

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta"



POLITECNICO
MILANO 1863

**STUDIO DELLA LIGNINA NEL CAMPO DEI
TRATTAMENTI SUPERFICIALI DI SUBSTRATI
METALLICI**

RELATORE: Prof. Stefano TURRI

CORRELATORE: Dr. Gianmarco GRIFFINI

Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica di:

Andrea BARLASSINA Matr. n. 818011

Anno Accademico 2014-2015

Indice

Indice delle Figure	9
Indice delle Tabelle	15
Abstract	19
Abstract (English)	21
Premessa	23
Capitolo 1 INTRODUZIONE	25
1.1 Lo sviluppo sostenibile	25
1.1.1 Le bioraffinerie	26
1.2 La biomassa lignocellulosica	29
1.3 La lignina	31
1.3.1 Biosintesi della lignina	32
1.3.2 Struttura chimica della lignina	33
1.3.3 Processi di estrazione della lignina	35
1.3.3.1 Processi allo zolfo	35
1.3.3.2 Processi senza zolfo	36
1.3.4 Applicazioni della lignina	37
1.3.4.1 La lignina come antiossidante	38

1.4 L'alluminio e le sue leghe	40
1.4.1 Leghe di alluminio	43
1.4.1.1 Classificazione e denominazione delle leghe di alluminio	44
1.4.2 Forme di corrosione dell'alluminio	45
1.5 Metodi di prevenzione e protezione dalla corrosione per le leghe di alluminio	52
1.5.1 Protezione elettrochimica: la protezione catodica	53
1.5.2 Inibizione chimica	54
1.5.3 Barriere protettive	56
1.5.3.1 Metodi basati sulla crescita di ossidi superficiali	57
1.5.3.2 I coating	58
1.6 Applicazione dei coating a livello industriale: il processo di coil coating	59
1.7 Tipologie di coating per alluminio e sue leghe	61
1.7.1 Coating metallici basati su meccanismi di protezione galvanica	63
1.7.1.1 Cladding	63
1.7.1.2 Coating di zinco	64
1.7.2 Coating inorganici	65
1.7.2.1 Cromatura	65
1.7.2.2 Coating a base di fosfati	66
1.7.2.3 Sali di terre rare	67
1.7.3 Coating organici	68
1.7.3.1 Coating organici a base di polimeri conduttori (CP)	69
1.7.4 Silani come promotori dell'adesione sulle superfici metalliche	72
1.7.5 Coating solgel	74

1.7.6 Self-healing coatings	76
1.8 Coating sostenibili e scopo della tesi	78
1.9 Riferimenti	80
Capitolo 2 MATERIALI E METODI SPERIMENTALI	93
2.1 Materiali	93
2.1.1 Materie prime	93
2.1.1.1 Lignine	93
2.1.1.2 Alluminio	93
2.1.2 Solventi	94
2.1.2.1 Tetraidrofurano – THF	94
2.1.2.2 2-propanolo	95
2.1.2.3 Acetone	95
2.1.2.4 Etanolo	95
2.1.2.5 Glicole dietilenico	96
2.1.2.6 Diiodometano – DIM	96
2.1.3 Organosilani	96
2.1.3.1 Isocianatopropil trimetossisilano – IPTMS	96
2.1.3.2 Glicidossipropil trimetossisilano – GPTMS	97
2.1.3.3 Tetraetil ortosilicato	97
2.1.4 Acidi, basi e catalizzatori	98
2.1.4.1 Acido acetico	98

2.1.4.2 Acido nitrico	98
2.1.4.3 Idrossido di sodio	98
2.1.4.4 Dibutilstagno dilaurato - DBTDL	99
2.1.4.5 Dodecilsolfato di sodio – SDS	99
2.1.5 Materiali commerciali	100
2.1.5.1 Solvente	100
2.1.5.2 Primer	100
2.1.5.3 Top-coat	100
2.1.5.4 Catalizzatore	100
2.1.5.5 Reticolante	100
2.2 Operazioni preliminari	101
2.2.1 Frazionamento della lignina	101
2.2.1.1 Materiali	101
2.2.1.2 Metodo di frazionamento	101
2.2.2 Lavaggio dell'alluminio	101
2.2.2.1 Materiali	102
2.2.2.2 Procedura di lavaggio	102
2.2.2.3 Materiali per lavaggio di confronto	104
2.2.2.4 Metodo di lavaggio di confronto	104
2.3 Effetto degli organosilani	105
2.3.1 Silanizzazione della lastra di alluminio	105
2.3.1.1 Materiali per la silanizzazione delle lastre di alluminio	105
2.3.1.2 Metodo di silanizzazione delle lastre di alluminio	105
2.3.2 Reazione di silanizzazione della lignina	105

2.3.2.1	Materiali per la silanizzazione della lignina	105
2.3.2.2	Calcolo della stechiometria di reazione	105
2.3.2.3	Procedura di silanizzazione della lignina	106
2.4	Realizzazione dei coating	108
2.4.1	Dip coating	108
2.4.1.1	Generalità sul processo di dip coating	108
2.4.1.2	Materiali per deposizione tramite dip coating	109
2.4.1.3	Metodo di deposizione per dip coating	109
2.4.2	Spin coating	111
2.4.2.1	Generalità sul processo di spin coating	111
2.4.2.1	Materiali e metodi di spin coating	112
2.4.3	Trattamento termico	112
2.5	Formulazioni dei coating	113
2.5.1	Formulazioni con LKA	113
2.5.2	Formulazioni con LKInd(THF)	113
2.5.3	Formulazioni con LKsi	113
2.5.3.1	Lignina silanizzata deposta tal quale	113
2.5.3.2	Effetto dell'acido acetico	113
2.5.4	Formulazioni LKsi+TEOS	113
2.5.5	Formulazioni con processo sol-gel	114
2.5.6	Formulazione del primer industriale	114
2.5.7	Formulazione del top-coat	114

2.6 Tecniche di caratterizzazione superficiale	115
2.6.1 Angolo di contatto e tensione superficiale	115
2.6.1.1 Materiali per le misure di angolo di contatto	117
2.6.1.2 Metodo di calcolo della tensione superficiale	118
2.6.2 Misure di adesione	120
2.6.2.1 Materiali per il pull-off test	121
2.6.2.2 Metodo per misure di pull-off	121
2.6.3 Misure di profilometria	122
2.7 Analisi IR	123
2.7.1 Analisi infrarossi a trasformata di Fourier (FT-IR)	124
2.7.1.1 Materiali e procedura per l'analisi FT-IR	126
2.8 Caratterizzazioni termiche	127
2.8.1 Calorimetria differenziale a scansione (DSC- <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)	127
2.8.1.1 Materiali e procedura per le misure di DSC	127
2.8.2 Analisi termogravimetrica (TGA – <i>Thermogravimetric Analysis</i>)	128
2.8.2.1 Materiali e metodi per la TGA	128
2.9 Prove di corrosione	129
2.9.1 Materiali e metodi per le prove di corrosione	133
2.10 Riferimenti	134
Capitolo 3	
RISULTATI E DISCUSSIONE	137
3.1 Lavaggio dell'alluminio	138
3.2 Silanizzazione delle lastre di alluminio	140

3.3 Silanizzazione della lignina	141
3.4 Analisi FT-IR	143
3.4.1 Lignina alcalina	144
3.4.2 Frazione THF-solubile della lignina Indulin AT	144
3.4.3 Lignina silanizzata	145
3.4.4 Coating a base di SI HA(t)	146
3.4.5 Formulazioni contenenti lignina silanizzata e TEOS	147
3.4.5.1 Formulazioni con eccesso di lignina	148
3.4.5.2 Formulazioni con eccesso di TEOS	149
3.5 Analisi DSC	150
3.6 Analisi termogravimetrica – TGA	154
3.6.1 Lignina alcalina – LKA	155
3.6.2 Indulin AT frazione THF – solubile	156
3.6.3 Lignina silanizzata	157
3.6.4 Lignina silanizzata con aggiunta di acido acetico ed acqua	158
3.6.5 Lignina silanizzata e TEOS	160
3.6.5.1 Formulazioni con eccesso di lignina	160
3.6.5.2 Formulazioni con eccesso di TEOS	162
3.6.6 Conclusioni TGA	164
3.7 Realizzazione dei coating	165
3.7.1 Coating a base di lignina alcalina (LKA)	166
3.7.2 Coating a base di lignina Indulin AT-THF solubile (LKInd(THF))	167
3.7.3 Coating a base di lignina silanizzata	170

3.7.4 Coating a base di lignina silanizzata con aggiunta di acqua e acido acetico - SI HA(t)	171
3.7.5 Coating a base di ligninasilanizzata e TEOS	173
3.8 Confronto con lavaggio di letteratura	175
3.8.1 Caratterizzazione della lastra lavata	175
3.8.2 Influenza del metodo di lavaggio sulle prestazioni del coating	176
3.9 Confronto con materiali commerciali	177
3.9.1 Adesione metallo-primer	177
3.9.2 Adesione primer – top-coat	178
3.10 Misure di corrosione	180
3.10.1 Curve di riferimento	180
3.10.1.1 Curve della lastra plasmata e dell'alluminio di riferimento	180
3.10.1.2 Curve per le lastre silanizzate	181
3.10.2 Coating a base di lignina Indulin AT-THF solubile	182
3.10.3 Lignina THF-solubile su lastra silanizzata	183
3.10.4 Coating a base di lignina silanizzata	185
3.10.5 Coating a base di SI HA(t)	188
3.10.6 Coating a base di lignina silanizzata e TEOS	189
3.10.7 Confronto con la letteratura	190
3.11 Riferimenti	192
Capitolo 4	
CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI	193
Ringraziamenti	197

Indice delle Figure

Fig. 1.1.1	Rappresentazione schematica dei processi di separazione di una raffineria a biomassa lignocellulosica [10]	29
Fig. 1.2.1	Composizione della biomassa lignocellulosica [11]	30
Fig. 1.3.1	Anselme Payen (1795-1871) [15]	31
Fig. 1.3.2	Via dell'acido scichimico [13]	32
Fig. 1.3.3	Unità repettive della lignina [10]	33
Fig. 1.3.4	Esempio di struttura chimica della lignina [10]	34
Fig. 1.3.5	Processi di estrazione della lignina [10]	35
Fig. 1.3.6	Applicazioni della lignina [4]	38
Fig. 1.4.1	Esempi di applicazione delle leghe di alluminio	41
Fig. 1.4.2	Distribuzione della domanda mondiale di alluminio, per regione (a) e per settore di applicazione (b) [28]	41
Fig. 1.4.3	Confronto fra superfici di alluminio e ferro [44]	45
Fig. 1.4.4	Diagramma di Pourbaix per l'alluminio puro [41]	46
Fig. 1.4.5	Vaiolatura su una lega di alluminio [42]	47
Fig. 1.4.6	Corrosione a sfogliatura (a) per una lamina (b) per un guard-rail [45]	48
Fig. 1.4.7	Immagine SEM della lega AA7075-T651 caratterizzata da SCC [46]	49
Fig. 1.4.8	Meccanismo della corrosione filiforme [47]	50
Fig. 1.4.9	Giuntura in cui si è innescato il fenomeno della corrosione glavanica [48]	51

Fig. 1.5.1	I due approcci della protezione catodica: anodo sacrificale (a) e corrente imposta (b) [33]	53
Fig. 1.5.2	Struttura della böhmite [65]	56
Fig. 1.5.3	Processo di anodizzazione [73]	57
Fig. 1.5.4	Tipica struttura di un rivestimento multistrato [79]	59
Fig. 1.6.1	Schema del processo di coil coating [79]	61
Fig. 1.7.1	Applicazione del cladding nella coda degli aerei [82]	64
Fig. 1.7.2	Coating di zinco depositi secondo varie metodologie [83]	64
Fig. 1.7.3	Struttura chimica della polianilina [52]	70
Fig. 1.7.4	Struttura chimica del polipirrolo [126]	71
Fig. 1.7.5	Meccanismo di reazione tra metallo e silano [132]	72
Fig. 1.7.6	Organosilani utilizzati nel presente lavoro di tesi	73
Fig. 1.7.7	Processo sol-gel [134]	74
Fig. 1.7.8	Struttura chimica del PIM1 [140]	77
Fig. 2.1.1	Lastre di alluminio	94
Fig. 2.1.2	Struttura del THF	94
Fig. 2.1.3	Struttura del 2-propanolo	95
Fig. 2.1.4	Struttura dell'acetone	95
Fig. 2.1.5	Struttura dell'etanolo	95
Fig. 2.1.6	Struttura del glicole dietilenico	96
Fig. 2.1.7	Struttura del DIM [3]	96
Fig. 2.1.8	Struttura dell'IP-TMS	96
Fig. 2.1.9	Struttura del GPTMS	97
Fig. 2.1.10	Struttura del TEOS	97

Fig. 2.1.11	Struttura dell'acido acetico	98
Fig. 2.1.12	Struttura dell'acido nitrico	98
Fig. 2.1.13	Struttura dell'idrossido di sodio	98
Fig. 2.1.14	Struttura del DBTDL [4]	99
Fig. 2.1.15	Struttura dell'SDS [5]	99
Fig. 2.2.1	Fasi della cavitazione ultrasonica [8]	102
Fig. 2.2.2	Lastre di alluminio sottoposte a trattamento al plasma	103
Fig. 2.3.1	Schema dell'apparato sperimentale per la silanizzazione della lignina	107
Fig. 2.4.1	Processo di dip-coating e sue fasi: immersione e contattamento (A), deposizione ed emersione (B), evaporazione del solvente (C) [16]	108
Fig. 2.4.2	Fasi del processo di spin coating [18]	111
Fig. 2.6.1	Rappresentazione dell'angolo di contatto [20]	115
Fig. 2.6.2	Angoli di contatto per sostanze affini e non affini al substrato [21]	115
Fig. 2.6.3	Interpretazione grafica del metodo OWRK per il calcolo della tensione superficiale dei solidi	119
Fig. 2.6.4	Accoppiamento meccanico [23]	120
Fig. 2.6.5	Rappresentazione schematic di un pull-off test [23]	122
Fig. 2.6.6	Apparato sperimentale utilizzato per le misure di adesione ed esempi di campioni analizzati	122
Fig. 2.7.1	Moti vibrazionali intramolecolari [25]	124
Fig. 2.7.2	Interferometro di Michelson [26]	125
Fig. 2.8.1	Determinazione della T_g via DSC	128
Fig. 2.9.1	Curva di polarizzazione per un processo catodico [29]	131
Fig. 2.9.2	Curva di polarizzazione per un processo anodico [30]	131
Fig. 2.9.3	Combinazione curve di polarizzazione [30]	132

Fig. 2.9.4	Curva di polarizzazione per transizione attivo-passivo di un metallo [31]	133
Fig. 3.1.1	Angoli di contatto con acqua per la lastra TQ (a) e la lastra 2p+p (b)	139
Fig. 3.3.1	Reazione tra LKInd(THF) e IPTMS a dare lignina silanizzata (LKsi)	141
Fig. 3.3.2	Andamento nel tempo del picco del gruppo NCO	142
Fig. 3.4.1	Spettro IR della lignina alcalina	143
Fig. 3.4.2	Spettro IR della LKInd(THF)	144
Fig. 3.4.3	Confronto spettri LKInd(THF) e LKsi	145
Fig. 3.4.4	Differenze tra gli spettri di LKsi e LKInd(THF)	145
Fig. 3.4.5	Confronto tra lignina silanizzata e SI HA(t) a vari tempi di deposizione	147
Fig. 3.4.6	Spettri IR dei campioni lignina-TEOS con eccesso di lignina	148
Fig. 3.4.7	Spettri IR dei sistemi con eccesso di TEOS	149
Fig. 3.5.1	Determinazione delle T_g dei materiali formulati. Il valore di temperatura è preso in corrispondenza del punto di flesso delle curve	151
Fig. 3.5.2	Confronto tra lignina idrosolubile e lignina silanizzata	152
Fig. 3.5.3	Confronto tra lignina silanizzata e lignina silanizzata con acido acetico e acqua	152
Fig. 3.5.4	Effetto del TEOS sulla temperatura di transizione vetrosa (a) variazione delle curve di DSC in funzione della percentuale di TEOS (b) determinazione della T_g per il substrato SI T95	153
Fig. 3.6.1	TGA in azoto della lignina alcalina	154
Fig. 3.6.2	TGA in aria della lignina alcalina	154
Fig. 3.6.3	TGA della LKInd(THF) in azoto	155
Fig. 3.6.4	TGA della LKInd(THF) in aria	155
Fig. 3.6.5	TGA in azoto della lignina silanizzata	156
Fig. 3.6.6	TGA in aria della lignina silanizzata	156

Fig. 3.6.7	Variazione della pendenza della curva weight(%) a 600°C per LKsi	157
Fig. 3.6.8	Confronto TGA in azoto di LKsi e SI HA(t), in termini di variazione della massa del campione (a) e di velocità di degradazione (b)	158
Fig. 3.6.9	Confronto TGA in aria di LKsi e SI HA(t), in termini di variazione della massa del campione (a) e di velocità di degradazione (b)	159
Fig. 3.6.10	TGA in azoto di lignina silanizzata e TEOS con eccesso di lignina, in termini di perdita di peso (a) e velocità di dissoluzione (b)	160
Fig. 3.6.11	TGA in aria di lignina silanizzata e TEOS con eccesso di lignina, in termini di perdita di peso (a) e velocità di dissoluzione (b)	161
Fig. 3.6.12	TGA in azoto di lignina silanizzata e TEOS con eccesso di TEOS, in termini di perdita di peso (a) e velocità di dissoluzione (b)	162
Fig. 3.6.13	TGA in aria di lignina silanizzata e TEOS con eccesso di TEOS, in termini di perdita di peso (a) e velocità di dissoluzione (b)	163
Fig. 3.7.1	Coating di LKA, classificati in termini di concentrazione e velocità di emersione dal bagno	165
Fig. 3.7.2	Coating a base della frazione THF-solubile della lignina Indulin AT, classificati in termini di concentrazione e velocità di deposizione	167
Fig. 3.9.1	Prove di pull-off per diversi sistemi rivestiti da top-coat	178
Fig. 3.10.1	Curve di riferimento per le misure di corrosione	180
Fig. 3.10.2	Curve di polarizzazione delle lastre silanizzate	181
Fig. 3.10.3	Curve di polarizzazione per la LKInd(THF)	182
Fig. 3.10.4	Confronto prestazioni di rivestimenti a base di LKInd(THF) al 20% depositati su lastra trattata con GPTMS o IPTMS	183
Fig. 3.10.5	Confronto prestazioni di rivestimenti a base di LKInd(THF) al 20% depositati su lastra trattata con GPTMS o IPTMS senza trattamento termico	184
Fig. 3.10.6	Effetto della concentrazione per i sistemi con GPTMS	185
Fig. 3.10.7	Curve di polarizzazione per la lignina silanizzata	185
Fig. 3.10.8	Confronto silnizzazione della lignina-silanizzazione dell'alluminio	186

Fig. 3.10.9	Confronto lignina silanizzata-lastra silanizzata con GPTMS	187
Fig. 3.10.10	Curve di polarizzazione campioni SI HA(t) al 20%	188
Fig. 3.10.11	Curve di polarizzazione per i campioni SI HA(t) allo 0.5%	188
Fig. 3.10.12	Confronto sistemi al 20% con e senza TEOS	189

Indice delle Tabelle

Tab 1.1.1	Confronto fra le principali lignine industriali [10]	37
Tab 1.4.1	Proprietà dell'alluminio puro [33]	40
Tab 1.4.2	Effetto degli alliganti principali nelle leghe di alluminio [38]	43
Tab 1.4.3	Classificazione delle leghe di alluminio [75]	44
Tab 1.5.1	Classificazione dei coating	58
Tab. 1.7.1	Esempi di accoppiamenti tra leghe di alluminio per cladding [33]	63
Tab. 1.7.2	Formulazioni di coating sol-gel per alluminio e sue leghe [135]	75
Tab. 3.1.1	Misure di angolo di contatto e tensione superficiale delle lastre di alluminio lavate	138
Tab. 3.4.1	Temperatura di transizione vetrosa dei materiali formulati	150
Tab. 3.7.1	Caratterizzazione dei rivestimenti a base di LKA	166
Tab. 3.7.2	Caratterizzazione dei coating a base di LKInd(THF)	168
Tab. 3.7.3	Effetto dei silani nei coating a base d LKInd(THF)	169
Tab. 3.7.4	Caratterizzazione dei coating a base di LKsi	170
Tab. 3.7.5	Caratterizzazione dei coating a base di LKsi+H ₂ O+CH ₃ COOH	171
Tab. 3.7.6	Caratterizzazione dei coating a base di LKsi+TEOS	173
Tab. 3.8.1	Confronto fra rugosità superficiali dei due metodi di lavaggio	175
Tab. 3.8.2	Confronto incrociato formulazioni-lavaggi in termini di adesione	176

Tab. 3.9.1	Confronto adesioni metallo-primer commerciale vs metallo-primer di lignina	177
Tab. 3.9.2	Confronto adesioni top-coat-primer commerciale vs top-coat primer di lignina	178
Tab. 3.10.1	Densità di corrente limite di corrosione per sistemi basati su lignina silanizzata e THF-solubile	185
Tab. 3.10.2	Valori di densità di corrente limite per sistemi con e senza TEOS	188
Tab. 3.10.3	Confronto tra dati sperimentali e di letteratura	189

Abstract

I problemi di prevenzione e protezione dei metalli dai fenomeni corrosivi sono assai vasti e rilevanti, tanto da incidere significativamente nel bilancio economico di un Paese. Tra gli approcci principali con cui si affrontano tali problematiche, si ricorda l'uso di coating protettivi come, ad esempio, i coating cromati, estremamente efficaci e per questo largamente utilizzati in passato. Essendo il Cr(VI) tossico, tuttavia, il loro impiego è ora severamente controllato e la ricerca scientifica si è attivata per proporre delle alternative. Il presente lavoro si inserisce in questo contesto, analizzando il problema dal punto di vista della sostenibilità ambientale. Si vuole mostrare come la lignina, componente della biomassa lignocellulosica e largamente disponibile a basso prezzo perché scarto dell'industria della carta, possa essere utilizzata per realizzare coating anticorrosivi per alluminio applicabili nei processi di coil coating. Vengono confrontate diverse lignine, in particolare una lignina alcalina idrosolubile (LKA) e la frazione THF-solubile della lignina Indulin AT (LKInd(THF)). Viene inoltre indagata la possibilità di utilizzare organosilani come promotori dell'adesione lignina-metallo, sia silanizzando l'alluminio sia silanizzando la LKInd(THF) con IPTMS, andando a sintetizzare un nuovo tipo di lignina, definita silanizzata (LKsi). Si valuta inoltre la possibilità di migliorare le prestazioni di quest'ultima tramite aggiunta di TEOS come reticolante. I materiali formulati, caratterizzati tramite analisi FT-IR, misure di DSC e di TGA, vengono depositi per dip coating o spin coating. Le prove di pull-off, indicano che i coating contenenti il 5% TEOS possiedono buone capacità di aderire all'alluminio e a top-coat industriali. Le analisi potenziodinamiche mostrano invece la capacità di diverse formulazioni di proteggere l'alluminio dai fenomeni corrosivi, riducendo la densità di corrente che lo attraversa di 2-3 ordini di grandezza. Anche in questo caso i substrati con il 5% di TEOS si rivelano i più performanti. I coating a base di lignina si rivelano dunque efficaci sia come primer sia come anticorrosivi sostenibili, applicabili industrialmente ai processi di coil coating dell'alluminio.

Abstract (English)

Corrosion protection of metals is a very important problem and has a significant impact on the economic balance of a country. Protective coatings, like chromate coatings, represent one of the typical approaches used to overcome these problems. However, because of toxicity of Cr(VI), the use of chromate coatings is nowadays strongly limited and alternatives are needed. In this work, innovative and sustainable lignin-based protective coatings for aluminium alloys are realized. Lignin is one of the components of lignocellulosic biomass and is largely and economically available because it is a refuse of paper industry. Different kinds of lignins are compared, in particular alkaline lignin (LKA) and the THF-soluble fraction of Indulin AT lignin (LKInd(THF)). The use of organosilanes as adhesion promoters is analyzed, both by silanization of metal panels, and by silanization of lignin. This leads to the synthesis of silanized lignin (LKsi). The use of TEOS as a reticulating agent for LKsi is also studied. The materials prepared are characterized through FT-IR analysis, DSC measurements and thermogravimetric analysis. Dip coating and spin coating techniques are used to realize the coatings. Pull-off tests allow to evaluate both metal-coating adhesion and coating-industrial top-coat adhesion. Samples containing LKsi and 5% of TEOS show the best performance. Anticorrosion properties are evaluated through potentiodynamic measurements. Corrosion limit current density is reduced of 2-3 order of magnitude by several lignin-based coatings. The best results are obtained for samples having 5% of TEOS. For these reasons, sustainable lignin-based coatings show very good properties both as primers and as anticorrosive coatings, and can easily be applied to industrial coil coating processes of aluminium alloys.

Premessa

La prevenzione e la protezione dei metalli dalla corrosione costituisce un problema assai vasto e rilevante, tanto da incidere significativamente nel bilancio economico di un Paese. Nella sola Europa, infatti, si spendono ogni anno circa 200 miliardi di euro per problemi legati alla corrosione; negli USA tale cifra si aggira attorno ai 276 miliardi di dollari annui.

Gli approcci con cui tali problematiche vengono affrontate sono sostanzialmente tre: accoppiamento galvanico (protezione catodica), inibitori e barriere protettive. In riferimento a quest'ultimo, si può affermare che esso consiste nel rivestire il pezzo d'interesse con uno o più materiali in grado di separarlo dall'ambiente aggressivo, garantendo impedenza elevata e ostacolando quindi il passaggio di corrente. Tra le barriere più utilizzate nel passato, si ricordano i coating a base di cromo, estremamente efficaci. A causa della tossicità del Cr(VI), inserito nella direttiva Restriction of Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS) dell'Unione Europea, l'impiego dei rivestimenti cromati è però severamente controllato e limitato. Per questa ragione, la ricerca scientifica si è attivata per formulare delle alternative, proponendo, tra gli altri, coating a base di fosfati, di lantanidi e di polimeri conduttori come polianilina o polipirrolo.

Il presente lavoro di tesi vuole inserirsi all'interno di questo contesto, affrontando il problema della corrosione dal punto di vista della sostenibilità ambientale. Si intende, in particolare, analizzare la possibilità di realizzare dei coating anticorrosivi a base di lignina. Quest'ultima, assieme a cellulosa ed emicellulosa, è uno dei componenti principali della biomassa lignocellulosica, materia prima per l'industria chimica di grande interesse come alternativa alle fonti fossili. La lignina, inoltre, rappresenta il secondo polimero per abbondanza dopo la cellulosa, contiene il 25-30% di tutto il carbonio non fossile del pianeta e, grazie alla sua struttura fenilpropanica, costituisce la vera alternativa al petrolio come fonte naturale di aromatici.

La disponibilità di lignina è legata all'industria cartiera, che ne scarta ogni anno 50 Mton ed è impiegata principalmente come combustibile di basso costo. Questo, tuttavia, non ne costituisce un utilizzo efficiente poiché non consente di sfruttare appieno la grande ricchezza di gruppi funzionali (aromatici, carbonili, carbossili, ossidrilici, fenoli ...) in essa presenti. Ciò è principalmente dovuto alle difficoltà legate alla destrutturazione della sua complessa ed articolata struttura polimerica, problematiche che ne limitano le applicazioni ad alto valore aggiunto.

L'esigenza di rendere più efficiente l'utilizzo della lignina, ha motivato la ricerca scientifica a condurre svariati studi in questa direzione. In alcuni lavori, in particolare, è stato chiaramente mostrato come la lignina possieda proprietà antiossidanti, che aprono potenzialmente la strada a sue applicazioni come anticorrosivo. Tali caratteristiche derivano dalla capacità dei suoi gruppi funzionali di neutralizzare o inibire i processi di ossidazione, attraverso reazioni di stabilizzazione indotte dai radicali ossigeno. Gli studi condotti in questa direzione, tuttavia, sono limitati in numero e si concentrano sull'acciaio. In essi, inoltre, la lignina è stata impiegata prevalentemente come inibitore, mentre non si hanno dei rivestimenti basati su di essa.

All'interno del presente lavoro si vuole quindi mettere a punto dei coating anticorrosivi a base di lignina, che possano essere impiegati nel processo industriale di coil coating, largamente usato per rivestire fogli metallici.

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Lo sviluppo sostenibile

Nella seconda metà del Novecento, è emersa una sensibilità maggiore nei confronti dei problemi ambientali del pianeta. A partire dagli anni '70, si iniziò infatti a comprendere che il concetto di sviluppo classico, basato solamente sulla crescita economica, avrebbe comportato il serio rischio di collasso dei sistemi naturali. È stato calcolato che, nel 2015, l'*Earth Overshoot Day* è caduto il 13 Agosto. Nel 2014 arrivò quattro giorni prima, nel 2000 al 4 Ottobre e nel 1970 al 23 Dicembre [1]. Questa data, che non è un risultato esatto ma piuttosto una stima, rappresenta il momento in cui la domanda annuale umana di risorse naturali (cibo, legno, assorbimento della CO₂ ecc ...) eccede ciò che gli ecosistemi terrestri sono annualmente in grado di offrire, portando ad un repentino calo del capitale naturale a supporto della vita e ad un innalzamento dei livelli di anidride carbonica [2]. Tutto ciò genera l'esigenza di creare un nuovo tipo di sviluppo, denominato *sostenibile*, definito come “una crescita che soddisfa i bisogni dell'attuale popolazione, senza impedire alla generazione futura di soddisfare i propri” [3].

Diverse sono le motivazioni che hanno portato a questa inversione di tendenza verso un nuovo tipo di crescita, e, fra esse, si possono rammentare [4]:

- la prevista diminuzione della disponibilità del petrolio e l'innalzamento dei prezzi che ne consegue
- le problematiche connesse al cambiamento climatico e il conseguente bisogno di ridurre le emissioni di gas serra
- la possibilità di sviluppare un diverso portfolio di prodotti che non hanno equivalenti nella realtà classica basata sul petrolio
- il desiderio di diversi Paesi di ridurre la propria dipendenza dalle importazioni di materie prime fossili, avente come conseguenza la necessità di diversificare le fonti energetiche
- il bisogno di stimolare economie ancora rurali
- la risoluzione del grave e complesso problema del fine vita dei prodotti plastici, che, essendo non biodegradabili, creano inquinamento e danni a numerosi ecosistemi
- il recupero del consenso dell'opinione pubblica nei confronti dell'industria chimica.

La maggior parte dei polimeri e dei *chemical* organici attualmente utilizzati, è prodotta da fonti fossili, soprattutto petrolio e gas naturale. Questi ultimi, tuttavia, vengono utilizzati prima di tutto come fonte energetica, e solo il 10% del loro volume è impiegato per fini chimici. Di questa percentuale, corrispondente a circa 330 milioni di tonnellate annue, i prodotti principali sono metanolo, etilene, propilene, butadiene e aromatici. Essi vengono poi convertiti in prodotti a maggior valore aggiunto come polimeri, plastiche e prodotti della chimica fine. È bene sottolineare che, nonostante il volume delle fonti fossili destinato alla chimica sia enormemente inferiore

rispetto a quello destinato all'energia, tale percentuale possiede un'importanza cruciale. È proprio da essa, infatti, che si ricava la gran parte di tutte le molecole e dei materiali che usiamo quotidianamente, dalle plastiche ai profumi, dai vestiti sintetici ai farmaci.

Quasi tutti questi materiali possono, in teoria, essere ricavati da fonti rinnovabili. Tale tipo di produzione, tuttavia, in diversi casi supera in costo i processi petrolchimici. Il prezzo più accessibile delle fonti fossili è perciò spesso stato, storicamente, un ostacolo per la produzione di *commodities* bioderivate. L'aumento dei prezzi del petrolio, la domanda sempre crescente di prodotti ecocompatibili, la crescita della popolazione mondiale e la sempre più limitata disponibilità di risorse non rinnovabili, hanno però aperto nuovi scenari ed opportunità per i processi della “*chimica verde*”. Economie emergenti come le cosiddette *BRICS countries* (Brasile, Russia, India, Cina, Sudafrica) richiedono inoltre un sempre maggiore quantitativo di fonti fossili, creando un mercato via via più competitivo e generando l'esigenza, per gli altri Paesi, di diversificare il più possibile le proprie fonti di approvvigionamento delle materie prime [4].

Per quanto riguarda l'industria energetica, a cui è destinato circa il 90% delle fonti fossili, si può dire che esistono diverse alternative ecocompatibili, basate sulle energie eolica, solare, geotermica, idroelettrica, delle maree e nucleare. Nel caso invece dell'industria chimica, l'alternativa di riferimento è rappresentata dalle biomasse. Con questo termine, estremamente generico, si indica l'insieme dei prodotti agricoli e forestali, degli scarti delle industrie lignea e cartiera, e dei prodotti organici derivanti dall'attività biologica animale ed umana.

Le biomasse, a causa del contenuto energetico limitato, della stagionalità e disponibilità geografica, non sono in grado di soddisfare il fabbisogno energetico mondiale; ma si prestano assai bene a competere con le fonti fossili per quell'importante 10% destinato all'industria chimica. Gli impianti chimici in grado di sfruttare le biomasse e convertirle in prodotti a maggiore valore aggiunto sono le bioraffinerie.

1.1.1 Le bioraffinerie

La bioraffineria può essere definita come “un'unità integrata in grado di convertire la biomassa in prodotti bioderivati tra cui cibo, sostanze chimiche, materiali e prodotti energetici come biocombustibili e potenza” [5].

Esistono tre principali tipologie di raffinerie, dette di I generazione, II generazione e III generazione [6].

➤ BIORAFFINERIE DI I GENERAZIONE

Possiedono una capacità fissata ed utilizzano grano come materia prima per produrre carburanti come biodiesel o bioetanolo. Impianti di questo tipo sono poco flessibili poiché in grado di realizzare un unico prodotto. Ciò comporta grandi limitazioni come bassa competitività con l'industria petrolchimica e la generazione di sottoprodotti di scarto dal basso valore economico.

➤ BIORAFFINERIE DI II GENERAZIONE

Utilizzano sempre il grano come materia prima ma sono in grado di portare ad un più ampio spettro di prodotti e sono caratterizzate da una maggior flessibilità.

➤ BIORAFFINERIE DI III GENERAZIONE

Sfruttano miscele di biomasse diverse e combinano efficacemente più tecnologie (da qui il termine “bioraffinerie integrate”). Sono in grado di realizzare contemporaneamente diversi prodotti ad alto valore aggiunto ed etanolo.

Di queste, che costituiscono quindi l’insieme delle bioraffinerie più sviluppate, le più comuni e utilizzate sono le bioraffinerie a biomassa lignocellulosica poiché sono in grado di sfruttare una grande varietà di materie prime a basso costo (paglia, legnami, erba, scarti della carta ecc) e convertirle in prodotti comuni.

Da un punto di vista processistico, le bioraffinerie di III generazione possono essere schematicamente pensate come una sequenza di alcune operazioni unitarie standard, ossia:

- SELEZIONE DEL TIPO DI ALIMENTAZIONE

- OPERAZIONE DI PRETRATTAMENTO
Lo scopo è trasformare la biomassa lignocellulosica in un intermedio idrolizzabile contenente i suoi tre componenti principali, ossia cellulosa, emicellulosa e lignina. Una possibilità è costituita dall’operazione di *steam explosion*, in cui la biomassa viene inizialmente compressa con vapore e successivamente riportata rapidamente alla pressione atmosferica. Conseguenza di ciò è la frammentazione del materiale. Vantaggi del processo sono invece basso consumo energetico e utilizzo di acqua come unico solvente

- OPERAZIONE DI SEPARAZIONE –*Pulping*–
Si rompono i legami tra cellulosa, emicellulosa e lignina. Esistono varie soluzioni per condurre questa operazione, note con i nomi di processi Kraft, Sulfite, Soda e Organosolv. La scelta del processo ha notevole influenza sulla chimica della biomassa coinvolta

- ESTRAZIONE ACQUOSA
Si recupera l’emicellulosa, idrosolubile, che viene successivamente idrolizzata in pentosi, esosi ed altri composti minori. Tali composti vengono sfruttati come materia prima per ottenere alcoli, polioli, acidi, acetone, furfurolo e varie altre molecole.

