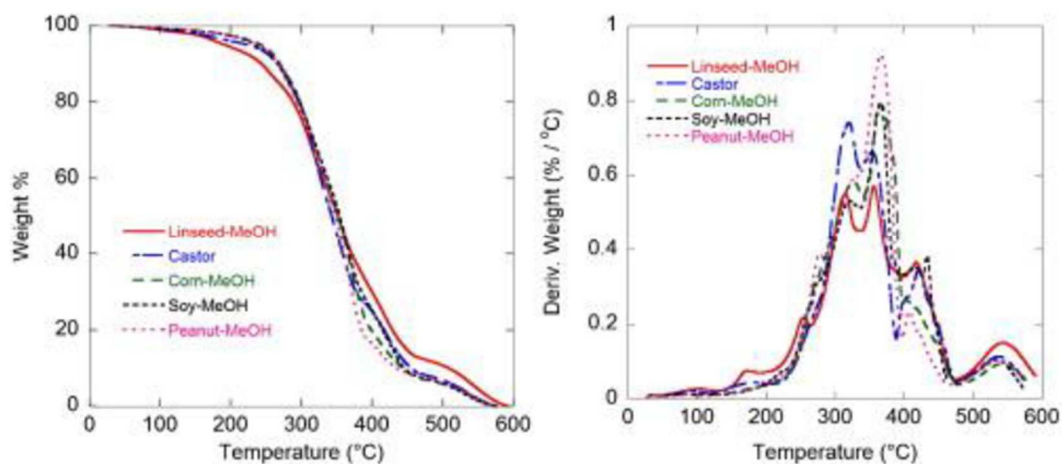


Figura 51. Curve TGA per i vari rivestimenti poliuretanicici ottenuti da diversi oli vegetali.

L'analisi dinamico-meccanica (DMA) in Figura 52 ha mostrato che i rivestimenti prodotti da oli con un alto grado di insaturazione (come l'olio di semi di lino) conservano in maggior misura il modulo di Young, al contrario dei rivestimenti derivanti da oli con basso grado di insaturazione (come l'olio di ricino). Nel diagramma del Tan Delta il

picco stretto relativo ai rivestimenti ottenuti da olio di ricino è attribuibile ancora una volta alla distribuzione omogenea dei gruppi ossidrilici dell'acido ricinoleico.

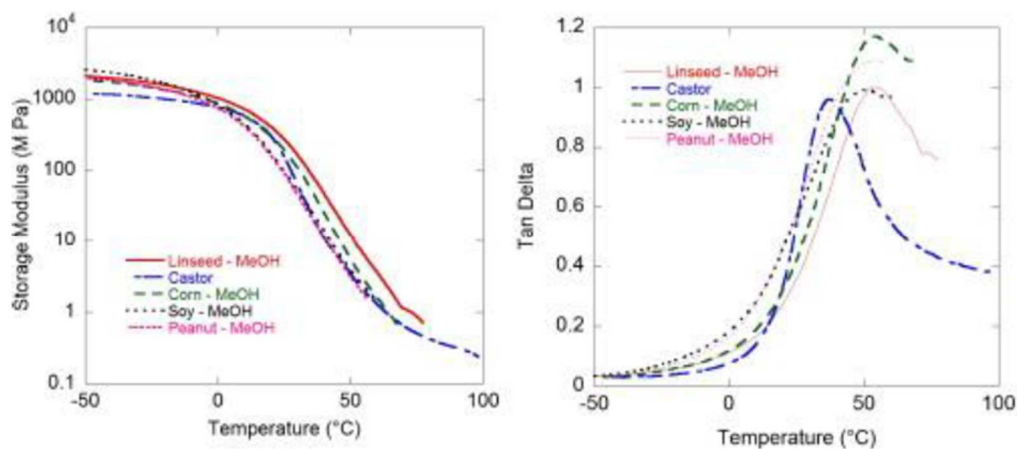


Figura 52. Conservazione del modulo di Young e Tan Delta di vari rivestimenti poliuretanic, ottenuti da differenti oli vegetali.

Infine, la calorimetria differenziale a scansione ha messo in evidenza una relazione tra le temperature di transizione vetrosa dei rivestimenti poliuretanic finali e il grado di insaturazione dei polioli ottenuti dai rispettivi oli vegetali (Tabella 6).

Tabella 6. T<sub>g</sub> di rivestimenti poliuretanic ottenuti da differenti oli vegetali.

Polyol	Deg. of unsat. per polyol	T <sub>g</sub> (°C)
Peanut – MeOH	0.4	-9.2
Corn – MeOH	1.3	-6.6
Soybean – MeOH	1.6	-7.9
Castor	3.1	6.8
Linseed – MeOH	3.5	13.5

Dalle evidenze sperimentali e dai dati raccolti si può pertanto dedurre che un maggior numero di insaturazioni nel trigliceride vegetale di partenza conferiscono al legante poliuretanic bio-based una migliore stabilità termica, nonché una migliore resistenza meccanica, espressa dal modulo di Young (e dalla sua conservazione), dalla tenacità, dallo sforzo massimo a rottura e dall'allungamento a rottura.

Inoltre, la composizione dell'olio risulta determinante per le proprietà del rivestimento

polimerico, infatti, i rivestimenti ottenuti dall'olio di ricino possiedono uno sforzo a rottura e una tenacità superiori a quelli prodotti dall'olio di semi di lino, nonostante quest'ultimo abbia un maggior grado di insaturazione. L'olio di ricino, inoltre, conferisce ai rivestimenti poliuretanicici un'elasticità superiore rispetto a quelli originati dall'olio di arachidi, seppur questi forniscano un poliolo con un grado di insaturazione più basso (Tabella 6). Ciò si attribuisce alla distribuzione omogenea dei gruppi OH presenti nell'olio di ricino, da cui consegue una reticolazione uniforme del rivestimento poliuretanicico.

È stato anche indagato quale influenza abbia il reagente usato nell'apertura dell'anello ossiranico sulle proprietà del film poliuretanicico finale. In Tabella 7 sono riportate le proprietà dei polioli ottenuti dall'olio di semi di soia con reagenti differenti (MeOH, BuOH, HCl, CH<sub>3</sub>COOH).

Tabella 7. Proprietà dei polioli ottenuti con differenti metodi di apertura d'anello.

Polyol	Break strength (MPa)	Young's modulus (MPa)	Toughness (MPa)	% Strain
Soybean – MeOH	2.14 ± 0.06	5.20 ± 0.16	4.11 ± 0.18	312 ± 5
Soybean – AcOH	2.19 ± 0.33	4.81 ± 0.16	3.80 ± 0.49	392 ± 26
Soybean – HCl	2.76 ± 0.28	15.23 ± 2.19	5.60 ± 0.59	338 ± 17
Soybean – BuOH	1.13 ± 0.08	3.54 ± 0.45	2.24 ± 0.13	312 ± 11

È stato riscontrato che all'aumentare della catena alchilica del reagente usato nell'apertura dell'anello ossiranico si ottiene un peggioramento delle proprietà finali del rivestimento. Lo sforzo a rottura, per esempio, si dimezza passando da MeOH a BuOH, così come la tenacità, mentre si può ottenere un valore elevato del modulo di Young con l'impiego di acido cloridrico.

Infine, l'uso di MeOH conferisce al poliolo una Tg di -7,9°C, mentre l'impiego di BuOH abbassa significativamente la Tg a -26,6 °C (Tabella 8).

Tabella 8. Temperature di transizione vetrosa di diversi polioli in funzione del reagente impiegato per l'apertura dell'anello ossiranico.

Polyol	Deg. of unsat. per polyol	$T_g$ (°C)
Soybean – MeOH	1.6	-7.9
Soybean – AcOH	1.6	3.4
Soybean – HCl	1.3	2.9
Soybean – BuOH	1.8	-26.6

#### 4.3.4 Rivestimenti poliuretanicici da lignina e olio di semi soia

La sintesi convenzionale dei PU sfrutta una reazione di addizione tra un poliolo e un poliisocianato, tuttavia, gli isociananti sono reagenti tossici, ottenuti a loro volta dal fosgene, estremamente tossico e dannoso per l'ambiente. Dunque, c'è un vivo interesse a sviluppare vie di sintesi alternative che siano maggiormente eco-compatibili e più sicure per l'uomo.

La via di sintesi ivi illustrata<sup>28</sup>, ad esempio, rispetta i principi della Green Chemistry, in quanto non è convenzionale, ovvero non impiega poliisocianati, e dimostra come sia possibile la produzione di elastomeri poliuretanicici da due materie prime rinnovabili: la lignina, uno dei biopolimeri più abbondanti presenti sul nostro pianeta, e l'olio di semi di soia, anch'essa disponibile in grandi quantità, poiché coltivata in molte regioni del mondo. Le macromolecole così ottenute possiedono delle proprietà adatte ad essere impiegate in vernici e rivestimenti e il loro contenuto rinnovabile è significativo (85% m/m).

La lignina è un composto complesso, ricavabile dalle piante, dalle alghe e dal legno; è un polimero fenolico tridimensionale, amorfo e reticolato, costituito da strutture di fenil propano metossilato. La sua struttura esatta è tuttora sconosciuta ma si ritiene che la sua biosintesi coinvolga la polimerizzazione di unità fenoliche. Composizione, peso molecolare e quantità di lignina differiscono da pianta a pianta, comunque, si stima che il 30% del C rinnovabile disponibile nelle biomasse vegetali sia contenuto nella lignina.

La sintesi consiste in soli 3 step (Figura 53). Per prima cosa, si utilizza olio di semi di soia epossidato (ESBO: Epoxydized Soybean Oil) per produrre un ciclocarbonato tramite una fissazione chimica della CO<sub>2</sub>, coadiuvata da un opportuno catalizzatore.



Questo primo step non necessita di solvente, in quanto l'olio vegetale solubilizza adeguatamente sia il catalizzatore che la CO<sub>2</sub>. Questa via di sintesi si rivela, pertanto, "eco-friendly", inoltre è un processo che consuma anidride carbonica, quindi contribuisce a ridurre l'effetto serra. In aggiunta, la CO<sub>2</sub>, è la fonte sostenibile di C più abbondante ed economica.

Nel secondo step, l'olio vegetale carbonato viene fatto reagire con l'agente accoppiante, ovvero il 3-amminopropiltrirossisilano (APES), per produrre monomeri uretanici, infine, l'ultimo step prevede la polimerizzazione tra questi ultimi e la lignina. La lignina, con la sua struttura aromatica e reticolata va a costituire la fase hard (rigida) del PU ottenuto, mentre la catena flessibile del polisilossano, formata da legami Si-O, costituisce il segmento soft.