- ESTRAZIONE ORGANICA
Consente di recuperare un liscivo nero contenente lignina ad alte concentrazioni. Esso è successivamente seccato per ottenere lignina in polvere, utile per essere impiegata (i) come combustibile in raffineria; (ii) precursore monomero per la sintesi di materiali polimerici bioderivati; (iii) precursore per la realizzazione di fenoli, catecoli, vanillina e molecole commerciali

- RECUPERO DELLA CELLULOSA
Si tratta di recuperare un residuo a base di pasta di cellulosa, materia prima utile nell’industria della carta e delle fibre.

Dal punto di vista economico, si prevede che, entro il 2022, gli investimenti nelle bioraffinerie arriveranno a toccare i 170 miliardi di dollari e che questa espansione sarà soprattutto guidata dalla crescente domanda di biocombustibili. Nel prossimo decennio, infatti, il loro mercato avrà un giro d'affari di circa 250 miliardi di dollari. Poiché le bioraffinerie sono localizzate in posti ove la produzione di biomassa, la sua capacità di trasporto, la fornitura delle utenze e la logistica sono massime, si può dire che tali impianti sono in grado di creare nuove catene di valore e di trasformare le economie locali [7].

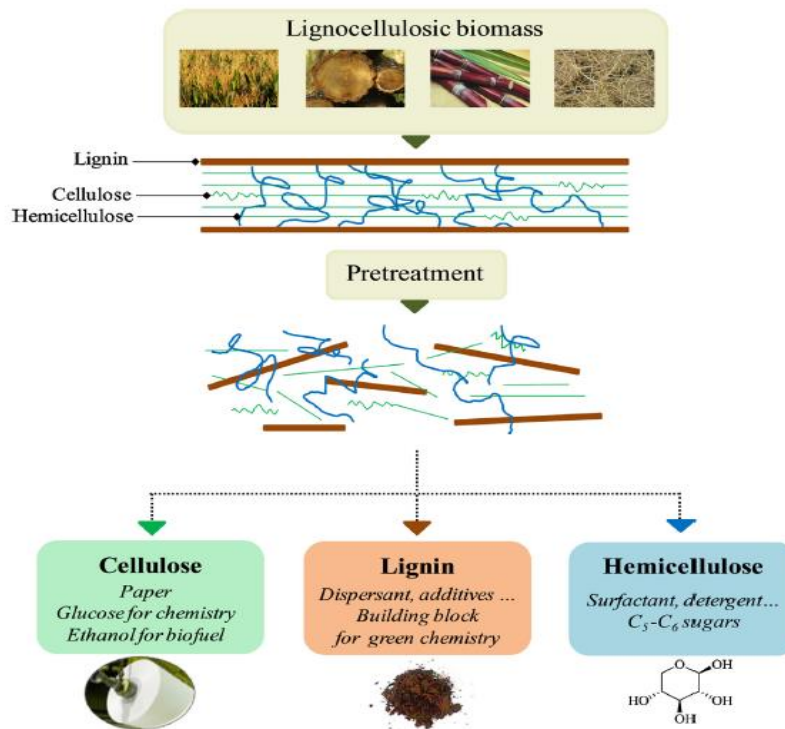


Fig. 1.1.1

Rappresentazione schematica dei processi di separazione in una raffineria a biomassa lignocellulosica [10]

1.2 La biomassa lignocellulosica

È costituita da tre componenti principali interconnessi tra loro: cellulosa, emicellulosa e lignina. In minore quantità si registra anche la presenza di tannini, grassi, cere e sostanze idrosolubili. Tali polimeri si trovano nella parete delle cellule vegetali, la quale possiede una struttura a strati, in cui microfibrille di cellulosa sono incollate fra loro grazie all'azione della matrice di lignina ed emicellulosa in cui risultano immerse [8].

È possibile un paragone tra le strutture della parete cellulare e del cemento armato: la cellulosa, esattamente come le armature d'acciaio, resiste alla trazione. La resistenza alla compressione è invece garantita dall'insieme di emicellulosa e lignina, che dunque svolgono un ruolo simile al calcestruzzo.

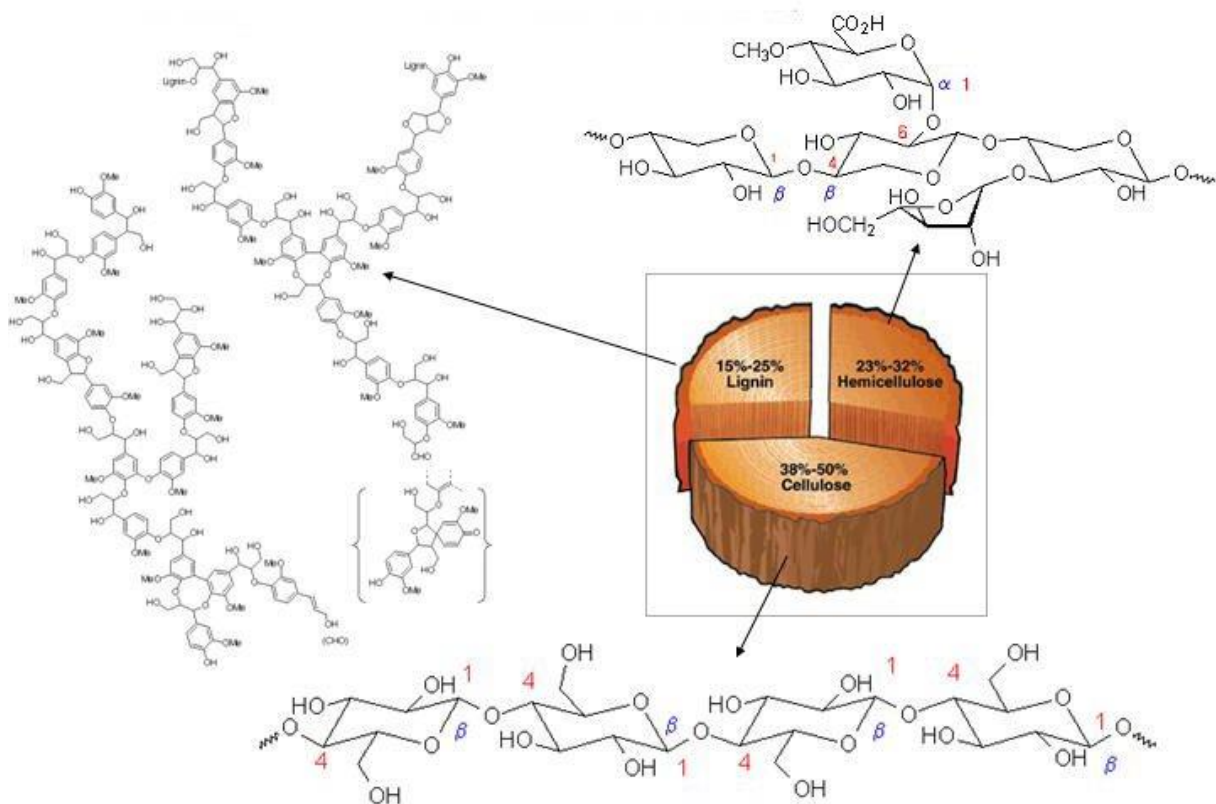


Fig. 1.2.1

Composizione della biomassa lignocellulosica [11]

La **cellulosa** rappresenta il 41-45% della massa del legno. È costituita da unità D-glucosidiche connesse da legami 1,4-glicosidici e da molti legami a idrogeno inter e intra-molecolari, che le conferiscono rigidità e cristallinità. [9].

L'**emicellulosa** possiede una struttura chimica complessa, caratterizzata dalla presenza di diversi polisaccaridi quali glucosio, galattosio, mannosio, xilosio e molti altri. Svolge l'importante compito di legante tra cellulosa e lignina [8].

La **lignina**, infine, è di natura idrofoba, caratteristica che rende la cellula impermeabile. Il suo contenuto nella parete cellulare varia a seconda del tipo di pianta: più abbondante nelle gimnosperme (*softwood*) ove è presente al 25-35%, meno nelle angiosperme (*hardwood*), nelle quali è contenuta in percentuali comprese tra il 18 e il 25% [9]. Unico componente della parete cellulare a non derivare da zuccheri, ha una struttura fenilpropanica ed è generata dalla polimerizzazione degli alcoli sinapilco, coniferilico e cumarilico, definiti per questo “monolignoli”. Presenta molte funzionalità differenti, come gruppi ossidrilici, carbonilici, carbossilici, metossidici e anelli aromatici [8] e si presenta in forma di polvere di colore marrone scuro (Fig. 1.2.5)

La disponibilità di lignina è legata all'industria della carta, che, ogni anno, ne scarta 50 milioni di tonnellate in tutto il mondo [8]. Questo quantitativo è comparabile ai volumi di produzione dei grandi intermedi dell'industria chimica quali, ad esempio, il metanolo, la cui domanda ammontava nel 2013 a circa 65 milioni di tonnellate [12].

Solo una bassissima percentuale della lignina disponibile -il 2% nel 2010- viene utilizzata per formulare adesivi, dispersanti o come antiossidante in gomme e plastica [10]. Vi è quindi un grande interesse a valorizzare la larghissima disponibilità di questo materiale rinnovabile: la grande abbondanza di gruppi funzionali offre, infatti, svariate possibilità di reazione, suggerendo che la lignina può giocare un ruolo di primo piano come nuova materia prima per l'industria chimica [10].

1.3 La lignina

La lignina è un biopolimero amorfo caratterizzato da unità ripetitive fenilpropaniche tra loro interconnesse tramite una complessa rete di legami eterei, esteri e carbonio-carbonio. Dopo la cellulosa, è il secondo polimero naturale per abbondanza: nella biosfera se ne conta, infatti, un quantitativo di circa $3 \cdot 10^{11}$ tonnellate [13], in cui è contenuta una percentuale intorno al 25-30% di tutto il carbonio non fossile del pianeta [8].

La lignina venne scoperta nel 1838 dal francese Anselme Payen (1795-1871) che, trattando il legno con acido nitrico e soda caustica, isolò due diversi prodotti. Il primo venne da lui battezzato “cellulosa” mentre il secondo, in cui il precedente risultava immerso, fu definito semplicemente come un “materiale incrostante”. Solo più tardi, nel 1865, Schulze lo avrebbe denominato “lignina”, attingendo al vocabolo latino *lignum*, che significa “legno”; Payen, dunque, fu il primo a rilevarne la natura composita [14].



Fig. 1.3.1
Anselme Payen (1795-1871) [15]

Nei vegetali, la presenza di lignina risulta essere strettamente collegata allo sviluppo di un sistema vascolare e di cattura dell'energia solare (foglie o aghi) poiché, essendo un costituente della parete cellulare, fornisce alla pianta grande resistenza meccanica, svolgendo quindi un fondamentale compito strutturale. La lignina è perciò assente in strutture primitive quali funghi, alghe, muschi e licheni, privi di sistema vascolare e di supporto meccanico.

La sua natura idrofobica, infine, mantiene la cellula impermeabile e garantisce un efficiente trasporto dell'acqua.

1.3.1 Biosintesi della lignina

La lignina deriva dalla polimerizzazione di tre monolignoli (alcoli sinapilico, cumarilico, coniferilico), vengono generati dalle cellule attraverso un meccanismo meTabolico (via dell'acido scichimico) [13] che parte dalla CO₂ e coinvolge diversi enzimi (Fig. 1.3.2).

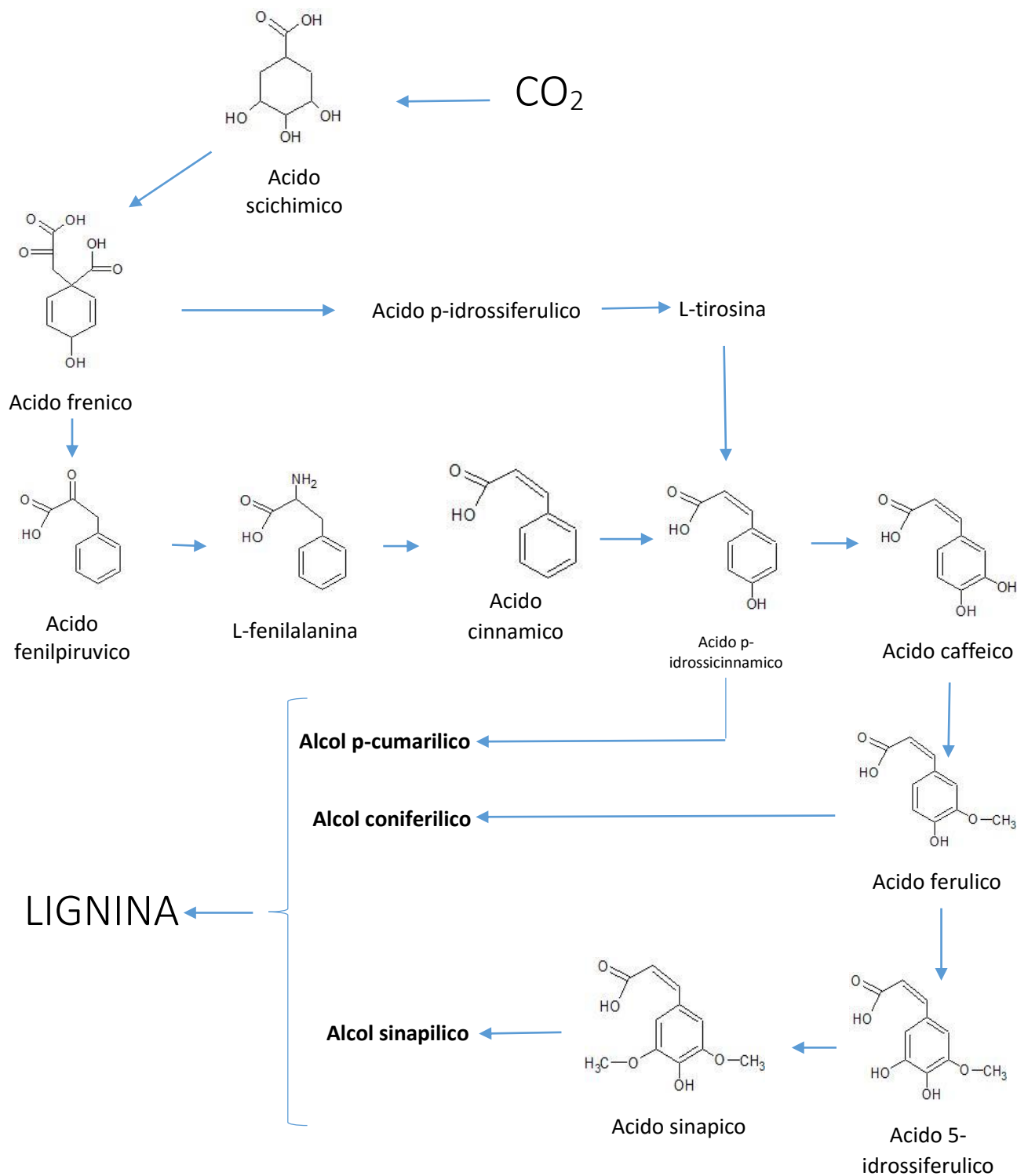


Fig. 1.3.2
Via dell'acido scichimico [13]

1.3.2 Struttura chimica della lignina

Durante il processo di lignificazione, i tre precursori, tra loro collegati attraverso una complessa rete di legami chimici, identificano le tre unità ripetenti fenilpropaniche, dette unità siringilica (S), guaiacilica (G) e p-idrossifenolica (H) (Fig. 1.3.3).

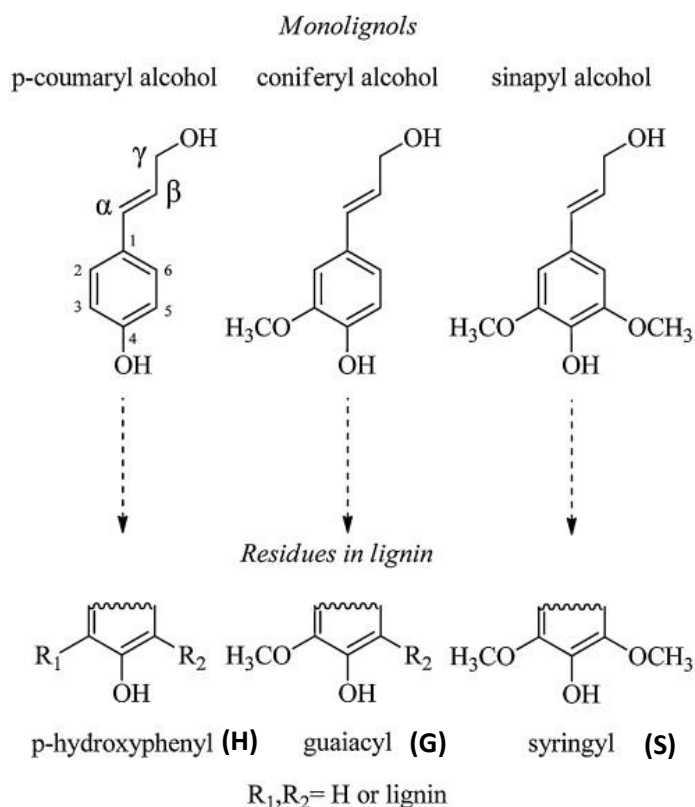


Fig. 1.3.3
Unità ripetitive della lignina [10]

Si vede che l'unica differenza tra le tre strutture è da ricercarsi nel numero dei gruppi -OMe, variabile tra zero e due.

Le strutture G, S ed H sono presenti in rapporti diversi nelle vare lignine, a seconda del tipo di pianta e, di conseguenza, di processi biosintetici differenti che favoriscono la formazione di una o l'altra. Le angiosperme (*hardwood*) contengono principalmente le strutture S e G, mentre la H è presente solo in tracce. Le gimnosperme (*softwood*), al contrario, non possiedono la S. Le lignine provenienti dall'erba, invece, presentano tutte e tre le strutture all'incirca nella stessa quantità [16].

In Fig. 1.3.4, è riportata, a titolo di esempio, la struttura tipo di una lignina *softwood*.

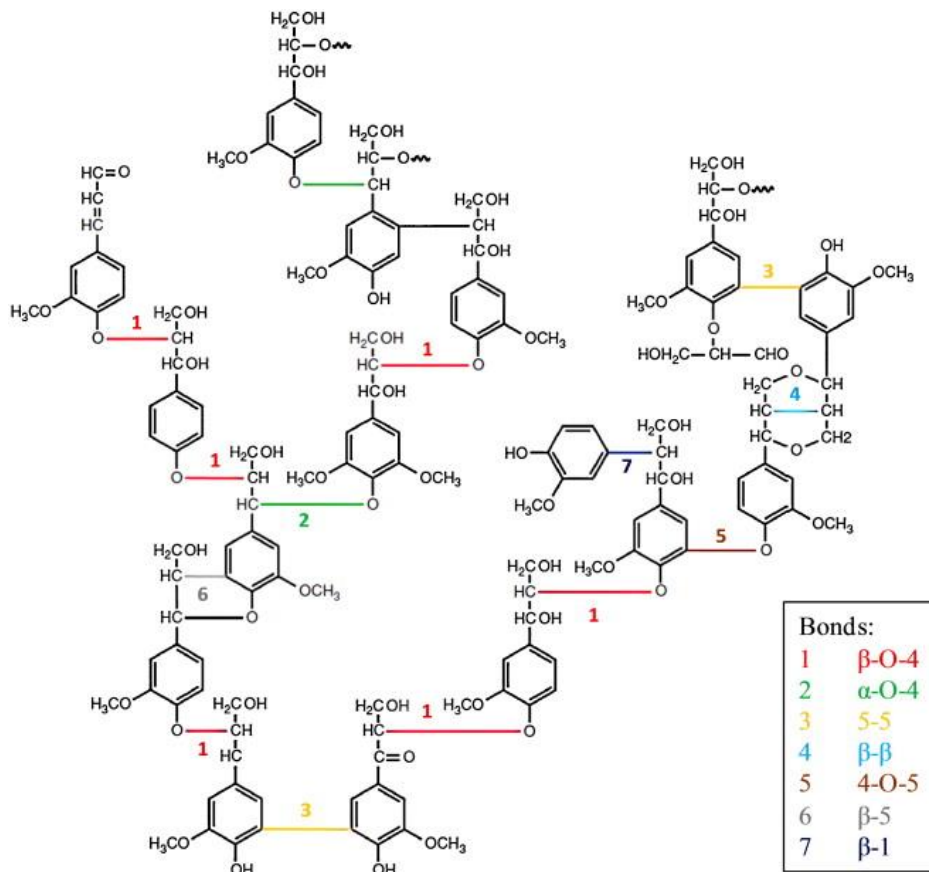


Fig. 1.3.4
Esempio di struttura chimica della lignina [10]

Si nota, anzitutto, l'apparente casualità nella distribuzione dei gruppi funzionali, i cui rapporti influenzano notevolmente le caratteristiche di solubilità e reattività del materiale. In questo senso, la lignina si rivela assai differente dagli altri biopolimeri (come proteine o carboidrati) aventi una struttura più ordinata.

Circa i due terzi dei legami sono di natura eterea (R-O-R'), soprattutto del tipo β -O-4 e, anche se in minor quantità, del tipo α -O-4. I legami non eteri sono del tipo C-C e sono i maggiori responsabili per la grande resistenza meccanica del materiale.

La casualità della distribuzione dei gruppi funzionali, inoltre, rende la struttura otticamente inattiva: i carboni asimmetrici, infatti, sono racemi [17].

1.3.3 Processi di estrazione della lignina

Come esposto al punto 1.1.1, la lignina viene estratta dalle pareti cellulari attraverso un processo chiamato *pulping*. Esistono varie soluzioni possibili, che differiscono per condizioni operative e tipologia del trattamento (fisico o chimico). Da ciò consegue che la chimica della lignina dipende radicalmente dal processo di estrazione impiegato e non è solo funzione della botanica [17].

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

Tali processi di trattamento delle biomasse sono classificabili in due categorie principali (processi allo zolfo e processi senza zolfo, Fig. 1.3.5) [14].

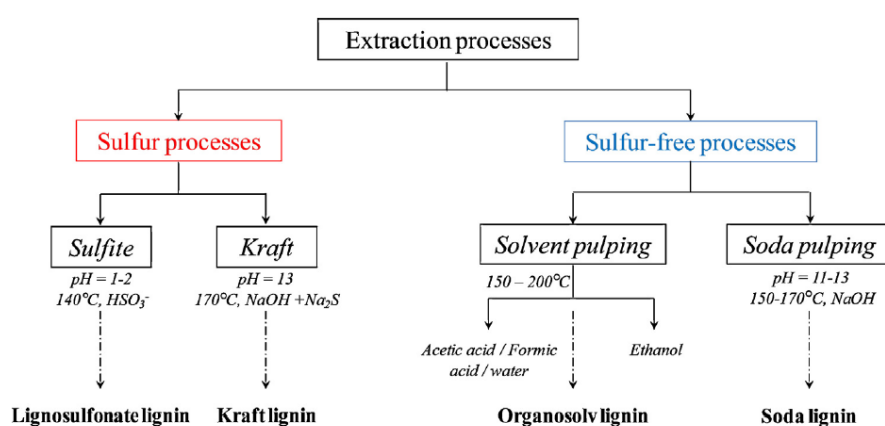


Fig. 1.3.5
Processi di estrazione della lignina [10]

1.3.3.1 Processi allo zolfo

- Processo Kraft

Il termine “kraft” viene dal tedesco e significa “resistente” [16]. Il processo coinvolge una miscela altamente basica (pH=13) di NaOH e Na₂S ad una temperatura intorno ai 170°C per una o due ore. Durante questo trattamento, le molecole polimeriche di lignina si rompono grazie all’azione degli ioni solfuri e si dissolvono nel liscivo nero per essere poi recuperate mediante essiccamento.

- Lignina lignosulfonata

In questo caso la biomassa viene trattata con sali di solfiti (SO₃⁻) o bisolfiti (HSO₃⁻) che, come controioni, hanno generalmente sodio (Na⁺), calcio (Ca²⁺), potassio (K⁺), magnesio (Mg²⁺) o ammonio (NH₄⁺).

Le temperature sono variabili fra i 130 e i 150°C e il pH è compreso solitamente tra 1.5 e 5, a seconda del sale utilizzato [6]. Il processo ha una durata di 3-7 ore. Le maggiori reazioni coinvolte sono idrolisi, condensazione e solfonazione. La dissoluzione della lignina in acqua è causata dall'introduzione di gruppi solfati in posizione α rispetto alla catena propanica.

Oltre ad essere idrosolubile, questo tipo di lignina presenta un peso molecolare medio numerale superiore a quello della lignina Kraft (15 000-50 000 contro 1000- 3000 Da) ed un più elevato indice di polidispersità (6-8 contro 2.5-3.5) [10].

Tali lignine sono le più utilizzate nell'industria per svariate applicazioni, quali agenti disperdenti, adesivi e additivi per cementi [10].

1.3.3.2 Processi senza zolfo

Queste lignine posseggono un basso peso molecolare e la loro struttura è molto più vicina alla lignina naturale rispetto a quelle provenienti dai processi precedenti. A causa delle loro caratteristiche, sono un'interessante fonte di aromatici e composti fenolici a basso peso molecolare. Si dividono in due classi: *organosolv lignin* e *soda lignin*.

- Organosolv lignins

Sono generalmente le lignine più pure [10], poiché contengono molte ramificazioni con un gran numero di siti attivi utili per successive reazioni chimiche [6]. Si utilizzano miscele di acqua e solventi organici, e a seconda della natura di questi ultimi, i processi prendono nomi diversi. Si distinguono, in particolare, il processo ASAM (che utilizza alcali, solfiti, antrachinone e metanolo), Organocell (NaOH, metanolo e antrachinone), Alcell (H₂O e EtOH), Formacell (acido formico e acido acetico) e Milox (perossiacidi). Nel processo ASAM, il materiale inorganico è il principale responsabile per la delignificazione; in tutte le altre situazioni essa è dovuta ai solventi organici. In generale, si può comunque affermare che la separazione della lignina avviene per solubilizzazione e, come conseguenza, la struttura chimica del polimero risulta meno alterata rispetto agli altri processi.

Le proprietà fondamentali di queste lignine sono la buona solubilità in solventi organici e la pessima solubilità in acqua. Altre importanti caratteristiche sono l'elevato grado di purezza ed il basso peso molecolare [6].





Il riciclo continuo dei solventi utilizzati, inoltre, permette di ridurre lo spreco e la diffusione degli odori, problemi sempre associati a questi processi.

- Soda lignin

È un processo caratterizzato dalla totale assenza di zolfo. Al suo posto, per dissolvere la lignina, si utilizza NaOH. Si ottiene una lignina con una composizione, rispetto alle lignine dei processi allo zolfo, molto più simile a quella naturale. Tale caratteristica rende il materiale assai biocompatibile e, come tale, utilizzabile in ambiti quali la nutrizione animale. I processi soda, poco diffusi in industria, si applicano prevalentemente a piante annuali come lino, bagassa e, a volte, angiosperme [6].

In Tab. 1.3.1 si riporta una comparazione fra le principali proprietà delle lignine derivanti dai processi sin qui discussi.

Tab. 1.3.1
CONFRONTO FRA LE PRINCIPALI LIGNINE INDUSTRIALI [10]

Lignin type	Sulfur-lignins		Sulfur-free lignins	
	Kraft	Lignosulfonate	Soda	Organosolv
Aspect				
Raw materials	Softwood	Hardwood	Annual plants	Softwood Hardwood Annual plants
Solubility	Alkali Organic solvents	Water	Alkali	Wide range of organic solvents
Number-average molar mass ($M_n - \text{g mol}^{-1}$)	1000-3000	15,000-50,000	800-3000	500-5000
Polydispersity	2.5-3.5	6-8	2.5-3.5	1.5-2.5
T_g ($^{\circ}\text{C}$)	140-150	130	140	90-110

1.3.4 Applicazioni della lignina

A livello industriale, si cominciò ad usare la lignina già nel 1878, quando i lignosulfonati vennero per la prima volta impiegati nei bagni per la concia delle pelli [18].

A causa della sua natura, così ricca di diversi gruppi funzionali, la lignina si presta oggi ad essere una materia prima assai versatile, utilizzabile in molte applicazioni, come indicato dall'altissimo numero di lavori di letteratura scientifica che la riguardano. I vantaggi legati al suo utilizzo come materia prima per l'industria sono diversi:

- è una fonte rinnovabile
- è disponibile in larghi volumi -quindi a basso costo- poiché rappresenta uno scarto dell'industria cartiera
- ha un alto contenuto energetico a causa della presenza di anelli aromatici
- grazie ai tanti gruppi funzionali, si presta ad essere modificata chimicamente per ottenere prodotti ad alto valore aggiunto

I principali settori d'impiego delle varie lignine sono riassunti in Fig.1.3.6.

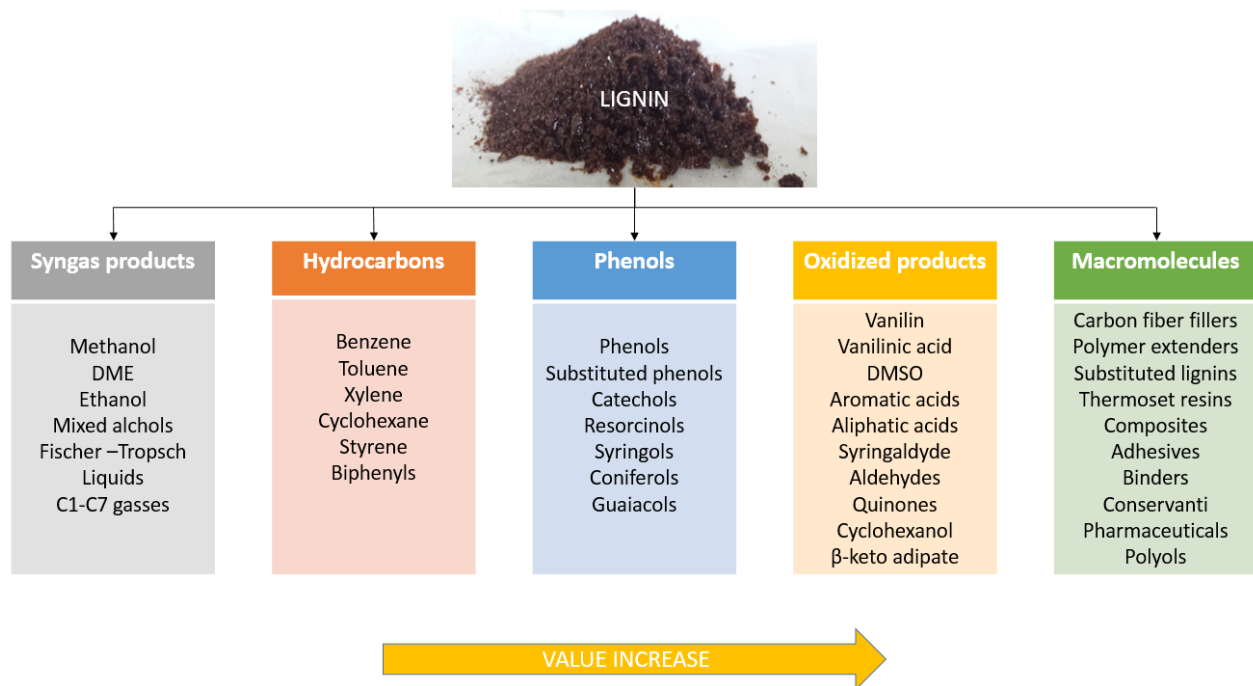


Fig. 1.3.6
Applicazioni della lignina [4]

Il settore energetico rappresenta il maggior utilizzo della lignina. Esso, tuttavia, ne costituisce un consumo non efficiente, poiché, in questo modo, non si sfrutta appieno più del 40% del carbonio immagazzinato dalla fotosintesi, che viene quindi rilasciato nell'ecosistema sotto forma di CO₂ [19].

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

1.3.4.1 La lignina come antiossidante

In diversi lavori [20-23], sono state indagate le possibilità di utilizzo della lignina come antiossidante.

Grazie alla sua struttura fenilpropanica e alla presenza di gruppi quali fenoli, OH-alifatici, carbonili e carbossili, essa si presta molto bene a neutralizzare o inibire i processi di ossidazione, attraverso reazioni di stabilizzazione indotte dai radicali ossigeno [24]. Questo apre la strada ad altre potenziali applicazioni, quali i trattamenti anti-invecchiamento di polimeri [25] o di asfalti [26], e la protezione dei metalli dalla corrosione [27].

I materiali utilizzati per quest'ultimo fine, siano essi naturali o sintetici, possiedono, in generale, funzionalità quali gruppi nitro (-NO₂) o idrossido (-OH) ed elettroni π che consentono loro di legarsi -tramite adsorbimento chimico o fisico- alla superficie metallica. La lignina, in virtù della sua struttura, presenta caratteristiche simili e, essendo una risorsa rinnovabile, non è tossica, a

differenza della maggior parte degli anticorrosivi sintetici [26]. Nonostante non siano stati condotti molti studi circa l'utilizzo della lignina come inibitore della corrosione, i risultati sin qui ottenuti indicano che tale polimero e i suoi derivati sono in grado di proteggere i metalli immersi in ambiente aggressivo [27-30].

Tali lavori si riferiscono principalmente ai problemi di corrosione dell'acciaio, mentre non ve ne sono inerenti a metalli diversi quali, per esempio, l'alluminio, il cui utilizzo e quello delle sue leghe è vastissimo e coinvolge moltissimi ambiti (trasporti, edilizia, packaging ...). Per capirne l'importanza, basta pensare che nel mondo ne vengono prodotte circa 100 000 tonnellate ogni giorno [31].

Risulta dunque evidente come l'alluminio e le sue leghe rivestano un ruolo di primo piano nell'economia mondiale e, per questa ragione, studiarne la corrosione risulta fondamentale.

All'interno del presente lavoro di tesi, si analizzerà dunque la possibilità di utilizzare la lignina come anticorrosivo nei confronti dell'alluminio, indagando in particolare l'interazione del biopolimero con la superficie metallica realizzando dei rivestimenti.

1.4 L'alluminio e le sue leghe

L'alluminio, le cui proprietà si riportano in Tab.1.4.1, è l'elemento metallico più abbondante sulla crosta terrestre, in cui è presente soltanto sotto forma di composto [32].

Tab. 1.4.1
 PROPRIETÀ DELL'ALLUMINIO PURO [33]

Property	Unit	Value	Note
Atomic number		13	
Density, ρ	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	2698 ⁽¹⁾	
Melting point	$^{\circ}\text{C}$	660.45	$< 1013 \times 10^{-3}$ bar
Boiling point	$^{\circ}\text{C}$	2056	$< 1013 \times 10^{-3}$ bar
Vapour pressure	Pa	3.7×10^{-3}	at 927 $^{\circ}\text{C}$
Mass internal energy, u	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$	3.98×10^5	
Mass thermal capacity, C_p	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	897	at 25 $^{\circ}\text{C}$
Thermal conductivity, λ	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	237	at 27 $^{\circ}\text{C}$
Linear expansion coefficient, α_1	10^{-6}K^{-1}	23.1	at 25 $^{\circ}\text{C}$
Electrical resistivity, ρ	$10^{-9} \Omega\cdot\text{m}$	26.548	at 25 $^{\circ}\text{C}$
Magnetic susceptibility, K		0.6×10^{-3}	at 25 $^{\circ}\text{C}$
Longitudinal elasticity modulus, E	MPa	69 000	
Poisson's ratio, ν		0.33	

⁽¹⁾This is the generally accepted value for the density of metal between 99.65 and 99.99% pure. At 700 $^{\circ}\text{C}$, the density of molten metal of 99.996% purity is 2357 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Fra i vari metalli di uso industriale, è senza dubbio il più giovane, in quanto è impiegato solo da poco più di un secolo. Scoperto nel 1807 dal chimico inglese Sir Humphrey Davy (1778-1829), il primo tentativo di produrlo su scala industriale fu messo a punto nel 1854 dal francese Henri Sainte-Claire Deville con un processo che lo rendeva più costoso dell'oro. Il metodo di estrazione moderno è invece del 1886 e fu ideato indipendentemente e autonomamente dall'americano Charles Martin Hall e dal francese Paul Heroult. Tale processo consisteva essenzialmente nella dissoluzione di allumina in un bagno di criolite fusa, con formazione di un sale fuso, successivamente sottoposto a elettrolisi per avere alluminio.