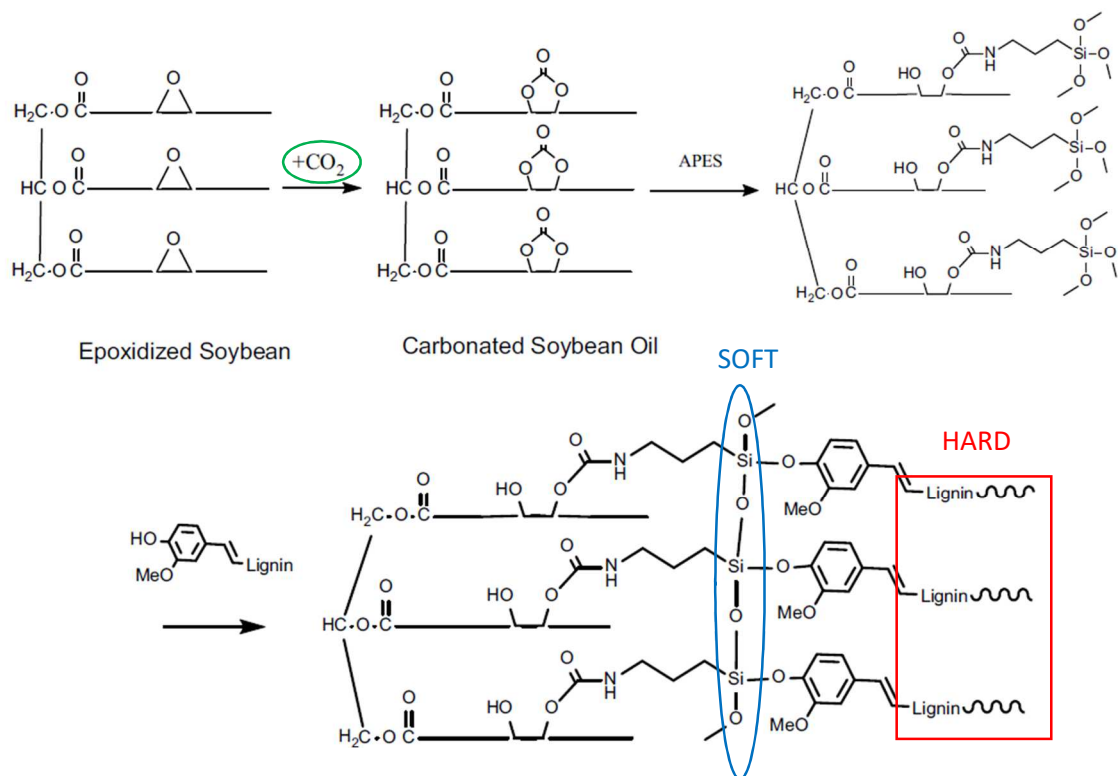


Figura 53. Sintesi di un legante poliuretano rinnovabile da lignina e olio di semi di soia.

Il contenuto di C rinnovabile nel PU così ottenuto è risultato pari all'85% in peso e l'introduzione della lignina permette di incrementare, allo stesso tempo, il contenuto rinnovabile e le proprietà meccaniche del prodotto finale (come si può evincere in Figura 54, la resistenza alla trazione raggiunge il valore di 1,4 MPa). L'apprezzabile rigidità è attribuita alla struttura aromatica della lignina e al suo comportamento da

agente reticolante. L'istogramma in Figura 54 evidenzia anche come il termo-indurimento della resina poliuretanicica sia determinante per incrementare la resistenza alla trazione. Questo processo termico, infatti, risulta più efficace nel creare numerose reticolazioni nella macromolecola, rispetto a un normale indurimento all'aria.

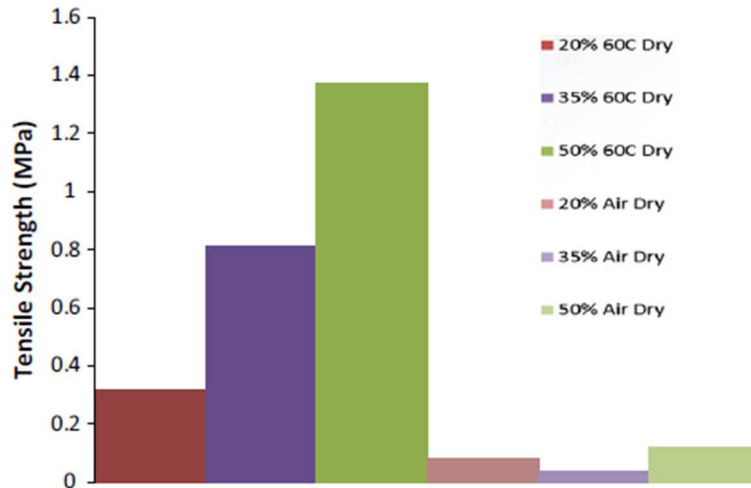


Figura 54. Resistenza alla trazione di una serie di PU aventi differenti contenuti di lignina e ottenuti con diverse tipologie di indurimento.

Viceversa, se l'attenzione è focalizzata sulle proprietà elastomeriche del rivestimento poliuretanicico, conviene eseguire un indurimento all'aria (Figura 55).

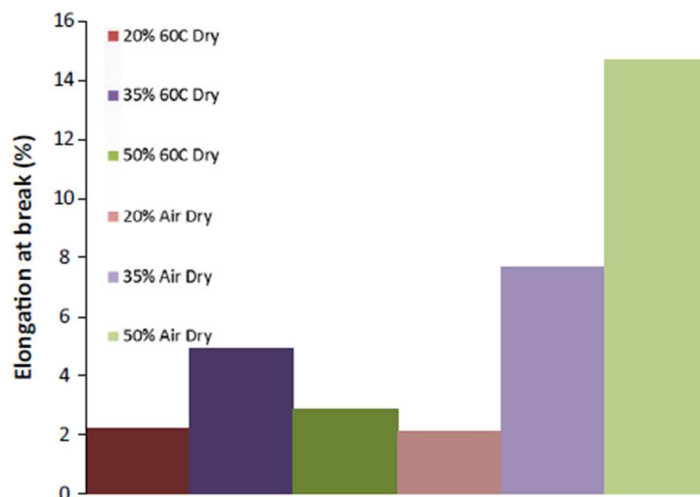


Figura 55. Allungamento a rottura di una serie di PU contenenti differenti quantità di lignina e ottenuti con diverse tipologie di indurimento.

Questi prodotti rinnovabili ed ecologici, realizzati da lignina e olio di semi di soia, possiedono proprietà tali da poter essere sostituiti ai PU ottenuti per vie convenzionali e risultano adatti all'impiego in vernici e rivestimenti.

#### 4.3.5 Dispersioni poliuretaniche da olio di semi di soia

Nei prodotti vernicianti per l'edilizia e in quelli che trovano applicazione nell'industria del mobilio e dell'arredamento è prioritario che l'emissione indoor di VOC sia ridotta al minimo, in modo da prevenire i rischi per la salute umana (allergie, asma)<sup>9</sup>. Per questo motivo, è preferibile che i prodotti vernicianti impiegati in questi settori siano a base acqua, tuttavia, essi devono soddisfare svariate performance, tra cui resistenza chimica, resistenza all'ingiallimento e durabilità, e nel caso di sistemi vernicianti bicomponente sono richieste anche una buona miscibilità fra legante e indurente, nonché un buon compromesso tra la stabilità in barattolo ed il tempo di essiccamento. Per soddisfare tali requisiti, i rivestimenti a base acqua sono solitamente dispersioni poliuretaniche, dispersioni di poliaccrilati aggraffati su poliuretani, dispersioni poliaccriliche di polioli, emulsioni di polioli, o combinazioni di queste<sup>29</sup>.

Le vernici poliuretaniche a base acqua hanno guadagnato un notevole interesse nelle ultime decadi in confronto a quelle tradizionali a base solvente, non solo per l'eliminazione dei VOC, ma anche per le apprezzabili caratteristiche, tra cui la resistenza chimica, la bassa viscosità anche ad elevati pesi molecolari e la semplice applicabilità<sup>30</sup>.

Nei sistemi poliuretanichi bicomponenti si sfrutta la reazione fra un poliolo e un poliisocianato (Figura 56).

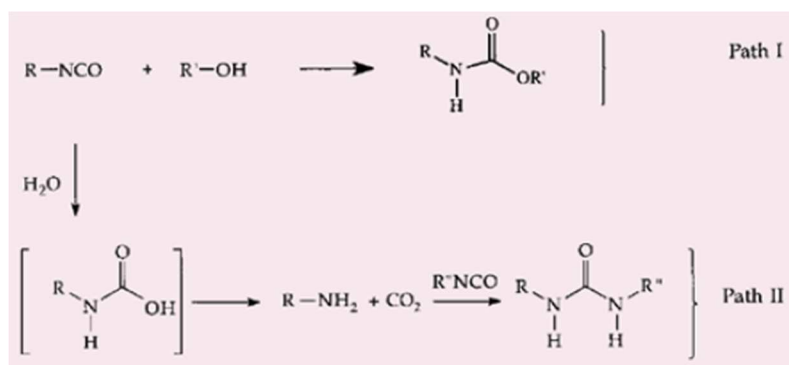


Figura 56. Reazioni che si verificano in un sistema verniciante poliuretanicco bicomponente a base acqua.

Tuttavia, occorre tenere presente che il poliisocianato può anche reagire con il solvente (acqua), generando un carbammato, intermedio instabile che si decompone facilmente in anidride carbonica ed ammina. Quest'ultima, a sua volta, può reagire con un'altra molecola di poliisocianato, formando poliurea. È molto importante controllare queste reazioni parassite, poiché influiscono sulle proprietà del film, in quanto generano un gas che può incidere le proprietà meccaniche del rivestimento polimerico e modificano la struttura chimica stessa del poliuretano, formando legami urea<sup>5</sup>.

Alcuni studi<sup>30</sup> hanno rivelato che è possibile realizzare dispersioni poliuretaniche rinnovabili a base acqua dall'olio di semi di soia (Figura 57). L'olio è stato dapprima epossidato con acqua ossigenata e acido formico, secondo una procedura nota e già discussa (si veda il paragrafo 4.3.2), dopodiché è stato metossilato con CH<sub>3</sub>OH, quindi fatto reagire con isoforone diisocianato (IPDI) e acido dimetilol propionico (DMPA) usando come solvente metil etil chetone. Una volta avvenuto il cross-linking, si è utilizzata la trietilammina (NEt<sub>3</sub>), per salificare le funzionalità acide inserite grazie al DMPA; in tal modo, si è incrementata la polarità della macromolecola poliuretanicca, che è diventata perciò disperdibile in acqua. Il contenuto di carbonio rinnovabile dei poliuretani ottenuti in tal modo è risultato tra il 50% e il 60% in peso.