Seppur con qualche modifica, il metodo di Hall-Heroult resta ancora oggi il sistema utilizzato per la produzione di questo metallo.

Agli inizi della sua storia, esso era considerato prezioso ed elitario, da utilizzare a scopo artistico; basti pensare che, i primi oggetti realizzati in alluminio di cui si è a conoscenza, sono dei medaglioni con dei bassorilievi di Napoleone III [34].

Oggi, al contrario, l'alluminio e le sue leghe sono estremamente comuni e versatili, e le loro applicazioni vastissime (Fig. 1.4.1). Tra i settori d'impiego si possono citare i trasporti (dalle auto allo spazio), le costruzioni (nel 1931, l'Empire State Building divenne il primo edificio progettato in alluminio [31]), le linee elettriche, gli imballaggi, gli elettrodomestici e molti altri.



Fig. 1.4.1
Esempi di applicazione delle leghe di alluminio

Nel 2010 (Fig. 1.4.2), la domanda mondiale di tali materiali era di 39.66 milioni di tonnellate. Di queste, Italia, Russia, Brasile e Turchia ne assorbivano ciascuna il 2%, l'India il 4%, Germania e Giappone il 5% a testa, gli USA l'11%, la Cina il 40% [31].

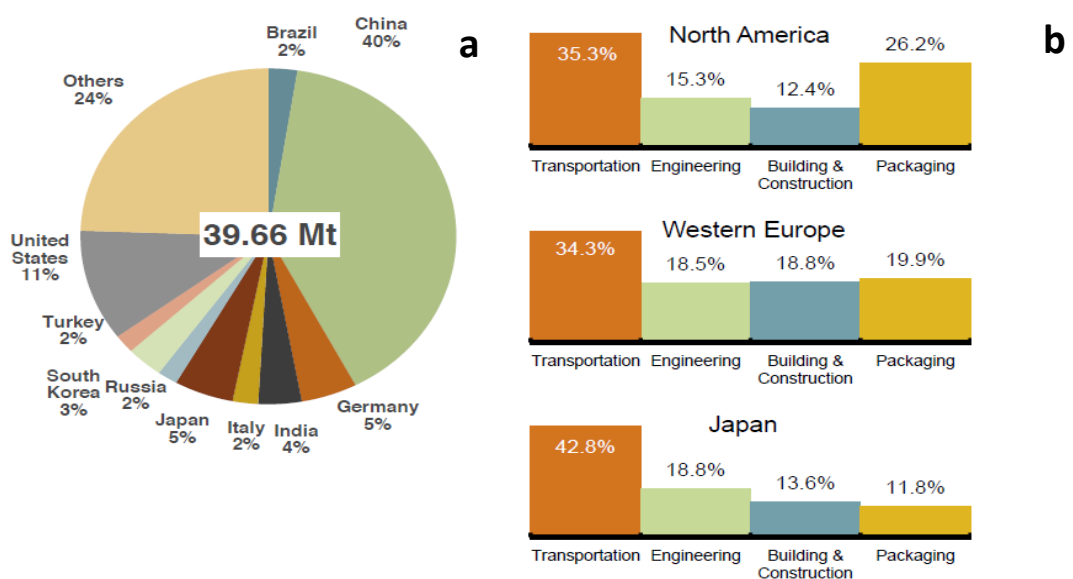


Fig. 1.4.2
Distribuzione della domanda mondiale di alluminio, per regione (a) e per settore di applicazione (b) [28]

Le ragioni di un così grande successo sono molteplici. Tra le principali, vi sono la bassa densità (2700 kg/m^3 contro i circa 7700 dell'acciaio inossidabile [35]), la capacità di condurre tanto l'elettricità quanto il calore e la buona duttilità da cui conseguono bassi costi di lavorazione [35]. L'alluminio, inoltre, si ricicla assai facilmente e può essere riutilizzato un elevatissimo numero di volte senza che la sua qualità ne risenta. Ciò si traduce in diversi vantaggi, non ultimo il notevole risparmio energetico associato al recupero. L'estrazione di una nuova tonnellata di alluminio primario costa infatti 170 GJ di energia -la maggior parte della quale è spesa in elettricità per la fase di elettrolisi- mentre riciclarne il medesimo quantitativo richiede solo 10 GJ , il 95% in meno.

A riprova della facilità con cui questo metallo può essere riutilizzato, si può ricordare che all'incirca il 75% di tutto l'alluminio estratto dalla fine del XIX secolo (un miliardo di tonnellate) è tutt'ora impiegato [35]. Si stima che, nel 2020, circa il 30% della domanda mondiale di alluminio sarà soddisfatto dai processi di riciclo [35].

L'alluminio e le sue leghe hanno però eccellente compatibilità ambientale anche grazie alla loro bassa densità. Un materiale leggero, infatti, necessita di poca energia per essere spostato. Ciò si traduce in trasporti più puliti, poiché ridurre la massa dei veicoli è un importante metodo per incrementare l'efficienza dei combustibili, riducendo così il consumo di energia e le emissioni inquinanti.

È stato infatti calcolato che usare 1 kg di alluminio in luogo di un materiale più denso, permette di ridurre l'emissione di CO_2 di circa 20 kg in un'auto e di 80 kg in un treno, lungo tutto l'arco di vita del mezzo [36].

Risulta quindi evidente come questi tipi di materiali possano giocare un ruolo sempre più di primo piano nell'economia mondiale, in cui si registra la tendenza ad utilizzare risorse più pulite e rinnovabili, al fine di realizzare uno sviluppo sostenibile.

Lo studio di rivestimenti per alluminio basati sulla lignina si inserisce dunque in quest'ottica, nel tentativo di formulare materiali il più possibile *green* per molte applicazioni quotidiane.

Dal punto di vista meccanico, l'alluminio puro si rivela essere un metallo dolce, avente uno sforzo di snervamento di solo 34.5 MPa ed uno snervamento tangenziale di soli 90 MPa [35].

Lo sviluppo di numerose leghe, tuttavia, ha consentito di migliorare notevolmente queste caratteristiche, contribuendo a conferire all'alluminio il suo successo [35]. Il loro utilizzo, però, aumenta il rischio della corrosione, nei cui confronti, invece, l'alluminio puro ha una buona resistenza. A causa della forte affinità con l'ossigeno, infatti, la sua superficie presenta uno strato di ossido che funge da isolante, passivandolo. L'alluminio commerciale -avente delle impurità- e le sue leghe, presentano al contrario una sensibilità decisamente maggiore ai problemi di corrosione. L'aggiunta di elementi quali rame, zinco o nichel, ha obbligato lo sviluppo di trattamenti superficiali protettivi, poiché il miglioramento delle proprietà meccaniche, si è fino ad oggi rivelato incompatibile con una altrettanto buona resistenza al degrado elettrochimico [35].

1.4.1 Leghe di alluminio

Il termine “alluminio” è usato spesso in senso generico, ad indicare e il metallo puro e le sue leghe. L'alluminio è considerato puro quando la sua purezza è almeno pari al 99.00% e, come esempi di applicazione, si possono in questo caso citare i superconduttori e la produzione di fogli.

Nella maggioranza delle situazioni, si è però in presenza di leghe. Elementi come il bismuto o il titanio vengono aggiunti per migliorare i processi di fusione; cromo, manganese e zirconio per controllare i grani durante la solidificazione dei lingotti più larghi; rame, zinco, magnesio, nichel e manganese per incrementare resistenza, formabilità e stabilità alle alte temperature. Tali materiali possono sia sciogliersi nell'alluminio a dare delle soluzioni solide, sia disperdersi in esso a formare un sistema multifasico; in cui la presenza di una seconda fase di particelle intermetalliche può essere identificata tramite analisi metallografiche. Molte particelle possiedono un'attività elettrochimica differente dall'alluminio puro o dalle sue soluzioni solide. I processi, inoltre, alterano la dimensione, il numero e la distribuzione delle stesse. Il comportamento del metallo nei confronti della corrosione, di conseguenza, risulta anch'esso alterato e necessita di un'attenta analisi [37].

L'effetto di alcuni dei principali elementi di lega è riassunto in Tab. 1.4.2.

Tab. 1.4.2
EFFETTO DEGLI ALLIGANTI PRINCIPALI NELLE LEGHE DI ALLUMINIO [38]

Alliganti principali	Caratteristiche
Al puro	Buona duttilità e formabilità; elevata conducibilità elettrica; resistenza alla corrosione; buona attitudine all'anodizzazione e alla brillantatura; basse proprietà meccaniche.
Al - Cu	La presenza di rame accresce la resistenza meccanica, soprattutto a caldo, a discapito della resistenza alla corrosione.
Al - Mn	Il manganese aumenta di poco la resistenza meccanica ma rende eccellente la resistenza alla corrosione.
Al - Si	Il silicio abbassa il punto di fusione migliorando la colabilità e riducendo il coefficiente di dilatazione.
Al - Mg	Il magnesio aumenta la resistenza alla corrosione in particolare in ambiente alcalino e in mare.
Al - Mg - Si	La combinazione di magnesio e silicio garantisce ottima estrudibilità, buona resistenza alla corrosione, attitudine all'anodizzazione e alla finitura superficiale.
Al - Zn - Mg	Lo zinco, soprattutto se associato al magnesio, conferisce un'elevata resistenza meccanica ma bassa resistenza alla corrosione.

1.4.1.1 Classificazione e denominazione delle leghe di alluminio

Le leghe di alluminio possono essere classificate in due grandi gruppi: le leghe da fonderia (*cast alloys*) e le leghe per lavorazioni plastiche (*wrought alloys*). Le prime sono lavorate fondendole direttamente nella loro forma finale e sono generalmente usate per geometrie complesse. Le seconde, invece, dopo essere state fuse a dare lingotti o fogli, vengono portate alla loro conformazione ultima tramite trattamenti a caldo o a freddo. Ognuna di queste due categorie, presenta poi ulteriori classificazioni. In generale, si può affermare che gli elementi introdotti nei due tipi di leghe coincidono per tipologia, ma non per quantità.

La classificazione internazionale, formalizzata dalla *Aluminium Association* (AA), prevede un sistema di 3 o 4 cifre [37] (Tab 1.4.3) in cui la prima identifica la famiglia di leghe, la seconda eventuali varianti rispetto alla lega originaria (cui spetta lo 0), la terza e l'eventuale quarta fanno invece riferimento alla combinazione degli altri alliganti. Tali cifre possono essere seguite da lettere o numeri a indicare il trattamento termico o meccanico subito. Fra le lavorazioni principali si possono citare quelle di **tipo F** (grezzo da laminazione, definisce il materiale immediatamente uscente dal normale processo produttivo, tanto che le proprietà meccaniche non vengono garantite), di **tipo H** (incrudimento, ossia l'aumento di durezza e resistenza a seguito di deformazione plastica a temperatura inferiore a quella di ricristallizzazione) e di **tipo T** (trattamenti termici).

Occorre comunque ricordare che, oltre alla classificazione dell'Aluminum Association (l'unica utilizzata in questa tesi), ne esistono altre, sviluppate da ASTM (*American Society for Testing and Materials*) e SAE (*Society of Automotive Engineers*).

Tab. 1.4.3
CLASSIFICAZIONE AA DELLE LEGHE DI ALLUMINIO [75]

Wrought alloys		Cast alloys	
Main alloying element	Alloy	Main alloying element	Alloy
Mostly pure aluminium	1xxx	Pure aluminium, 99% max.	1xx.x
Copper	2xxx	Copper	2xx.x
Manganese	3xxx	Silicon + copper and/or magnesium	3xx.x
Silicon	4xxx	Silicon	4xx.x
Magnesium	5xxx	Magnesium	5xx.x
Magnesium and silicon	6xxx	Unused series	6xx.x
Zinc	7xxx	Zinc	7xx.x
Other elements	8xxx	Tin	8xx.x
Unassigned	9xxx	Other elements	9xx.x

1.4.2 Forme di corrosione dell'alluminio

La corrosione rappresenta uno dei più comuni meccanismi di degrado a lungo termine dei metalli [40]. Si tratta di un attacco distruttivo e non intenzionale di natura elettrochimica che parte dalla superficie del materiale [40], in cui il rilascio -dovuto all'ossidazione- di ioni metallici all'anodo, rende disponibili elettroni per reazioni di riduzione al catodo. L'esistenza di questo fenomeno, è dovuta al fatto che lo stato metallico è termodinamicamente instabile. I metalli, infatti, sono presenti in natura soprattutto come composti, ed è solo grazie all'energia acquisita da processi come la fusione, che essi possono raggiungere la forma "pura". Di conseguenza, dopo l'estrazione, la maggior parte va incontro ad un lento degrado per restituire l'energia assorbita e riportarsi ad un più stabile livello energetico. Tale processo è noto con il nome di corrosione [43].

La corrosione dipende fortemente dall'ambiente in cui si trova il materiale e dalle caratteristiche dello stesso. Un esempio è dato proprio dall'alluminio, il quale, grazie alla rapida formazione di un film di ossido sulla sua superficie, resiste molto meglio del ferro, alla cui corrosione è solitamente associata l'immagine della ruggine [39] (Fig. 1.4.3).

Lo strato di ossido dell'alluminio, risulta infatti fortemente legato al metallo e si riforma facilmente anche dopo dissoluzione, a causa della forte affinità fra alluminio ed ossigeno [41]. Tale protezione, tuttavia, è efficace solo per determinati valori di pH, come si può evincere dal diagramma di Pourbaix (Fig. 1.4.4), e, inoltre, è alterabile dalla presenza di altri elementi di lega.

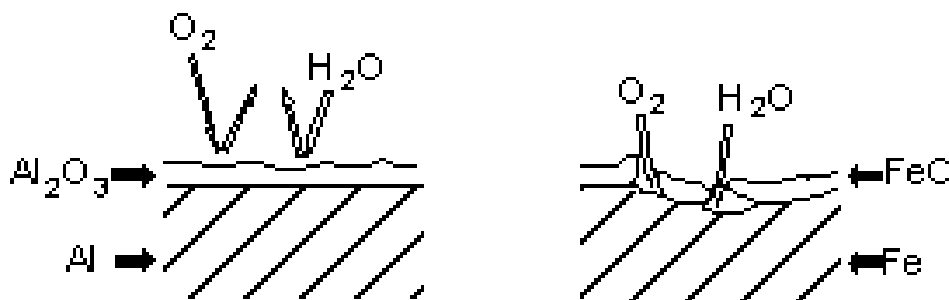


Fig. 1.4.3

Confronto fra superfici di alluminio e ferro [44]

I fenomeni di corrosione riguardanti l'alluminio e le sue leghe possono essere diversi, in particolare si ricordano:

1. Corrosione generalizzata
2. Vaiolatura (*pitting corrosion*)
3. Corrosione intergranulare
4. Corrosione a sfogliatura (*exfoliation corrosion*)
5. Tensocorrosione (*Stress Corrosion Cracking – SCC*)
6. Corrosione filiforme
7. Corrosione interstiziale (*crevice corrosion*)
8. *Poultice Corrosion*
9. Corrosione galvanica

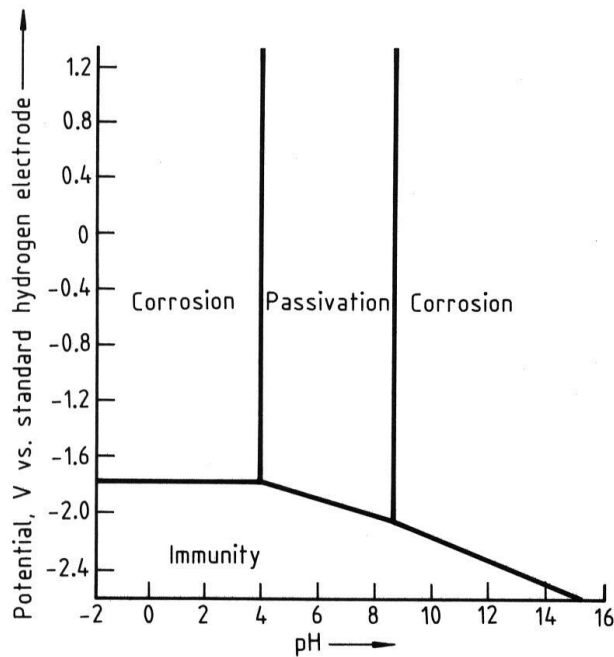


Fig. 1.4.4
 Diagramma di Pourbaix per l'alluminio puro [41]

1. Corrosione generalizzata

L'attacco uniforme è definito come una forma di corrosione elettrochimica che si verifica con la stessa intensità su tutta la superficie esposta all'ambiente aggressivo [41]. Nel caso dell'alluminio, tale attacco si verifica perché l'effetto passivante del film di ossido superficiale cessa per pH non compresi, approssimativamente, fra 4 e 9. I valori esatti di questo intervallo sono funzione della forma del film di ossido, della sua velocità di dissoluzione e della temperatura [41].

I diagrammi di Pourbaix, che rappresentano il legame fra potenziale e pH, consentono di predire in quali condizioni il sistema è stabile e in quali si corrode. Dal punto di vista cinetico, tuttavia, la velocità di degrado va determinata sperimentalmente tenendo conto delle particolari condizioni di temperatura e di composizione chimica del sistema in oggetto [36]. Si può comunque affermare che questa è la forma di corrosione più comune e meno sgradevole, poiché facilmente prevedibile e controllabile [40].

2. Vaiolatura (*pitting corrosion*)

Il *pitting* è una forma di corrosione molto localizzata, che ha luogo all'interno di piccoli alveoli o fori (*pits*), spesso innescati da difetti superficiali localizzati, quali graffi o leggere variazioni di composizione (Fig. 1.4.5). Si tratta di un attacco estremamente insidioso, poiché può procedere con piccole e spesso difficilmente individuabili perdite di materiale, sino ad arrivare a rottura [40].

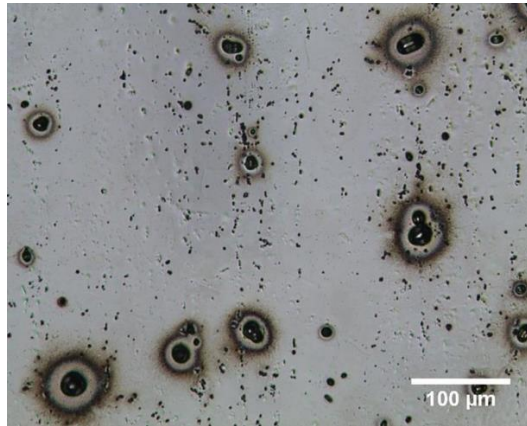


Fig. 1.4.5
Vaiolatura su una lega di alluminio [42]

Nel caso dell'alluminio, il film di ossido non è mai veramente omogeneo e, a seguito di stress meccanici o termici, possono formarsi delle microcricche le quali comportano perdita di materiale e generazione di *pits* [37]. Essi tendono a svilupparsi seguendo la morfologia dei grani, divenendo in tal modo dei punti di significativa concentrazione degli sforzi. Ciò ha importanti ricadute per quanto concerne il comportamento del metallo a fatica, cedimento dovuto a sforzi dinamici e fluttuanti tipici di strutture come aerei o componenti di macchine [40]. Se si formano alveoli dove i carichi ciclici sono più intensi, infatti, l'aumento della concentrazione degli sforzi in questi punti porta al crollo del numero di cicli di sollecitazione in grado di generare la rottura.

Per quanto concerne la capacità di resistere a tale tipo di degradazione, si può constatare che l'alluminio puro sia il più immune, seguito dalle leghe tipo 5XXX e infine dalle 3XXX. Le leghe contenenti rame sono le peggiori.

È infine da sottolineare quali fenomeni di erosione quali lo Stress Corrosion Cracking, più severi rispetto alla vaiolatura, possano spesso essere da quest'ultima innescati [37].

3. Corrosione intergranulare

Si verifica preferenzialmente sui bordi di grano ed il risultato è la disintegrazione del campione lungo tali linee [40].

Limitata alla regione del bordo di grano, la corrosione procede in questo caso senza essere visibile all'occhio nudo, con una velocità maggiore di quella di crescita dei *pits*. Come per la vaiolatura, anche in questa situazione si raggiunge una condizione limite di velocità dovuta al trasporto di ossigeno; tuttavia, per la corrosione intergranulare, è possibile anche una propagazione laterale e non solo verticale come la crescita dei *pits*.

Come nel caso precedente, anche questo tipo di degrado ha conseguenze decisive nell'ambito del comportamento a fatica [37].

4. Corrosione a sfogliatura

Si tratta di una particolare forma di corrosione intergranulare, nella quale il consumo di materiale procede lungo piani paralleli alla superficie, forzando il distacco di strati del metallo (Fig. 1.4.6).

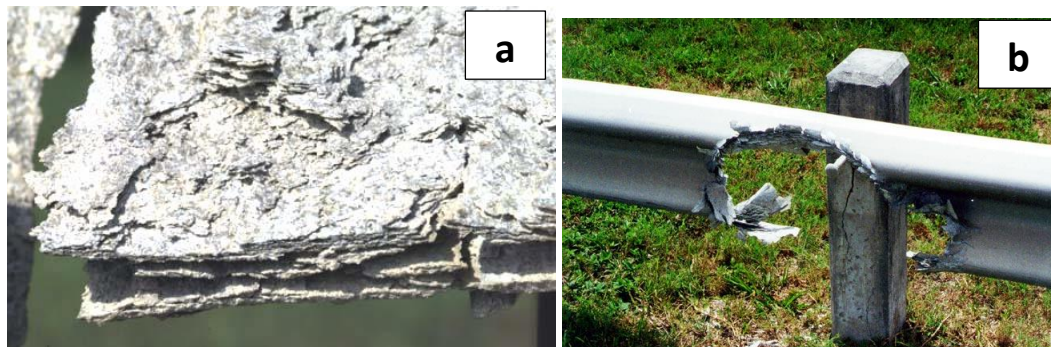


Fig. 1.4.6

Corrosione a sfogliatura (a) per una lamina (b) per un guard rail [45]

Le gravi conseguenze di questo fenomeno sono da ricercarsi nella perdita della capacità di portare carichi e nell'esposizione all'ambiente del metallo completamente privo di ossido protettivo. La cinetica, quindi, non è autolimitante (come nel caso della vaiolatura), ma, al contrario, procede con una legge abbastanza lineare grazie al continuo apporto di reagente fresco.

Tra gli ambienti con un più elevato rischio per questo fenomeno vi sono quelli a elevato contenuto di ioni cloro e l'atmosfera marina [34].

5. Tensocorrosione (*Stress Corrosion Cracking – SCC*)

Definita anche come fessurazione per corrosione sotto sforzo, è dovuta all'azione combinata di sollecitazione a trazione e ambiente corrosivo (Fig. 1.4.7). Entrambe le condizioni sono necessarie [37].

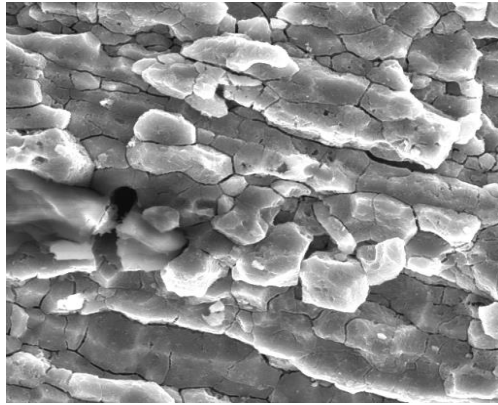


Fig. 1.4.7

Immagine SEM della lega AA7075-T651 caratterizzata da SCC [46]

Le leghe di alluminio più colpite da tensocorrosione sono le 5XXX con contenuto di Mg superiore al 3%, le 2XXX e le 7XXX.

Lo *stress corrosion cracking* richiede un periodo di incubazione, variabile tra qualche ora e alcuni anni, prima di manifestarsi. Da ciò segue l'imprevedibilità del fenomeno, che ne aumenta la pericolosità. Una volta però che si forma una cricca, la sua propagazione avviene rapidamente a velocità costante.

6. Corrosione interstiziale (*crevice corrosion*)

Si tratta di un meccanismo avente luogo negli interstizi aperti fra componenti di una giuntura. La presenza d'interstizi aggrava i problemi della corrosione, in quanto crea ambienti diversi rispetto a quelli della superficie più esterna. In questi spazi molto stretti, infatti, si ristagna l'umidità, si accumulano i prodotti di corrosione e la disponibilità di ossigeno si riduce notevolmente [37].

Si è trovato che, in molti ambienti acquosi, la soluzione all'interno della fessura risulta avere un'alta concentrazione di ioni H^+ e Cl^- , particolarmente corrosivi e per questo in grado di distruggere i film protettivi di ossido. Per tale ragione la corrosione interstiziale rappresenta un problema anche per materiali passivi, come l'alluminio [40].

Tra i migliori rimedi vi è la sostituzione, ove possibile, dei giunti bullonati con saldature e la frequente pulizia dei depositi accumulati [40].

7. Corrosione filiforme

È un particolare caso di corrosione interstiziale caratteristico di componenti metallici rivestiti da coating organici protettivi (Fig. 1.4.8). Se i rivestimenti presentano una scarsa adesione al substrato, infatti, presso un loro difetto si può innescare un meccanismo di corrosione che si propaga al di sotto del rivestimento. La propagazione segue percorsi lineari anche molto lunghi, messi in evidenza soprattutto dai caratteristici filamenti, ossia piccoli tunnel formati da prodotti di corrosione fra substrato e rivestimento. Si ha la formazione di

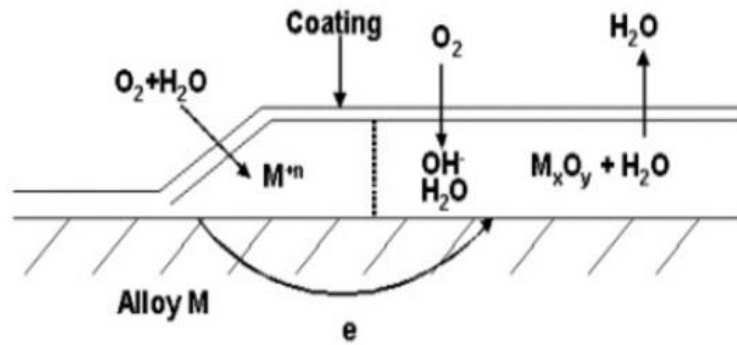


Fig. 1.4.8

Meccanismo della corrosione filiforme [47]

rigonfiamenti, dovuti al fatto che i prodotti di corrosione (ossido di alluminio) occupano un volume maggiore di quello occupato in precedenza dal metallo.

La corrosione filiforme è anzitutto un problema estetico, poiché non compromette significativamente le caratteristiche meccaniche del pezzo; dall'altra parte può però contribuire anche all'innescò del pitting a causa dei difetti generati dalla perdita di materiale.

8. Poultrice Corrosion

È un tipo di corrosione generato dall'abbondanza di sporcizia e detriti, che crea un ambiente molto aggressivo. Tale situazione può verificarsi per esempio a causa del graduale accumulo di materiale igroscopico, in grado di assorbire l'umidità. La miglior prevenzione è la regolare pulizia del metallo.

9. Corrosione galvanica

In questo caso si ha la presenza di due metalli (o leghe) differenti posti in contatto elettrico fra loro (Fig. 1.4.9). Le leghe di alluminio, in virtù delle diverse possibili composizioni, sono in grado di generare, quando poste in contatto, celle galvaniche aventi una differenza di potenziale elevata, anche di 0.4 V [37].

È importante sottolineare che una cella galvanica non cambia la tipologia del processo di degradazione coinvolto ma ne modifica solo la velocità, accelerandolo. Non influisce neanche sulla suscettibilità del materiale ad un dato tipo di corrosione piuttosto che ad un altro. Una lega che, ad esempio, resiste bene alla tensocorrosione, continuerà ad esserlo a prescindere dalla presenza di una cella galvanica.

Proprio perché strettamente legato all'interazione fra due metalli diversi, tale processo risulta estremamente rilevante, poiché in moltissimi casi l'alluminio è utilizzato in forma di lega o in accoppiamento con altri materiali. Un esempio si può trovare nei sistemi di circolazione di liquidi. Quando, scambiatori di calore e tubature vengono costruite con l'alluminio, infatti, occorre isolarli attentamente da componenti quali valvole, giunti o volute di pompe, per i quali si adoperano quasi sempre altri materiali [33]. Anche in campo nautico possono esservi

problemi di corrosione galvanica, per esempio nel momento in cui uno scafo di alluminio è ormeggiato ad un pontile in ferro. In questo caso dei cavi di ormeggio metallici o una passerella in alluminio o carbonio sono sufficienti per chiudere il circuito e provocare la corrosione dello scafo.

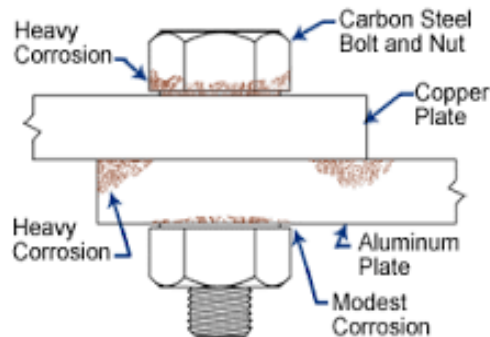


Fig. 1.4.9

Giuntura in cui si è innescato il fenomeno di corrosione galvanica [48]

MECCANISMO DELLA CORROSIONE GALVANICA

Se due diversi materiali sono esposti alla medesima soluzione elettrolitica ma non sono in contatto elettrico fra loro, ognuno di essi tenderà a degradarsi ad una sua specifica velocità. La realizzazione di un contatto elettrico, possibile o per via diretta o tramite un terzo metallo, il più stabile dei due (catodico) polarizza il meno stabile (anodico). Il sistema si trova così ad un potenziale intermedio a quello che i due metalli avevano quando erano separati. In queste condizioni, l'anodo si corrode molto più rapidamente, mentre la degradazione del materiale più stabile si riduce d'intensità, divenendo facilmente prevenibile [37].

La velocità globale del processo dipende dalla differenza di potenziale, dalla conducibilità dell'elettrolita e dalle sue condizioni di areazione [37]. Un ruolo di primo piano è inoltre giocato dalla geometria del sistema, in particolare dal rapporto fra l'area del catodo e dell'anodo. Se, infatti, il primo possiede una superficie più grande del secondo, questo, al fine di bilanciare la reazione del catodo in un'area ridotta, sarà caratterizzato da una cinetica molto più rapida.

1.5 Metodi di prevenzione e protezione dalla corrosione per le leghe di alluminio

La prevenzione e la protezione dalla corrosione sono tematiche di grande rilevanza, anche dal punto di vista economico: basti pensare che le spese annuali per proteggere le strutture metalliche dal degrado sono di circa 200 miliardi di euro in Europa e 276 miliardi di dollari negli USA [49].

Esistono, in generale, tre approcci principali per proteggere un metallo dalla corrosione [50]: protezione elettrochimica, inibizione chimica e barriere protettive.

La **protezione elettrochimica** costringe il metallo d'interesse a comportarsi da catodo, accoppiandolo con uno meno nobile, come lo zinco, che funge da anodo sacrificale. Un'alternativa è imporre una corrente dall'esterno, pompando così e^- nel metallo da proteggere ed obbligandolo di conseguenza a comportarsi come un catodo.

Con il nome di **inibitori chimici**, invece, si fa riferimento ad un'amplessima classe di molecole il cui meccanismo d'azione non è sempre completamente conosciuto. Alcune di queste sostanze, come i tensioattivi, costruiscono barriere protettive tramite adsorbimento. Altre sono invece capaci di alterare il pH o agire da tamponi; altre ancora passivano la superficie modificando conseguentemente il potenziale necessario ad innescare il processo corrosivo. La maggioranza degli inibitori possiede un basso peso molecolare e può perdere efficacia in seguito a reazioni indesiderate.

Le **barriere**, infine, mirano a proteggere un materiale rivestendolo e bloccandone così l'interazione con gli elementi corrosivi. Materiali come asfalti, cere e catrame, impediscono l'impregnazione delle strutture metalliche; altri, invece, ostacolano la diffusione dell'ossigeno. In entrambi i casi i rivestimenti rappresentano barriere di diffusione ed è importante, in generale, far sì che essi non siano facilmente dissolubili nell'ambiente in cui si trovano. Un materiale polare, ad esempio, molto più permeabile all'acqua di uno apolare, non può costituire una barriera efficace in mezzi acquosi, in quanto, dissolvendosi, enfatizzerebbe il contatto tra metallo e specie corrosive [50]. Vi è poi la possibilità di realizzare delle barriere protettive senza deporre nulla sul metallo ma, al contrario, far crescere degli ossidi sulla sua superficie che resta in tal modo passivata. In riferimento all'alluminio, si parla in particolare di coating di böhmite e di anodizzazione [33].

Occorre comunque ricordare che, il primo mezzo per limitare la corrosione, è sempre una corretta progettazione [37]. Le correzioni e i miglioramenti adottati in questa fase, sono infatti sempre meno costosi e dispendiosi di qualsiasi intervento seguente. La fase progettuale e la successiva fabbricazione devono mirare a limitare il più possibile interstizi, contatto fra metalli diversi, punte - rovinerebbero i coating- e non devono usufruire di metodologie di realizzazione in grado di indurre elevati sforzi localizzati. Le giunture debbono essere compatibili coi materiali giuntati poiché sono con essi in contatto elettrico.

Nel seguito sarà descritto come questi approcci si applichino all'alluminio ed alle sue leghe, approfondendo in particolare le tecnologie per il coating e lo spazio che le risorse rinnovabili trovano in questo contesto.

1.5.1 Protezione elettrochimica: la protezione catodica

Il metodo della protezione catodica fu scoperto per la prima volta nel 1742 da Malouin e prevedeva di utilizzare lo zinco per evitare la corrosione dell'acciaio [33].

Il principio è lo stesso alla base della corrosione galvanica e consiste nel proteggere una struttura inserendola in una cella nella quale, causa accoppiamento con un altro materiale, è costretta a comportarsi da catodo. Tale imposizione può essere raggiunta tramite anodi sacrificali o forzando il passaggio di una corrente [33].

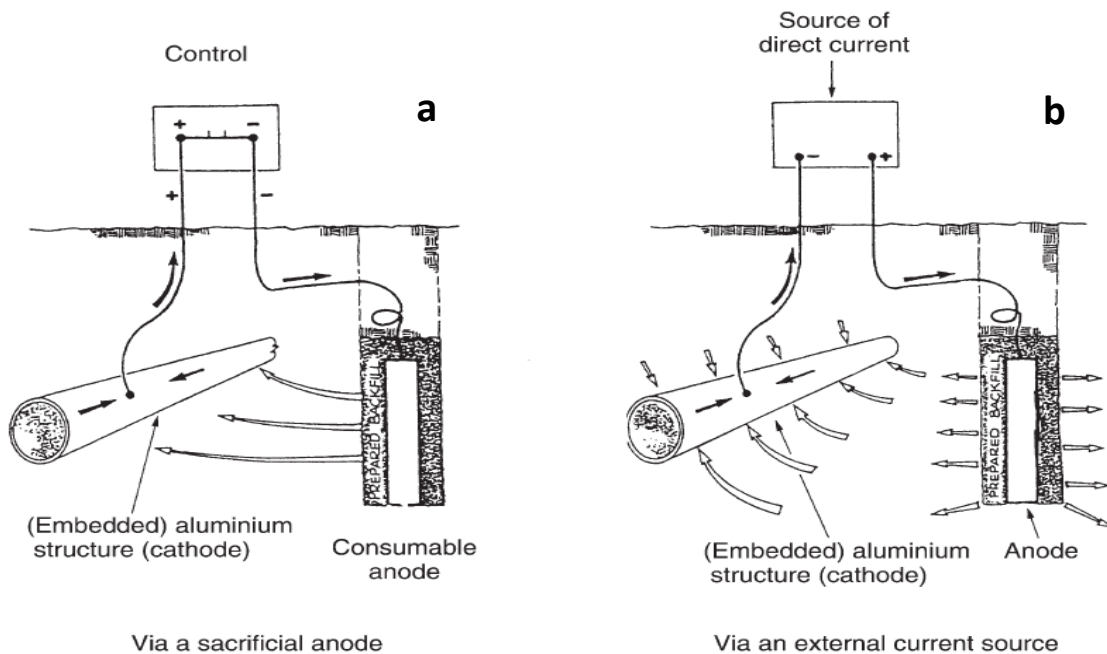


Fig. 1.5.1

I due approcci della protezione catodica: anodo sacrificale (a) e corrente imposta (b) [33]

Nel primo caso, si abbina al materiale da proteggere un metallo più reattivo (spesso Zn o Mg) tale per cui, in quel determinato ambiente, sia quest'ultimo ad ossidarsi e corrodersi cedendo elettroni all'altro. Il secondo approccio, basato invece sull'imposizione di una corrente esterna, richiede un anodo inerte, come la grafite. In questo caso si collega al componente in alluminio il terminale negativo della sorgente di alimentazione, mentre quello positivo è connesso all'altro elettrodo. In entrambe le situazioni il circuito è completato dal percorso di corrente nel mezzo in cui catodo ed anodo sono immersi [37].

Dal punto di vista progettuale, due sono i parametri critici per la protezione catodica: il potenziale di protezione (E_p) e la corrente di protezione (I_p) [51].

Il primo è definito come il valore limite di potenziale al di sotto del quale la velocità di corrosione è talmente piccola da poter essere ritenuta trascurabile. Dovrà essere:

$$E < E_p \quad [V] \quad \text{(Eq. 1.5.1)}$$

La corrente di corrosione è invece definita come la corrente catodica necessaria ad imporre E_p . Essa è proporzionale alla densità di corrente ($i_p \left[\frac{A}{m^2} \right]$), legata alla cinetica di reazione, e alla superficie $A [m^2]$ di materiale da proteggere.

$$I_p = i_p A \quad [A] \quad (\text{Eq. 1.5.2})$$

Nella pratica, la protezione catodica è spesso utilizzata in combinazione a coating organici. In tal modo, infatti, l'area di materiale da proteggere si riduce poiché va a coincidere con quella caratterizzata da difetti superficiali del rivestimento [51].

1.5.2 Inibizione chimica

Si definiscono inibitori tutte quelle sostanze in grado di ridurre la velocità di corrosione senza alterare la concentrazione dell'agente aggressivo all'interno del sistema, ma andando ad incrementare la polarizzazione dell'anodo o del catodo [52]. L'aggiunta di queste sostanze è da considerarsi solo se sia possibile un facile monitoraggio della composizione [39].

I meccanismi d'azione sono vari e numerosi. Alcuni reagiscono con una specie chimicamente attiva, altri invece si adsorbono sulla superficie del metallo creando un sottilissimo strato isolante [39]. L'efficienza di un inibitore è, in ogni caso, strettamente legata al contesto in cui esso viene inserito, poiché correlata alla sua interazione con l'ambiente ed alla capacità di formare legami dei suoi centri attivi. In generale, si può affermare che forti legami di coordinazione generano una migliore inibizione, la quale cresce con la sequenza $O < N < S < P$ [52].

A causa dei grandi spazi, l'ambiente atmosferico si presta poco a questo tipo d'interventi, molto più adatti, invece, per sistemi con volume confinato, come i circuiti di riscaldamento casalinghi e i radiatori delle auto [39].

Le prestazioni degli inibitori di corrosione possono essere valutate introducendo l'efficienza di inibizione, così definita:

$$\eta_{inib} = \frac{\Delta m_U - \Delta m_I}{\Delta m_U} \quad (\text{Eq. 1.5.3})$$

dove Δm_U e Δm_I rappresentano le perdite di massa del materiale rispettivamente in assenza e in presenza di inibitore [53]. Accanto ad essa, si può considerare il rapporto fra la stessa efficienza e la concentrazione degli inibitori presenti nel sistema, in quanto un buon inibitore deve essere efficace anche se presente in piccole concentrazioni [53].

Per la protezione delle leghe di alluminio, sono state sviluppate svariate tipologie di inibitori, sia inorganici che organici [34, 52-72]. Questi ultimi, in particolare, sono riconosciuti come estremamente adatti, a causa del loro contenuto di ossigeno, azoto, zolfo, legami multipli e gruppi aromatici, grazie ai quali possono facilmente adsorbirsi sulla superficie metallica, sia chimicamente (formazione di legami covalenti), sia fisicamente (tramite interazioni elettrostatiche) [63].

In letteratura, è stato però messo in evidenza come molti di questi materiali siano tossici per l'ambiente, non biodegradabili e spesso costosi. Tali problematiche hanno creato l'esigenza di avere degli inibitori organici più ecocompatibili ed economici. Di conseguenza, sono stati studiati materiali di origine vegetale [57-61], di cui è stata dimostrata l'efficacia.

Chaubey et al. (2015) [66] propongono un inibitore a base di un estratto acquoso della *Neolamarkia Cadambe* per la corrosione in ambiente basico, osservandone l'efficacia a concentrazioni di 0.6 g/L

con efficienza dell'87%. Gli stessi autori, in un altro lavoro del 2015 [67], affrontano il medesimo problema comparando *Pisum Sativum*, *Solarum tuberosum*, e *Citrus reticulata* ed evidenziando come il primo, alla concentrazione di 1.5 g/L, dia le prestazioni migliori ($\eta_{inib} = 94.5\%$).

L'inibizione in ambiente acido è invece trattata da Li e Deng (2012) [68] attraverso l'estratto di foglie di bamboo (BLE) in soluzioni di acido cloridrico e fosforico. Nel primo caso, il BLE dà ottimi risultati, poiché, protonandosi grazie alla presenza di O atomico e H⁺, interagisce bene con i Cl⁻ accumulati sulla superficie metallica, positivamente carica a causa dei gruppi Al-OH₂⁺ derivati dall'acidità del sistema. Specie come H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ e PO₄⁻, invece, sono adsorbiti sulla superficie in maniera meno specifica, la quale, essendo meno negativa, non riesce a legare il BLE carico positivamente. Per questa ragione, l'efficienza di questo inibitore in acido fosforico è inferiore.

In un altro lavoro del 2015 [69], i medesimi autori dimostrano l'efficacia del *Jasminum nudiflorum* in ambienti ricchi di acido cloridrico, registrando, alla concentrazione di 1 g/L e a 20°C, l'efficienza massima e mostrando come questa decresca con l'aumento della temperatura, segno che per l'inibitore è più facile desorbire ad elevate temperature. In questo caso, inoltre, il meccanismo di adsorbimento è fisico ed esotermico.

Khadraoui et al. (2015) [70] mostrano come anche l'estratto di *Thymus algeriensis* sia inibitore efficace in presenza di HCl, raggiungendo, alla concentrazione di 0.75 g/L, un'efficienza intorno al 78.7%. Quest'ultima, inoltre, si rivela essere indipendente dalla temperatura ma dipendente dal contenuto di KI, la cui presenza migliora le prestazioni dell'inibitore.

I lavori di A.Y. El-Etre (2003 e 2001) [71-72] investigano infine gli effetti inibitori dell'estratto di *Opuntia* e della vanillina in ambienti acidi.

Le ricerche citate, per le quali i processi di adsorbimento sono sempre interpretabili attraverso l'isoterma di Langmuir, mostrano perciò come le biomasse possano essere efficaci nella protezione dell'alluminio dalla corrosione, in ambienti tanto acidi quanto basici. La ragione è da ricercarsi nella loro composizione chimica, caratterizzata da tannini, alcaloidi, basi azotate, carboidrati, amminoacidi e proteine [69]. I principali centri di adsorbimento sono gruppi polari contenenti azoto, ossigeno, zolfo, doppi legami e anelli aromatici [69].

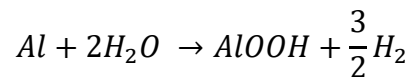
1.5.3 Barriere protettive

Si possono distinguere due grandi tipologie di barriere protettive: i coating e quelle basate sulla crescita di ossidi superficiali (coating di böhmite e anodizzazione). La differenza risiede nel fatto che, mentre i primi sono dei veri e propri rivestimenti, ossia consistono nell'applicazione sul metallo di un materiale diverso, i secondi non prevedono nessun tipo di deposizione. Si sfrutta, al contrario, la chimica dell'alluminio (in particolare la sua grande affinità con l'ossigeno) in modo da far crescere sulla superficie uno strato di ossido protettivo.

1.5.3.1 Metodi basati sulla crescita di ossidi superficiali

- *Coating di Böhmite [33]*

I rivestimenti a base di böhmite (γ - AlOOH , Fig. 1.5.2) si formano naturalmente ad una temperatura di almeno 75°C grazie alla reazione:



La formazione di böhmite inizia ai bordi di grano per poi propagarsi sul resto della superficie. Al fine di far crescere il film, l'acqua distillata deve avere elevata resistività (almeno $0.4 \cdot 10^6 \Omega\text{m}$) e il suo pH deve variare fra 4 ed 11, mentre l'ossido di silicio contenuto dev'essere nell'ordine di 1 ppm. La presenza di ossigeno disciolto nell'acqua distillata, infine, non ha influenza sulla velocità di crescita del rivestimento. Se la temperatura dovesse risultare troppo elevata, inoltre, la formazione di böhmite, inizialmente localizzata ai bordi di grano, degenererebbe nel fenomeno di corrosione intergranulare.

I coating aventi la miglior resistenza a corrosione sono ottenuti in soluzione alcalina, tuttavia possiedono una colorazione biancastra, a differenza di quelli realizzati in presenza di vapor d'acqua, che sono invece incolori.

L'esperienza dimostra che l'alluminio è in grado di sviluppare naturalmente film di böhmite quando posto a contatto prolungato con acqua a basso contenuto di minerali (sotto 1 g/l di salinità) a temperatura maggiore di 60°C . I coating formati in questo modo non hanno sempre la stessa composizione della böhmite ma, se si formano e sono stabili, sono in grado di fornire una eccellente resistenza alla corrosione.

Nonostante questo tipo di protezione sia noto da tempo, non è molto utilizzata, a causa della lunga durata dei processi coinvolti e dei costi. Le soluzioni necessarie, inoltre, vanno ripparate ogni volta perché non si possono riciclare.

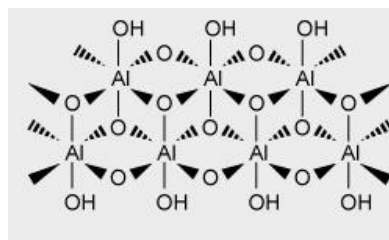


Fig. 1.5.2

Struttura della böhmite [65]

- Anodizzazione

L'anodizzazione (Fig.1.5.3) è un trattamento assai comune nell'industria metallurgica, che ha lo scopo di trattare la superficie per renderla resistente ad abrasione, ossidazione incontrollata e corrosione [73]. Nel caso dell'alluminio, si ha che, grazie all'azione di un campo elettrico, ioni Al^{3+} , O^{2-} e OH^- diffondono attraverso la superficie metallica generando su di essa uno strato poroso di Al_2O_3 , avente proprietà isolanti [74]. Vi sono diverse ragioni che possono portare all'anodizzazione dell'alluminio. Essa, infatti, può essere realizzata per fini decorativi, protezione da agenti atmosferici e corrosione, miglioramento della resistenza all'usura e all'abrasione, sviluppo dell'adesione di top-coat organici come le vernici, isolamento elettrico e modifica delle proprietà ottiche [33].

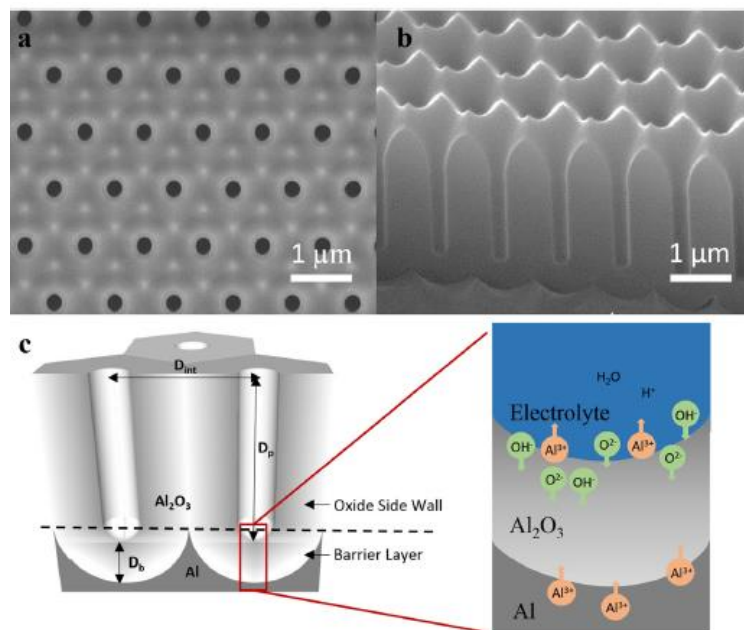


Fig. 1.5.3
Processo di anodizzazione [73]

L'anodizzazione dell'alluminio avviene in presenza di acidi come l'acido cromatico, solforico o ossalico. Nell'industria aerospaziale, essi sono stati in parte rimpiazzati da miscele di acido fosforico e borico [75]. Il processo genera un ossido poroso il cui spessore circa 1000 volte superiore a quello dell'ossido naturale [33], motivo per cui è un efficiente anticorrosivo.

È stato dimostrato in letteratura che la profondità dei pori di ossido anodizzato può essere controllata sfruttando il suo legame lineare con l'integrale della densità di corrente [73].

Tra le caratteristiche principali dell'alluminio anodizzato si possono rammentare poi l'aspetto estetico (utile a fini decorativi), la facilità di pulizia e la possibilità di deporre, in un secondo momento, vernici in maniera semplice ed efficiente.

L'anodizzazione dell'alluminio, però, riveste un importante ruolo anche dal punto di vista tecnologico, soprattutto nell'ambito delle nanotecnologie. L'ossido di alluminio ottenuto tramite questi processi (*anodic aluminium oxide* – AAO) è infatti impiegato nella realizzazione di nanofili per condensatori, biosensori elettrochimici ed elettrodi ad alta area superficiale [75]; mentre una grande superficie di alluminio anodizzato è utile nella

fabbricazione di dispositivi in grado di immagazzinare grandi quantità di energia, come le batterie al litio e i supercapacitori [73]. Le ragioni di questa diffusione sono legate all'alta area superficiale, buona regolarità e bassi costi di scale-up della tecnologia [73]. Occorre ricordare, infine, che il pH dell'AAO è simile a quello dell'ossido naturale e, di conseguenza, può essere facilmente danneggiato da materiali tipicamente alcalini, quali il calcestruzzo [33].

1.5.3.2 I coating

Ricoprire la superficie di un materiale mira a migliorarne il comportamento nel momento in cui esso viene a contatto con particolari ambienti. Il rivestimento, dunque, si rivela essere un semplice modo di funzionalizzare una superficie, attribuendole proprietà desiderate.

Tali possibilità sono note sin dai tempi antichi. I primi esempi, infatti, sono costituiti da materiali quali grasso animale, gelatine, oli vegetali, cere e minerali argillosi, usati per proteggere utensili metallici (a base di ferro, argento ecc) conferendo ad essi impermeabilità, lucentezza, resistenza alla corrosione e lubrificazione. Da allora, il concetto di coating ha subito un'enorme evoluzione, garantendo la possibilità di ottenere superfici dalle svariate funzionalità. I rivestimenti funzionali, infatti, sono presenti in moltissimi ambiti della vita quotidiana, dalle auto ai mobili, dai computer a cellulari e pannelli solari, fino ad applicazioni più avanzate come strumentazione medica, vernici invisibili, radar e satelliti.

Volendo dare una definizione di coating funzionale, si può affermare che essi costituiscono una classe di materiali che può essere formulata e adattata per svolgere un certo insieme di compiti. Più recentemente è stato introdotto anche il concetto di smart coating (coating intelligente), definibile come un rivestimento funzionale in grado di reagire in maniera precisa a fronte di certi stimoli, interni o esterni [76].

La via più semplice per classificarli, è suddividerli in base a come vengono preparati, distinguendo in coating da solventi e coating da polveri [77] (Tab. 1.5.1).

Tab 1.5.1
CLASSIFICAZIONE DEI COATING

Tipologia del coating	Metodo d'applicazione	Mercato
Coating da solventi	Spin-coating Spazzolamento Rullo Elettrodeposizione	Microelettronica Vernici Automotive, industria Automotive, industria
Coating da polveri	Tecniche elettrostatiche	Automotive, industria

Per la protezione delle superfici metalliche, l'applicazione dei coating rappresenta uno dei metodi più semplici ed efficienti. Essi devono offrire una barriera fisica, impedendo l'accesso delle specie corrosive. Questo effetto deve essere particolarmente efficace in applicazioni costantemente a contatto con ambienti ostili, come le strutture offshore, localizzate lontano dalla costa marina. I rivestimenti debbono inibire il processo corrosivo qualora la barriera protettiva dovesse distruggersi: è pertanto necessaria l'integrazione, nella formulazione, di inibitori o pigmenti anticorrosivi, in grado di proteggere il metallo sottostante [76].

Per quanto riguarda gli smart coatings, si può dire che essi costituiscono una delle più promettenti vie per sviluppare sistemi anticorrosivi ad alte prestazioni in vari settori. Due sono, in questo caso,

le principali strategie per introdurre le funzionalità desiderate. La prima consiste nell'incapsulare specie attive all'interno di carrier; la seconda prevede invece l'inclusione, nella matrice del coating, di gruppi funzionali di bulk o superficiali [76].

I coating possono essere applicati come singoli strati oppure come più strati sovrapposti, nei quali ognuno svolge una precisa funzione. Lo schema generale è rappresentato in Fig. 1.5.4.

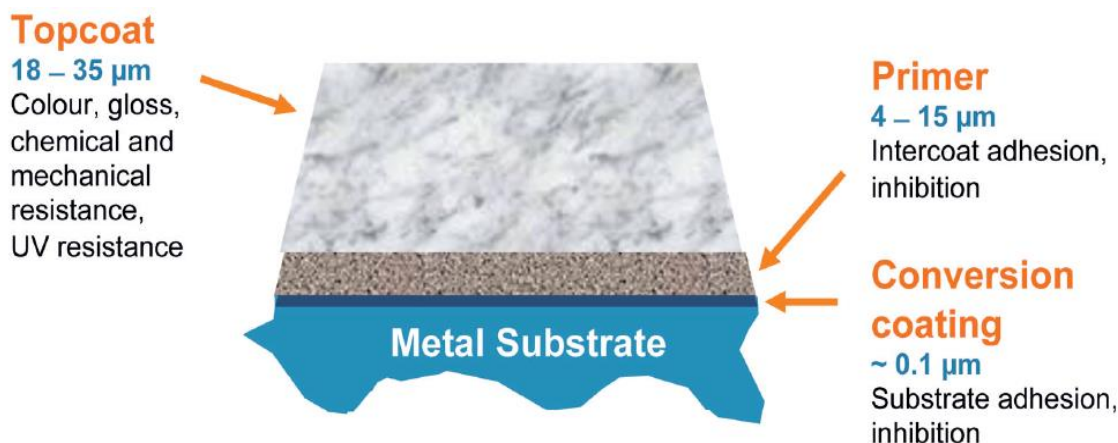


Fig. 1.5.4

Tipica struttura di un rivestimento multistrato [79]

La parte più esterna del coating è chiamata **top-coat**. Essa è la più spessa ed è l'unico componente dell'intero sistema ad essere direttamente a contatto con l'ambiente esterno. Per tale ragione deve possedere diversi requisiti, come grande resistenza a stimoli meccanici e ai raggi ultravioletti. Al top-coat è però anche affidato un altro ruolo: l'estetica. Essa è un parametro per nulla superfluo, soprattutto quando si ha a che fare con rivestimenti per oggetti di consumo, come le automobili. Il cliente, infatti, è inevitabilmente attratto dall'estetica del mezzo e, quindi, molto probabilmente interpreterebbe un aspetto scadente come sintomo di una pessima qualità generale, rinunciando all'acquisto e condizionando, in tal modo, le scelte di altre persone [78]. Per questi motivi, il top-coat deve essere dotato di lunga durabilità e resistenza ad elementi come piogge acide, intemperie o repentine variazioni della temperatura [78]. Esso, quindi, non ha primariamente il ruolo di anticorrosivo, sebbene, dati la sua posizione e il suo spessore, rappresenti comunque un'importante barriera fra metallo ed ambiente esterno.

Il compito di ostacolare la corrosione è assegnato principalmente al **primer**. Esso, infatti, contiene degli inibitori e, inoltre, svolge una duplice funzione. Il sistema primer - top-coat, infatti, permette l'ottimizzazione dell'adesione fra top-coat e metallo pretrattato. Il primer, oltre ad ostacolare la corrosione, deve essere formulato con una doppia funzionalità, in modo che possa legarsi bene sia al top-coat sia al substrato.

Tra quest'ultimo e il metallo, infine, può essere presente un terzo layer, definito **coating a conversione chimica** (CCC *chemical conversion coating*) perché va a reagire direttamente con la superficie del metallo stesso, modificandola chimicamente. Applicati durante la fase di pretrattamento che precede la deposizione del vero e proprio primer, i CCC hanno l'importante compito di migliorare l'adesione degli strati superiori al metallo; e fornire ulteriore effetto anticorrosivo. Tipici esempi di CCC sono i coating cromati, gli ossidi cresciuti tramite anodizzazione e i silani.

Questi tre livelli non sono sempre tutti presenti. Al contrario, alle volte si preferiscono i rivestimenti a singolo strato (*monocoats*), soprattutto nell'industria dell'alluminio [79]. Allo stesso modo, può esservi un numero maggiore di strati, con la presenza di più livelli intermedi. Nella maggior parte dei casi, al fine di migliorare le prestazioni, si tende ad utilizzare sistemi compositi.

Queste ultime sono comunque difficili da valutare, poiché vengono influenzate da fattori sia interni che esterni. Lo studio della formulazione permette di regolare molte delle proprietà chimiche, meccaniche e fisiche. Elementi come le caratteristiche dell'ambiente esterno sono però chiaramente incontrollabili [80].

1.6 Applicazione dei coating a livello industriale: il processo di coil coating

Acciaio e alluminio sono spesso prodotti sotto forma di fogli raccolti in bobine. In alcuni casi, come spesso accade per le auto, essi sono tagliati, formati e fabbricati prima di venire rivestiti. In altre situazioni, invece, si preferisce operare in maniera opposta, ossia ricoprire il metallo prima che questo venga utilizzato per la realizzazione del pezzo finale. Si parla, in questo caso, di coil coating [78], definito, nella European Standard EN 10169-1: 2003 [79], come un processo continuo attraverso il quale un rivestimento organico viene applicato su un avvolgimento. Include, se necessaria, la pulizia del substrato, a cui segue un pretrattamento chimico dello stesso e, su uno o entrambi i suoi lati, l'applicazione di una vernice liquida o di polveri, che sono successivamente trattate termicamente o laminate mediante film plastici.

Il coil coating nacque nel 1935 per rivestire le tende veneziane [78] e, oggi, rappresenta uno dei principali processi industriali per ricoprire alluminio e acciaio, con applicazioni che spaziano dall'automotive all'edilizia, fino agli elettrodomestici [79] (Fig. 1.6.1).

Le operazioni unitarie che lo caratterizzano sono:

- pulizia e pretrattamento del substrato;
- deposizione del primer;
- deposizione del top-coat;
- eventuale laminazione.

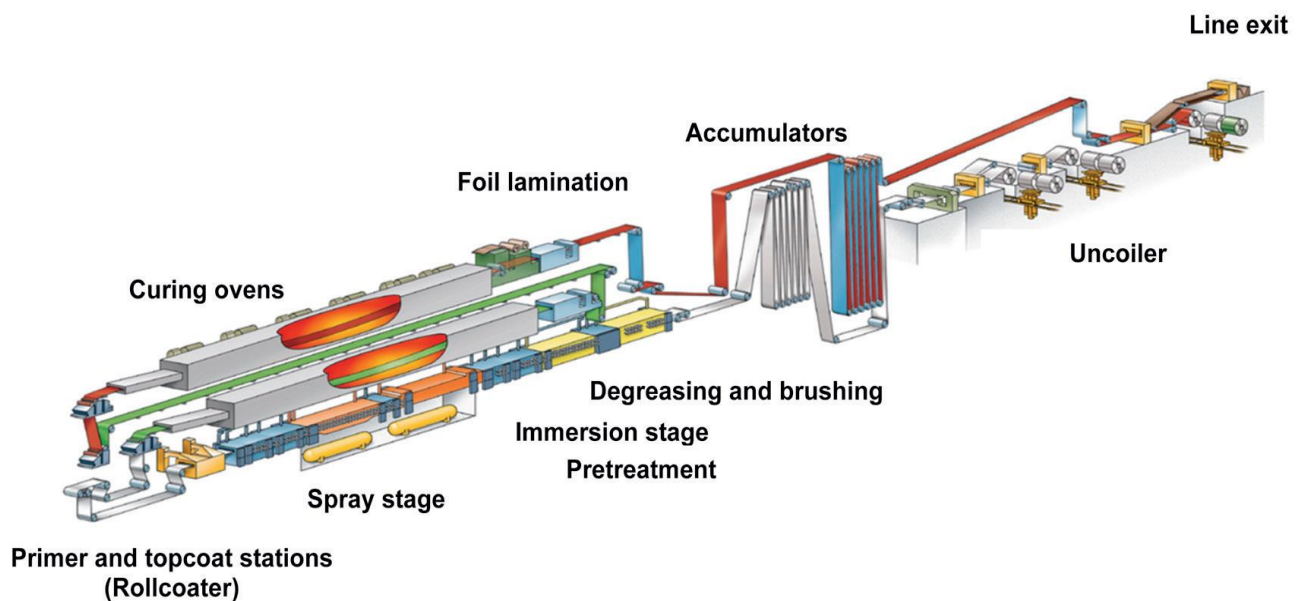


Fig. 1.6.1

Schema del processo di coil coating [79]

I fogli metallici sono alimentati all'impianto da una stazione d'ingresso, da dove vengono srotolati. Per facilitare le operazioni, queste apparecchiature sono in genere doppie, in modo che tutto sia più veloce. Una volta entrati, i fogli arrivano in quella che si può definire come la sezione attiva dell'impianto. Il metallo subisce qui le operazioni di lavaggio e pretrattamento (per immersione o tramite tecniche spray), e viene quindi sciacquato e asciugato. Esempi di pretrattamento sono

costituiti dall'applicazione dei silani, utilizzati per promuovere l'adesione del substrato al primer vero e proprio.

L'ultimo passaggio è costituito dall'applicazione del top-coat, il rivestimento più esterno. Anche in questo caso possono esservi più di un'apparecchiatura, in modo che le operazioni possano procedere nel modo più rapido e si possa velocemente cambiare i colori desiderati per il rivestimento. Infine, prima che il materiale esca definitivamente dalla sezione attiva, può essere prevista una laminazione con un foglio protettivo, utile contro possibili danneggiamenti superficiali. Tali protezioni possono restare anche durante le fasi di formatura e di montaggio, per essere rimosse solo successivamente [79].

I coating ultimati sono tolti dalla bobina di uscita, impacchettati e stoccati in attesa del trasporto.

I vantaggi del coil coating sono considerevoli. Il primo è certamente l'ottima qualità dei rivestimenti, derivanti da un processo continuo ed in larga parte automatizzato. Il rivestimento risulta infatti uniforme e con pochi difetti ed è caratterizzato da durabilità nel tempo molto elevate. L'utilizzazione del coating è inoltre del 100% poiché non vi sono aree scoperte, a differenza di quanto accade per i rivestimenti applicati dopo la lavorazione: in queste situazioni, infatti, possono esservi dei punti difficili a ricoprire, a causa della geometria più complessa.

Altri aspetti vantaggiosi sono di natura economica ed ambientale. I rivestimenti sono infatti applicati con un assai efficiente consumo di energia e materiale. Dal momento che l'uso di solventi è confinato in un'area ristretta dell'impianto, i rischi di incendio e di tossicità diminuiscono ed anche le emissioni di VOC sono contenute [78]. Tra gli svantaggi del processo, vanno rammentati i costi fissi e i costi associati alle fermate dell'impianto. Anche l'utilizzo di più colori è abbastanza complesso, poiché per cambiarli occorre arrestare l'impianto. Per tale ragione spesso vi sono più apparecchiature.

Per comprendere l'importanza del coil coating nell'industria moderna, basta pensare che, in Europa, questo processo si applica ogni anno a 1.1 miliardi di metri quadri di acciaio e a 220 milioni di metri quadrati di alluminio. Esistono, nel solo Vecchio Continente, circa 200 impianti di coil coating, 60 dei quali sono di elevata capacità, in grado di trattare più di 200 000 tonnellate all'anno di materiale [79].

Le applicazioni principali sono nell'industria delle costruzioni, sia indoor che outdoor, in particolare per i tetti e per rivestire le pareti degli edifici. Nell'industria dei trasporti, il coil coating serve soprattutto per realizzare componenti per container, caravan e carrozze ferroviarie. Anche per le automobili è importante. Tramite coil coating, infatti, si depono sui corpi delle auto (in acciaio trattato con pretrattamento galvanico) una vernice ricca in zinco, in grado di fornire adeguata protezione alla corrosione e compatibile con i rivestimenti successivi basati su una deposizione catodica.

Un ultimo fondamentale settore applicativo del coil coating è costituito dagli elettrodomestici. In questo caso il problema dei rivestimenti è molto delicato, poiché le proprietà richieste sono molte. I materiali impiegati, infatti, devono essere estremamente formabili e resistenti dal punto di vista meccanico, devono sopportare umidità, alte temperature, detergenti e cibi. Tutti gli elettrodomestici sono realizzati con metalli prerivestiti, proprio per controllare al meglio tutte queste proprietà.

Il coil coating si rivela perciò essere una tecnica estremamente importante per l'applicazione dei rivestimenti, data la sua enorme versatilità.

1.7 Tipologie di coating per alluminio e sue leghe

1.7.1 Coating metallici basati su meccanismi di protezione galvanica

1.7.1.1 Cladding

È una particolare tipologia di protezione catodica basata sul fatto che anche tra diverse leghe di Al (in particolare quelle di deformazione plastica) può esistere un ΔV almeno di 100 mV, il minimo necessario per avere corrente tra anodo e catodo. Da ciò consegue che è possibile proteggere un componente in alluminio tramite rivestimento con un'altra lega del medesimo materiale [33].

Tale idea, fu utilizzata per la prima volta da Dix nel 1927 nell'ambito dell'industria aerospaziale, per proteggere, tramite la lega 1050, leghe della serie 2000 dalla corrosione atmosferica. Il rivestimento metallico venne battezzato Alclad [81].

Il processo di cladding consiste nel frapporre il materiale da proteggere tra le lamine del rivestimento, creando una sorta di sandwich che viene successivamente formato tramite laminazione a caldo [33]. Componenti come le tubazioni possono venire rivestiti sia internamente che esternamente.

In Tab. 1.7.1 si riportano alcuni degli accoppiamenti principali fra leghe di alluminio; in Fig. 1.7.1 viene invece raffigurato l'impiego del cladding nella realizzazione della coda degli aerei.

Tab. 1.7.1
ESEMPI DI ACCOPPIAMENTI TRA LEGHE DI ALLUMINIO PER CLADDING [33]

Couple		Cladding		Average cladding thickness per face (%)	Applications
Core	Cladding	On one face	On both faces		
2024	1050A		×	2-5	Aircraft
2618A	7072		×	2-5	Aircraft
2214	1050A		×	2-5	Aircraft
3003	7072	×	×	5-10	Deep forming, irrigation tubes, etc.
7075	7072		×	2-5	Aircraft
7475	7072		×	2-5	Aircraft

È stato mostrato la protezione tramite cladding resta efficace anche nel momento in cui il rivestimento è discontinuo, con interruzioni che aumentano con la conducibilità dell'ambiente in cui il sistema è immerso. Ovviamente, nel momento in cui il rivestimento dovesse mancare per grandi superfici, aumenterebbe il rischio di innesco dei fenomeni corrosivi, in particolare del pitting [33].

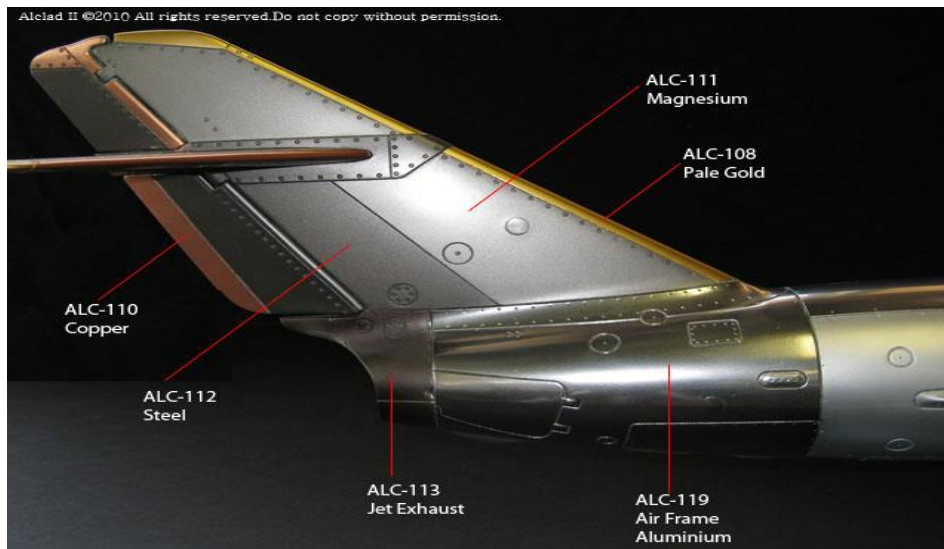


Fig. 1.7.1

Applicazione del cladding nella coda degli aerei [82]

1.7.1.2 Coating di zinco

Contengono elevati quantitativi di polvere di zinco che serve a prevenire la corrosione agendo da anodo di una cella galvanica il cui catodo è costituito dall'alluminio [43]. Il coating di zinco, dunque, offre una doppia protezione al substrato poiché è sia una barriera che un anodo sacrificale. A livello industriale, data la sua enorme versatilità, questo tipo di protezione è estremamente utilizzato e trova impiego per vari substrati. Tale successo ha spinto la ricerca di diverse tipologie di deposizione, riassunte in Fig.1.7.2 [83].

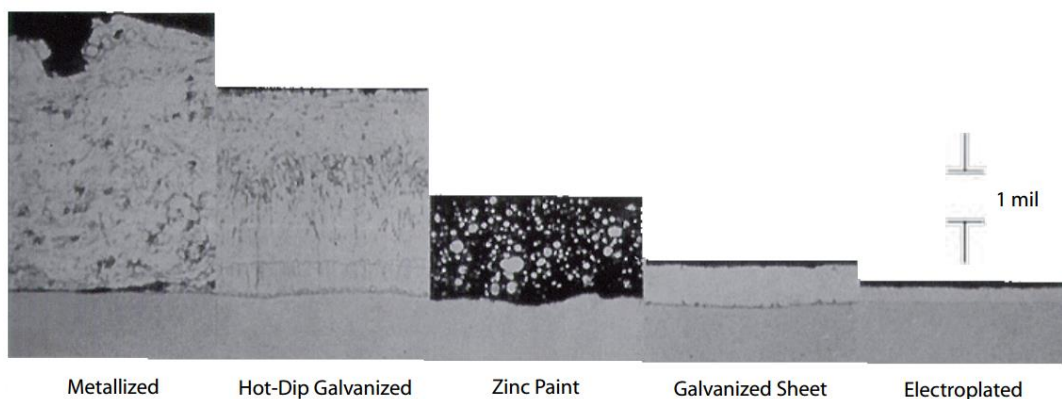


Fig. 1.7.2

Coating di zinco depositi secondo varie metodologie [83]

Le ragioni di un così largo impiego sono diverse e, fra queste, si possono ricordare, oltre alle ottime capacità anticorrosive, il basso prezzo, la facilità di lavorazione [84] e la possibilità di riciclarlo agevolmente [83]. Nonostante l'uso di coating di zinco sia così largamente associato, il loro studio è

sempre di grande interesse al fine di ottenere rivestimenti in grado di fornire prestazioni il più possibile elevate [84-88].