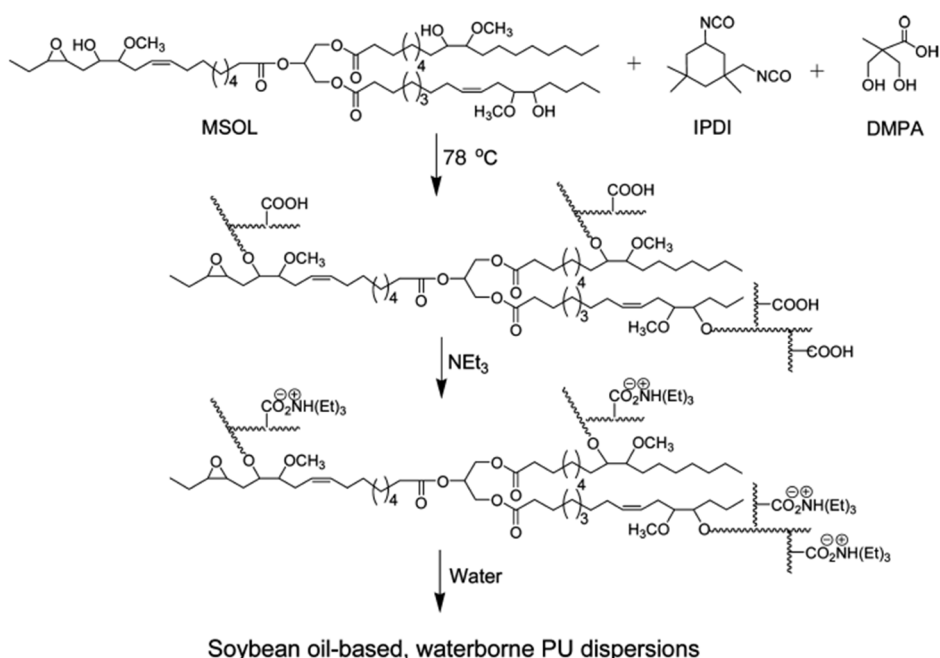


Figura 57. Sintesi di un legante poliuretanicco disperdibile in acqua da olio di soia metossilato (MSOL).

Variando il rapporto molare fra il perossido di idrogeno e i doppi legami contenuti nel trigliceride, si sono ottenuti degli oli di soia epossidati che differivano per il numero di gruppi ossiranici. In seguito all'apertura dell'anello epossidico con CH<sub>3</sub>OH sono stati ottenuti dei polioli, caratterizzati da valori differenti di funzionalità idrossiliche (Tabella 9) che a loro volta hanno prodotto dei poliuretani con differenti gradi di reticolazione (Tabella 10).

Tabella 9. Proprietà dei polioli ottenuti da olio di semi di soia (MSOL: Methoxylated Soybean Oil Polyols).

polyol	OH number (mg KOH/g)	equiv weight (g/equiv)	hydroxyl functionality	$M_w$	physical state at room temperature
MSOL-135	135	417	2.4	1030	liquid
MSOL-149	149	375	2.8	1045	liquid
MSOL-176	176	318	3.3	1050	liquid
MSOL-190	190	295	3.7	1091	liquid
MSOL-200	200	282	4.0	1126	liquid

Tabella 10. Densità di reticolazione ( $\nu_e$ ) dei vari poliuretani ottenuti dall'olio di semi di soia (SPU: Soybean Polyurethane).

sample	molar ratio			$\nu_e$ (mol/m <sup>3</sup> )
	NCO (IPDI)	OH <sup>a</sup>	OH <sup>b</sup>	
SPU-135	1.7	1.0 (135)	0.69	67
SPU-149	1.7	1.0 (149)	0.69	69
SPU-149I	1.85	1.0 (149)	0.84	73
SPU-149II	2.0	1.0 (149)	0.99	70
SPU-176	1.7	1.0 (176)	0.69	85
SPU-190	1.7	1.0 (190)	0.69	116
SPU-200	1.7	1.0 (200)	0.69	127

<sup>a</sup> Il numero tra parentesi indica i gruppi idrossilici presenti negli oli vegetali metossilati.

<sup>b</sup> Rapporto molare dei gruppi idrossile nel DMPA.

È noto che nei poliuretani sia molto importante la densità dei legami H, che si instaurano fra il protone ammidico e l'ossigeno carbossilico di una stessa macromolecola poliuretanicca o fra due macromolecole differenti. Tali legami, infatti, sono responsabili delle buone proprietà meccaniche di questi materiali. Inoltre, variando il rapporto molare dei gruppi NCO e OH si hanno notevoli variazioni sul tempo

di essiccamento, sulla velocità di sviluppo della durezza, sulla resistenza chimica e sulla stabilità in barattolo del prodotto verniciante. Ad esempio, i polioli con una funzionalità elevata di gruppi OH tendono a causare la gelazione del sistema poliuretano, provocata da un'eccessiva densità di crosslinking, che riduce la pot-life e rende ardua la dispersione in fase acquosa.

Dall'analisi DSC (Figura 58) non risultano evidenti picchi di fusione o di cristallizzazione. Si può quindi dedurre che il poliuretano ottenuto dall'olio vegetale sia amorfo, inoltre, all'aumentare del numero di gruppi OH nei polioli, aumenta il numero di gruppi uretanici nella resina poliuretano, dunque aumenta la densità di reticolazione e la densità di legami H, e pertanto aumenta anche la temperatura di transizione vetrosa (da 14,9 °C a 24,7 °C).

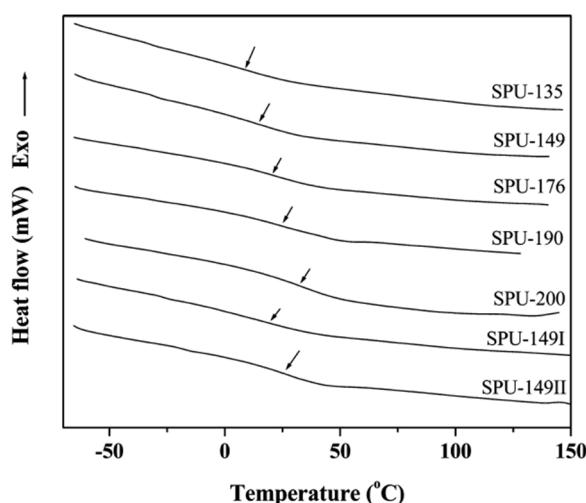


Figura 58. Termogramma DSC di vari campioni di poliuretani ottenuti dall'olio di semi di soia (SPU). Le frecce indicano le Tg dei vari campioni.

L'osservazione al microscopio a trasmissione elettronica (TEM) ha messo in evidenza la possibilità di ottenere dispersioni poliuretano con un range dimensionale delle particelle piuttosto ampio (12 -130 nm): in linea generale si può affermare che più sono piccole le particelle polimeriche, migliore è la loro dispersione in fase acquosa<sup>29</sup>. Si è trovato che il diametro delle particelle disperse (Figura 59) cresce all'aumentare del numero di gruppi ossidrilici del poliolo ottenuto dall'olio vegetale (da SPU-135 a SPU-200), poiché ciò implica una maggior reticolazione con il diisocianato, mentre aumentando la percentuale della fase hard (da SPU-149 a SPU-149II), cioè la fase poliisocianato, decresce il diametro particellare, aumenta la densità di legami H e di

conseguenza la rigidezza. Questo è un dato positivo, poiché significa che è possibile regolare la durezza del rivestimento in base alle esigenze, conferendogli duttilità o rigidità, variando il rapporto tra le funzionalità OH e NCO.

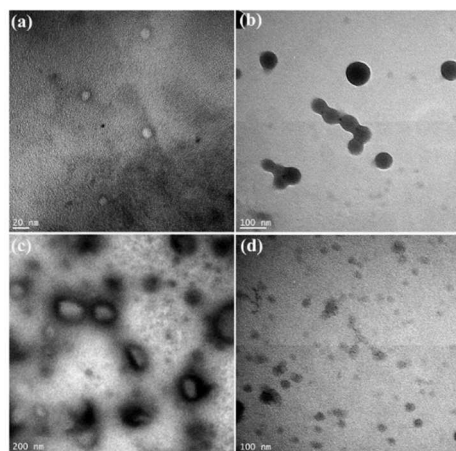


Figura 59. Immagini TEM di alcune dispersioni poliuretaniche in fase acquosa: (a) SPU-135, (b) SPU-149, (c) SPU-200, (d) SPU-149II.

Le proprietà termo-meccaniche dei rivestimenti poliuretaniche generati dall'olio di semi di soia sono riportate in Tabella 11. Esse risultano comparabili a quelle dei PU ottenuti dal petrolio, dunque tali sistemi poliuretaniche risultano adatti per applicazioni in rivestimenti decorativi o protettivi.

Tabella 11. Proprietà termo-meccaniche dei rivestimenti poliuretaniche ottenuti da olio di semi di soia.

sample	TGA (°C)			mechanical properties			
	$T_{10}$	$T_{50}$	$T_{max}$	$E$ (MPa)	$\sigma_b$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	toughness (MPa)
SPU-135	280	353	305/356	$7.7 \pm 2.4$	$4.2 \pm 0.6$	$280.3 \pm 24.4$	$7.2 \pm 0.2$
SPU-149	273	350	315/360	$55.8 \pm 4.8$	$7.6 \pm 0.2$	$273.5 \pm 2.2$	$13.6 \pm 0.4$
SPU-149I	263	340	314/358	$133.4 \pm 21.6$	$11.3 \pm 0.9$	$247.6 \pm 6.3$	$20.3 \pm 0.7$
SPU-149II	259	334	310/359	$410.5 \pm 44.8$	$13.0 \pm 1.8$	$214.8 \pm 14.1$	$26.6 \pm 0.2$
SPU-176	265	339	316/364	$318.5 \pm 24.9$	$15.0 \pm 0.3$	$196.7 \pm 9.4$	$23.7 \pm 0.5$
SPU-190	253	337	321/359	$506.4 \pm 14.1$	$16.9 \pm 0.6$	$48.9 \pm 13.5$	$8.0 \pm 0.1$
SPU-200	249	335	321/363	$718.6 \pm 58.1$	$21.5 \pm 1.8$	$16.7 \pm 11.6$	$2.1 \pm 0.4$

<sup>a</sup>  $E$  = Young's modulus,  $\sigma_b$  = tensile strength, and  $\epsilon_b$  = elongation at break.

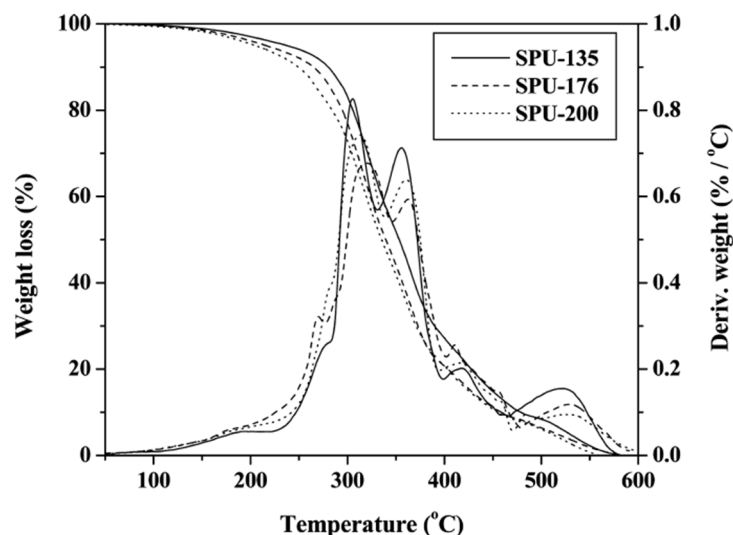


Figura 60. Curve TGA e DTGA dei film poliuretanicici ottenuti dall' olio di semi di soia. Il valore delle funzionalità idrossiliche è variabile nei diversi campioni.

I PU, in genere, non possiedono una stabilità termica elevata, a causa della labilità del legame uretanico<sup>31,32</sup>, la cui decomposizione avviene a temperature inferiori ai 300°C (Figura 60), con conseguente dissociazione in isocianato e alcol. Vi sono poi altre degradazioni in questo range di temperatura che formano ammine primarie, secondarie ed olefine, liberando quindi CO<sub>2</sub> dal legame uretanico. A temperature comprese fra 300 e 400°C avviene invece la rottura della catena alchilica dell'olio vegetale, mentre la degradazione a ~520°C è attribuita a una degradazione termo-ossidativa dei film. La temperatura alla quale il PU si degrada del 10% (T<sub>10</sub>) e quella in corrispondenza di cui il campione si degrada del 50% (T<sub>50</sub>) diminuiscono aumentando il numero di funzioni ossidriliche nella macromolecola (Tabella 11). Ciò è comprensibile, in quanto un maggior numero di gruppi OH nel poliolo implicano un maggior numero di gruppi uretanici nel poliuretano finale, quindi la perdita di peso del campione inizia prima, tuttavia, la temperatura di massima degradazione (T<sub>max</sub>) aumenta al crescere delle funzionalità idrossiliche, perché aumenta la densità di cross-linking.

I valori del modulo di Young (E) e della resistenza a trazione ( $\sigma_b$ ) aumentano al crescere delle funzionalità idrossiliche, poiché aumenta la densità di reticolazione; viceversa, il valore di allungamento a rottura aumenta al decrescere del numero di funzionalità idrossiliche. La tenacità, invece, aumenta all'aumentare del contenuto di



fase hard e mostra il suo massimo valore in corrispondenza di valori intermedi di densità di reticolazione del sistema poliuretano.

#### 4.3.6 Rivestimenti poliuretani dall'olio di semi di cotone

Recentemente<sup>33</sup> si è scoperta la possibilità di produrre prodotti vernicianti termoindurenti a 2 componenti (il poliolo e il poliisocianato) costituiti da poliesterammidi rinnovabili ottenute dal cotone (*Gossypium Arboreum*). L'olio vegetale estratto dalla pianta di cotone viene dapprima convertito in una dietanolammide, per reazione con DEA (dietanolammina), catalizzata da metossido di sodio; dopodiché si sfrutta una reazione di esterificazione tra l'ammide e un acido dicarbossilico rinnovabile (Figura 61) catalizzata da dibutil stagno dilaurato (DBTDL). Il prodotto ottenuto è un poliesterammide poliolo, che può subire un processo di termo-indurimento con un diisocianato aromatico, ad esempio il MDI (Figura 62).

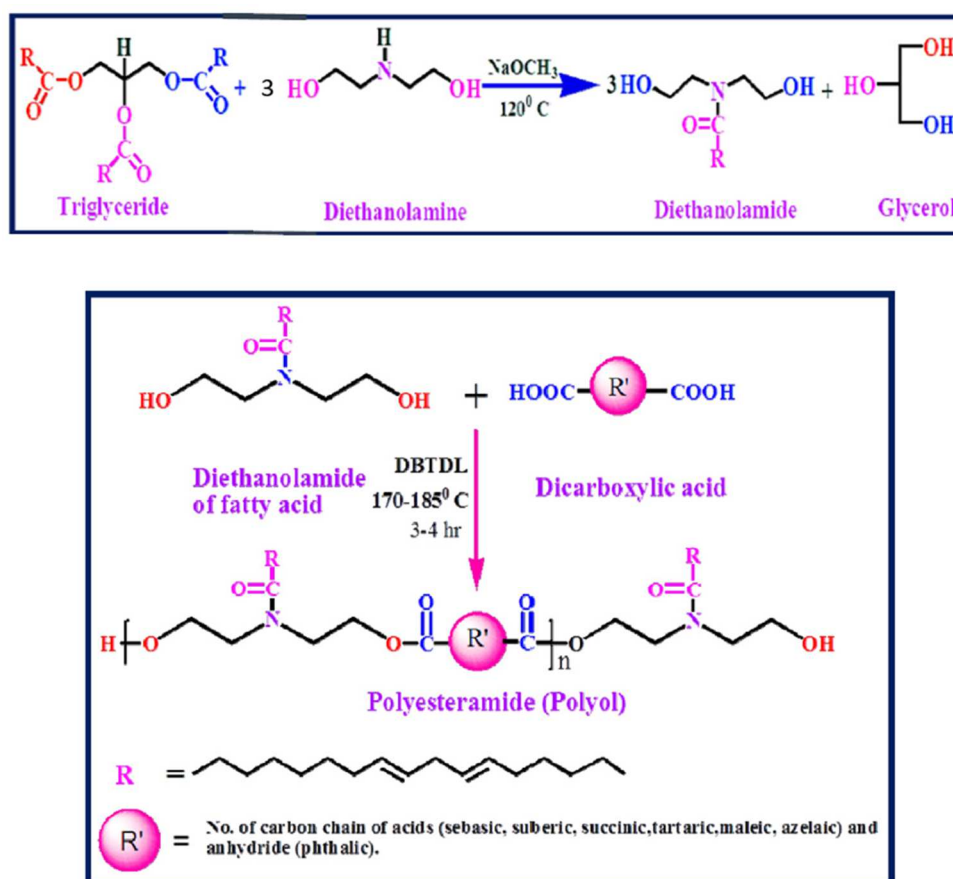


Figura 61. Sintesi di un poliesterammide poliolo dall'olio estratto dalle piante di cotone.

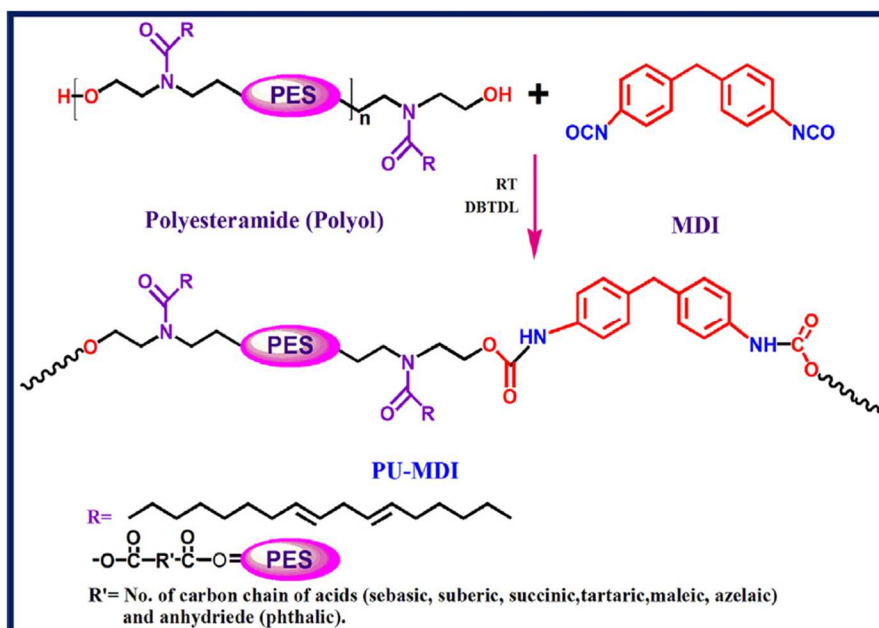


Figura 62. Sintesi di una resina poliuretanic rinnovabile dall'olio estratto dalle piante di cotone.

Tutti gli acidi dicarbossilici testati per questa ricerca sono rinnovabili: l'acido sebacico (ottenibile dall'olio di ricino), l'acido succinico (ottenuto dalla fermentazione del glucosio), l'acido tartarico (contenuto nelle banane, nell'uva e nei semi del tamarindo) l'acido maleico (estraibile dal succo di mela) e l'acido azelaico (contenuto nel grano e nell'orzo). L'anidride ftalica (ottenuta dal petrolio) è stata impiegata per realizzare un rivestimento poliuretanico convenzionale e poter mettere così a confronto le caratteristiche dei rivestimenti poliuretanic rinnovabili con quelle di prodotti già esistenti in commercio, aventi un contenuto minore di C plant-based. Attualmente, infatti, sono ancora tante le poliesterammidi che possiedono un contenuto effettivo di C rinnovabile limitato, mentre quelle ottenute con questa via di sintesi possono raggiungere un contenuto rinnovabile dell'80% (Tabella 12), inoltre la disponibilità del cotone è sufficiente a consentire una produzione della resina poliuretanic su larga scala, dato che annualmente vengono prodotte più di 5 milioni di tonnellate di olio di semi di cotone.

I rivestimenti ottenuti da queste resine sono altamente idrofobici (gli angoli di contatto sono superiori a 90°) e caratterizzati da elevata resistenza meccanica e resistenza alla corrosione, ed in confronto ai rivestimenti convenzionali (rappresentati dal PU-PHT ottenuto con l'anidride ftalica) possiedono valori superiori di adesione e brillantezza. Il

gloss, come già discusso precedentemente, è una proprietà fondamentale per i rivestimenti decorativi, impiegati ad esempio nell'arredamento da cucina, nel mobilio in legno, nelle pavimentazioni, ma anche nelle vernici per automobili: elevati valori di gloss garantiscono un'elevata durabilità estetica del rivestimento, per questo sono molto apprezzati e ricercati in alcuni prodotti vernicianti. Nelle tabelle 12-14 sono riportati i dati che esprimono le suddette proprietà.

Tabella 12. Contenuto bio-based dei poliesterammidi (PEA) polioli. Componenti convenzionali petrol-based: DEA e anidride ftalica.

PEA series	Polyol	
	Bio-based components (%)	Conventional component (%)
PEA –SEB	80.71	19.29
PEA-SUB	79.94	20.06
PEA-SUC	78.30	21.70
PEA-TAR	79.23	20.77
PEA-PHT	44.57	55.43
PEAMAL	78.17	21.83
PEA-AZE	80.34	19.66
Petro polyol	00	100

Tabella 13. Angoli di contatto dei rivestimenti poliuretanicci rinnovabili.

Sample code	Contact Angle (°) MDI
PU-SEB	90
PU-SUB	92
PU-SUC	106
PU-TAR	133
PU-PHT	107
PU-MAL	109
PU-AZE	90

Tabella 14. Valori di gloss, adesione, durezza e flessibilità dei rivestimenti PU induriti con MDI.