Kavitha et al. (2014) [85] propongono, per l'alluminio, un coating composito a base di zinco e dei suoi fosfati, depositato per via elettrochimica. Tale metodo è efficiente dal punto di vista energetico e la deposizione avviene tramite formazione di un sottile layer di zinco accompagnato dalla formazione di H_2 . La quantità di ioni H^+ , di conseguenza, diminuisce, ed il pH sale, favorendo così la trasformazione dei fosfati di Zn(I) solubili in fosfati solidi ed insolubili di Zn(III) che si depositano sulla superficie. Proprietà come il colore del coating, le fasi contenute, la morfologia superficiale e la resistenza alla corrosione dipendono dal rapporto tra Zn e i suoi fosfati. In particolare, l'effetto di anodo sacrificale aumenta all'aumentare della frazione volumetrica di Zn contenuta nel coating.

Zeng et al. (2014) [86] analizzano l'effetto di coating a base di fosfati di zinco modificati con calcio (Zn-P-Ca) sulle leghe di alluminio e magnesio, aventi ruoli di primo piano nelle industria biomedica, dell'automotive e dell'elettronica. In questo caso, il primo passaggio di formazione del coating prevede la dissoluzione del Mg in una soluzione acida (pH=2.5) di fosfati e nitrati di zinco e calcio. Come conseguenza, si ha formazione e precipitazione di $Mg_3(PO_4)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$ e $Zn_3(PO_4)_2$. La resistenza alla corrosione risulta significativamente migliorata ed è fortemente influenzata dalla microstruttura e dalla composizione del substrato.

Un altro approccio, infine, [87] prevede di combinare le proprietà dello zinco con il magnesio. Quest'ultimo, infatti, migliorerebbe la protezione catodica, mentre lo zinco limiterebbe la reattività durante le fasi di produzione, stoccaggio e applicazione del pigmento. Si vede che tale combinazione è efficace per frazioni in peso di zinco intorno al 75-80% mentre, se tale parametro cresce, il potenziale di corrosione del sistema risulta molto simile a quello dell'alluminio e, perciò, il coating è inefficace. A queste condizioni risulta infatti troppo ridotto l'effetto di abbassamento del potenziale dovuto alla presenza di magnesio.

1.7.2 Coating inorganici

1.7.2.1 Cromatura

I rivestimenti a base di cromo sono realizzati mediante miscele di cromo esavalente con altri composti, in modo che, sulla superficie metallica, si riesca a deporre uno strato contenente composti di cromo.

I coating si applicano in genere attraverso metodi di immersione, spray, tamponamento, pennellatura o tecniche elettrochimiche e, fra i metalli per i quali tali tecnologie sono più usate, si ricordano cadmio, rame, zinco, argento e alluminio. L'apparenza del film può variare, a seconda di parametri di processo quali la formulazione del bagno e il tipo di metallo [89].

Sul Cr(VI) sono basati i trattamenti migliori e più efficienti per la protezione dell'alluminio dalla corrosione: bastano infatti poche millimoli di ioni cromati per garantire efficace protezione alla corrosione, anche a lungo periodo [33].

Grazie alla parziale mobilità degli anioni cromati dovuta alla struttura a gel del rivestimento, inoltre, il coating è dotato di grande integrità meccanica [90], la quale, assieme alla semplicità di deposizione [90] costituisce un altro rilevante vantaggio di questi sistemi. Nonostante le elevate prestazioni come antiossidante, l'utilizzo del cromo è stato fortemente ridotto. Esso, in particolare il Cr(VI), è infatti tossico, tanto in termini di esposizione acuta quanto cronica [91]. Per tali ragioni, il suo consumo è severamente controllato in diversi Paesi [91] e il Cr(VI) è

stato inserito nella direttiva RoHS (Restriction of Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment) dell'Unione Europea [92-93]. Conseguentemente, la sostituzione dei prodotti cromati è un importante obiettivo della ricerca scientifica [95] e sono molti gli sforzi volti alla formulazione di inibitori per la corrosione altrettanto efficienti e non cancerogeni [96-97].

Storicamente, i primi tentativi di individuare delle alternative risalgono all'inizio degli anni '80 del secolo scorso, molto prima che venisse creata una legislazione relativa al Cr(VI) [98]. In questo tipo di ricerca fu pioniera BASF Coatings, arrivando a proporre, già nel 1992, i primi primer universali non cromati per applicazioni esterne [98].

Oggi sono state sviluppate diverse alternative al Cr(VI), sfruttando materie prime come titanio, zirconio, molibdeno e cerio. [95-99]. In particolare, si sono ottenuti risultati positivi da tecnologie a base di Zr(IV) e Ti(IV). Ciononostante, tuttavia, esse trovano limitata applicazione nell'industria, poiché richiedono pretrattamenti superficiali complessi e costosi bagni d'immersione per la realizzazione del coating [95].

Anche il Cr(III) è considerato una valida alternativa [95, 99]. Esso, infatti, è meno tossico del Cr(VI) e, per quanto riguarda la sua applicazione sull'alluminio, si possono citare a riguardo diversi studi [99-102] che ne evidenziano l'efficacia.

In generale, si può comunque affermare che lavorazioni a Cr(VI) vengono mantenute, in Europa, solo per quanto riguarda il settore militare e l'industria aerospaziale [95].

1.7.2.2 Coating a base di fosfati

Principalmente usati per ferro, acciai al carbonio, acciai basso legati, zinco, cadmio e alluminio, i fosfati generano un rivestimento tramite tecniche di spray o attraverso immersione del substrato in acido fosforico diluito in una soluzione i cui altri maggiori componenti sono Zn(II), Fe(II), Mn(II) e un catalizzatore in grado di accelerare il processo e ridurre la dimensione dei grani depositati sul metallo [75]. Il processo di fosfatazione, infatti, consiste nel far precipitare, sulla superficie, metalli divalenti e ioni fosfati [103], creando un rivestimento continuo e aderente, incapace di condurre corrente elettrica [104]. Si possono distinguere tre tipologie di fosfatazione [103]:

Fosfati di ferro

Coating leggeri e amorfi che non contengono alti quantitativi di ioni divalenti

Fosfati di zinco

Meno leggeri dei precedenti, contengono ioni metallici provenienti dalla soluzione e/o dalla stessa superficie metallica

Fosfati pesanti

Contengono ioni divalenti provenienti sia dalla soluzione sia dalla superficie del metallo

Questa tipologia di rivestimento trova applicazione soprattutto nell'industria dell'automotive e degli elettrodomestici [104].

1.7.2.3 Sali di terre rare

È stato dimostrato che i sali di terre rare, in particolare il cerio, sono molto efficaci nel proteggere l'alluminio e le sue leghe dalla corrosione [75] e vengono considerati valide alternative ai metodi cromati. Esistono diverse modalità con le quali tali rivestimenti possono essere applicati [105]. Di queste, una delle prime ad essere messa a punto, negli anni '80 da Hinton, è rappresentata dall'elettrodeposizione. Tale metodo consisteva nel deporre il Ce da una soluzione dei suoi nitrati a potenziali intorno a 20-50 V. Sebbene la deposizione riuscisse, tuttavia, il rivestimento possedeva scarsa adesione e bassa durabilità, a causa di discontinuità, difetti e perforazioni causate dallo sviluppo di idrogeno [105]. Tecniche migliori, sempre sviluppate da Hinton, sono rappresentate dall'immersione, che può essere lenta o accelerata. Nel primo metodo, si immerge il campione in una soluzione a bassi contenuti di CeCl_3 per tempi che possono arrivare a svariati giorni. Il risultato è una buona attività inibitoria a cui si aggiunge una limitazione per quanto riguarda a corrosione interstiziale e la tensocorrosione. Nonostante le buone performance, tuttavia, i lunghi tempi necessari hanno richiesto la messa a punto di metodi più rapidi e compatibili con uno sviluppo commerciale. Processi d'immersione più veloci sono caratterizzati da pH acidi e da agenti ossidanti come l'acqua ossigenata. La deposizione del coating di ossidi Ce(III) è infatti possibile grazie alla reazione con H_2O_2 , generata dalla riduzione dell' O_2 al sito catodico. Aumentando la quantità di H_2O_2 e acidificando il sistema si rende il processo estremamente più rapido. Altre tecniche di realizzazione dei coating di cerio sono i metodi a spray e a tamponamento [105].

Zhang et al. (2015) [97] propongono dei coating per alluminio a base di $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ analizzando l'effetto di variabili quali il tempo di immersione nel bagno, la sua temperatura e la presenza di acqua ossigenata. Le prestazioni dei coating, valutate in una soluzione di NaCl, risultano ottimali per 20 minuti di immersione a 25°C. Un tempo inferiore produce infatti coating non uniformi mentre un tempo superiore porta a cricche sulla superficie.

I lantanidi trovano impiego anche come inibitori e per metalli diversi dall'alluminio. In generale, si può comunque affermare che l'interesse verso di essi sia dovuto al fatto che costituiscono un'alternativa ai trattamenti cromati valida e compatibile dal punto di vista ambientale [106-110].

1.7.3 Coating organici

Di natura polimerica, sono estremamente importanti in svariati settori industriali, come l'automotive, e sono utilizzati per scopi tanto protettivi quanto decorativi [37]. Spesso vengono impiegati come combinazione di primer e top-coat: il primo è responsabile dell'adesione al metallo e della protezione alla corrosione, il secondo, invece, è lo strato più esterno e svolge il compito estetico.

La loro funzione principale consiste nell'isolare la superficie metallica dall'ambiente corrosivo, agendo come una barriera in grado di ostacolare e rallentare selettivamente la diffusione di acqua, ossigeno, sostanze aggressive e prodotti di corrosione. La natura tipicamente non conduttiva dei polimeri, inoltre, li porta a fungere da isolante elettrico, ostacolando il trasferimento degli elettroni tra il metallo e l'ambiente esterno.

È stato ampiamente dimostrato che tali materiali sono estremamente efficaci fino a che il rivestimento resta integro. La presenza di difetti, che possono essere generati da sollecitazioni meccaniche o dall'invecchiamento, innesca infatti i processi corrosivi, i quali si propagano poi anche al di sotto della superficie rivestita, secondo il fenomeno noto come corrosione filiforme [111].

Le tipologie di primer organici sono moltissime e trovano impiego in svariati settori, tanto come rivestimenti per alluminio quanto per altri metalli e materiali. Tra le tipologie principali sono certamente le resine acriliche, epossidiche, i poliesteri e i poliuretani. Per quanto riguarda le prime si può affermare che esse sono largamente utilizzate a causa della loro elevata adesione al substrato metallico, l'inerzia chimica, l'impermeabilità e la capacità di resistere alla radiazione ultravioletta [80]. Vengono sintetizzate a partire dagli esteri degli acidi acrilico e metacrilico, e trovano applicazione in settori come l'automotive (rivestimenti dei sottoscocca ma anche di alcune componenti in plastica), la protezione dei metalli, ponti e serbatoi [112].

Le resine epossidiche [80] aderiscono al substrato in maniera estremamente efficace e presentano elevata resistenza ad acqua e calore. Molte delle loro caratteristiche dipendono strettamente dal peso molecolare. Più questo cresce, infatti, più aumentano flessibilità, adesione, viscosità e pot-life (definito come il tempo entro cui è possibile applicare la resina prima che il processo di polimerizzazione renda ciò impossibile). Parametri come la densità di crosslinking e la resistenza a solventi, invece, diminuiscono con l'aumento delle dimensioni del polimero [113].

I poliesteri [106] sono caratterizzati dal gruppo $-COO-$ e sono ottenibili dalla reazione tra i gruppi carbossile e idrossido. Storicamente, i primi furono prodotti dalla condensazione tra glicerolo e anidride ftalica. Possiedono un'ottima resistenza in ambiente acido mentre in mezzo alcalino vanno incontro ad un processo noto come saponificazione [113], ossia ad una reazione di idrolisi che va a riformare l'alcol e l'acido da cui il poliestere è stato generato.

Per quanto riguarda la capacità di formare dei rivestimenti, è opportuno sottolineare che i poliesteri, in particolare quelli a basso peso molecolare, non sono di per sé in grado di realizzare dei film. Necessitano, di conseguenza, di altre molecole che li aiutino a reticolare. Fra queste, particolarmente efficaci sono le resine amminiche e i poli-isocianati [114].

Si può infine affermare [114] che, a causa di proprietà come eccellenti flessibilità ed elasticità, ottima resistenza alle sollecitazioni meccaniche e grande adesione –soprattutto ai metalli– hanno reso i poliesteri (in particolari quelli ben reticolati), assolutamente indispensabili in svariati settori applicativi. Fra questi, vi sono le vernici industriali e delle automobili, oltre a tutti i processi di coil coating, di estrema importanza per i rivestimenti di svariati metalli, acciaio e alluminio in primis.

La modifica dei poliesteri con acidi grassi dà le resine alchidiche [115], il cui nome, coniato da Kienle e Ferguson, è una combinazione delle parole “alcol” e “acido”. Tali resine sono ottenibili

partendo da acidi poliprotici, polioli e acidi grassi. Sono caratterizzate da elevata adesione al substrato, flessibilità e durabilità [112] e, ad oggi, sono tra i più comuni rivestimenti anticorrosivi [113]. Tra le loro principali limitazioni, vi è il fatto che, anche dopo il trattamento, continuano a reagire con l'ossigeno dell'atmosfera. Ciò crea crosslinking addizionale e, con l'andar del tempo, determina un aumento di fragilità. Sono, inoltre, totalmente incompatibili con condizioni alcaline e, conseguentemente, non possono venire utilizzate per rivestire lo zinco e tutti quei materiali che si trovano in queste condizioni. Possono essere sensibili alla radiazione ultravioletta, perdono molta della loro capacità di adesione quando immersi in acqua e presentano il problema della saponificazione [113].

Un'altra classe di polimeri organici spesso impiegati come primer è rappresentata dai poliuretani. Sono molecole aventi elevata resistenza ad acqua, acidi e basi, e buone proprietà meccaniche. Si sintetizzano tramite reazioni tra gruppi isocianati ($R-N=C=O$) con ammine, gruppi idrossido e acqua [113]. Nel campo dei coating organici, le resine poliuretaniche sono certamente fra le più comuni [116]; vengono utilizzati sia come primer che come top-coat e la presenza di numerosi legami a idrogeno conferisce loro buona resistenza ai graffi poiché tali collegamenti sono in grado di riformarsi velocemente [112].

Volendo fare riferimento al loro utilizzo come coating per alluminio, si può citare lo studio di Markevicius et al (2012) [117]. Sono sviluppati in questo caso rivestimenti per la lega AA 2024 basati su una resina composta da un poliuretano alifatico e un polyoligomeric silsesquioxane (PU-POSS). Tale formulazione è caratterizzata da elevato livello di idrofobicità, da cui conseguirebbe un miglioramento della resistenza a corrosione. Le prestazioni migliori si osservano per un coating di 10 μm contenente anche una miscela di sodio 2-mercaptobenzotiazolo e benzotriazoleaden hydrotalcite.

Maya-Visuet et al (2015) [118] indagano invece l'effetto del biossido di titanio come additivo in un rivestimento ibrido a base di poliuretano e polisilossano. Le prestazioni sono valutate esponendo il substrato ad una soluzione di NaCl a pH = 5. Si vede che il TiO_2 aumenta l'idrofobicità del materiale e innalza l'effetto barriera. La quantità di TiO_2 ottimale è intorno al 10% in peso.

1.7.3.1 Coating organici a base di polimeri conduttori (CP)

Data la loro varietà e versatilità, i coating organici trovano larghissima applicazione. A dimostrazione di ciò basta pensare che, nei soli Stati Uniti, la spesa annua per i rivestimenti di questo tipo si aggira intorno ai 2 miliardi di dollari [119]. La loro efficacia, tuttavia, viene meno nel momento in cui si verifica il fenomeno della corrosione filiforme, ossia quando la degradazione, innescata da difetti del rivestimento, si propaga anche al di sotto della superficie protetta. Onde evitare le perdite di materiale che ne deriverebbero, un possibile approccio consiste nell'utilizzo di polimeri conduttori (*conducting polymers*, CP) [119]. Essi, definiti anche elettroattivi, sono caratterizzati dalla presenza, lungo le loro catene, di un grande numero di elettroni π delocalizzati che rendono il materiale conduttore. La maggior parte dei polimeri, tuttavia, non possiede queste caratteristiche e, per divenire conduttrice, necessita dell'introduzione di portatori di carica, possibile attraverso operazioni di drogaggio di tipo p (ossidazione parziale) o di tipo n (riduzione parziale), conducibili per via chimica o elettrochimica [111]

L'impiego dei CP, è stato suggerito per la prima volta nel 1985 da DeBerry, ma il loro meccanismo di funzionamento non è ancora completamente conosciuto [120-121] e sono state formulate diverse ipotesi [120]. Una prima possibilità è che essi siano in grado di generare, sulla superficie metallica, un film passivante di ossidi; un'altra è invece legata al rilascio controllato di inibitori con cui il materiale viene drogato. Un terzo meccanismo prevede l'instaurarsi, tra il metallo e il polimero, di

un campo elettrico in grado di limitare la diffusione di elettroni verso la specie ossidante. Un'ultima ipotesi, infine, è che il polimero formi un sottile film protettivo omogeneo, aderente e non poroso in modo tale da impedire l'accesso al metallo delle specie ossidanti. La loro velocità di trasporto all'interno del rivestimento sarà ovviamente tanto minore quanto minore risulterà essere la porosità. Un CP può essere impiegato da solo, come primer su cui viene depositato un top-coat, utilizzato come additivo, miscelato ad altre molecole o impiegato nella realizzazione di ibridi organico-inorganici e compositi [120-122]

In generale, si può affermare che questi materiali costituiscono uno dei più importanti approcci per contrastare il degrado dei metalli, di grande rilevanza anche dal punto di vista economico [116].

I principali sono la polianilina (PANI) ed il polipirrolo (PPy).

POLIANILINA

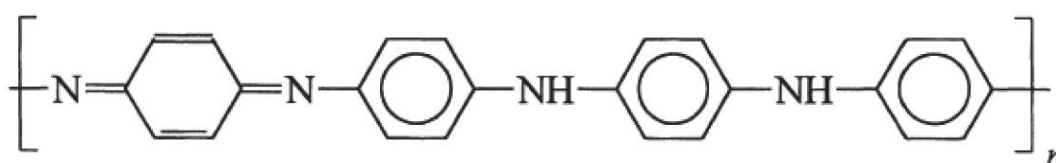


Fig. 1.7.3

Struttura chimica della polianilina [52]

La polianilina (Fig. 1.7.3) e i suoi derivati vengono utilizzati per proteggere svariati metalli grazie alla facilità di sintesi (conducibile sia per via chimica che per via elettrochimica) e a diversi possibili stati di ossidazione, da cui consegue una semplice regolazione delle proprietà. L'efficacia di questo materiale venne provata già nel 1985 da DeBerry, che mostrò chiaramente come essa fosse in grado di indurre stabilità negli acciai quando questi venivano immersi in acido solforico [120].

Dei rivestimenti per alluminio a base di PANI drogata con Poli(metilmetacrilato-co-acido acrilico) sono proposti da Olivera et al. [120] (2009), che ne studiano gli effetti sulla lega AA3104-H19. I risultati indicano che questi primer, depositi per immersione, anche se porosi e non sempre uniformi, sono di grande efficacia poiché più performanti di alcuni prodotti commerciali. Sempre nel 2009, Shabani-Nooshabad et al, [52] realizzano rivestimenti omogenei e aderenti a base di polianilina. I coating, applicati sulla lega 3004, sono depositi per via elettrochimica in una soluzione di anilina e acido ossalico a varie densità di corrente. L'esito delle prove evidenzia come la polimerizzazione dell'anilina abbia luogo dopo la passivazione del metallo, dovuta alla formazione di ossalato di alluminio. Il rivestimento così realizzato, assai aderente, fornisce eccellente protezione in un ambiente caratterizzato dalla presenza di NaCl al 3.5%. Gli stessi autori, nel 2011 portano poi avanti uno studio molto simile (2011) [123], formulando dei rivestimenti tramite combinazione di polianilina con montmorillonite (MMT), un minerale di alluminio e magnesio. La MMT, infatti, può migliorare l'azione della PANI incrementandone l'effetto barriera.

Martins et al [124] (2010), sintetizzano film di polianilina sulla lega 6061-T6 tramite elettrodeposizione in acido solforico. Dalle curve di polarizzazione anodica, tuttavia, si evidenzia come in questo caso la resistenza alla corrosione della lega rivestita non sia significativamente maggiore della lega priva di coating.

Akid et al (2011) [125] propongono l'uso di PINA in combinazione con un sol-gel di silice, il cui vantaggio principale risiede nella capacità del sol-gel di formare efficacemente un network anche a basse temperature.

Test di nebbia salina mostrano come la corrosione non inizi prima di 500 ore mentre le prove di impedenza evidenziano che l'impedenza del coating rimane stabile per 24 mesi in una soluzione al 3.5% di NaCl.

POLIPIRROLO

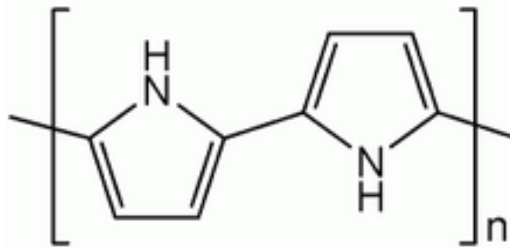


Fig. 1.7.4

Struttura chimica del polipirrolo [126]

Il polipirrolo (PPy, Fig. 1.7.4), rappresenta, insieme alla polianilina, il più importante polimero utilizzato nella formulazione di coating organici conduttivi per alluminio [64, 120]. Esso può essere ottenuto per via chimica od elettrochimica dalla polimerizzazione del pirrolo.

I rivestimenti a base di PPy sintetizzati in presenza di anioni di tensioattivi amfifilici possiedono buone proprietà meccaniche ed elevata conducibilità elettrica. La presenza di SBDS (sodiododecilbenzene sulfonato), infine, conferisce al film elevata stabilità chimica [127]. Quest'ultima proprietà è sfruttata da Castagno et al (2011) [127] per mettere a punto dei coating di PPy/SBDS e testarne l'efficacia sulla lega AA1100. Tali coating, amorfi, presentano grande stabilità nei confronti dell'ambiente, tanto che la loro conducibilità resta pressoché inalterata anche dopo 60 giorni di esposizione continua all'aria. Le misure potenziometriche mostrano uno scostamento del potenziale di corrosione verso valori più positivi, evidenziando efficacia nel preservare la lega.

Mrad et al (2011) [128] propongono la sintesi di coating a base di PPy per la lega AA6061-T6 andando a drogare il rivestimento con MoO_4^- e 8-idrossichinone (8HQ). Tali agenti si rivelano efficaci nel mitigare la corrosione in presenza NaCl.

Mert et al (2011) [129] realizzano un copolimero a base di PPy e o-ansidina sulla lega AA 3102. Le analisi termogravimetriche mostrano che la stabilità del copolimero è maggiore rispetto a quella del solo PPy. Per quanto riguarda il comportamento a corrosione del primer, si evince che l'impedenza del metallo rivestito è significativamente maggiore di quella del metallo nudo (22000 Ω contro 3371 Ω) mentre le caratteristiche impermeabili sono decisamente migliori nel copolimero rispetto a un normale rivestimento di PPy. Conseguentemente, tali rivestimenti si prestano bene ad essere impiegati nella pratica.

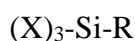
1.7.4 Silani come promotori dell'adesione sulle superfici metalliche

I silani sono molecole in grado di promuovere l'adesione dei coating al substrato di interesse [130]. L'adesione, definita come l'interazione interatomica ed intermolecolare fra due superfici, è infatti spesso scarsa per molte resine polimeriche utilizzate a livello industriale. Ciò è dovuto alla bassa energia libera superficiale ed alla carenza di gruppi polari superficiali [131]. Di conseguenza, si rende necessario l'uso di promotori, quali, appunto i silani, che risultano quindi comportarsi proprio come una sorta di "ponte molecolari" [132] per meglio collegare tra loro substrato e coating.

La presenza di queste molecole ha diversi effetti, tra cui la formazione di un legame forte fra la superficie metallica (inorganica) e il polimero, in grado di garantire elevata adesione in ambienti tanto secchi quanto umidi e la generazione di una barriera protettiva in grado di ostacolare la penetrazione dell'umidità e delle specie che possono portare a corrosione.

I silani possono essere applicati direttamente al substrato, come dei veri e propri primer, oppure possono essere inseriti all'interno della formulazione del coating. Nel primo caso, formano dei sottilissimi rivestimenti costituiti semplicemente da un monolayer. Nel secondo, invece, si legano alla superficie del substrato nel momento in cui il rivestimento secca.

Dal punto di vista chimico, i silani sono delle corte catene organiche, aventi al centro un atomo di silicio, con diverse composizioni e funzionalità agli estremi. La loro struttura tipo è la seguente:



Con X si indica in genere un gruppo idrolizzabile, tipicamente metossido o etossido, che va a dare reazioni di condensazione con un solvente, come l'acqua, formando silanoli (R-Si-OH). Questi ultimi, infine, reagiscono con la superficie metallica dando un legame tipo Si-O-M , secondo il processo descritto in Fig. 1.7.5.

La R rappresenta invece un gruppo organico non idrolizzabile (vinile, amminico, epossidico ecc...). Questi gruppi hanno il compito di andare a legarsi con quei gruppi del coating vero e proprio rivolti verso la superficie.

È stato evidenziato che i silani tendono ad organizzarsi, sulla superficie su cui vengono depositi, in strutture estremamente ordinate, disponendosi perpendicolarmente alla superficie. Gli strati successivi tenderanno poi a legarsi ai silani secondo uno schema testa-testa, seguendo l'ordine già presente.

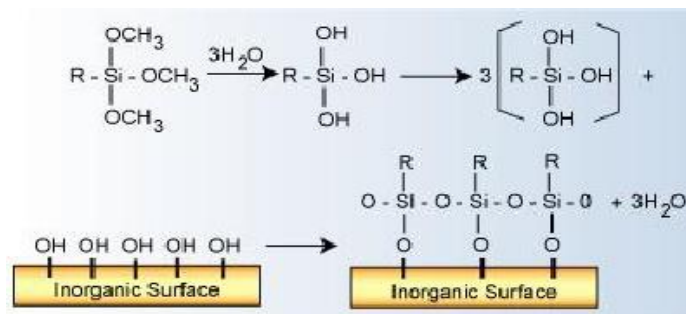


Fig. 1.7.5

Meccanismo di reazione tra metallo e silano [132]

L'utilizzo dei silani è particolarmente utile quando si ha a che fare con dei metalli -come acciaio, alluminio, cadmio, rame, nickel, zinco- poiché migliorano notevolmente la capacità di adesione nei loro confronti. Sono però applicabili anche per superfici polimeriche.

Dal punto di vista del processo di applicazione, si può dire che essi vengono solitamente applicati in soluzioni con un contenuto in peso molto basso, generalmente variabile tra 0.01 e 2%. Se vengono depositati direttamente come primer, allora sono possibili diverse tecniche, dallo spray alla pennellatura all'immersione. Il vantaggio di questo tipo di utilizzo è un assai efficiente sfruttamento del silano, poiché entra in contatto subito con l'intera superficie e ad essa può legarsi in modo ordinato ed efficace, senza ingombri. Dall'altro lato, però, si dovrebbe pensare a un processo che consti di due passaggi (silanizzazione del substrato e seguente deposizione del coating). Miscelare direttamente il silano con il rivestimento finale, invece, presenta pregi e difetti opposti. Se da una parte, infatti, ciò porta a saltare un passaggio, dall'altra fa sì che le molecole di silano siano ingombrate nella loro interazione con la superficie. Conseguentemente, l'efficienza del loro utilizzo sarebbe inferiore [132].

I silani impiegabili per trattare metalli sono vari e diversi. Si riportano in Fig. 1.7.6 quelli considerati all'interno del presente lavoro di tesi.

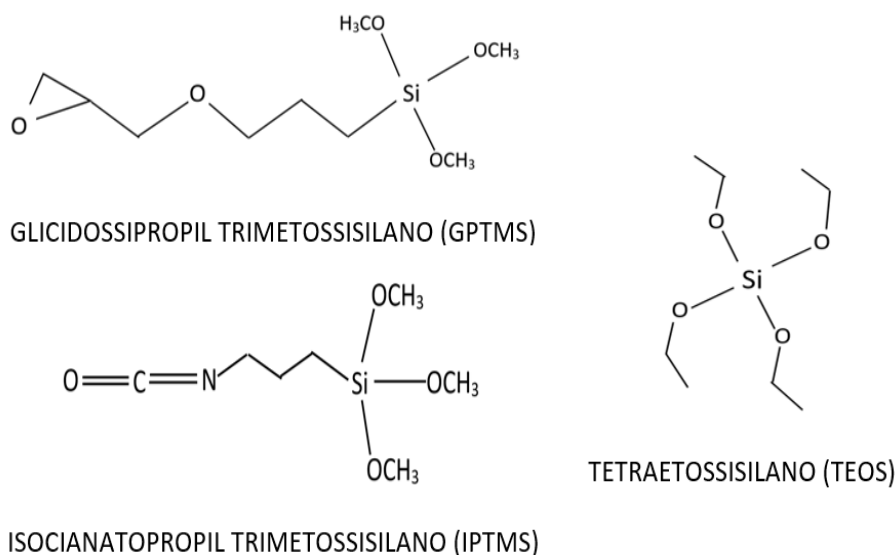


Fig. 1.7.6

Organosilani utilizzati nel presente lavoro di tesi

1.7.5 Coating solgel

I processi di solgel rappresentano una via ormai assodata per la produzione dei coating e sono assai utilizzati commercialmente [133].

Dal punto di vista chimico, essi hanno come punto di partenza una sospensione stabile di particelle colloidali, il sol, che vanno a formare un aggregato estremamente viscoso, il gel. La trasformazione implica la formazione di una nuova fase ed è irreversibile [133].

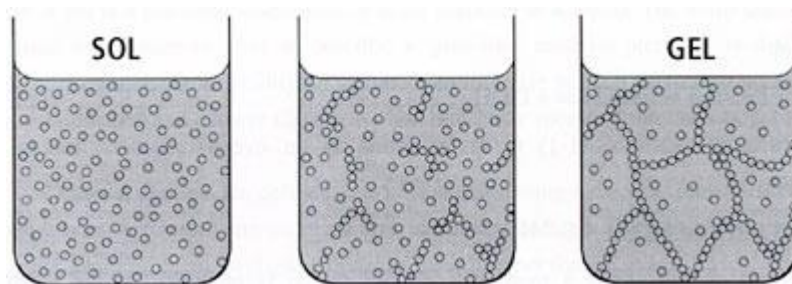


Fig. 1.7.7
Processo sol-gel [134]

Il processo (Fig. 1.7.7) si articola in diversi passaggi. Il primo è costituito dalle reazioni di idrolisi tra il sol ed il solvente, seguito dalla condensazione delle molecole così formate. Si ha in questo modo la polimerizzazione delle particelle di sol. Il terzo stadio è costituito dalla crescita di questi aggregati che termina, con la quarta fase, nella formazione di un vero e proprio aggregato tramite la costituzione di un network fra le catene [135].

Tale network è caratterizzato da legami tipo $-Si-O-Si-$ e deriva dalla condensazione dei silanoli (gruppi $SiOH$). L'effetto principale di questo tipo di materiale è l'incremento dell'effetto barriera, in grado di ostacolare il cammino di diffusione di acqua ed ossigeno [136].

Utilizzare questo tipo di processo per realizzare dei coating comporta una serie di vantaggi [135]:

- bassa temperatura, spesso vicina a quella ambiente
- possibilità di rivestire agevolmente forme complesse poiché i precursori sono liquidi
- metodologia "green" poiché non introduce impurità o prodotti di scarto

I rivestimenti di solgel hanno mostrato proprietà come eccellente stabilità chimica, controllo di ossidazione e ottima resistenza alla corrosione nei confronti di svariati metalli e leghe, come acciaio magnesio rame e alluminio [126] e la loro efficacia dipende molto dall'assenza di difetti come disomogeneità, zone di scarsa adesione, porosità, gruppi alcossidi non reagiti [136].

Con particolare riferimento a quest'ultimo, si può dire che sono molte e diverse le possibilità esplorate, alcune delle quali vengono riassunte in Tab. 1.7.2 Tra gli studi più recenti in questo ambito, si può citare il lavoro di Romano et al (2011) [137], che analizzano la possibilità di usare, per la lega AA6016, un pretrattamento a base di un solgel di glicidossipropiltrimetossisilano (GPS), tetraetilortosilicato (TEOS) e metiltriethylsilano (MTES). Tale solgel, classificato dagli autori come ibrido organico-inorganico, viene utilizzato come primer poiché, su di esso, si depone per via

cataforetica una resina industriale. La presenza del GPS, di natura epossidica, all'interno del solgel, permette di garantire un'efficiente interazione con il coating organico. Prove di corrosione filiforme mostrano come quest'ultima sia notevolmente limitata dalla presenza del solgel di silani, in grado di migliorare l'adesione con il substrato. Dal punto di vista delle condizioni operative, si nota come i migliori risultati si abbiano nel caso di applicazione del solgel a pH=2 con trattamento di curing finale del rivestimento cataforetico a 155°C.

Tab 1.7.2
FORMULAZIONI DI COATING SOL-GEL PER ALLUMINIO E SUE LEGHE [135]

Composition and precursors	Al substrate	Coating method	Thickness (μm)
Al ₂ O ₃ -TEOS-GPTMS ZrO ₂ -TEOS-GPTMS	Al plate	Spin-coating	7
SiO ₂	Al plate	Dip-coating	N/A
SiO ₂ -ZrO ₂	Al 2024-T3	Dip-coating	0.1
ZrO ₂ -TiO ₂ -soybean oil	Al plate	Blade-casting	45-95
ZrO ₂ -TEOS-GPTMS	Al 2024-T3	Dip-coating	3-4
SiO ₂ -vinylpolymer	Al 2024-T3	Dip-coating	3-4
Cerium-SiO ₂ -epoxy	Al 2024-T3	Dip-coating	2-3
Cerium-ZrO ₂ -GPTMS	Al 2024-T3	Dip-coating	2-3
Aminosilane-epoxy	Al 2024-T3	Spraying	30-50
Epoxy-silane-epoxy	Al 7075-T6		
TEOS-GPTMS	Al 2024-T3	Spraying	2.2
TMOS-GPTMS-amine cross-linkers	Al 2024-T3	Dip-coating	1
APS AEAPS GPTMS MAPTS	Al plate	Dip-coating	10-12
TEOS MTES PTMS	Al electrode	Electrodeposition	0.16-0.18
SiO ₂ -BTST	Al 2024-T3 Al 7075-T6 Al 6061-T6 Al 5005	Dip-coating	0.4-0.6
SiO ₂ -PMMA SiO ₂ -PVB	Al alloy (ADC12)	Dip-coating	0.1-0.3
TMOS-GPTMS-organic inhibitor	Al 2024-T3	Dip-coating	1
Bis-silane inhibitor	Al 2024-T3	Dip-coating	0.3
Cerium-APS	Al 3003	Dip-coating	2.1-2.5
ZrO ₂ -TEOS-MAPTS	Al disk	Spin-coating	1.9-7.5
ZrO ₂ -GPTMS inhibitor	Al 2024-T3	Dip-coating	1.8-2.0
TEOS-GPTMS-PDMS	Al 2024-T3 Al 6061-T6	Spin-coating	N/A

Pan et al (2014) [138] sintetizzano dei coating solgel a base di silicio modificato organicamente (ORMOSIL coatings, organically modified silicate). La resistenza alla corrosione è misurata tramite impedenza elettrochimica, spettroscopia e polarizzazione. Si analizzano anzitutto solgel a base di TEOS, EtOH e acqua e si nota che le prestazioni migliori sono raggiunte quando il loro rapporto molare è 0.109:1:1.52. Successivamente, si modifica tale ricetta introducendo vari silani (TEOS, GPTMS, AMTEOS) e confrontandone le prestazioni. Si evidenzia prima di tutto che tale modifica ha effetti molto positivi sulla resistenza alla corrosione, infatti il film superficiale diviene compatto

e l'effetto barriera risulta incrementato. I risultati migliori si ottengono modificando il solgel di partenza con il TEOCS, mentre l'AMTEOS risulta quello con la corrente di corrosione più alta.