Composition code (MDI)	Gloss 60°	Crosscut adhesion (%)	Pencil hardness	Flexibility
PUM-SEB	125	100	4H	Pass
PUM-SUB	122	100	4H	Pass
PUM-SUC	120	100	3H	Pass
PUM-TAR	119	100	5H	Pass
PUM-PHT	111	98	5H	Fail
PUM-MAL	121	100	3H	Pass
PUM-AZE	130	100	4H	Pass
Petro	112	95	-	-

Osservando i dati raccolti nella Tabella 14, si può evincere che il rivestimento ottenuto con anidride ftalica (PUM-PHT) sia il più duro ma anche il meno flessibile. L'estrema durezza e la conseguente fragilità sono conferite dalla rigida struttura aromatica dell'anidride ftalica. Nel caso dei rivestimenti a base di acido tartarico (PU-TAR) invece, la notevole durezza è dovuta alla presenza di un maggior numero di gruppi ossidrilici, che determinano un maggior grado di reticolazione della resina poliuretanica (Tabella 15). I film generati dai prodotti vernicianti devono essere sufficientemente duri da resistere alla scalfittura o al graffio, ma contemporaneamente devono essere abbastanza flessibili per seguire le dilatazioni termiche del substrato (specialmente per legno e acciaio), altrimenti si screpolerebbero, perdendo la loro funzione protettiva ed estetica.

Tabella 15. Contenuto di gruppi ossidrilici per ciascuna polieterammide poliolo.

Polyols	Hydroxyl value (mg of KOH/g)
PEA-SEB	156.73
PEA-SUB	123.33
PEA-SUC	158.98
PEA-TAR	192.33
PEA-PHT	180.87
PEA-MAL	172.99
PEA-AZE	98.87

I PU plant-based manifestano, inoltre, una stabilità termica pressoché comparabile con quella dei prodotti convenzionali (PU-PHT), a eccezione del rivestimento ottenuto con acido succinico, ma leggermente inferiore a quella dei PU petrol-based.

I rivestimenti ricavati dall'olio di semi di *Gossypium Arboreum* mostrano anche una soddisfacente resistenza alla corrosione (Figura 63), dovuta in parte alla loro elevata idro-repellenza.

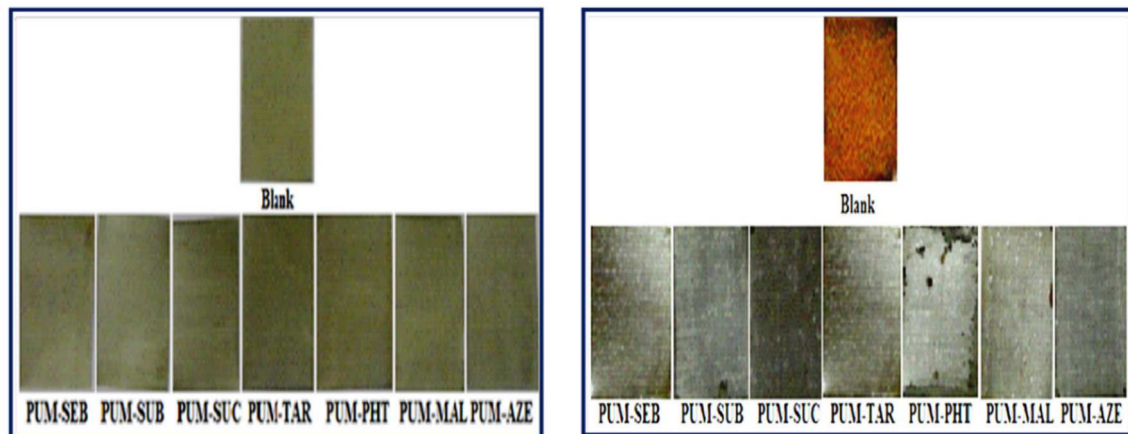


Figura 63. Rivestimenti PU induriti con MDI prima e dopo il test di corrosione, eseguito immergendo i campioni in una soluzione di NaCl al 3,5%.

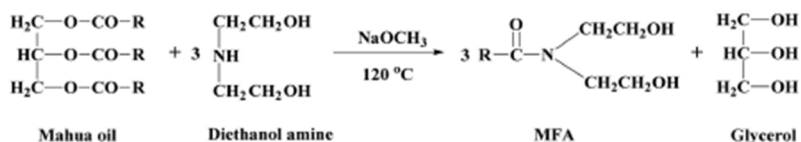
Esistono altri prodotti vernicianti a base di poliesterammidi, ma sono prodotti fossil-based mono-componente, che reticolano in determinate condizioni di umidità o per auto-ossidazione, quindi richiedono specifici parametri climatici. I sistemi termoindurenti a 2 componenti appena discussi, invece, risultano più pratici e manifestano meno problematiche durante lo stoccaggio.

In sintesi, i rivestimenti poliuretanicici ottenuti dall'olio di semi di cotone hanno mostrato caratteristiche paragonabili o superiori a quelle dei rivestimenti commerciali ottenuti dal petrolio. Pertanto, è realmente possibile sostituire i moderni rivestimenti poliuretanicici convenzionali, formulando nuovi prodotti, più sostenibili, a partire da resine plant-based.

#### 4.3.7 Rivestimenti poliuretanicici da olio di *Madhuca Longifolia* (Mahua oil)

La *Madhuca Longifolia* è una pianta tropicale autoctona dell'India ed ha la peculiarità di crescere velocemente, requisito fondamentale per una materia prima rinnovabile. È stato scoperto di recente che è possibile ottenere rivestimenti poliuretanicici per legno da questo organismo vegetale. Bisogna comunque tenere conto che i rivestimenti

polimerici ottenuti dagli oli vegetali possiedono, in genere, due inconvenienti: elevate temperature di cura e una scarsa resistenza agli alcali. Una temperatura di curing elevata non solo implica un maggior dispendio energetico, contrario a una filosofia sostenibile, ma può far sì che ci si avvicini pericolosamente alla temperatura di inizio degradazione del rivestimento polimerico, che quindi perderebbe buona parte delle sue proprietà meccaniche e chimiche.



Where R is fatty acid chain

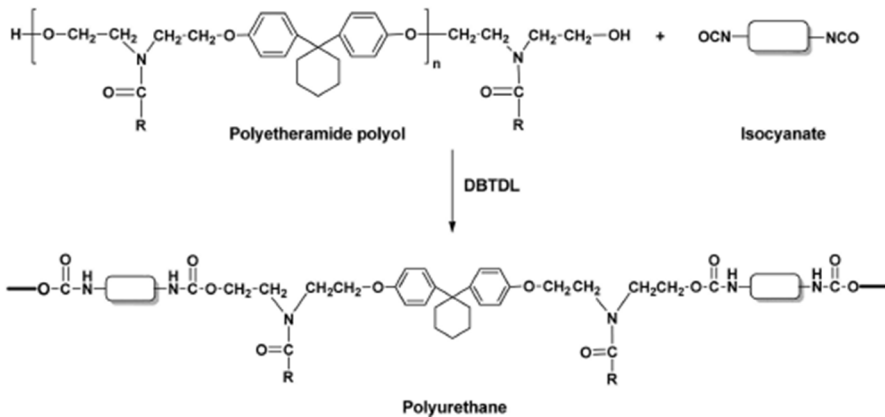
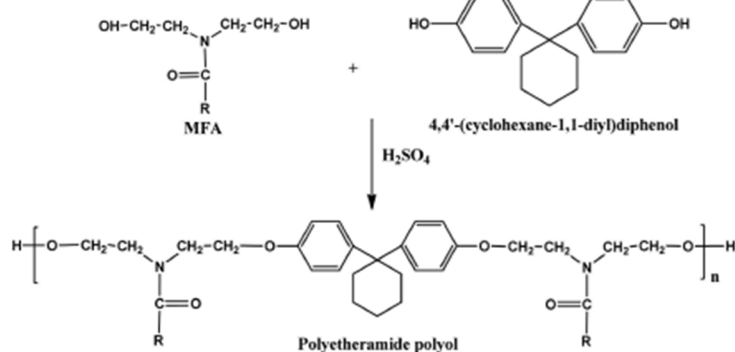
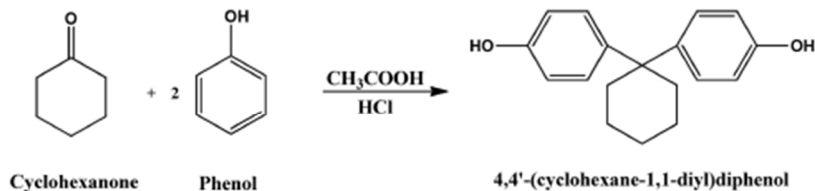


Figura 64. Schema di sintesi di un poliuretano a partire da olio di Madhuca Longifolia (Mahua oil).

In Figura 64 è riportato lo schema di sintesi di un poliuretano a partire dall'olio di *Madhuca Longifolia*<sup>34</sup> (di cui il 30-40% non è edibile). È stata eseguita dapprima un'amminolisi dell'olio vegetale, catalizzata da base (metossido di sodio), così da ottenere un'ammidide del trigliceride (MFA, acronimo di Mahua oil Fatty Amide), dopodiché si sono utilizzati cicloesano e fenolo per la sintesi di un difenolo, che è stato fatto reagire con MFA, per ottenere un polieterammide poliolo. A tal punto, la reazione con un diisocianato ha fornito il poliuretano ricercato.

I polieterammidi polioli, utilizzabili nelle formulazioni di vernici, si possono ottenere anche da altri oli vegetali, oltre all'olio di semi di cotone appena visto, tra cui l'olio d'oliva, l'olio di semi di lino e l'olio di jatropha.

La modificazione dell'olio di Mahua in un polieterammide poliolo non è casuale, invero, la presenza di legami ammidici e legami etere consente un miglioramento delle performance del rivestimento poliuretano finale.

I dati ottenuti dalle prove di resistenza chimica sono mostrati in Tabella 16 e indicano buone performance. Le caratteristiche di tale materiale sono state ricavate dall'esame di 4 campioni di PU ottenuti con 2 differenti rapporti molari fra il difenolo e la MFA (P2/P3) e 2 differenti isocianati (N/S), indicati come PU-P2S, PU-P2N, PU-P3S e PU-P3N.

Tabella 16. Risultati delle prove di resistenza chimica. I valori indicano la perdita di peso percentuale dovuta all'azione degli agenti chimici.

Properties	PU-P2S	PU-P2N	PU-P3S	PU-P3N
Alkali resistance (5% aq. NaOH)	1.29	0.77	1.42	0.84
Acid resistance (5% aq. HCl)	0.18	0.15	0.22	0.14
Salt water resistance (5% aq. NaCl)	0.75	0.47	0.85	0.62

L'adesione dei film al substrato (legno) si è rivelata ottima. Per tutti i campioni si è registrato un valore di adesione pari al 100% (Tabella 17). Questo dato è dovuto alla grande densità di legami H presenti nelle macromolecole poliuretaniche. Anche i valori di durezza, gloss (a 60°), tempo di essiccamento e resistenza ai solventi hanno indicato buone performance.

Tabella 17. Performance dei rivestimenti PU ottenuti da olio di Mahua.

Sr. No.	Properties	PU-P2S	PU-P2N	PU-P3S	PU-P3N
1	Cross-cut adhesion (%)	100	100	100	100
2	Gloss	63 ± 3	61 ± 5	70 ± 4	68 ± 3
3	Pencil hardness	1H	1H	1H	1H
4	Scratch hardness (kg)	1.4	1.2	1.1	1.1
5	Dry to touch time (min)	30	40	30	40
6	Gel time (min)	100	120	100	120
7	Gel fraction (%)	82.1 ± 1.1	87.8 ± 0.7	80.30 ± 1.3	83.7 ± 0.9
8	Water contact angle (°)	84.3 ± 2.2	67.0 ± 3.5	82.0 ± 2.5	84.8 ± 1.1
9	Water absorption (%)	1.8 ± 0.2	0.7 ± 0.1	2.4 ± 0.2	1.5 ± 0.3
10	Solvent resistance (MEK double rub)	>100	>100	>100	>100

Come indicano i valori dell'angolo di contatto, la bagnabilità superficiale di tali rivestimenti è bassa, il che è un dato positivo per l'impiego in rivestimenti per legno, poiché incrementa il tempo di vita del substrato, in quanto esso risulta meno esposto all'azione dell'acqua o dell'umidità, ed è quindi meno soggetto al rischio di rigonfiamento.

La stabilità termica dei rivestimenti ottenuti dall'olio vegetale di Mahua è stata indagata mediante analisi TGA ed è risultata comparabile con quella di altri PU ottenuti da oli vegetali. Come mostrato dai dati in Tabella 18, i PU ottenuti da olio di Mahua possiedono una stabilità termica adatta all'applicazione in prodotti vernicianti, essendo le temperature di inizio degradazione ( $T_{onset}$ ) superiori a 180°C.

Tabella 18. Dati di stabilità termica dei PU ottenuti dall'olio di Mahua.

Sample	$T_{onset}$ (°C)	$T_{10}$ (°C)	$T_{50}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)
PU-P2S	194.77	252.41	369.26	350.23
PU-P2N	189.29	269.86	358.21	334.25
PU-P3S	185.07	269.19	377.31	346.62
PU-P3N	207.85	277.22	362.23	338.06

In conclusione, le performance dei rivestimenti PU rinnovabili originati da olio di Mahua si sono dimostrate soddisfacenti e si può affermare che possiedono le caratteristiche



adatte per essere impiegati in rivestimenti per legno, industriali o edilizi, dimostrandosi pertanto delle valide alternative rinnovabili ai PU commerciali ottenuti da fonti fossili.

## Capitolo 5: Sezione Sperimentale

Durante il mio periodo di tirocinio, alla base della presente tesi di laurea, ho avuto modo di preparare uno smalto bio-based per esterni (ad es. infissi e staccionate) e una vernice bio-based per parquet (interni). Tali formulazioni sperimentali sono state caratterizzate e confrontate con prodotti analoghi fossil-based presenti in commercio.

### 5.1 Formulazione di uno smalto bio-based per esterni a base acqua

#### 5.1.1 Preparazione dello smalto

La formulazione preparata in laboratorio è costituita da:

- legante: resina acrilica derivante da scarti vegetali (contenuto di carbonio biobased dichiarato da Beta Analytic tramite ASTM D6866: 39%)
- pigmento bianco:  $\text{TiO}_2$
- opacizzante inorganico: silice micrometrica
- opacizzante organico
- solvente: acqua distillata
- coalescenti: glicoli
- anti-schiuma
- additivi reologici
- bagnante di substrato
- livellante

I vari componenti sono stati pesati e trasferiti in un contenitore di plastica, uno a uno, mantenendo sempre il sistema sotto vigorosa agitazione (Figura 65).



Figura 65. Miscelatore.

### 5.1.2 Preparazione dei campioni per le analisi

Si è così proceduto alla preparazione dei campioni da sottoporre a misurazione della brillantezza (gloss) e a prove di durezza. Nel primo caso è stato impiegato un applicatore a spirale (Figura 66).



Figura 66. Applicatore di film a spirale.

Si è depositata una quantità opportuna di smalto su una carta di contrasto e si è fatto scorrere verso il basso lo stendi-film, mantenendo una velocità costante per distendere adeguatamente il prodotto verniciante (Figura 67).



Figura 67. Campione di smalto applicato su carta di contrasto per misure di brillantezza (gloss).

È stato scelto uno spessore del film depositato pari a 120  $\mu\text{m}$ . Tale valore risulta dalla quantità ottimale di smalto da applicare per unità di superficie, definita dal produttore in  $\text{g}/\text{m}^2$ . Applicare spessori maggiori o inferiori non rispecchierebbe le condizioni reali in fase d'uso, né tantomeno le proprietà della vernice, poiché esse dipendono dallo spessore del film.

Nella preparazione dei campioni per le prove di durezza, invece, viene impiegato uno stendi-film a 4 lati (Figura 68).



Figura 68. Stendi-film a 4 lati.

L'applicatore di film è una barretta di acciaio inox dotata di due estremità cubiche. Le quattro basi del cubo danno differenti spessori (Figura 69), per cui è possibile distendere sulla lastrina di vetro un film liquido di vernice dello spessore desiderato. Lo spessore del film depositato è quello della faccia che poggia sulla lastrina, poiché tale valore (in micrometri) indica la distanza tra l'applicatore e il substrato su cui si deposita la vernice.

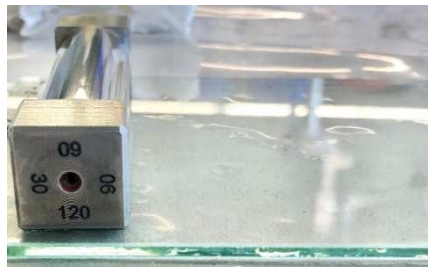


Figura 69. Stendi-film a 4 lati per l'applicazione del prodotto verniciante su lastrina di vetro.

A questo punto, servendosi di una spatola, si è depositata una quantità opportuna di prodotto verniciante sulla lastrina e si è fatto scorrere manualmente l'applicatore di film a velocità costante, così da distendere la vernice in modo omogeneo (Figura 70).



Figura 70. Campione di smalto per prove di durezza.

Si sono preparati due campioni di smalto bio-based per ciascuna prova (gloss e durezza) e due campioni di un altro smalto commerciale fossil-based a base acqua, per poter confrontare le caratteristiche del prodotto in fase di studio con un prodotto petrolchimico già esistente in gamma (Figura 71).



Figura 71. Campioni di smalto biobased sperimentale (a destra) e smalto fossil-based commerciale (a sinistra) per prove di brillantezza (sopra) e durezza (sotto).

### *5.1.3 Determinazione della brillantezza (gloss)*

Per la misura del gloss dei prodotti vernicianti si è impiegato un glossmetro (o riflettometro). Lo strumento proietta un fascio di luce sulla superficie e rileva la luce riflessa dal film a diverse angolazioni, eseguendo tre misure per ciascuna angolazione e riportando il valore medio del gloss ( $x_m$ ). Le misurazioni sono state effettuate dopo 7 giorni dalla stesura dello smalto sulla carta di contrasto, scegliendo casualmente tre punti del film dello smalto per acquisire i dati: la Tabella 19 riporta i valori delle misurazioni eseguite. Il valore di gloss è adimensionale, in quanto è il rapporto tra l'intensità della luce riflessa e l'intensità della luce incidente.

Norma di riferimento: ISO 2813:2016.

Tabella 19. Valori di gloss della formulazione sperimentale a confronto con quelli di uno smalto commerciale.

SMALTO COMMERCIALE				SMALTO DI NUOVA FORMULAZIONE			
Angolo di riflessione (°)	X <sub>m1</sub>	X <sub>m2</sub>	X <sub>m3</sub>	Angolo di riflessione (°)	X <sub>m1</sub>	X <sub>m2</sub>	X <sub>m3</sub>
20	1,5	1,6	1,5	20	1,8	1,9	1,9
60	6	6	6	60	8,7	10,1	10,1
85	16,3	16,2	15,7	85	24,2	29	20,4

I prodotti vernicianti si possono definire “opachi intensi” se i valori di gloss a 60° sono compresi tra 1 e 10; lo smalto in questione rientra pertanto fra tali prodotti<sup>4</sup>.

I dati ottenuti consentono di concludere che lo smalto di nuova formulazione risulta avere una brillantezza paragonabile a quella del prodotto petrolchimico già esistente in gamma e dunque rispetta i canoni estetici richiesti per la commercializzazione.

#### 5.1.4 Determinazione della presa di sporco

Il test viene utilizzato per valutare la tendenza dello smalto opaco a trattenere lo sporco (sostituito, in laboratorio, da particelle di pigmento). Ciò consente di esprimere la tendenza del film di vernice a trattenere la polvere ed altre impurezze, e quindi a sporcarsi. La cosiddetta “presa di sporco” dipende dalla qualità del prodotto verniciante ma anche dal tipo di supporto e di applicazione.

La prova fa riferimento alla norma UNI 10792:1999 e si applica alle pitture bianche o di colori molto simili al bianco. In sostanza, la pellicola di vernice, una volta applicata ed essiccata, viene parzialmente immersa in una soluzione di un pigmento nero (carbon black) a concentrazione nota, per un determinato periodo di tempo. Successivamente al risciacquo e all'essiccamento, si valuta la differenza di luminosità ( $\Delta L^*$ ) fra la parte immersa e quella non immersa, servendosi di uno spettrofotometro (Tabella 20). La misurazione è stata effettuata su due provini seguendo il procedimento descritto nella norma UNI 8941-3 ed è stata calcolata la media. Esistono molte formule per calcolare una differenza di colore a partire dalle coordinate del colore ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) di un campione di riferimento e di uno di prova. La CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) raccomandò nel 1976 la formula di

differenza di colore CIELAB, che si dimostrò utile per la determinazione quantitativa di piccole differenze di colore (non superiore a 6 unità) tra le superfici colorate. Il valore di  $L^*$  è adimensionale e per convenzione va da 0 a 100.

Tabella 20. Risultati del test della presa di sporco.

Zona	$L^*$	$\Delta L^*$
Non immersa	94,43	/
Immersa	94,21	-0,22

Il segno negativo nel valore del  $\Delta L^*$  indica che la zona immersa è più scura, inoltre, un valore assoluto di  $\Delta L^*$  inferiore a 3 (valore di riferimento) indica una presa di sporco molto bassa, quindi il dato ottenuto esprime l'eccellente resistenza del prodotto verniciante bio-based allo sporco e alle polveri.