Il problema della realizzazione di un primer anticorrosivo per alluminio a base di solgel viene affrontato anche da Li et al (2015) [139]. Essi propongono un metodo basato sull'immersione del substrato in un bagno di sol di silano per un tempo di circa 30 minuti alla temperatura di 50°C. Al termine di questo processo, il substrato viene fatto asciugare all'aria. Il sol, in questo caso, è composto da TEOS, EtOH, glicol etilenico e dodecilsolfato di sodio nei rapporti volumetrici 6:6.2:1. Il coating risultante è continuo ed omogeneo. La resistenza è stata misurata essere circa 32395 Ωcm^2 , decisamente maggiore dei 12094 Ωcm^2 del coating cromato preparato come riferimento.

1.7.6 Self-healing coatings

Le caratteristiche di self-healing sono richieste affinché si possa riparare, totalmente o parzialmente, una zona del coating danneggiata in seguito all'invecchiamento o ad inaspettati eventi aggressivi [76]. Con riferimento alle proprietà auto-riparanti per i rivestimenti anticorrosivi, si può affermare che un tipico approccio è l'inibizione dell'area interessata dal guasto grazie all'introduzione di inibitori [76], che, nel momento in cui si verifica un danno, vengono rilasciati fornendo adeguata azione anticorrosiva e riparando il coating [140].

Il concetto di self-healing per una ricopertura anticorrosiva è stato studiato ai livelli di pretrattamento, primer e top-coat. Per quanto riguarda i livelli di pretrattamento, si può dire che è stata dimostrata l'efficacia dei rivestimenti di silani modificati con specie inibitorie come il cerio, strategia usata in maniera efficiente per metalli quali acciaio e alluminio. Si inserisce in questo contesto il lavoro di Naderi et al (2013) [141] che incorporano, nella formulazione dei solgel per coating per alluminio, degli inibitori a base di nitrato di cerio, evidenziando un significativo miglioramento della resistenza a corrosione rispetto ai casi in cui il $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ è assente.

Un'efficace strategia per controllare il rilascio degli inibitori è rappresentata dai gradienti di pH, generati da reazioni locali di ossidoriduzione. Valori acidi, infatti, vengono solitamente osservati all'anodo, mentre il catodo è caratterizzato da livelli maggiori. I carrier sensibili al pH che contengono inibitori vanno progettati in maniera tale che sentano le variazioni di pH nell'intorno delle zone da riparare. Ad esempio, microsferi di CaCO_3 [142] e particelle di idrossipatite [143] iniziano a dissolversi intorno a pH di circa 4, valori che spesso s'incontrano per leghe come la AA2024 in presenza di difetti.

Altre possibilità sono basate sui polimeri, in particolare sui polimeri intrinsecamente microporosi (PIMs), in grado di combinare i vantaggi di una struttura microporosa con una buona processabilità. Essi, data la loro struttura, possono infatti rivelarsi degli ottimi contenitori per inibitori. Li et al (2015) [140], dimostrano l'uso del PIM1 (la cui struttura viene rappresentata in Fig. 1.7.8) come primer per la lega AA2024 ricoperta di un top-coat commerciale. All'interno della struttura microporosa del polimero viene inserito del benzotriazolo come inibitore. Quest'ultimo è in grado di fornire protezione a lungo termine tramite meccanismi self-healing innescati da difetti causati artificialmente.

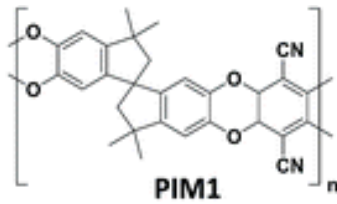


Fig. 1.7.8
Struttura chimica del PIM1 [140]

Da questi risultati, dunque, si vede come l'approccio self-healing possa rivelarsi estremamente utile per realizzare coating anticorrosivi mediante metodologie alternative alla cromatura, tossica. Esistono, tuttavia, problemi ancora aperti. Gli inibitori stoccati nel rivestimento, per esempio, devono restare stabili ed efficaci per anni, senza essere dissolti dalla matrice. Problematiche come dimensione e geometria dei difetti che possono essere riparati e l'eventualità di dover effettuare più riparazioni sono ancora poco affrontate e senza precisa soluzione [76].

1.8 Coating sostenibili e scopo della tesi

La formulazione di polimeri conduttori basati su risorse sostenibili è una delle nuove aree di ricerca per la realizzazione dei coating. Questi materiali, infatti, possiedono un enorme potenziale nella capacità di combinare ridotti costi del ciclo di vita e alte prestazioni [116].

Esempi di studio in questa direzione si possono ricercare nei lavori che prevedono la combinazione della polianilina con ammine di poliesteri (polyestramides, PEAs). Le PEAs sono resine a base di alchidi modificati che possiedono proprietà superiori agli alchidi stessi e possono essere ricavate partendo da oli vegetali [116]. Un esempio sono le miscele conduttive provenienti dalla combinazione di PANI con derivati dell'olio di noce di cocco (CPEAU, poly(esteramide urethane)). Preparate da Ashraf et al (2005) [136], le miscele PANI+CPEAU, applicate sull'acciaio, risultano più performanti dei soli rivestimenti di CPEAU. In particolare, si ottengono riscontri positivi sia in ambienti acidi sia in ambienti alcalini, per esposizione di 360 e 192 ore rispettivamente.

Per ottenere poliuretani da fonti rinnovabili, molecole di di-isocianati vengono fatte reagire con oli vegetali quali l'olio di ricino [116].

Materiali come la polianilina possono essere utilizzati anche in combinazione con lignosulfonati [145]. Gupta et al, in due lavori molto simili, (2013) [145, 146] studiano come sia possibile proteggere la lega di alluminio AA 2024-T3 attraverso un coating di matrice epossidica in cui sia inserita una particolare polianilina drogata poi con acido lignosulfonico. La differenza fra i due studi è da ricercarsi nella formulazione dei coating. Mentre in [146] si utilizza polianilina, in [145] si considera un sistema polianilina-poli(acrilammide acido co-acrilico). Si è comunque sempre in presenza di compositi di matrice epossidica. Gli studi citati, in ogni caso, mostrano le buone prestazioni dei coating realizzati, in grado di proteggere il substrato metallico per diversi giorni.

Questi risultati indicano come i materiali di origine lignocellulosica possano rivelarsi utili per proteggere i metalli dalla corrosione. Sono tuttavia molto pochi gli esempi riportati dalla letteratura scientifica su rivestimenti (e ancor meno come coating anticorrosivi) a base di lignina, componente fondamentale di questa biomassa disponibile in larghissima quantità e a basso costo, nonostante ne siano state provate le proprietà antiossidanti [vedi paragrafo 1.3.4.1].

Narapakdeesakul et al (2013) [147] propongono coating di lignina ricavata dall'olio di palma per applicazione sui cartoni come linerboard coatings. Tali rivestimenti presentano una viscosità simile alle cere e si prestano bene come impermeabilizzanti per contenitori di lignina compresi fra l'1% e il 5%.

Yoosup et al (2008) [148] tentano di sostituire parzialmente resine a base di fenolformaldeide (PF) con lignina estratta da canna da zucchero per rivestire cartoni, realizzando dei composti di lignina-PF. Tali coating sono in grado di comportarsi da barriera contro l'acqua in maniera efficace. Si nota però una riduzione dell'angolo di contatto superficiale, probabilmente dovuta alla presenza di una carica negativa superficiale, generata proprio dai sistemi lignina-PF.

Jia et al (2015) [149] utilizzano la lignina come unica fonte di gruppi -OH per preparare dei poliuretani. La lignina viene estratta tramite un metodo HBS (High Boiling Solvent) utilizzando, come solvente, 1,4-diossano. Quando il rapporto tra gruppi NCO e OH è circa di 1.7, si ottengono i film aventi le migliori proprietà meccaniche (resistenza a trazione di 41.6 MPa).

Griffini et al (2015) [150] realizzano dei coating di poliuretani ad alto contenuto di lignina. Si utilizza in particolare la frazione di una lignina commerciale solubile in MeTHF, solvente bioderivato. Tale frazione viene successivamente fatta reagire con un poli-isocianato per ottenere i rivestimenti desiderati. I poliuretani così ricavati hanno elevata stabilità termica, buona capacità di formare film e alta idrofobicità. Testati su diversi substrati -legno, vetro e alluminio- inoltre, mostrano una buona forza di adesione (>9 MPa su legno, 7.6 MPa sul vetro, 1.5 MPa su alluminio).

Questi risultati indicano quindi che la reazione tra lignina non modificata e poli-isocianati rappresenta una via estremamente interessante per lo sviluppo di termoindurenti basati sulla lignina che possono trovare larghe applicazioni come coating ed adesivi.

Il presente lavoro di tesi si inserisce dunque nel contesto di questi studi, andando ad esplorare la possibilità di sfruttare lignina per realizzare dei coating per alluminio. Essi dovranno rispondere a due esigenze, delle quali, la prima, è la funzione anticorrosiva: il rivestimento dovrà essere efficace barriera di protezione tra il substrato metallico e l'ambiente aggressivo. La seconda richiesta che i coating dovranno soddisfare è la funzione di primer, ossia essere in grado di interagire bene con un top-coat commerciale, promuovendone l'adesione al metallo.

Volendo realizzare un prodotto sfruttabile industrialmente, le prestazioni dei coating di lignina saranno confrontate con quelle di un primer disponibile sul mercato e, nel loro sviluppo, si guarderà al processo di coil coating, nel quale tali materiali troverebbero naturale e immediata applicazione.

L'attività, interamente sperimentale, ha però anche un secondo fine, ossia studiare l'interazione tra lignina e superfici metalliche. Il rapporto lignina-metalli, infatti, è stato ampiamente studiato in letteratura per quanto concerne la capacità di questo polimero di legare bene ioni di metalli pesanti [151-160], sfruttata nel contesto della pulizia delle acque, mentre non vi sono studi circa il legame tra superfici metalliche e superfici di lignina.

Lo scopo del presente lavoro di tesi, pertanto, è duplice. Da una parte si vogliono approfondire le interazioni tra lignina e superfici metalliche; dall'altra si mira a sfruttare le biomasse per realizzare dei nuovi primer per coil coating da applicare in primo luogo sull'alluminio. Si ritiene che questa sia una valida strada per sfruttare la lignina, disponibile come scarto dell'industria della carta in svariati milioni di tonnellate all'anno e per lo più utilizzata come combustibile a basso costo. Il larghissimo utilizzo dell'alluminio, la sua grande versatilità e la sua elevata riciclabilità, che lo renderanno sempre più importante e centrale nel prossimo futuro, inoltre, portano a ritenere che dei primer a base di lignina con esso efficacemente compatibili, rappresentino un'interessante e valida risorsa per costruire uno sviluppo sempre più sostenibile e attento alle necessità ambientali.

1.9 Riferimenti

- [1] Earth Overshoot Day 2015, MEDIA BACKGROUNDER: Earth Oveershoot Day, <http://www.overshootday.org/newsroom/media-backgrounder> - Ultimo accesso: 20-3-2016
- [2] Earth Overshoot Day 2015, <http://www.overshootday.org> – Ultimo accesso: 20-3-2016
- [3] John Drexhage and Deborah Murphy, *Sustainable Development: From Brundtland to Rio 2012*, Background Paper prepared for consideration by the High Level Panel on Global Sustainability at its first meeting, 19 September 2010, September 2010 United Nations Headquarters, New York
- [4]<http://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2013/10/Task-42-Biobased-Chemicals-value-added-products-from-biorefineries.pdf> - Ultimo accesso: 20-3-2016
- [5] B. Kamm and M. Kamm, *Principles of biorefineries*, Applied Microbiology and Biotechnology 64 (2004) 137-145
- [6] Carmela Scarica, *Lignin as a renewable material for industrial applications*, Ph.D. Thesis in Material Engineering, Politecnico di Milano, year 2014-2015
- [7] Alain A. Vertès, *Biorefinery Roadmaps*, from Nasib Qureshi, David B. Hodge, Alain A. Vertès, *Biorefineries Integrated Biochemical Processes for Liquid Biofuels*, Elsevier, 2014
- [8] Vijav Kumar Thakur, Manju Kumari Thakur, Prasnth Raghavan, and Michael R. Kessler, *Progress in Green Polymer Composites from Lignin for Multifunctional Applications: A Review*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2 (2014) 1072-1092
- [9] Wool R.P., Sun X.S., *In Bio-based polymers and composites*, Elsevier Inc, 1st Edition, 2005
- [10] Stéphanie Laurichesse, Luc Avérous, *Chemical modification of lignin: Towards biobased polymers*, Progress in Polymer Science 39 (2014) 1266-1290
- [11] <http://www.chimicare.org/curiosita/la-chimica-delle-piante/da-cose-fatto-il-legno/> - Ultimo accesso: 23-4-2016
- [12] Methanol Institute - <http://www.methanol.org/Methanol-Basics/The-Methanol-Industry.aspx> - Ultimo accesso: 20-3-2016
- [13] Mark Bikales Overberger Menges, *Encyclopedia of polymer science and engineering – Vol. 8*, John Wiley&Sons, 2nd Edition, 1987
- [14] Erich Adler, *Lignin chemistry - Past, Present and Future*, Wood Science and Technology 11 (1977) 169-218
- [15] <http://cell.sites.acs.org/anselmepayenaward.htm> - Ultimo accesso: 20-3-2016

- [16] Diane Schorr, Papa Niochor Diouf, Tatjana Stevanovic *Evaluation of industrial lignins for biocomposites production*, *Industrial Crops and Products* 52 (2014) 65-73
- [17] Julie Durruty, *On the local filtration properties during cake filtration. Studies on LignoBoost lignin and the influence of ionic strength*, Forest Products and Chemical Engineering Department of Chemical and Biological Engineering CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, Göteborg, Sweden, 2014
- [18] Zimbardi Cardinale Demichele et al, *La lignina: una risorsa da valorizzare*, ENEA - <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/Public/31/049/31049425.pdf> - Ultimo accesso: 7-4-2016
- [19] Jairo H. Lora and Wolfgang G. Glasser, *Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials*, *Journal of Polymers and the Environment* 10 (2002) 39-48
- [20] V. Urgatondo, M. Mitjans, M.P. Vinardell, *Applicability of lignin from different source as antioxidants based on the protective effects on lipid peroxidation induced by oxygen radicals*, *Industrial Crops and Products* 30 (2009) 184-187
- [21] M.H. Hussin, A.A. Rahim, M.N. Mohamad Ibrahim, M. Yemloul, D. Perrin, N. Brosse, *Investigation on the structure and antioxidant properties of modified lignin obtained by different combnative processes of oil palm fronds (OPF) biomass*, *Industrial Crops and Products* 52 (2014) 544-551
- [22] Roland El Hage, Dominique Perrin, Nicolas Brosse, *Effect of the Pre-Treatment Severity on the Antioxidant Properties of Ethanol Organosolv Miscanthus x giganteus Lignin*, *Natural Resources* 3 (2012) 29-34
- [23] A. Garcia A. Toledano M.A. Andres J. Labidi, *Study of the antioxidant capacity of Miscanthus sinensis lignins* *Process Biochemistry* 45 (2010) 935-940
- [24] M. Hazawan Hussin Afidah Abdul Rahim Mohamad Nasir, Mohamad Ibrahim Nicolas Brosse *The capability of ultrafiltered alkaline and organosolv oil palm (Elaeis guineensis) fronds lignin as green corrosion inhibitor for mild-steel in 0.5 M HCl solution*, *Measurement* 78 (2016) 90-163
- [25] Jun Liu Hai Feng Liu Li Deng Bing Liao Qing-Xiang Guo, *Improving Aging Resitance and Mechanical Properties of Waterborne Polyurethanes Modified by Lignin Amines*, *Journal of Applied Polymer Science* 130 (2013) 1736-1742
- [26] Tongyan Pan, *A first-principle based chemophysical environment for studying lignins as an asphalt antioxidant*, *Construction and Building Materials* 36 (2012) 654-664

- [27] M.H. Hussin, A.A. Rahim, M.Nasir, M. Ibrahim, N. Brosse, *Improved corrosion inhibition of mild steel by chemically modified lignin polymers from *Elaeis guineensis* agricultural waste*, *Materials Chemistry and Physics* 163 (2015) 201-212
- [28] M.Y. Vargin, S.A. Trashin, A. Karyakin, *Corrosion protection of steel by electropolymerized lignins*, *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 60-64
- [29] Y. Ren Y.Luo K. Zhang G. Zhu X. Tan *Lignin terpolymer for corrosion inhibition of mild steel in 10% hydrochloric acid medium*, *Corrosion Science* 50 (2008) 3417-3153
- [30] M.A. Abu-Dalo, N.A.F. Al-Rawashdedh, A. Ababneh, *Evaluating the performance of sulfonated Kraft lignin agent as corrosion inhibitor for iron-based materials in water distribution system*, *Desalination* 313 (2013) 105-114
- [31] Dr. Carmine Nappi, *The Global Aluminium Industry – 40 years from 1972*, World Aluminium, February 2013
- [32] Frank, Haupin, Dawless, Granger, Wei, Calhoun, Bonney, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry – Aluminium*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, Weinheim (Germany)
- [33] Christian Vargel, Michel Jacques, Dr. Martin P. Schmidt, *Corrosion of Aluminium*, Elsevier Science, 2004, Oxford (UK)
- [34] THE HISTORY OF ALUMINIUM - <http://www.aluminiumleader.com/history/timeline/#1856> – Ultimo accesso: 20-3-2016
- [35] P.G. Sheasby and R. Pinner, *The surface Treatment and Finishing of Aluminium and Its Alloys*, Finishing Publications/ASM, 6th Edition, 2001
- [36] World Aluminium, *ALUMINIUM: BENEFITS IN TRANSPORTS quantifying the in-use benefits of aluminium all forms of transportation*, 2015 – www.world-aluminium.org – Ultimo accesso: 20-3-2016
- [37] Lifka, *Corrosion of Aluminium and Aluminium Alloys*, from *Corrosion Engineering Handbook*, Edited by Philip A. Schweitzer, P.E., Marcel Dekker Inc, 2006, New York
- [38] Progetto NANOCOAT - <http://www.agemont.it/studidef/colonne%20doccia.pdf> – Ultimo accesso: 20-3-2016
- [39] T.K. Ross, *Metal corrosion (Engineering Design Guides 21)*, Oxford Univ. Press, 1977
- [40] William D.Callister, *Scienza e tecnologia dei materiali: una introduzione*, Edises, 7th Edition, 2008, Napoli (Italy)

- [41] J. Paul Lyle, Douglas A. Granger, Robert E. Sanders, *Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry – Aluminium Alloys*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005 Weinheim (Austria)
- [42] Marinalda C. Pereira, José W. J. Silva, Heloisa A. Acciari, Eduardo N. Codaro, Luis R. O. Hein, *Morphology Characterization and Kinetics Evaluation of Pitting Corrosion of Commercially Pure Aluminium by Digital Image Analysis*, *Materials Sciences and Applications* 3 (2012) 287-293
- [43] Clive H. Hare, *Corrosion and Its Control by Coatings*, in Arthur A. Tracton, *Coatings Technology Handbook*, Taylor&Francis Group, 3rd Edition, 2006, Boca Raton (USA)
- [44] <http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/aluminum/aluminum.html> - Ultimo accesso: 20-3-2016
- [45] <http://corrosion.ksc.nasa.gov> – Ultimo accesso: 20-3-2016
- [46] http://wolfweb.unr.edu/homepage/yjiang/sergiy_kalnaus.html - Ultimo accesso: 20-3-2016
- [47] <http://www.slideshare.net/amarilindra1/types-of-corrosions> - Ultimo accesso: 20-3-2016
- [48] http://www.cookfasteners.ca/faqs_4.php - Ultimo accesso: 20-3-2016
- [49] D. Grigoriev, *Anticorrosion Coatings with Self- Recovering Ability Based on Damage- Triggered Micro- and Nanocontainers*, in Atul Tiwari, James Rawlins, Lloyd H. Hihara, *Intelligent Coatings for Corrosion Control*, Elsevier, 1st Edition, 2015, Oxford (UK)
- [50] Robert D. Athey, Jr., *Metal Coatings*, from Arthur A. Tracton, *Coatings Technology Handbook*, Taylor&Francis Group, 3rd Edition, 2006, Boca Raton (USA)
- [51] Dieter Landolt, *Corrosion and surface chemistry of metals*, EPFL Press, 1st Edition, 2007, Lausanne (Switzerland)
- [52] Ahmed Y. Musa, *Corrosion Protection of Al Alloys: Organic Coatings and Inhibitors*, in Reza Shoja Razavi, *Recent Researches in Corrosion Evaluation and Protection*, InTech, 1st Edition, 2011, Rijeka (Croatia)
- [53] A.K. Maayta, N.A.F. Al-Rawashdeh, *Inhibition of acidic corrosion of pure aluminum by some organic compounds*, *Corrosion Science* 46 (2004) 1129–1140
- [54] Kisung Park, Sunghun Yu, Chulhaeng Lee, Hochun Lee, *Comparative study on lithium borates as corrosion inhibitors of aluminum current collector in lithium bis(fluorosulfonyl)imide electrolytes*, *Journal of Power Sources* 296 (2015) 197-203
- [55] I. M. Zin' and O. P. Khlopyk, *Repassivation of aluminum in the presence of phosphate and nitrate inhibitors in corrosive media*, *Materials Science* 50 (2015) 676-681

- [56] Xianghong Li, Shuduan Deng, Hui Fu *Sodium molybdate as a corrosion inhibitor for aluminium in H₃PO₄ solution*, Corrosion Science 53 (2011) 2748–2753
- [57] M. A. Deyab, R. Essehlib and B. El Balic, *Performance evaluation of phosphite NaCo(H₂PO₃)₃ · H₂O as a corrosion inhibitor for aluminum in engine coolant solutions*, RSC Advances 5 (2015) 48868-48874
- [58] Mahmoud N. El-Haddad, A.S. Fouda, *Electroanalytical, quantum and surface characterization studies on imidazole derivatives as corrosion inhibitors for aluminum in acidic media*, Journal of Molecular Liquids 209 (2015) 480–486
- [59] K. Shalabi, Y. M. Abdallah, A. S. Fouda, *Corrosion inhibition of aluminum in 0.5 M HCl solutions containing phenyl sulfonylacetophenoneazo derivatives*, Research on Chemical Intermediates 41 (2015) 4687–4711
- [60] Xiaolei Ren, Shenyang Xu, Siyi Chen, Nanxi Chena and Shengtao Zhang, *Experimental and theoretical studies of triisopropanolamine as an inhibitor for aluminum alloy in 3% NaCl solution*, RSC Advances 5 (2015) 101693-101700
- [61] Moses M. Solomon & Saviour A. Umoren, *Performance assessment of poly (methacrylic acid)/silver nanoparticles composite as corrosion inhibitor for aluminium in acidic environment*, Journal of Adhesion Science and Technology 29 (2015) 2311–2333
- [62] Xianghong Li, Shuduan Deng, Xiaoguang Xie, *Experimental and theoretical study on corrosion inhibition of o-phenanthroline for aluminum in HCl solution*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 45 (2014) 1865–1875
- [63] Xianghong Li, Shuduan Deng, Xiaoguang Xie, *Experimental and theoretical study on corrosion inhibition of oxime compounds for aluminium in HCl solution*, Corrosion Science 81 (2014) 162–175
- [64] Nnabuk O. Eddy, H. Momoh-Yahaya, Emeka E. Oguzie, *Theoretical and experimental studies on the corrosion inhibition potentials of some purines for aluminum in 0.1 M HCl*, Journal of Advanced Research 6 (2015) 203–217
- [65] <http://www.flameretardantsonline.com> - Ultimo accesso: 23-3-2016
- [66] Namrata Chaubey, Vinod Kumar Singh, Savita, M. A. Quraishi, Eno E. Ebenso, *Corrosion Inhibition of Aluminium Alloy in Alkaline Media by Neolamarkia Cadamba Bark Extract as a Green Inhibitor*, International Journal Electrochemical Science 10 (2015) 504 – 518
- [67] Namrata Chaubey, Vinod Kumar Singh, M. A. Quraishi, *Effect of some peel extracts on the corrosion behavior of aluminum alloy in alkaline medium*, International Journal of Industrial Chemistry 6 (2015) 317–328

- [68] Xianghong Li, Shuduan Deng, *Inhibition effect of Dendrocalamus brandisii leaves extract on aluminum in HCl, H₃PO₄ solutions*, Corrosion Science 65 (2012) 299–308
- [69] Shuduan Deng, Xianghong Li, *Inhibition by Jasminum nudiflorum Lindl leaves extract of the corrosion of aluminium in HCl solution*, Corrosion Science 64 (2012) 253–262
- [70] A. Khadraoui, et al., *Thymus algeriensis extract as a new eco-friendly corrosion inhibitor for 2024 aluminium alloy in 1M HCl medium*, Journal of Molecular Liquids 214 (2016) 293-297
- [71] A.Y. El-Etre, *Inhibition of aluminum corrosion using Opuntia extract*, Corrosion Science 45 (2003) 2485–2495
- [72] A.Y. El-Etre, *Inhibition of acid corrosion of aluminium using vanillin*, Corrosion Science 43 (2001) 1031-1039
- [73] Yuanjing Lin, Qingfeng Lin, Xue Liu, Yuan Ga, Jin He Wenli Wang and Zhiyong Fan, *A Highly Controllable Electrochemical Anodization Process to Fabricate Porous Anodic Aluminum Oxide Membranes*, Nanoscale Research Letters 10 (2015) 10-495
- [74] Sulki Lee, Donghyun Kim, Yonghwan Kim, Uoochang Jung, and Wonsub Chung, *Effect of Aluminum Anodizing in Phosphoric Acid Electrolyte on Adhesion Strength and Thermal Performance*, Metals and Materials International 22 (2016) 20-25
- [75] K.A. Yasakau, J.Tedimm, M.L. Zheludkevich and M.G.S. Ferreira, *Smart self-healing coatings for corrosion protection of aluminum alloys*, from Abdel Salam Hamdy Makhlof, *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection*, Woodhead Publishing, 1st Edition, 2014, Cambridge (UK)
- [76] M.F. Montemor, *Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances*, Surface and Coatings Technology 258 (2014) 17-37
- [77] Chi-Ming Chan, Subbu Venkatraman, *Coating Rheology*, from Arthur A. Tracton, *Coatings Technology Handbook*, Taylor&Francis Group, 3rd Edition, 2006, Boca Raton (USA)
- [78] Zeno W Wiks Jr, Frank N. Jones, S. Peter Pappas, *ORGANIC COATINGS Science and Technology*, John Wiley&Sons, 3rd Edition, 2007, New Jersey (USA)
- [79] Jörg Sander, *Coil Coating*, European Coatings Tech Files, 2014, Hanover (Germany)
- [80] P.A. Sorensen, S.Kiil, Dam-Johansen, C.E. Weinell, *Anticorrosive coatings: a review*, Journal of Coatings Technology and Research, 6 (2009) 135-176
- [81] Dix E.H., *Alclad, a new corrosion resistant aluminium product*, National Advisory Committee for Aeronautics, technical note no. 259, August 1927

- [82] <http://alclad2.com/how-to/alclad-in-action/alclad-in-action-tail/> - Ultimo accesso: 20-3-2016
- [83] American Galvanizers Association, *ZINC COATINGS A Comparative Analysis of Process and Performance Characteristics*, 2011
- [84] N. Malatji, A. P. I. Popoola, O. S. I. Fayomi, C. A. Loto, *Multifaceted incorporation of Zn-Al₂O₃/Cr₂O₃/SiO₂ nanocomposite coatings: anti-corrosion, tribological, and thermal stability*, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology 82 (2016) 1335–1341
- [85] C. Kavitha, T.S.N. Sankara Narayanan, K. Ravichandran, Min Ho Lee, *Deposition of zinc–zinc phosphate composite coatings on aluminium by cathodic electrochemical treatment*, Surface & Coatings Technology 258 (2014) 539–548
- [86] Rong-Chang Zeng, Fen Zhang, Zi-Dong Lan, Hong-Zhi Cui, En-Hou Han, *Corrosion resistance of calcium-modified zinc phosphate conversion coatings on magnesium–aluminium alloys*, Corrosion Science 88 (2014) 452–459
- [87] Peter Plagemann, Joerg Weise, Anja Zockoll, *Zinc–magnesium-pigment rich coatings for corrosion protection of aluminum alloys*, Progress in Organic Coatings 76 (2013) 616–625
- [88] Rong-chang Zeng, Yan Hu, Fen Zhang, Yuan-ding Huang, Zhen-lin Wang, Shuo-qi Li, En-hou Han *Corrosion resistance of cerium-doped zinc calcium phosphate chemical conversion coatings on AZ31 magnesium alloy*, Transaction Nonferrous Metals Society China 26 (2016) 472–483
- [89] Fred W. Eppensteiner, Melvin R. Jerkins, *Chromate conversion coatings*, Metal Finishing 99 (2001) 494-506
- [90] Y. Liu, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu, *Chromate conversion coatings on aluminium: influences of alloying*, Corrosion Science 46 (2004) 297–312
- [91] H.Hotta, K. Yata, K. F. B. Kamarudin, S. Kurihara, K.Tsunoda, N. Fukumoto, I. Kojima, S. Kinugasa, *Determination of chromium(III), chromium(VI) and total chromium in chromate and trivalent chromium conversion coatings by electrospray ionization mass spectrometry*, Talanta 88 (2012) 533–536
- [92] *European Directive 2002/95/EC on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment*, 2002, The Council of the European Union
- [93] *Commission delegated directive (EU) 2015/863 amending Annex II to Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council as regards the list of restricted substances*, 2015, The Council of European Union

- [94] N.M. Alanazi, A. Leyland, A.L. Yerokhin, A. Matthews, *Substitution of hexavalent chromate conversion treatment with a plasma electrolytic oxidation process to improve the corrosion properties of ion vapour deposited AlMg coatings*, *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 1750–1756
- [95] P. Pokorny, P. Tej, P. Szelag, *Chromate Conversion Coatings and Their Current Application*, *Metalurgija* 55 (2016) 253-256
- [96] Farid Khelifa, Sergey Ershov, Marie-Eve Druart, Youssef Habibi, Didier Chicot, Marie-Georges Olivier, Rony Snydersa and Philippe Dubois, *A multilayer coating with optimized properties for corrosion protection of Al*, *Journal of Materials Chemistry A* 3 (2015) 15977
- [97] Sébastien Pommiers, Jérôme Frayret, Alain Castetbon, Martine Potin-Gautier, *Alternative conversion coatings to chromate for the protection of magnesium alloys*, *Corrosion Science* 84 (2014) 135–146
- [98] Finn Robbeerstad (BASF Coatings), *Primer senza cromati*, AluPlanet – il portale dell’alluminio http://www.aluplanet.com/ita/info_eco_doc_PO.asp?Doc=5040 - Ultimo accesso 20-3-2016
- [99] Wei-Kun Chen, Jeou-Long Lee, Ching-Yuan Bai, Kung-Hsu Hou, Ming-Der Ger, *Growth and characteristics of Cr(III)-based conversion coating on aluminum alloy*, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43 (2012) 989–995
- [100] Y. Guo, G.S. Frankel, *Characterization of trivalent chromium process coating on AA2024-T3*, *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 3895–3902
- [101] J.-T. Qi, T. Hashimoto, J.R. Walton, X. Zhou, P. Skeldon, G.E. Thompson, *Trivalent chromium conversion coating formation on aluminium*, *Surface & Coatings Technology* 280 (2015) 317–329
- [102] J. Qi, T. Hashimoto, J. Walton, X. Zhou, P. Skeldon, and G. E. Thompson, *Formation of a Trivalent Chromium Conversion Coating on AA2024-T351 Alloy*, *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (2) C25-C35 (2016)
- [103] Peter Zarras, John D. Stenger-Smith, *Smart Inorganic and Organic Pretreatment Coatings for the Inhibition of Corrosion on Metals/Alloys*, in Atul Tiwari, James Rawlins, Lloyd H. Hihara, *Intelligent Coatings for Corrosion Control*, Elsevier, 1st Edition, 2015, Oxford (UK)
- [104] T.S.N. Sankara Narayanan, *Surface Pretreatment by Phosphate Conversion Coatings: A Review*, *Reviews of Advanced Material Science* 9 (2005) 130-177
- [105] T. G. Harvey, *Cerium-based conversion coatings on aluminium alloys: a process review*, *Corrosion Engineering, Science and Technology* 48 (2013) 248-269

- [106] Siyi Chen, Shengtao Zhang, Xiaolei Ren, Shenyong Xu, Linliang Yin, *Cerium-based Chemical Conversion Coating on Aluminum Alloy to Inhibits Corrosion in Chloride Solution*, International Journal of Electrochemical Science 10 (2015) 9073 – 9088
- [107] X. Yu, C. Cao, Z. Yao, D. Zhou and Z. Yin, *Study of double layer rare earth metal conversion coatings on aluminum alloy LY12*, Corrosion Science 43 (2001) 1283-1294
- [108] Peter Rodi and Ingrid Milošev, *Corrosion Inhibition of Pure Aluminium and Alloys AA2024-T3 and AA7075-T6 by Cerium (III) and Cerium (IV) Salts*, Journal of the Electrochemical Society, 163 (2016) C85-C93
- [109] L. Paussa, F. Andreatta, D. De Felicis, E. Bemporad, L. Fedrizzi *Investigation of AA2024-T3 surfaces modified by cerium compounds: A localized approach*, Corrosion Science 78 (2014) 215–222
- [110] Tae Seop Lim, Hyun Sam Ryu, Seong-Hyeon Hong, *Electrochemical corrosion properties of CeO₂-containing coatings on AZ31 magnesium alloys prepared by plasma electrolytic oxidation*, Corrosion Science 62 (2012) 104–111
- [111] Al de Leon, Rigoberto C. Advincula, *Conducting Polymers with Superhydrophobic Effects as Anticorrosion Coatings*, in Atul Tiwari, James Rawlins, Lloyd H. Hihara, *Intelligent and Smart Coatings for Corrosion Control*, Elsevier, 1st Edition, 2015, Oxford (UK)
- [112] Lombardi, Gasper, *Acrylic Polymers*, in Arthur A. Tracton, *Coatings Technology Handbook*, Taylor&Francis Group, 3rd Edition, 2006, Boca Raton (USA)
- [113] Amy Frosgren, *Corrosion Control through Organic Coatings*, Taylor&Francis Group, 1st Edition, 2006, Boca Raton (USA)
- [114] Huber, Stoye, *Polyesters*, in Arthur A. Tracton, *Coatings Technology Handbook*, Taylor&Francis Group, 3rd Edition, 2006, Boca Raton (USA)
- [115] Holmberg, *Alkyd Resins*, in Arthur A. Tracton, *Coatings Technology Handbook*, Taylor&Francis Group, 3rd Edition, 2006, Boca Raton (USA)
- [116] S. Rossi, M. Fedel, S. Petrolli, F. Deflorian, *Accelerated weathering and chemical resistance of polyurethane powder coatings*, Journal of Coatings Technology and Research, January 2016
- [117] G. Markevicius, S. Chaudhuri, C. Bajracharya, R. Rastogi, J. Xiao, C. Burnett, T.Q. Chastek, *Polyoligomeric silsesquioxane (POSS)-hydrogenated polybutadiene polyurethane coatings for corrosion inhibition of AA2024*, Progress in Organic Coatings 75 (2012) 319–327

- [118] Enrique Maya-Visueta, Tongzhai Gaob, Mark Soucek, Homero Castaneda, *The effect of TiO₂ as a pigment in a polyurethane/polysiloxane hybridcoating/aluminum interface based on damage evolution*, *Progress in Organic Coatings* 83 (2015) 36–46
- [119] Kung-Chin Chang, Jui-Ming Yeh, *Electroactive Polymer-Based Anticorrosive Coatings*, from James Rawlins, Lloyd H. Hihara *Intelligent and Smart Coatings for Corrosion Control*, Elsevier, 1st Edition, 2015, Oxford (UK)
- [120] Pravin P. Deshpande, Niteen G. Jadhav, Victoria J. Gelling, Dimitra Sazou, *Conducting polymers for corrosion protection: a review*, *Journal of Coatings Technology and Research*, 11 (2014) 473–494
- [121] Michael Rohwerder, Adam Michalik, *Conducting polymers for corrosion protection: What makes the difference between failure and success?*, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 1300–1313
- [122] Ufana Riaz, Chikezie Nwaoha, S.M. Ashraf, *Recent advances in corrosion protective composite coatings based on conducting polymers and natural resource derived polymers*, *Progress in Organic Coatings* 77 (2014) 743–756
- [123] M. Shabani-Nooshabadi, S.M. Ghoreishi, M. Behpour, *Direct electrosynthesis of polyaniline–montmorillonite nanocomposite coatings on aluminum alloy 3004 and their corrosion protection performance*, *Corrosion Science* 53 (2011) 3035–3042
- [124] N.C.T. Martins, T. Moura e Silva, M.F. Montemora, J.C.S. Fernandes, M.G.S. Ferreira, *Polyaniline coatings on aluminium alloy 6061-T6: Electrosynthesis and characterization*, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 3580–3588
- [125] R. Akid, M. Gohara, H. Wang, *Corrosion protection performance of novel hybrid polyaniline/sol–gel coatings on an aluminium 2024 alloy in neutral, alkaline and acidic solutions*, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 2483–2492
- [126] <https://en.wikipedia.org/wiki/Polypyrrole> - Ultimo accesso: 20-3-2016
- [127] Katia R.L. Castagno, Viviane Dalmorob, Denise S. Azambujab, *Characterization and corrosion of polypyrrole/sodium dodecylbenzene sulfonate electropolymerised on aluminum alloy 1100*, *Materials Chemistry and Physics* 130 (2011) 721–726
- [128] M. Mrad, L. Dhouibi, M.F. Montemor, E. Triki, *Effect of doping by corrosion inhibitors on the morphological properties and the performance against corrosion of polypyrrole electrodeposited on AA6061-T6*, *Progress in Organic Coatings* 72 (2011) 511–516
- [129] B. Dođru Mert, B. Yazıcı, *The electrochemical synthesis of poly(pyrrole-co-o-anisidine) on 3102 aluminum alloy and its corrosion protection properties*, *Materials Chemistry and Physics* 125 (2011) 370–376

- [130] Edwin P. Plueddemann, *Silane Adhesion Promoters*, in Arthur A. Tracton, *Coatings Technology Handbook*, Taylor&Francis Group, 3rd Edition, 2006 Boca Raton (USA)
- [131] Awaja et al, *Adhesion of polymers*, Progress in Polymer Science 34 (2009) 948-968
- [132] Petrie, *Silanes as Primers and Adhesion Promoters for Metal Substrates*, Metal Finishing 105 (2007) 85-93
- [133] Lisa C. Klein, *Solgel Coatings*, in Arthur A. Tracton, *Coatings Technology Handbook*, Taylor&Francis Group, 3rd Edition, 2006, Boca Raton (USA)
- [134] http://www.uk-finishing.org.uk/N-COAT70/sol_gel.htm - Ultimo accesso: 20-3-2016
- [135] DuhuaWang, Gordon. P. Bierwagen, *Sol-gel coatings on metals for corrosion protection*, Progress in Organic Coatings 64 (2009) 327–338
- [136] N. Asadi, R. Naderi, M. Saremi, S. Y. Arman, M. Fedel , F. Deflorian, *Study of corrosion protection of mild steel by eco-friendly silane sol-gel coating*, Journal of Sol-Gel Science and Technology 70 (2014) 329–338
- [137] Anne-Pascale Romanoa, Michele Fedel, Flavio Deflorian, Marie-Georges Olivier, *Silane sol-gel film as pretreatment for improvement of barrier properties and filiform corrosion resistance of 6016 aluminium alloy covered by cataphoretic coating*, Progress in Organic Coatings 72 (2011) 695– 702
- [138] Xiaoming Pan, Junsheng Wu, Yuanzheng Ge, Kui Xiao, Hong Luo, Shujun Gao, Xiaogang Li, *Preparation and characterization of anticorrosion Ormosil sol-gel coatings for aluinium alloy*, Journal of Sol-Gel Science and Technology 72 (2014) 8-20
- [139] Lingjie Li, Jinglei Lei, Wenting Xu, Xia Jing, Xia Jing, Xiaotong Ou, Shengmao Wu, Nianbing Li, Shengtao Zhang, *A sol-bath gel approach to prepare hybrid coating for corrosion protection of aluminium alloy*, Surface&Coatings Technology 279 (2015) 72-78
- [140] Zhen Li, Benye Qin, Xiaoyong Zhang, Ke Wang, Yen Wei and Yan Ji, *Self-healing anti-corrosion coatings based on polymers of intrinsic microporosity for the protection of aluminium alloy*, RSC Advances 5 (2015) 104451-104457
- [141] R. Naderi, M. Fedel, F. Deflorian, M. Poelman, M. Olivier, *Synergistic effect of clay nanoparticles and cerium component on the corrosion behavior of eco-friendly silane sol-gel layer applied on pure aluminum*, Surface & Coatings Technology 224 (2013) 93–100
- [142] Darya Snihirova, Sviatlana V. Lamaka, M.F. Montemor, *“SMART” protective ability of water based epoxy coatings loaded with CaCO₃ microbeads impregnated with corrosion inhibitors applied on AA2024 substrates*, Electrochimica Acta 83 (2012) 439–447

- [143] D. Snihirova, S. V. Lamaka, M. Taryba, A. N. Salak, S. Kallip, M. L. Zheludkevich, M. G. S. Ferreira and M. F. Montemor, *Hydroxyapatite Microparticles as Feedback-Active Reservoirs of Corrosion Inhibitors*, *ACD Applied Materials Interfaces* 2 (2010) 3011-3022
- [144] S. Ahmad, S.M. Ashraf, U. Riaz, *Corrosion studies of polyaniline/coconut oil poly(esteramide urethane) coatings*, *Polymers for Advanced Technologies* 16 (2005) 541-548
- [145] Gunjan Gupta, Nick Birbilis, A.S. Khanna, *An Epoxy Based Lignosulphonate Doped Poly(Acrylamide Co-Acrylic Acid) Coating for Corrosion Protection of Aluminium Alloy 2024-T3*, *International Journal of Electrochemical Science*, 8 (2013) 3132-3149
- [146] G. Gupta, N. Birbilis, A.B. Cook, A.S. Khanna, *Polyaniline-lignosulfonate/epoxy coating for corrosion protection of AA2024-T3*, *Corrosion Science* 67 (2013) 256–267
- [147] Danupong Narapakdeesakul, Waranyou Sridach, Thawien Wittaya, *Recovery, characteristics and potential use as linerboard coatings material of lignin from oil palm empty fruit bunches' black liquor*, *Industrial Crops and Products* 50 (2013) 8-14
- [148] Yoosup Park, W.O.S. Doherty, Peter J. Halley, *Developing lignin-based resin coatings and composites*, *Industrial Crops and products* 27 (2008) 163-167
- [149] Zhen Jia, Chunxiang Lu, Pucha Zhou, Lu Wang, *Preparation and characterization of high boiling solvent lignin-based polyurethane film with lignin as the only hydroxyl group provider*, *RSC Advances* 5 (2015) 53949 -53955
- [150] Gianmarco Griffini, Valeria Passoni, Raffaella Suriano, Marinella Levi, Stefano Turri, *Polyurethane Coatings Based on Chemically Unmodified Fractionated Lignin*, *ACS Sustainable Chemistry&Engineering* 3 (2015) 1145-1154
- [151] A. Abdolali, W.S. Guo, H.H. Ngo, S.S. Chen, N.C. Nguyen, K.L. Tung,, *Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review*, *Bioresource Technology* 160 (2014) 57-66
- [152] Gailing Huang, Dong Wang, Shulan Ma, Junli Chen, Ling Jiang, Peiyuan Wang, *A new, low-cost adsorbent: Preparation, characterization, and adsorption behavior of Pb(II) and Cu(II)*, *Journal of Colloid and Interface Science* 445 (2015) 294–302
- [153] Xinliang Liu, Hongxiang Zhu, Chengrong Qin, Jinghong Zhou, Joe R. Zhao, Shuangfei Wang, *Adsorption of Heavy Metal Ion from Aqueous Single Metal Solution by Aminated Epoxy-Lignin*, *BioResources* 8 (2013) 2257-2269

- [154] Lin-xin Zhong, Xin-wen Peng, Dong Yang and Run-cang Sun, *Adsorption of Heavy Metals by a Porous Bioadsorbent from Lignocellulosic Biomass Reconstructed in an Ionic Liquid*, Journal of Agriculture and Food Chemistry 60 (2012) 5621–5628
- [155] Yan Zhou, Jianping Zhang, Xuegang Luo, Xiaoyan Lin, *Adsorption of Hg(II) in Aqueous Solutions Using Mercapto-Functionalized Alkali Lignin*, Journal of Applied Polymer Science 131 (2014)
- [156] Qingxin Yao, Jianjun Xie, Junxia Liu, Hongmei Kang, Yuan Liu, *Adsorption of lead ions using a modified lignin hydrogel*, Journal of Polymer Research (2014) 21:465
- [157] T.A.H. Nguyen, H.H. Ngo, W.S. Guo, J. Zhang, S. Liang, Q.Y. Yue, Q. Li , T.V. Nguyen, *Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater*, Bioresource Technology 148 (2013) 574–585
- [158] Muhammad Salman, Makshoof Athar, Umar Farooq, *Biosorption of heavy metals from aqueous solutions using indigenous and modified lignocellulosic materials*, Reviews of Environmental Science and Biotechnology 14 (2015) 211-228
- [159] Vaishakh Nair, Ajitesh Panigrahy, R. Vinu, *Development of novel chitosan–lignin composites for adsorption of dyes and metal ions from wastewater*, Chemical Engineering Journal 254 (2014) 491–502
- [160] Yuanyuan Ge, Duo Xiao, Zhili Li and Xuemin Cui, *Dithiocarbamate functionalized lignin for efficient removal of metallic ions and the usage of the metal-loaded bio-sorbents as potential free radical scavengers*, Journal of Materials Chemistry A 2 (2014) 2136–2145

Capitolo 2

Materiali e metodi sperimentali

2.1 Materiali

2.1.1 Materie prime

2.1.1.1 Lignine

Commercialmente, sono disponibili vari tipi di lignina, la cui natura dipende essenzialmente dalla pianta da cui vengono estratte e, soprattutto, dal processo di estrazione usato in bioraffineria. Tale metodo, infatti, può modificare in maniera significativa la chimica della biomassa coinvolta, influenzandone struttura, purezza e proprietà [1].

All'interno del presente lavoro di tesi, saranno considerate due lignine differenti: lignina alcalina e lignina Indulin AT.

- Lignina alcalina

È una lignina Kraft a basso contenuto di zolfo, avente la caratteristica di essere idrosolubile. Ciò costituisce un notevole vantaggio dal punto di vista della lavorabilità e della processabilità, in quanto il solvente da utilizzare è semplicemente l'acqua. Se sciolta in H₂O al 3% in peso dà un pH di 10.5. È stata acquistata da Sigma-Aldrich e utilizzata senza previa purificazione.

Nel seguito, la lignina alcalina sarà indicata con l'acronimo LKA (Lignina Kraft Alcalina).

- Lignina Indulin AT

Si tratta di una delle lignine più importanti dal punto di vista commerciale. Figlia di un processo Kraft del legname di pino, è stata fornita da MeadWestvaco (Glenn Allen, VA). Nel seguito sarà indicata con l'acronimo LKInd (Lignina Kraft Indulin AT).

2.1.1.2 Alluminio

Si hanno a disposizione dei Q-panel della lega 3003 H14, fornita da Q-Lab Corporation. Tale lega appartiene alla famiglia delle leghe per deformazione plastica non trattabili termicamente. Il principale alligante è il manganese, presente in percentuali comprese tra l'1% e l'1.5%. Altri elementi sono: Si (0.6%); Fe (0.7%); Cu (0.05-0.20%); Zn (0.10%). La simbologia "H14" indica che il materiale ha subito un processo di incrudimento e lo definisce: "H1" sta per "lega incrudita" (distinguendosi dalle H2, leghe incrudite parzialmente ricotte, e H3, incrudite e stabilizzate), mentre il "4" specifica ulteriormente il trattamento, classificandolo come di semi-incrudimento [2].

I Q-panel hanno una superficie rettangolare di 76×152 mm ed uno spessore di 0.6 mm. Per poter più facilmente deporre i rivestimenti, tuttavia, vengono tagliati in pannelli più piccoli, di 50×7.6 mm e 35×35 mm (Fig. 2.1.1)

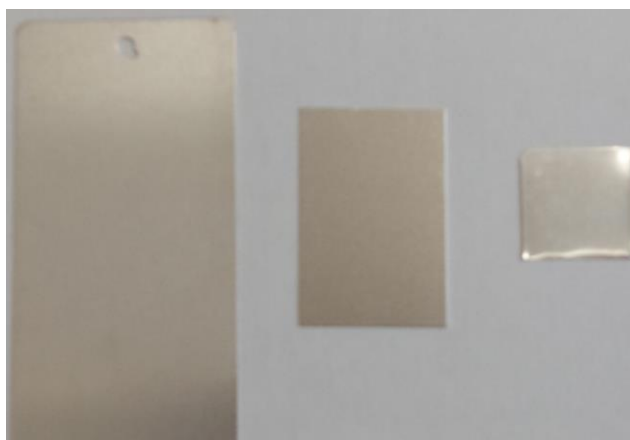


Fig. 2.1.1
Lastre di alluminio

2.1.2 Solventi

2.1.2.1 Tetraidrofurano – THF

Il tetraidrofurano (P.M.=72.11 g/mol) utilizzato è stato acquistato da Sigma-Aldrich e utilizzato senza ulteriore purificazione né diluizione. Presenta una purezza del 99.99% e una densità di 889 kg/m³. Alla pressione atmosferica, bolle a 65-67°C e fonde a -108°C. La sua struttura è raffigurata in Fig. 2.1.2.

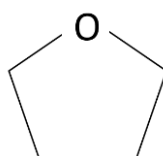


Fig. 2.1.2
Struttura del THF

2.1.2.2 2-Propanolo

Il 2-propanolo (P.M.=60.10 g/mol) utilizzato ha una purezza del 99.5% ed una densità di 0.785 g/mL; la sua temperatura di ebollizione normale è 82°C mentre quella di fusione è pari a -89.5°C. Acquistato da Sigma-Aldrich, non ha subito ulteriori processi di purificazione o diluizione. In Fig. 2.1.3 ne è rappresentata la struttura.

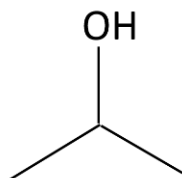


Fig. 2.1.3

Struttura del 2-propanolo

2.1.2.3 Acetone

Puro al 99.5%, alla pressione atmosferica ha una T di ebollizione di 56°C ed una T di fusione di -114°C. La densità è 0.791 g/mL e il peso molecolare ammonta a 28.08 g/mol. È stato comprato da Sigma-Aldrich e usato senza ulteriore purificazione o diluizione. La sua struttura è rappresentata in Fig. 2.1.4

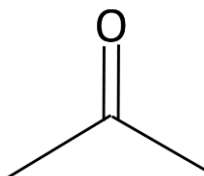


Fig. 2.1.4

Struttura dell'acetone

2.1.2.4 Etanolo

È stato impiegato un etanolo (P.M.=46.07 g/mol, Fig. 2.1.5) acquistato da Fluka Analytical (Sigma-Aldrich), avente una purezza del 99.8%, a cui corrispondono un *melting point* di -114°C e un *boiling point* di 78°C. La densità del sistema è 0.790 g/mL. Il suo utilizzo non ha richiesto ulteriore purificazione.

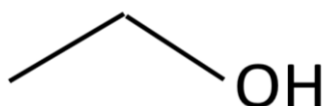


Fig. 2.1.5

Struttura dell'etanolo

2.1.2.5 Glicole dietilenico

Il glicole dietilenico, rappresentato in Fig. 2.1.6. Ha un peso molecolare di 106.12 g/mol, una temperatura di ebollizione normale di 245°C ed una densità di 1.117 g/mL. Comprato presso Codex Carlo Erba, è stato possibile utilizzarlo senza ricorrere a processi di purificazione.

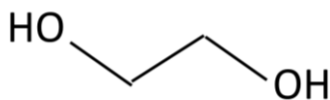


Fig. 2.1.6
Struttura del glicole dietilenico

2.1.2.6 Diiodometano - DIM

Il diiodometano (P.M.=267.84 g/mol) è un solvente assai denso (3320 kg/m³), con una temperatura di ebollizione pari a 181°C ed una temperatura di fusione di 6°C. Acquistato presso Sigma-Aldrich, è stato utilizzato senza purificazione e conservato al buio e in frigorifero, a causa della sua instabilità. La Fig. 2.1.7 ne riporta la struttura.

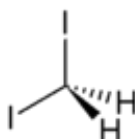


Fig. 2.1.7
Struttura del DIM [3]

2.1.3 Organosilani

2.1.3.1 Isocianatopropil trimetossisilano - IPTMS

L'isocianatopropil trimetossisilano (Fig. 2.1.8) ha un peso molecolare di 205 g/mol ed una densità di 1 g/mL. È stato acquistato da Wacker Silicones ed utilizzato senza purificazione o diluizione.

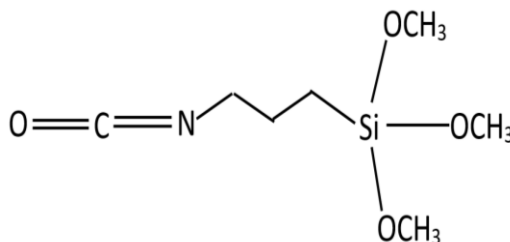


Fig. 2.1.8
Struttura dell'IPTMS

2.1.3.2 Glicidossipropil trimetossisilano - GPTMS

Rappresentato in Fig. 2.1.9, il GPTMS ha un peso molecolare di 236.34 g/mol, una densità di 1.07 g/mL e una temperatura di ebollizione normale di 120°C. La purezza è invece del 98%. Acquistato da Sigma-Aldrich, è stato utilizzato direttamente senza purificazione.

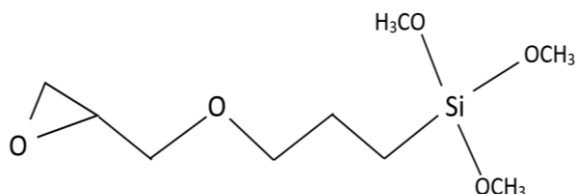


Fig. 2.1.9
Struttura del GPTMS

2.1.3.3 Tetraetil ortosilicato - TEOS

Il tetraetil ortosilicato (Fig. 2.1.10, P.M.=208.33 g/mol), acquistato tramite Sigma-Aldrich, ha una temperatura di ebollizione normale di 168°C ed una densità di 0.933 g/mL. Il suo utilizzo è stato possibile senza ricorrere a trattamenti di purificazione o diluizione.

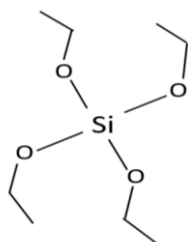


Fig. 2.1.10
Struttura del TEOS

2.1.4 Acidi, basi e catalizzatori

2.1.4.1 Acido acetico

L'acido acetico (P.M.= 60.05 g/mol) ha una purezza del 99.99% e bolle a 117°C. È stato acquistato da Sigma-Aldrich e, in Fig. 2.1.11, ne è rappresentata la struttura

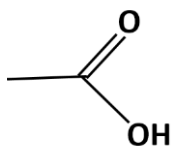


Fig. 2.1.11
Struttura dell'acido acetico

2.1.4.2 Acido nitrico

Acquistato da Sigma-Aldrich, l'acido nitrico disponibile (Fig. 2.1.12) ha una purezza del 69 % e una T di bolla pari a 120.5°C. La sua densità è 1.413 g/mL ed il suo peso molecolare è pari a 63.01 g/mol.

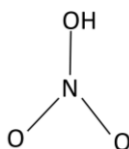


Fig. 2.1.12
Struttura dell'acido nitrico

2.1.4.3 Idrossido di sodio

Disponibile in forma di *pellet* solidi anidri, ha un peso molecolare di 40 g/mol e un grado di purezza del 98%. È stato acquistato da Sigma-Aldrich. In Fig. 2.1.13 se ne rappresenta la formula.



Fig. 2.1.13
Struttura dell'idrossido di sodio

2.1.4.4 Dibutistagno dilaurato - DBTDL

Rappresentato in Fig. 2.1.14, ha un peso molecolare di 631.56 g/mol e, a 25°C, una densità di 1.066 g/mL. È stato acquistato da Sigma-Aldrich ed utilizzato senza purificazione né diluizione.

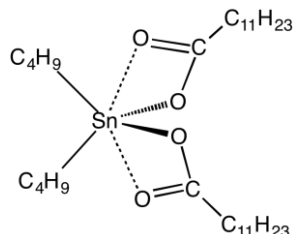


Fig. 2.1.14

Struttura del DBTDL [4]

2.1.4.5 Dodecilsolfato di sodio - SDS

Acquistato da Sigma-Aldrich, il dodecilsolfato di sodio (Fig. 2.1.15) si presenta in forma di polvere bianca, dalla purezza del 99%. La sua massa molecolare è di 288.38 g/mol.

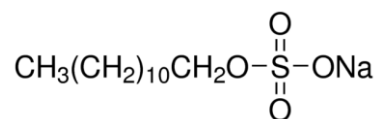


Fig. 2.1.15

Struttura dell' SDS [5]

2.1.5 Materiali commerciali

Si illustrano nel seguito i materiali, utilizzati per confrontare le prestazioni dei primer di lignina con comuni rivestimenti commerciali per i processi di coil coating.

2.1.5.1 Solvente

Si tratta di un liquido costituito da una miscela complessa di idrocarburi (C8-C10) ottenuta dalla distillazione di correnti aromatiche. Il punto di ebollizione è compreso tra 135°C e 210°C.

2.1.5.2 Primer

È una resina di un poliestere saturo, avente una temperatura di transizione vetrosa di 19°C ed un peso molecolare di circa 70000 g/mol. La densità a 25°C è pari a 1019 g/L ed il contenuto di secco, in peso, è del 70%.

2.1.5.3 Top coat

Il top coat commerciale a disposizione è una resina di un poliestere saturo, in cui la percentuale di secco è intorno al 65%. Il peso molecolare del materiale è 28000 g/mol, la sua densità a 25°C pari a 1040 g/L e il fenomeno della transizione vetrosa si verifica a 14.8°C.

2.1.5.4 Catalizzatore

È un catalizzatore basato sull'acido paratoluensolfonico (p-TSA), disegnato per applicazioni a bassa temperatura e molto usato nelle formulazioni per i rivestimenti dell'automotive o nei processi di coil coating. Viene normalmente aggiunto in quantitativi compresi tra 0.5% e 2% sul secco totale del sistema. Si presenta in forma di polvere.

2.1.5.5 Reticolante

Si tratta di un agente reticolante basato su esametossimetilmelamina e disponibile come liquido non volatile per il 98%. Estremamente versatile, è un reticolante impiegato per favorire processi di crosslinking per svariati polimeri, sia organosolubili che idrosolubili. La sua viscosità varia tra 2600 e 5000 cps e la sua gravità specifica (ossia il rapporto tra la sua densità e la densità dell'acqua, è pari a 1.20.

2.2 Operazioni preliminari

2.2.1 Frazionamento della lignina

L'obiettivo della tesi è realizzare dei rivestimenti per alluminio che possano trovare impiego nel processo industriale di coil coating. Risulta quindi conveniente lavorare con delle soluzioni liquide di lignina, per poter facilmente realizzare le formulazioni d'interesse. Se la LKA, idrosolubile, è agevolmente maneggiabile con acqua distillata, la solubilità della LKInd è più complessa. A causa dalla presenza di più catene di lunghezza e peso molecolare diversi, non vi è un unico solvente in grado di scioglierla completamente, ad eccezion fatta per il dimetilsolfossido (DMSO). Esso, tuttavia, possiede un punto di ebollizione (189°C) troppo elevato per poter essere applicato nel coating. Occorre pertanto frazionare, in modo da ottenere porzioni di lignina con uno specifico peso molecolare, diminuendone l'eterogeneità. Come conseguenza, le proprietà del materiale risultano modulate e, per questo, l'operazione di frazionamento svolge un ruolo fondamentale nelle applicazioni ad alto valore aggiunto della lignina [6].

Per frazionare la LKInd si utilizza un processo di estrazione solido-liquido, impiegando un solvente organico, il tetraidrofurano (C₄H₈O).

2.2.1.1 Materiali

- Lignina Indulin AT
- Tetraidrofurano (THF)

2.2.1.2 Metodo di frazionamento

Si prepara, in un pallone, una soluzione di lignina Indulin AT e THF, in modo che vi siano 300 mL di solvente ogni 8 g di lignina. La miscela viene tenuta in agitazione magnetica per tre notti, al termine delle quali è filtrata e separata dal solvente tramite rotavapor e stufa a vuoto.

Al termine del processo si ottiene, in forma di polvere, la frazione della LKInd solubile in THF, da qui in avanti indicata come LKInd(THF).

2.2.2 Lavaggio dell'alluminio

Le lastre della lega 3003 H14 a disposizione necessitano, dopo essere state tagliate e prima di venire rivestite, di essere lavate. Nel momento in cui si applica il coating, infatti, è necessario che lo strato più esterno del metallo coincida con il layer di ossidi, in modo che il rivestimento interagisca direttamente con essi, senza che vi sia nulla in mezzo. Vanno perciò rimossi tutti gli eventuali residui di oli organici di fabbricazione e tutto il materiale (polveri ecc) che può accidentalmente essersi depositato sulla superficie.

All'interno del presente lavoro si utilizza un lavaggio basato su ultrasuoni e trattamento al plasma. Tale procedura è poi confrontata con un metodo proposto dalla letteratura [7].

2.2.2.1 Materiali

- Lastre di alluminio tagliate nella loro forma finale
- 2-propanolo
- Vasca Starsonic 90 per lavaggio ultrasonico
- Reattore al plasma Kenosistec Plasma System equipaggiato con generatore GGK RF-20

2.2.2.2 Procedura di lavaggio

Le lastre di alluminio vengono immerse completamente in 2-propanolo all'interno di un beaker, successivamente inserito nella vasca piena di acqua distillata. La macchina genera quindi degli ultrasuoni che, propagandosi nel liquido, creano alternativamente zone di alta e bassa pressione. Ciò porta alla generazione di bolle di aria e alla loro successiva implosione (fenomeno di cavitazione ultrasonica, Fig. 2.2.1), con conseguente liberazione di un grande quantitativo di energia che viene trasmessa a 2-propanolo.

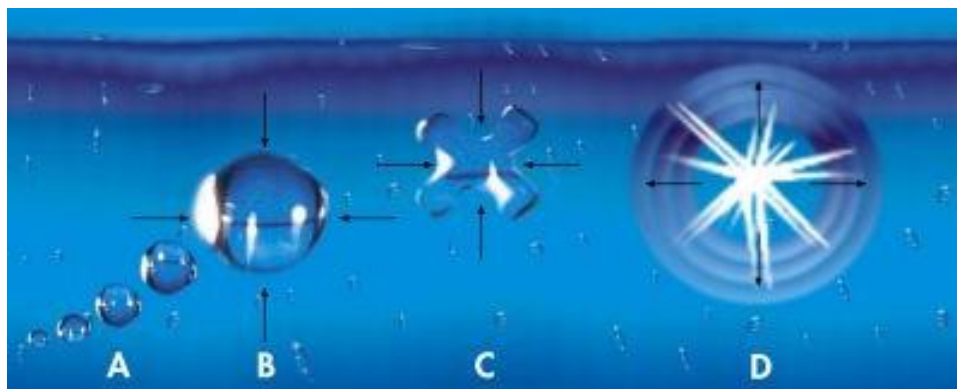


Fig. 2.2.1

Fasi della cavitazione ultrasonica [9]

Come conseguenza, risulta accresciuta l'interazione di quest'ultimo con la lastra di alluminio. Il solvente, pertanto, va ad esercitare sul metallo un'azione di tipo sia fisico (effetto "spazzolatura", ossia rimozione dello sporco tramite azione meccanica), sia chimico (assorbimento dovuto a differenze di concentrazione).

Il lavaggio in ultrasuoni dura due ore, dopo le quali le lastre sono rimosse dal propanolo, asciugate con aria e poste all'interno del reattore al plasma.

Un plasma è un gas di particelle in gran parte cariche (ioni, elettroni ecc) ma complessivamente neutro [9]. Per questo è in grado di condurre corrente elettrica, a differenza dei gas, generalmente ritenuti degli isolanti.

Le tecnologie al plasma sono utilizzate in vari ambiti, compresi la realizzazione di coating [10,11] e il trattamento delle superfici, in particolare di polimeri e metalli [12]. Tra i suoi vantaggi, vi è certamente la totale assenza di solventi, da cui conseguono la completa atossicità della tecnica e la sua compatibilità ambientale [13].

Nel caso della pulizia dei metalli, inoltre, si può affermare che queste tecnologie risultano particolarmente utili prima di operazioni di fabbricazione, pulitura, sigillatura o pittura [13].

Affinché si possa generare un plasma, occorre partire da un gas ed è necessaria almeno una delle seguenti due condizioni. La prima è un'elevata rarefazione della materia, raggiungibile imponendo

il vuoto. La seconda, invece, è rappresentata da un grande apporto di energia. Tale requisito può essere soddisfatto applicando grandi differenze di potenziale, oppure attraverso irraggiamento con radiazioni elettromagnetiche ad elevata intensità ma bassa frequenza, tipicamente nei campi delle onde radio o delle microonde. Nel momento in cui avviene il passaggio allo stato di plasma, il gas si rompe in elettroni, ioni e radicali, e si ha la formazione di onde visibili o ultraviolette corte [8]. Le particelle reattive tendono ad attaccare immediatamente la superficie da trattare; il loro effetto, però, dipende dalla chimica del materiale e dalla composizione del plasma stesso.

A bassi livelli energetici di esposizione, questo tipo di trattamento agisce solo sullo strato più esterno del substrato, senza alterarne il bulk [13].

Il reattore disponibile opera sottovuoto (10^{-2} mbar come ordine di grandezza) e genera un plasma di aria (Fig. 2.2.2) tramite un segnale a 13.56 Hz. Come condizioni operative, si impostano tempi di residenza dei campioni pari a 300 s e potenze di 150 W, sufficientemente al di sotto del limite superiore della macchina, pari a 200 W.

Si ottiene una superficie completamente pulita, il cui ossido, trovandosi a contatto con l'ambiente esterno, può interagire direttamente con i rivestimenti. L'alluminio è quindi pronto per la fase di deposizione.

Complessivamente, considerando anche i tempi morti del plasma (dovuti a: fase di accensione, apertura/chiusura del reattore per inserire/rimuovere i campioni, fase di arresto), questa procedura di lavaggio può impiegare fino a tre ore. Consente però di lavare più campioni (fino a 8-10) contemporaneamente.



Fig. 2.2.2

Lastre di alluminio sottoposte a trattamento al plasma

Il lavaggio a base di ultrasuoni e plasma è stato confrontato con un metodo proposto in letteratura [7]. In questo lavoro si presenta una tipologia di lavaggio assai diversa, basata su un numero maggiore di passaggi, l'utilizzo di più solventi e consente di lavare un campione alla volta. Ha però il grande vantaggio di essere molto più rapida poiché, nonostante si utilizzino più solventi, ognuno di essi è impiegato per 90 secondi. Di conseguenza è possibile completare la procedura nel giro di pochi minuti.

2.2.2.3 Materiali per lavaggio di confronto

- Acetone
- Idrossido di sodio (NaOH)
- Acido nitrico (HNO₃)
- Acqua distillata e acqua corrente fredda
- Vasca Starsonic 90 per lavaggio ultrasonico

2.2.2.4 Metodo di lavaggio di confronto

Si preparano in primo luogo una soluzione acquosa di NaOH (25 g/L) ed una soluzione acquosa di HNO₃ (20% v/v). Dopodiché, previa pulizia meccanica, il campione viene immerso in acetone e trattato in ultrasuoni per 3 minuti, al termine dei quali è sciacquato prima con acqua corrente fredda e poi con acqua distillata. È quindi immerso, per 90 s, nella soluzione di NaOH alla temperatura di 50°C, sciacquato in acqua distillata a 50°C, con acqua corrente fredda e infine con acqua distillata alla temperatura ambiente. Successivamente, sempre per 90 s, è posto nella soluzione acida, a temperatura ambiente. Sciacquato con acqua corrente fredda e con acqua distillata, è infine asciugato all'aria.

2.3 Effetto degli organosilani

Gli organosilani vengono introdotti per migliorare l'adesione della lignina con il substrato metallico. Si seguono due approcci diversi. Il primo consiste nel deporre il silano sulla lastra metallica lavata per poi deporvi sopra il rivestimento di lignina. Il secondo metodo prevede invece la reazione chimica tra lignina e silano per ottenere lignina silanizzata (LKsi). Sarà quest'ultima ad essere deposta sul campione.

2.3.1 Silanizzazione della lastra di alluminio

2.3.1.1 Materiali per la silanizzazione delle lastre di alluminio

- 2-propanolo (2p)
- Acido acetico
- Isocianatopropil trimetossisilano (IPTMS)
- Glicidossipropil trimetossisilano (GPTMS)
- Lastra di alluminio lavata

2.3.1.2 Metodo di silanizzazione delle lastre di alluminio

Si preparano una soluzione in 2-propanolo del silano di interesse, nel rapporto $\frac{1 \text{ mL}_{\text{silano}}}{200 \text{ mL}_{2p}}$ ed una soluzione acquosa di acido acetico al 10% v/v. Quest'ultima, poco prima di deporre il silano sulla lastra, è aggiunta alla soluzione nel rapporto $\frac{6 \text{ mL}_{\text{acido}}}{200 \text{ mL}_{2p}}$. Posto il substrato all'interno di un piattino petri, vi si versa sopra la soluzione, coprendolo completamente. Dopo 10 minuti, la lastra è rimossa e sciacquata con propanolo, in modo da eliminare eventuali residui di acido. Viene infine fatta asciugare all'aria.

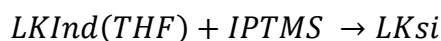
2.3.2 Reazione di silanizzazione della lignina

2.3.2.1 Materiali per la silanizzazione della lignina

- LKInd(THF)
- Isocianatopropil trimetossisilano (IPTMS)
- THF
- Dibutilstagno dilaurato (DBTDL)

2.3.2.2 Calcolo della stechiometria di reazione

La reazione voluta è:



Essa avviene tra i gruppi -OH della LKInd(THF) e i gruppi -NCO dell'IPTMS. Le quantità massive necessarie di ogni reagente sono calcolate sulla base di quanto mostrato nella referenza [14], in cui

si mostra che vi sono 1.05 mmol di gruppi –OH reattivi per ogni grammo di LKInd(THF). Perciò, volendo fare in modo che i due gruppi reattivi siano presenti in eguale quantità, si ha, considerando 1 g di lignina e ricordando che vi è un solo gruppo -NCO per molecola di IPTMS:

$$mmol_{-OH\ reattivi} = mmol_{NCO} = mmol_{IPTMS} = 1.05 = 1000 \frac{g_{IPTMS}}{PM_{IPTMS}}$$

Da cui:

$$g_{IPTMS} = \frac{1.05}{1000} PM_{IPTMS} = 0.2153\ g$$

Per 1 g di LKInd(THF), dunque, si hanno: 20 mL di THF, 0.2153 g di IPTMS, 0.01(1+0.2153)=0.1121 g di DBTDL. Poiché le densità di IPTMS e DBTDL sono 1 g/mL e 1.066 g/mL rispettivamente, è lecito confonderne i grammi con i millilitri, semplificando il calcolo dei volumi da prelevare.