#### 5.1.5 Determinazione dell'adesione (cross-cut test)

Lo scopo del test è quello di determinare l'adesione dello smalto plant-based di nuova formulazione su tre differenti substrati (cemento, legno e PVC) e confrontare i valori ottenuti con quelli relativi a uno smalto fossil-based attualmente in commercio.



Figura 72. Provini di cemento (a), legno (b) e PVC (c) per le prove di adesione.

Sono state applicate due mani della nuova formulazione su ciascun substrato e lo stesso si è fatto per lo smalto a base acqua commerciale. Come si può notare dalle immagini riportate in Figura 73, non vi sono differenze estetiche apprezzabili tra i due prodotti.



Figura 73. A sinistra, smalto bio-based per esterni; a destra, smalto per esterni petrol-based attualmente in commercio.

Il test (che fa riferimento alle normative ISO 2409 e DIN 53151) prevede di scegliere una zona priva di difetti di verniciatura ed eseguire quindi due incisioni perpendicolari sul film di vernice, servendosi di un apposito cutter, che genera una quadrettatura. Dopodiché, si applica un nastro adesivo sull'incisione e si rimuove con uno strappo deciso. A questo punto, si esegue la valutazione dell'impronta confrontandola con uno specifico modulo in dotazione (tabella MK 756), per fornire un voto che esprima l'adesione tra gli strati di vernice, nonché quella esistente tra il prodotto verniciante ed il substrato. In Figura 74 è riportato il dettaglio dell'incisione del cross cut test.

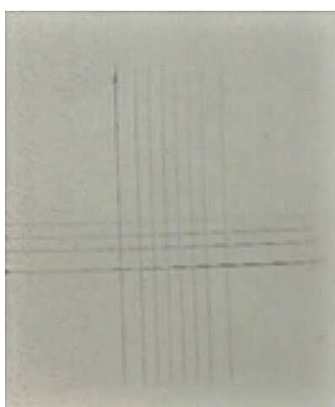


Figura 74. Prova di adesione eseguita su un foglio di PVC: il dettaglio mostra la quadrettatura.



Per entrambi i prodotti (nuova e vecchia formulazione) e per qualunque substrato, il risultato delle prove è stato sempre 0, ovvero il massimo grado di adesione, in base al modulo di riferimento. I risultati dimostrano quindi un'ottima adesione dello smalto plant-based di nuova formulazione sui substrati, con valori identici a quelli del prodotto fossil-based attualmente in commercio.

#### 5.1.6 Determinazione della durezza Bukholz

Per misurare la durezza dello smalto si è ricorso allo strumento di Bukholz. Il procedimento, facente riferimento alle norme ISO 2815:1973 e UNI 8358, consiste nella determinazione della lunghezza del taglio prodotto da un cuneo d'acciaio a forma di ruota, di peso specificato, posizionato sulla superficie del rivestimento da esaminare per un determinato periodo di tempo.



Figura 75. Strumento di Bukholz (a destra) e microscopio (a sinistra).

La resistenza dello smalto all'indentazione si esprime secondo la seguente equazione:

$D = \frac{100 \text{ (mm)}}{L \text{ (mm)}}$ , dove D è il valore della durezza Bukholz (adimensionale) ed L è la

lunghezza dell'indentazione, in millimetri. Lo spessore di film applicato è costante in tutti i campioni e pari a 120  $\mu\text{m}$ . Per ciascun campione sono state eseguite tre misurazioni (L), in punti del film scelti casualmente; il valore medio ( $L_m$ ) di queste misure è stato usato per il calcolo della durezza (D). In questo modo si è eseguito un confronto tra la durezza del formulato ottenuto in laboratorio e quella di un analogo prodotto commerciale (Tabella 21).

Tabella 21. Lunghezze di indentazione (L) e valori di durezza Bukholz (D) dello smalto sperimentale e commerciale a confronto.

Prodotto	L <sub>1</sub> (mm)	L <sub>2</sub> (mm)	L <sub>3</sub> (mm)	L <sub>m</sub> (mm)	D
<b>Smalto commerciale</b>	1,65	1,7	1,75	1,7	<b>58,8</b>
<b>Smalto sperimentale</b>	1,6	1,65	1,55	1,6	<b>62,5</b>

Come si può evincere dalla Tabella 21, lo smalto bio-based di nuova formulazione risulta più duro di quello commerciale e ciò costituisce un dato positivo.

#### *5.1.7 Determinazione della durezza Konig*

La norma internazionale ISO 1522:1973 definisce un altro metodo per determinare la durezza superficiale di un film di vernice. La misurazione si esegue tramite uno strumento conosciuto come “Pendolo di Konig”.



Figura 76. Tester a pendolo per misure di durezza Konig.

Il fulcro del pendolo viene posto a contatto con la superficie di un rivestimento, dopodiché il pendolo viene fatto oscillare e si misura il numero di oscillazioni

necessarie per ridurre l'ampiezza a un determinato valore, definito dallo standard preso in esame. Lo smorzamento delle oscillazioni del pendolo è una funzione della durezza del film di vernice: maggiore è il numero di oscillazioni, maggiore è la durezza. Di seguito sono riportati i valori ottenuti dalle prove. La misura della durezza è stata ripetuta in tre punti differenti del film, calcolandone poi la media. N indica il numero di oscillazioni eseguite dal pendolo ed M la media calcolata (durezza media).

Tabella 22. Risultati del test di durezza Konig.

Prodotto	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>3</sub>	<b>M</b>
<b>Smalto sperimentale</b>	29	28	29	<b>28,7</b>
<b>Smalto commerciale</b>	21	20	20	<b>20,3</b>

I dati ottenuti dal test Konig confermano quanto già evidenziato durante il test di durezza Bukholz. Si può dunque affermare che lo smalto bio-based di nuova formulazione sia più duro dello smalto petrol-based attualmente in commercio.

## 5.2 Formulazione di una vernice bio-based per parquet

### 5.2.1 Preparazione della vernice

La formulazione sperimentale preparata in laboratorio è costituita da:

- agente filmogeno: resina poliuretanic bio-based trasparente (contenuto rinnovabile: 30%)
- opacizzante inorganico: silice micrometrica
- modificatore reologico
- additivo anti-schiuma
- coalescenti
- solvente: H<sub>2</sub>O distillata
- bagnante di substrato

Il procedimento per la preparazione del formulato e dei campioni è analogo a quello dello smalto visto in precedenza: i componenti della formulazione vengono pesati e

trasferiti in un contenitore uno a uno. Si sono poi trasferiti 100 g della formulazione in un nuovo recipiente; a questi sono stati aggiunti 10 g di catalizzatore (un isocianato) per permettere la successiva reticolazione del legante. In Figura 77 sono mostrati i campioni per le prove di durezza e per le misure di gloss. Anche in questo caso si è confrontato il prodotto rinnovabile sperimentale con un prodotto petrolchimico già esistente in commercio.



Figura 77. Campioni di vernice bio-based (a sinistra) e di vernice commerciale (a destra) per misure di brillantezza (sopra) e prove di durezza (sotto).

### *5.2.2 Determinazione della brillantezza*

La vernice per parquet è stata sottoposta a misure di brillantezza. Anche in questo caso le misurazioni sono state effettuate dopo 7 giorni dalla stesura della vernice sulla carta di contrasto (Figura 78). I valori di brillantezza ottenuti sono riportati in Tabella 23.



Figura 78. Vernice opaca sperimentale su carta di contrasto per misure di gloss.

Tabella 23. Valori di gloss della vernice sperimentale e commerciale a confronto.

<b>Vernice commerciale</b>				<b>Vernice sperimentale</b>			
Angolo di riflessione (°)	X <sub>m1</sub>	X <sub>m2</sub>	X <sub>m3</sub>	Angolo di riflessione (°)	X <sub>m1</sub>	X <sub>m2</sub>	X <sub>m3</sub>
20	0,5	0,7	1	20	0,1	0,6	0,4
60	5,8	6	6,4	60	1,3	2,1	1,9
85	21,9	20,8	20,8	85	4,9	4,8	4,8

La vernice per parquet, così come lo smalto, risulta essere un prodotto verniciante molto opaco (valori di gloss a 60° compresi fra 1 e 10)<sup>4</sup>. Inoltre, i valori di brillantezza della vernice sperimentale sono inferiori a quelli della vernice commerciale, dunque, si può evincere che la vernice sperimentale sia più opaca di quella commerciale fossil-based, dato confortante e positivo, in quanto l'estetica del prodotto risulta migliorata.

### 5.2.3 Determinazione della durezza Bukholz

La durezza Bukholz del film di vernice è stata misurata e calcolata come già descritto in precedenza. I risultati sono riportati in Tabella 24, dove D indica la durezza Bukholz e L la lunghezza dell'indentazione.

Tabella 24. Lunghezze di indentazione (L) e valori di durezza Bukholz (D) per la vernice sperimentale e commerciale a confronto.

Prodotto	L <sub>1</sub> (mm)	L <sub>2</sub> (mm)	L <sub>3</sub> (mm)	L <sub>m</sub> (mm)	<b>D</b>
<b>Vernice sperimentale</b>	1,45	1,40	1,35	1,40	<b>71,4</b>
<b>Vernice commerciale</b>	1,10	1,15	1,05	1,10	<b>90,9</b>

Dai dati ottenuti si può evincere che la vernice sperimentale plant-based sia meno dura di quella commerciale petrol-based.

#### *5.2.4 Determinazione della durezza Konig*

La durezza Konig del film di vernice è stata misurata come già descritto in precedenza. I risultati sono riportati in Tabella 25, dove M indica il valore medio delle oscillazioni eseguite dal pendolo di Konig (durezza media).

Tabella 25. Valori di durezza Konig della vernice per parquet sperimentale a confronto con quelli relativi alla vernice commerciale.

Prodotto	M
Vernice sperimentale	33
Vernice commerciale	51

Dai dati si può evincere che la vernice sperimentale sia meno dura di quella già commercializzata, confermando quanto dedotto dalle prove di durezza Bukholz.

#### *5.2.5 Test di abrasione TABER*

In preparazione alle prove di abrasione, si è distesa un'opportuna quantità di vernice con un applicatore a spirale da 120  $\mu\text{m}$  su tre lamine zincate. Sono state applicate 3 mani di vernice su ciascuna lamina.



Figura 79. Lamina zincata per prove di abrasione.



Figura 80. Strumento impiegato per il test di abrasione TABER.

I film di vernice sperimentale bio-based, depositati sui dischi di ferro zincato, sono stati sottoposti al test di abrasione TABER, utilizzando una mola di tipo CS17 e applicando un peso di 500 g per ogni braccio.

Si è registrato il peso iniziale del campione, dopodiché esso è stato sottoposto all'azione abrasiva delle mole, effettuando 100 giri, così, il campione è stato pulito con aria compressa e pesato nuovamente, pulendo con aria compressa anche le mole abrasive. Questa procedura, stabilita dalle norme ASTM D4060 e D4213, è stata ripetuta fino a eseguire un totale di 1000 giri per ciascun campione. I dati ottenuti sono riportati in Tabella 26.

Tabella 26. Dati relativi al test TABER volto sulla vernice sperimentale.

***Perdita di peso in g in funzione del numero di cicli applicati***

<b><i>Peso i.</i></b>	<b><i>Dopo 100 giri</i></b>	<b><i>Dopo 200 giri</i></b>	<b><i>Dopo 300 giri</i></b>	<b><i>Dopo 400 giri</i></b>	<b><i>Dopo 500 giri</i></b>	<b><i>Dopo 600 giri</i></b>	<b><i>Dopo 700 giri</i></b>	<b><i>Dopo 800 giri</i></b>	<b><i>Dopo 900 giri</i></b>	<b><i>Dopo 1000 giri</i></b>
118,125	118,122	118,120	118,118	118,116	118,114	118,112	118,111	118,110	118,108	118,106
118,770	118,765	118,764	118,762	118,760	118,757	118,755	118,751	118,749	118,748	118,745
117,639	117,637	117,635	117,634	117,630	117,626	117,625	117,623	117,620	117,619	117,617

La resistenza all'abrasione TABER viene calcolata in funzione dei milligrammi persi in seguito all'abrasione:  $M_1 - M_2 = mg\ persi$

dove  $M_1$  è la massa iniziale del rivestimento ed  $M_2$  la massa al termine del test.

*Campione n° 1:*  $118,125\text{ g} - 118,106\text{ g} = 0,019\text{ g} = 19\text{ mg}$

*Campione n° 2:* 118,77 g – 118,745 g = 0,025 g = 25 mg

*Campione n° 3:* 117,639 g – 117,617 g = 0,022 g = 22 mg

*Vernice sperimentale:*  $M_3 = \frac{19 + 25 + 23 \text{ mg}}{3} = 22,3 \text{ mg}$

*Vernice commerciale:*  $M_4 = 25 \text{ mg}$

Confrontando i valori di durezza Bukholz e quelli del Test TABER della vernice commerciale e della vernice sperimentale, si può osservare che nonostante la vernice sperimentale sia meno dura (71 vs. 91) il test TABER mostra che essa resiste di più all'abrasione (22 mg persi vs. 25 mg). Questo perché i prodotti più "gommosi" resistono di più all'abrasione.

#### *5.2.6 Test di resistenza chimica*

Questo test costituisce una soglia importante per un prodotto verniciante destinato a un uso domestico o industriale, in quanto rappresenta i requisiti minimi che deve possedere per essere competitivo con gli altri prodotti in commercio.

Il test in questione si riferisce in parte alla normativa UNI EN 12720:1999 e consiste nell' esporre il film di vernice (a temperatura ambiente) all'azione chimica di alcune sostanze liquide corrosive e/o macchianti, usate comunemente in ambito domestico e lavorativo. L'eventuale alone prodotto dalle sostanze sul film è stato valutato visivamente, riferendosi a uno specifico modulo in dotazione (MK 760) e utilizzando il relativo codice numerico.

In preparazione alle prove di resistenza chimica, si è distesa una quantità opportuna della vernice trasparente su un pannello di legno, servendosi di un rullo. La quantità di vernice commerciale ottimale è pari a 80 g per m<sup>2</sup>, per ciascuna mano di vernice. Misurando con un righello l'area del pannello (28 cm x 50 cm = 1400 cm<sup>2</sup>) si effettua una semplice proporzione per calcolare la quantità da applicare. Tale valore risulta pari a 11,2 g per ogni mano di vernice, tuttavia ne è stata applicata un modesto eccesso, per assicurarsi di avere uno film abbastanza spesso e che il prodotto impregnasse bene il legno per le prove di resistenza chimica. Il film di vernice è stato lasciato



invecchiare per quattro settimane prima di eseguire le prove.



Figura 81. Prove di resistenza chimica (da sinistra a destra) al vino rosso (4h), alcol denaturato, inchiostro, caffè, vino rosso (1h), candeggina, acetone, olio d'oliva, aceto balsamico, acqua.

La Figura 81 mostra il pannello di legno sul quale sono state eseguite le prove di resistenza chimica: è stato bagnato un dischetto di carta da filtro con la sostanza di interesse, si è coperto il dischetto depositato sul legno con un vetrino da orologio, per un tempo prestabilito dalla norma e dipendente dalla natura della sostanza stessa. Allo scadere del tempo, il vetrino è stato rimosso, si è tamponato l'eccesso di liquido e si è eseguita la valutazione qualitativa. Questo procedimento è stato ripetuto per ciascuna sostanza e in Tabella 27 sono riportate le valutazioni qualitative.

Tabella 27. Risultati della prova di resistenza chimica per la vernice sperimentale per parquet.

Vino rosso (4h)	Alcol denat. (15')	Inchiostro (4h)	Caffè (4h)	Vino rosso (1h)	Candeggina (30')	Acetone (30'')	Olio d'oliva (24h)	Aceto balsamico (24h)	H <sub>2</sub> O (24h)
4	3	2	3	4	2	5	5	4	5

Legenda:

- **0:** segno pronunciato, modifica della struttura e sollevamento della pellicola
- **1:** segno marcato con rammollimento della pellicola
- **2:** segno marcato con la superficie praticamente invariata
- **3:** leggero segno visibile in molte direzioni di osservazione
- **4:** lieve cambiamento della brillantezza o del colore
- **5:** nessun segno visibile

I risultati delle prove evidenziano la necessità di modificare la formulazione bio-based, al fine di incrementare la resistenza alle sostanze corrosive e/o macchianti e rendere il prodotto effettivamente commercializzabile.

## **Conclusioni**

In base ai dati sperimentali e bibliografici raccolti, si può affermare, in ultima analisi, che i prodotti vernicianti rinnovabili ottenuti da oli vegetali possiedono proprietà promettenti, paragonabili, se non addirittura migliori in alcuni casi, a quelle dei prodotti tradizionali ottenuti dal petrolio. Per le aziende che operano in questo settore, risulta dunque necessario e conveniente investire su tali prodotti e sulle relative innovazioni di processo, poiché l'incremento della produzione di tali prodotti a basso impatto ambientale è fortemente incentivata dalle legislazioni internazionali e così sarà anche negli anni a venire, come misura di salvaguardia dell'ecosistema terrestre.

Inoltre, la cosiddetta "custom awareness", ovvero la consapevolezza del cliente dell'effetto antropico sul sistema Terra, è in continua crescita, dunque, in futuro, risulterà più facile per i produttori vendere prodotti green e sempre più difficile vendere prodotti fossil-based.

## BIBLIOGRAFIA

- 
- <sup>1</sup> Monoj K. Gupta, Practical guide to vegetable oil processing, AOCS Press, Academic Press, **2017**
  - <sup>2</sup> International prices of vegetable oils, FAO, **2018**
  - <sup>3</sup> L. Simon, P. Boonyaporn, European Coatings Journal, Vincentz, April **2019**, pp. 12-26
  - <sup>4</sup> S. Turri, Vernici: Materiali, Tecnologie, Proprietà, Ambrosiana, **2011**
  - <sup>5</sup> M. J. Dvorchak, Bayer Corporation, March **1997**, Vol. 69, No. 866
  - <sup>6</sup> M. Alam et al., Arabian Journal of Chemistry, **2014**, 7, 469–479
  - <sup>7</sup> J. Bottino, K. Rončević, European Coatings Journal, Vincentz, July-August **2019**, pp. 16-19
  - <sup>8</sup> O. Menukhin, S. Yetis, European Coatings Journal, Vincentz, November **2019**, pp. 12-25
  - <sup>9</sup> V. Kumar, L. Hickson, O. Reis, European Coatings Journal, Vincentz, January **2020**, pp. 18-20
  - <sup>10</sup> I. Winkels, H. Xu, European Coatings Journal, Vincentz, April **2020**, pp. 12-13
  - <sup>11</sup> E. D. Gartz, J. Weernink, European Coatings Journal, Vincentz, February **2020**, pp. 14-17
  - <sup>12</sup> D. Bohn, M. Vitale, C. D'Hulst, European Coatings Journal, Vincentz, September **2019**, pp. 12-17
  - <sup>13</sup> European Bioplastics, What are bioplastics, **2018**
  - <sup>14</sup> Professione Verniciatore del Legno, ottobre **2019**, vol. 150, pag. 9-13; pag 34-37
  - <sup>15</sup> ASTM D6866-08, Contenuto biobased, Analisi al C14; Beta Analytic Inc., **2020**
  - <sup>16</sup> CEN/TC 411, EN 16640:2017, Specifica tecnica per i prodotti bio-based, Beta Analytic Inc., **2018**
  - <sup>17</sup> Enciclopedia Treccani Online
  - <sup>18</sup> S. Thiagarajan, H. C: Genuino, M. Śliwa et Al., ChemSusChem, **2015**, 8, 3052–3056
  - <sup>19</sup> Marc Manyeres, TechnipFMC, "Epicerol: sustainability begins at the source", **2019**
  - <sup>20</sup> Z. Ma, Y. Wang et al., J. of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, **2017**, 55, 1790–1799
  - <sup>21</sup> S. Zhang et al., ACS Sustainable Chem. Eng. **2020**, 8, 14964–14974
  - <sup>22</sup> C. Di Mauro, S. Malburet et al., Biomacromolecules, **2020**, 21, 3923–3935
  - <sup>23</sup> Nils-Gerrit Wunsch, Global vegetable oils consumption, Nov 25, **2020**
  - <sup>24</sup> AMIS Statistics, Soybeans Production, **2015**
  - <sup>25</sup> T. F. Garrison, M. R. Kessler, R. C. Larock, Polymer, **2014**, 55, 1004-1011
  - <sup>26</sup> Daniel P. Pfister, Ying Xia, and Richard C. Larock, ChemSusChem, **2011**, 4, 703 – 717
  - <sup>27</sup> A. J. Raychuraa et al., Bioresource Technology Reports, **2018**, 3, 88–94
  - <sup>28</sup> A. Lee, Y. Deng, European Polymer Journal, **2015**, 63, 67–73
  - <sup>29</sup> "2K water-borne PU for furniture coatings", European Coatings Journal, Vincentz, June **2003**, pag. 36
  - <sup>30</sup> Yongshang Lu and Richard C. Larock, Biomacromolecules **2008**, 9, 3332–3340
  - <sup>31</sup> Z. S. Petrović, A. Guo; I. Javni et al., D. P. Polym. Int. **2008**, 57, 275–281
  - <sup>32</sup> Z. S. Petrović, L. T. Yang et al., I. J. Appl. Polym. Sci. **2007**, 105, 2717–2727
  - <sup>33</sup> C. K. Patil, S. D. Rajput et al., Progress in Organic Coatings, **2017**, 106, 87–95
  - <sup>34</sup> A. J. Raychura, S. Jauhari et al., Inc. J. Appl. Polym. Sci. **2018**, 135, 4672