2.3.2.3 Procedura di silanizzazione della lignina

Si utilizza un impianto costituito da un pallone a tre colli fissato ad un condensatore a bolle e mantenuto in temperatura da un bagno ad olio che assorbe il calore generato da una piastra. La temperatura del bagno è controllata da un termometro in esso immerso (Fig. 2.3.1).

Per fare in modo che l'isocianato dell'IPTMS reagisca solo con gli –OH della lignina, è fondamentale che il reattore sia completamente privo di acqua e che il processo venga condotto non in aria ma in atmosfera inerte. Per questo motivo si collegano, al pallone e alla sommità del condensatore, palloncini contenenti N₂.

Durante il processo è importante controllare che essi non si sgonfino poiché, se così dovesse essere, significherebbe che le giunzioni tra i diversi componenti non sarebbero completamente serrate, rendendo perciò possibile l'ingresso di aria. Al contrario, palloncini gonfi sono conseguenza dell'instaurazione di una condizione di equilibrio e quindi indice dell'inerzia dell'ambiente di reazione.

Se necessario, si può migliorare la tenuta delle giunzioni tramite guarnizioni in teflon o silicone.

La sintesi tipica prevede la reazione 3.2 g di LKInd(THF). Una volta pesati, essi vengono sciolti in 20 × 3.2=64 mL di THF all'interno del reattore, mantenuto in agitazione.

Mentre la lignina si dissolve nel solvente, si inizia a scaldare l'olio aumentando la temperatura della piastra. In questa fase il pallone è mantenuto completamente al di fuori del bagno (ossia a temperatura ambiente), poiché vi sarà immerso solo quando quest'ultimo avrà raggiunto i 60°C, in modo che la reazione parta quando il sistema è alla temperatura voluta.

Durante il riscaldamento, della durata media di 30 minuti, si collegano al sistema i palloncini pieni di azoto. Tale operazione è svolta al fine di saggiare la bontà della tenuta delle giunzioni, in modo da poter intervenire per tempo qualora necessario.

Quando il bagno arriva a circa 45°C, si inserisce nel pallone un quantitativo di IPTMS pari a 3.2 · 0.2153=0.6889 g e si procede ad eliminare l'aria presente nel sistema insufflando azoto. Ciò è eseguito aprendo e chiudendo alternativamente, per pochi secondi, il collo libero del reattore e ripetendo questo passaggio 4 volte.

La temperatura dell'olio ha a questo punto raggiunto i 60°C. Si inserisce pertanto il DBTDL, catalizzatore del processo, in un quantitativo di 0.01(3.2+0.2153)=0.03415 g, si insuffla nuovamente azoto e si immerge il pallone all'interno del bagno, facendo partire la reazione.

L'evoluzione di quest'ultima è monitorata tramite analisi FT-IR, prelevando un campione della miscela reattiva una volta ogni ora circa ed effettuando misure di assorbanza. Il primo prelievo è effettuato circa 15 minuti dopo l'inizio del processo. Si monitora il picco a 2270 cm^{-1} , corrispondente al gruppo NCO. Il processo si considera completato quando l'altezza di tale picco si annulla. Essendo l'assorbanza direttamente legata alla concentrazione, il suo annullarsi implica l'assenza di gruppi NCO nel sistema e, di conseguenza, risulta una prova diretta dell'avvenuta reazione.

La durata media della reazione di silanizzazione della lignina con IPTMS è circa 6 ore, al termine delle quali la miscela reagente è distillata tramite rotavapor per separare il prodotto dal solvente.

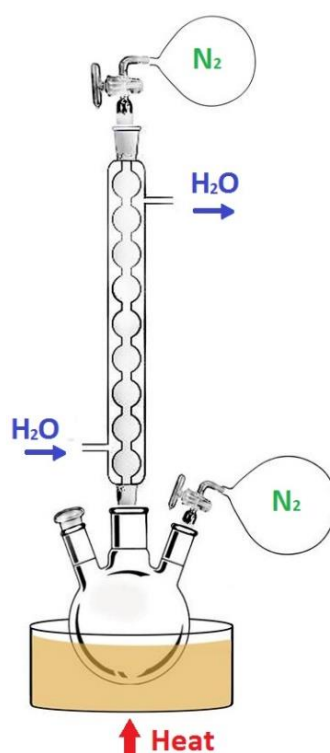


Fig. 2.3.1

Schema dell'apparato sperimentale per la reazione di silanizzazione della lignina

2.4 Realizzazione dei coating

Dopo la fase di lavaggio, il campione è pronto perché vi sia depositato il coating. Sono state confrontate due diverse tecniche: dip coating e spin coating.

2.4.1 Dip coating

2.4.1.1 Generalità sul processo di dip coating

Si tratta di rivestire il substrato tramite immersione in soluzione. Fra tutte le tecniche di applicazione dei coating, è certamente una delle più antiche, basti pensare che il primo brevetto basato su un processo di dip-coating risale al 1939, quando Jenaer Glaswerk Schott studiò dei film di sol-gel derivati dal silicio [15].

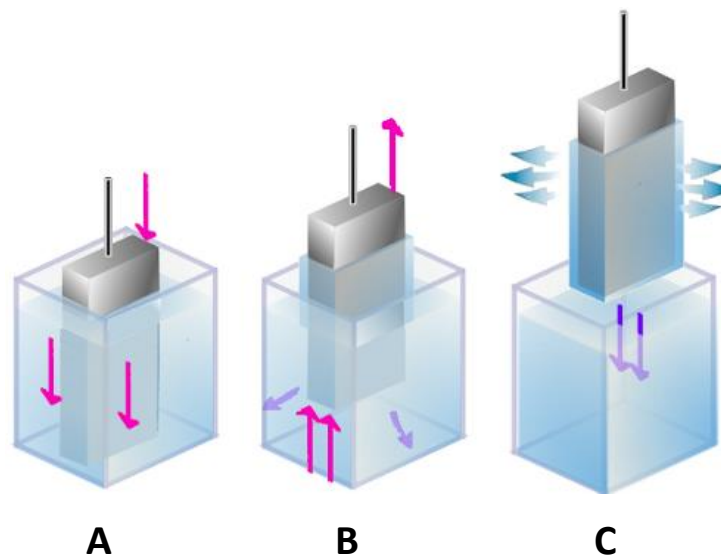


Fig. 2.4.1

Processo di dip-coating e sue fasi: immersione e contattamento (A), deposizione ed emersione (B), evaporazione del solvente (C) [16]

Il processo è suddivisibile in tre fasi principali: (i) immersione e contattamento; (ii) emersione e drenaggio; (iii) evaporazione (Fig. 2.4.1).

- IMMERSIONE E CONTATTAMENTO

Il substrato viene immerso a velocità costante all'interno della soluzione del precursore, dove rimane per un certo tempo affinché possa interagire con la soluzione stessa.

- DEPOSIZIONE ED EMERSIONE

Tramite rimozione del substrato a velocità costante U_0 , un sottile strato di soluzione liquida è trattenuto sulla superficie. Ciò costituisce la fase di deposizione vera e propria. L'eccesso di liquido è drenato per gravità e rimosso.

- EVAPORAZIONE DEL SOLVENTE

Il solvente evapora e, di conseguenza, resta sulla superficie un sottile film solido, che costituisce il coating.

Lo spessore finale del rivestimento (h_f) dipenderà da quanto materiale viene trattenuto sul substrato, determinato da una competizione fra diversi fattori, come velocità di emersione, viscosità e forza peso. Occorre però distinguere fra diverse situazioni, in particolare fra **regime di drenaggio** e **regime di moto capillare**. È inoltre utile introdurre il concetto di linea di essiccamento (*drying line*), definita come la retta, parallela alla superficie del bagno, che separa la parte di rivestimento in cui è già evaporato il solvente, dalla parte del substrato ancora bagnato ma fuori dal bagno. Tale linea tenderà, nel tempo, a muoversi dall'alto verso il basso.

In **regime di drenaggio**, la velocità U_0 è elevata, in particolare è maggiore della velocità di evaporazione del solvente. Si può dimostrare [15] che, in questo caso, la dimensione h_f è calcolabile tramite il modello di Landau-Levich:

$$h_f = kDU_0^{2/3} \quad (\text{Eq. 2.4.1})$$

dove $k = \frac{c_c M_c}{\rho_c}$, con c_c concentrazione del soluto [mol/m³] e M_c il suo peso molecolare [g/mol_c], mentre ρ_c rappresenta la densità del coating solido depositato [g/m³]. Il termine D , invece, è ricavabile sperimentalmente. Significa cioè che, in regime di drenaggio, ad alte velocità di estrazione del campione corrispondono alti spessori del coating perché maggiore è U_0 , minore è il tempo che il solvente ha per essere drenato.

In **regime di moto capillare** U_0 è talmente bassa, che l'evaporazione del solvente diviene più rapida della propagazione della linea di essiccamento, portando, nella parte alta del menisco, un continuo apporto di soluzione fresca. Impostando il bilancio materiale sulla parte emersa del campione, è possibile dimostrare [15] che:

$$h_f = \frac{c_c M_c}{\rho_c} \frac{\tilde{E}}{LU_0} = k \frac{\tilde{E}}{LU_0} \quad (\text{Eq. 2.4.2})$$

Avendo definito \tilde{E} il volume di solvente che evapora nell'unità di tempo [m³/s] e L [m] la larghezza della sezione. Si vede che, in questo caso, la dipendenza dello spessore dalla velocità risulta invertita, poiché, essendo l'evaporazione del solvente molto veloce, una bassa U_0 garantisce che vi possano essere più ricambi di solvente fresco, portando ad un aumento di h_f .

In regime di drenaggio, U_0 assume solitamente valori da 1 mm/s in su, mentre in regime di moto capillare è inferiore a 0.01 mm/s. In situazioni intermedie, il modello che meglio descrive lo spessore è ricavato tramite somma di asintoti. Sarà perciò:

$$h_f = k \left(\frac{\tilde{E}}{LU_0} + DU_0^{2/3} \right) \quad (\text{Eq. 2.4.3})$$

Poiché in regime di drenaggio lo spessore cresce con U_0 e in regime di moto capillare si ha andamento opposto, la funzione Eq. 2.4.3 ha un andamento a minimo; la velocità a cui è associato lo spessore minimo si ottiene azzerando la derivata della precedente equazione rispetto a U_0 . Sarà:

$$U_0^{min} = \left(\frac{2DL}{3}\right)^{-3/5} \quad (\text{Eq. 2.4.4})$$

2.4.1.2 Materiali per deposizione tramite dip-coating

Si ha a disposizione un dip-coater modello LIFT- 300 (Biemme Impianti) in grado di operare in un intervallo di velocità compreso tra 0.12 cm/s e 0.4 cm/s.

Affinché la deposizione possa riuscire, è necessario che il liquido precursore del rivestimento abbia un volume minimo, che rappresenta la quantità minima di soluzione per poter immergere completamente il substrato. Tale grandezza è pari al volume del solido ottenuto da una rotazione completa della lastra metallica attorno ad uno dei suoi assi di simmetria.

2.4.1.3 Metodo di deposizione per dip-coating

Il campione di alluminio viene immerso e rimosso dalla soluzione verticalmente, esattamente come rappresentato in Fig. 2.4.1.

Si studia l'effetto della variazione della velocità di emersione (sempre uguale a quella di immersione). In particolare, si analizzano velocità di emersione di 0.12 cm/s, 0.2 cm/s, 0.3 cm/s, 0.4 cm/s, dividendo in tal modo in parti uguali l'intervallo in cui opera la macchina. Il tempo di residenza è tenuto sempre pari a 10 secondi. Una volta estratti dal bagno, i campioni sono lasciati asciugare all'aria.

2.4.2 Spin-coating

2.4.2.1 Generalità sul processo di spin-coating

Lo spin-coating (rivestimento per rotazione) rappresenta un metodo rapido ed utile per ottenere rivestimenti uniformi. Esso consiste nel deporre la soluzione precorritrice del coating e, subito dopo, far ruotare il substrato. In questo modo, avviene un fenomeno di stripping fra aria e solvente che, evaporando, lascia la superficie coperta da un rivestimento solido. Il processo, governato dall'equilibrio tra forza centripeta e forze viscoso, consta di tre fasi [17]:

- **DEPOSIZIONE E ACCELERAZIONE**

Si depone la soluzione liquida sul substrato, che viene quindi accelerato sino alla velocità desiderata. La soluzione si stende sulla superficie grazie all'azione della forza centrifuga e l'altezza del film scende fino a un valore limite. Il liquido in eccesso viene lanciato via. Fig. 2.4.2-1 e 2.

- **ROTAZIONE**

Il substrato ruota alla velocità desiderata, mantenuta costante. Questa fase è caratterizzata dal graduale assottigliamento del fluido, più evidente se si è in presenza di solventi volatili, dovuto ai fenomeni di stripping con l'aria. Fig. 2.4.2-3.

- **EVAPORAZIONE**

La rotazione si arresta ed inizia la fase finale di essiccamento. Durante questa fase, a causa della perdita di solvente, si ha una contrazione del film con conseguente instaurazione di sforzi meccanici. Fig. 2.4.2-4.

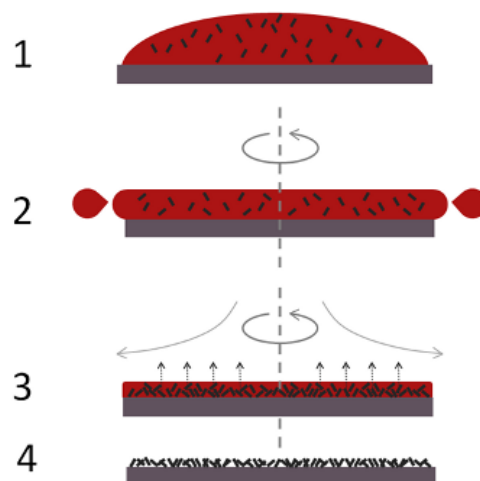


Fig. 2.4.2
Fasi del processo di spin coating [18]

I film che si ottengono per spin-coating sono solitamente molto omogenei e, agendo sulla velocità di rotazione, si può con facilità regolarne lo spessore. Quest'ultimo può essere comunque stimato tramite la relazione empirica:

$$h = k\omega^\alpha \quad (\text{Eq. 2.4.6})$$

dove h indica lo spessore, ω la velocità di rotazione, mentre k ed α sono costanti che dipendono da solvente, soluto e substrato. È possibile inoltre dimostrare [17] che la velocità con cui h varia è indipendente dal raggio, nonostante le forze viscosse manifestino una dipendenza da esso. Ciò costituisce uno dei grandi vantaggi di questa tecnica poiché, se la variazione di spessore è indipendente dal raggio, significa che il solvente evapora allo stesso modo in tutti i punti e, conseguentemente, il coating sarà uniforme.

Altri vantaggi di questa tecnica sono il basso costo, la semplicità di utilizzo e la facilità con cui può essere modulato lo spessore. Tra gli svantaggi si segnala la difficoltà di rivestire completamente substrati troppo grandi perché non sempre è possibile raggiungere velocità di rotazione sufficientemente elevate da distendere completamente il coating [19]. Un secondo svantaggio è rappresentato dal non totale utilizzo della soluzione deposta, poiché una parte di essa viene lanciata via durante l'accelerazione [17]. Un terzo problema, infine, è rappresentato dal rischio di ottenere dei rivestimenti striati [19]. Tali difetti sono delle creste o ondulazioni del coating dirette in direzione radiale, più concentrate nella zona centrale che, al crescere del raggio, tendono ad assumere conformazione lineare. Le striature vengono generate dalla presenza di forze capillari non bilanciate, derivate dall'evaporazione del solvente. Per questo motivo, la prima misura di prevenzione è limitare il più possibile l'evaporazione del solvente durante la fase di rotazione.

Nonostante questi difetti, la tecnica dello spin-coating rappresenta una delle tecniche più comuni, importanti ed efficaci per la realizzazione di film sottili.

2.4.2.1 Materiali e metodi di spin coating

Si utilizza uno spin-coater di tipo WS-400BZ-6NPP/LITE (Laurell). I rivestimenti sono nel range di velocità di rotazione compreso tra 500 e 2500 rpm. Il tempo di deposizione è 40 s o 80 s, a seconda del campione.

2.4.3 Trattamento termico

Dopo la deposizione, per dip-coating o spin-coating, si sottopongono i campioni a trattamento termico in stufa a 200°C per 15 minuti. Tale operazione ha lo scopo di favorire le reazioni di reticolazione fra le molecole del coating in modo da migliorarne l'adesione al substrato.

Si studia l'effetto della presenza-assenza del trattamento termico sulle prestazioni dei rivestimenti. Quando utilizzata, questa operazione è svolta sempre per ultima, anche quando si realizzano coating a più strati.

2.5 Formulazioni dei coating

Si illustrano le formulazioni dei coating di lignina. La concentrazione di quest'ultima nelle soluzioni è sempre da intendersi espressa in termini di $\frac{g_{Lignina}}{mL_{solvente}}$.

2.5.1 Formulazioni con LKA

Si preparano soluzioni di LKA in acqua distillata al 10% e al 20% di lignina. La deposizione avviene tramite dip-coating.

2.5.2 Formulazioni con LKInd(THF)

Si preparano soluzioni di LKInd(THF) in THF allo 0.5% e al 20% di lignina. Si depongono per spin-coating alle velocità di 500, 1000, 1500, 2000, 2500 rpm con tempi di rotazione di 40 o 80 secondi. Tali formulazioni vengono deposte sia sulla lastra lavata sia sulla lastra silanizzata.

2.5.3 Formulazioni con LKsi

2.5.3.1 Lignina silanizzata deposta tal quale

Si preparano soluzioni di LKsi in THF al 20% e allo 0.5% di lignina. Si depongono per spin-coating su lastra lavata a velocità di 500, 1000, 1500, 2000, 2500 rpm per 80 secondi.

2.5.3.2 Effetto dell'acido acetico

Si preparano soluzioni di LKsi in THF a concentrazioni di lignina pari a 0.5% e 20%. Alla formulazione si aggiunge acido acetico (purezza 99%) in modo da arrivare a pH di circa 3-4. Le miscele così realizzate vengono deposte a tempi diversi, in modo da analizzare l'effetto della presenza di CH₃COOH. In particolare, si depongono al tempo zero (ossia immediatamente dopo l'aggiunta di acido), dopo un'ora e dopo 5 ore.

2.5.4 Formulazioni LKsi + TEOS

Si preparano soluzioni di lignina silanizzata al 20% e allo 0.5%. Si aggiunge a tale miscela un quantitativo di TEOS tale per cui si ottengono i seguenti rapporti in peso TEOS/LKsi: 5/95, 10/90, 15/85, 95/5, 90/10, 85/15. Si aggiungono infine H₂O distillata al 10% v/v rispetto al solvente e acido acetico in modo da avere pH di circa 3-4. La deposizione, per spin-coating a 1000 rpm e 80 s, avviene subito dopo aver messo l'acido.

2.5.5 Formulazioni con processo sol-gel

Le prestazioni dei coating di lignina vengono comparate con un primer di letteratura a base di un solgel di TEOS [7]. Si miscelano TEOS, etanolo, glicole etilenico, soluzione di SDS in EtOH ($0.06 \text{ mol}_{SDS} / \text{mL}_{EtOH}$) nei rapporti volumetrici di 6:6:2:1 e si lascia il sistema a riposare per una notte, in modo che avvenga il processo solgel.

Il giorno dopo si effettua la deposizione, tramite dip-coating, immergendo il substrato nel sol-gel per 30 minuti e mantenendo la temperatura del sistema a 50°C.

2.5.6 Formulazione del primer industriale

Le prestazioni dei rivestimenti di lignina vengono confrontate con quelle di un primer commerciale. La resina, caratterizzata dal 70% di secco, è miscelata con un agente reticolante, in modo da avere 0.25 g_{reticolante} ogni grammo di secco. Ciò equivale a sciogliere 0.175 g_{reticolante} per ogni grammo di resina totale. Si aggiunge poi una quantità pari allo 0.5% del peso secco di p-TsA, che funge da catalizzatore.

Il tutto è poi ulteriormente diluito tramite il solvente industriale in modo da raggiungere una concentrazione del 30%, in grado di garantire buona bagnabilità del substrato metallico.

2.5.7 Formulazione del top-coat

Si testano le prestazioni dei primer di lignina valutandone l'adesione ad un top-coat commerciale. Esso è caratterizzato dal 65% di secco. Si aggiungono al top-coat un quantitativo di reticolante in modo da avere 1 g di Cymel ogni 4 g di top-coat secco e una quantità di p-TsA corrispondente allo 0.5% in peso sul secco. Si diluisce infine con il solvente per poter raggiungere una concentrazione del 30% e quindi una buona bagnabilità del substrato metallico.

2.6 Tecniche di caratterizzazione superficiale

2.6.1 Angolo di contatto e tensione superficiale

L'angolo di contatto è un'importante indicazione sulla bagnabilità della superficie. Dal punto di vista geometrico, esso è definito come l'angolo formato dall'intersezione della superficie con la tangente alla goccia di liquido su essa deposta, Fig. 2.6.1.

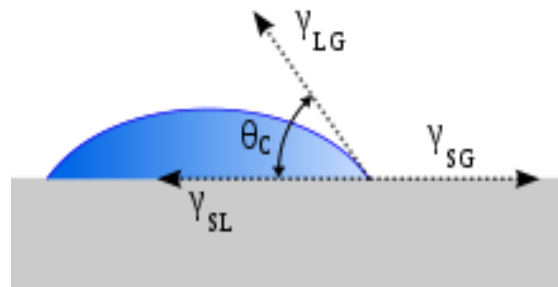


Fig. 2.6.1

Rappresentazione dell'angolo di contatto [20]

Si vede che l'angolo di contatto è definito in maniera tale da essere prossimo a zero per liquidi molto affini con la superficie; al contrario, gocce sostanze poco affini con la superficie avranno un angolo di contatto maggiore di 90°, tendendo a mantenere una forma sferica (Fig. 2.6.2).

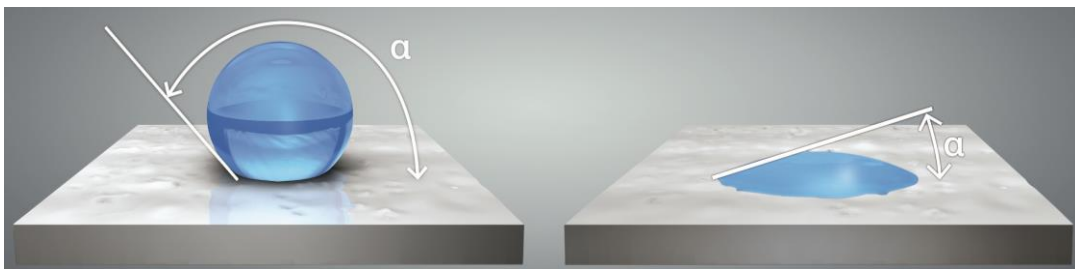


Fig. 2.6.2

Angoli di contatto per sostanze affini e non affini al substrato [21]

Si definisce tensione superficiale, $\gamma \left[\frac{mN}{m} \right]$, la derivata dell'energia libera di Gibbs di una superficie rispetto alla superficie stessa. Tale grandezza rappresenta quindi la variazione di energia libera necessaria ad aumentare l'area superficiale di una quantità unitaria e in maniera reversibile, mantenendo costanti temperatura, pressione e composizione.

$$\gamma = \frac{dG}{dA} \quad (\text{Eq. 2.6.1})$$

Data la sua unità di misura, risulta inoltre evidente come la tensione superficiale sia interpretabile anche come forza per unità di lunghezza.

Impostando il bilancio energetico al sistema in Fig. 2.6.1, si ha:

$$dG = \gamma_{SG}dA - \gamma_{SL}dA - \gamma_{LG}\cos\vartheta dA \quad (\text{Eq. 2.6.2})$$

Poiché all'equilibrio termodinamico $dG = 0$, si può scrivere:

$$0 = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG}\cos\vartheta \quad (\text{Eq. 2.6.3})$$

da cui:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG}\cos\vartheta \quad (\text{Eq. 2.6.4})$$

Tale relazione, nota come equazione di Young, definisce l'angolo di contatto di equilibrio termodinamico ed è valida [22] sotto le ipotesi di superficie immobile, rigida, liscia (rugosità inferiore a 0.5-0.1 μm) e omogenea dal punto di vista della composizione chimica. Occorre anche ritenere nulle o trascurabili le interazioni tra il liquido e la superficie.

Per i sistemi che soddisfano queste condizioni, l'angolo di contatto di equilibrio è uno ed uno solo. Tale angolo è anche definito statico poiché porta alla formazione di gocce simmetriche di un liquido costanti nel tempo.

Nella pratica, tuttavia, è difficile che siano verificate tutte le condizioni necessarie per l'instaurazione dell'equilibrio termodinamico fra liquido e superficie solida. I sistemi più spesso osservati presentano infatti degli angoli di contatto non di equilibrio ma metastabili che dunque, possono essere maggiori o minori di quello calcolato tramite la legge di Young. Il valore superiore dell'angolo di contatto, θ_a , è detto "di avanzamento", quello inferiore, θ_r , "di recessione". All'equilibrio, l'aggiunta di liquido ad una goccia già deposta, porterebbe il fronte della stessa ad avanzare verso la superficie, in modo da mantenere fisso l'angolo di contatto. In situazioni metastabili, invece, si riscontra l'incremento dell'altezza della goccia deposta, con conseguente aumento dell'angolo di contatto, che da ϑ diviene θ_a . Allo stesso modo, se una rimozione di liquido da una superficie in condizioni di minima energia implicherebbe uno spostamento verso l'alto del fronte della goccia perché ϑ non cambi, in situazioni metastabili si ha un abbassamento del battente liquido e una riduzione dell'angolo sino a θ_r [22]. La differenza tra i due valori limite è definita isteresi dell'angolo di contatto (H) (Eq. 2.6.5):

$$H = \theta_a - \theta_r \quad (\text{Eq. 2.6.5})$$

L'isteresi è una proprietà termodinamica [22] e le sue cause sono generalmente legate alla rugosità e a eterogeneità delle composizioni chimiche sulla superficie solida.

La rugosità superficiale è trattabile con l'approccio di Wenzel, il quale definisce questa grandezza (r) come il rapporto fra area effettiva bagnata ed area geometrica:

$$r = \frac{A}{A_0} \geq 1 \quad (\text{Eq. 2.6.6})$$

L'equazione di Young viene pertanto modificata come:

$$\cos\theta_w = r\cos\theta_Y \quad (\text{Eq. 2.6.7})$$

in cui θ_W , angolo di Wenzel, è l'angolo apparente che viene misurato, mentre θ_Y l'angolo di Young effettivo. Per angoli di Young superiori a 90° , l'effetto della rugosità è aumentare il valore misurato; per angoli inferiori a 90° si ha comportamento opposto.

L'eterogeneità della composizione superficiale è invece considerabile grazie alla relazione di Cassie e Baxter. In una superficie caratterizzata da differenze di composizione, vi saranno differenze anche dal punto di vista del livello energetico delle sue parti. In particolare, si riscontreranno zone ad energia più elevata (cui corrispondono angoli di contatto inferiori, θ_r) e zone ad energia più bassa (cui corrispondono angoli di contatto superiori, θ_a). Il coseno dell'angolo di equilibrio, detto in questo caso angolo di Cassie, potrà dunque essere ricavato come una combinazione lineare dei coseni degli angoli superiori ed inferiori:

$$\cos\theta_c = f_a \cos\theta_a + f_r \cos\theta_r \quad (\text{Eq. 2.6.8})$$

essendo f_a ed f_r le frazioni della superficie ad energia rispettivamente inferiore e superiore.

Dal punto di vista sperimentale, gli approcci più importanti per la misura dell'angolo di contatto sono sostanzialmente due: i metodi goniometrici e i metodi tensiometrici. Questi ultimi, sono basati sulla misurazione della forza di adesione che agisce su un campione solido portato a contatto con il liquido. Fra di essi, si può menzionare il metodo del piatto di Wihelmy. Esso consiste nell'immergere verticalmente una lamina all'interno del liquido, in modo che solo una porzione risulti bagnata. Una volta estratta la lamina, si forma su di essa un menisco di liquido, e l'angolo di contatto è dunque calcolabile tramite un semplice bilancio di forze.

$$F = \gamma_{LG} p \cos\theta \quad (\text{Eq. 2.6.9})$$

In cui F è la forza di adesione esercitata dal liquido sul piatto, γ_{LG} la tensione liquida superficiale e p il perimetro bagnato.

L'approccio della goccia sessile (*sessile drop*) è invece il metodo goniometrico più importante. Consiste invece nella deposizione, sul substrato, di una goccia di liquido di tensione superficiale nota per poi misurarne direttamente l'angolo di contatto.

2.6.1.1 Materiali per le misure di angolo di contatto

Le misure sono effettuate attraverso il metodo della goccia sessile. È stato utilizzato uno strumento OCA 20 (Dataphysics Co.) equipaggiato con una fotocamera CCD e siringa Hamilton da 500 μL per deporre il liquido sul substrato. Vengono utilizzati acqua e diiodometano, in modo da comparare la bagnabilità della superficie all'acqua e ai solventi organici.

2.6.1.2 Metodo di calcolo della tensione superficiale

Il calcolo della tensione superficiale, eseguito tramite il software collegato allo strumento OCA 20, è effettuato applicando il metodo di Owens, Wendt, Rabel e Kaelble (metodo OWRK). Esso è basato sulla teoria di Fowkes, secondo la quale le interazioni intermolecolari attraverso l'interfaccia di due fasi avvengono esclusivamente tramite azione di forze dello stesso tipo [22]. La tensione superficiale può quindi essere pensata come la risultante di una somma di diversi contributi:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^h + \dots \quad (\text{Eq. 2.6.10})$$

Con γ^d contributo delle forze dispersive (forze di London), γ^p contributo delle forze polari e γ^h contributo dei legami a idrogeno.

Owens, Wendt, Rabel e Kaelble elaborarono un'estensione di questa teoria formulando un'equazione che lega le tensioni superficiali delle interfacce solido-liquido, solido-gas e liquido-gas tenendo conto dei contributi dispersivi e polari:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - 2\sqrt{\gamma_{SG}^d \gamma_{LV}^d} - 2\sqrt{\gamma_{SG}^p \gamma_{LG}^p} \quad (\text{Eq. 2.6.11})$$

Combinando tale risultato con l'equazione di Young (Eq. 2.6.4), si ottiene:

$$\gamma_{LV} - 2\sqrt{\gamma_{SG}^d \gamma_{LG}^d} - 2\sqrt{\gamma_{SG}^p \gamma_{LG}^p} + \gamma_{LG} \cos\theta = 0 \quad (\text{Eq. 2.6.12})$$

Dividendo ambo i membri per $2\sqrt{\gamma_{LG}^d}$:

$$\frac{\gamma_{LV}}{2\sqrt{\gamma_{LG}^d}} - \sqrt{\gamma_{SG}^d} - \sqrt{\frac{\gamma_{SG}^p \gamma_{LG}^p}{\gamma_{LG}^d}} + \frac{\gamma_{LG} \cos\theta}{2\sqrt{\gamma_{LG}^d}} = 0 \quad (\text{Eq. 2.6.13})$$

$$\frac{(1 + \cos\theta)}{2} \frac{\gamma_{LG}}{\sqrt{\gamma_{LG}^d}} = \sqrt{\gamma_{SG}^p} \sqrt{\frac{\gamma_{LG}^p}{\gamma_{LG}^d}} + \sqrt{\gamma_{SG}^d} \quad (\text{Eq. 2.6.14})$$

Ponendo:

$$y = \frac{(1 + \cos\theta)}{2} \frac{\gamma_{LG}}{\sqrt{\gamma_{LG}^d}} ; \quad x = \sqrt{\frac{\gamma_{LG}^p}{\gamma_{LG}^d}} \quad (\text{Eq. 2.6.15})$$

$$m = \sqrt{\gamma_{SG}^p} ; \quad q = \sqrt{\gamma_{SG}^d}$$

si vede immediatamente che la Eq. 2.6.16 è l'equazione di una retta, poiché è del tipo $y = mx + q$. Tale scrittura rappresenta il modello OWRK per il calcolo della tensione superficiale di un solido. γ_{LG} e le sue componenti polari e dispersive sono infatti note poiché dipendono esclusivamente dal

liquido con cui si effettua l'analisi (nel presente lavoro, acqua distillata e diiodometano). Pertanto, inserendo i valori opportuni di γ_{LG} per due diversi fluidi e misurando l'angolo di contatto di ognuno di questi con la superficie, si ottiene un sistema di due equazioni nelle due incognite $\sqrt{\gamma_{SG}^p}$ e $\sqrt{\gamma_{SG}^d}$. La somma dei loro quadrati permette di ricavare γ_{SG} . Graficamente, ciò equivale a determinare coefficiente angolare ed intercetta di una retta una volta noti due suoi punti.

The OWRK method

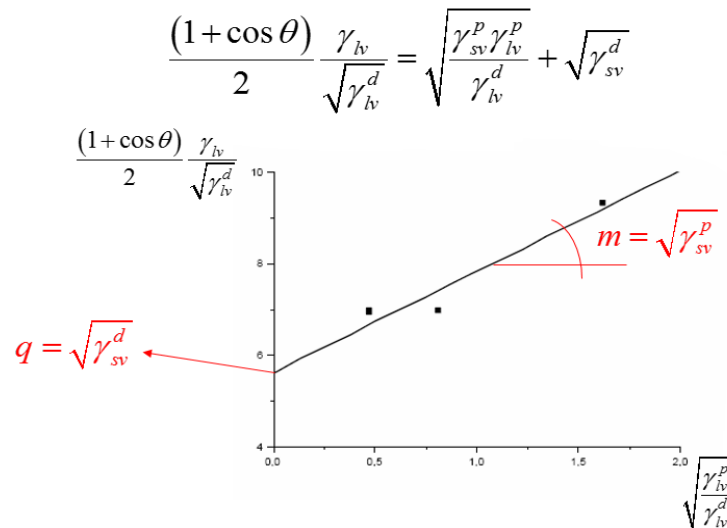


Fig. 2.6.3

Interpretazione grafica del metodo OWRK per il calcolo della tensione superficiale dei solidi

I valori di tensione superficiale per acqua è diiodometano, sono:

$$\text{ACQUA: } \gamma_{tot}^{H_2O} = 72.3 \frac{mN}{m} \quad \gamma_{H_2O}^d = 18.7 \frac{mN}{m} \quad \gamma_{H_2O}^p = 53.6 \frac{mN}{m}$$

$$\text{DIIDOMETANO: } \gamma_{tot}^{DIM} = 50.8 \frac{mN}{m} \quad \gamma_{DIM}^d = 49.5 \frac{mN}{m} \quad \gamma_{DIM}^p = 1.3 \frac{mN}{m}$$

2.6.2 Misure di adesione

L'adesione è una delle proprietà principali per un rivestimento, il quale non deve staccarsi dal substrato durante gli usi pratici.

È possibile definire l'adesione come l'interazione interatomica ed intermolecolare all'interfaccia fra due superfici [23]. Essa, dunque, rappresenta il fenomeno per cui due oggetti, messi a contatto, si attraggono reciprocamente ed hanno la tendenza a restare attaccati l'uno all'altro.

Il lavoro di adesione è invece definito come il lavoro per unità di superficie necessario per separare reversibilmente i due corpi.

L'adesione è inoltre dovuta ad interazioni il cui raggio d'azione è dell'ordine delle distanze intermolecolari ed esistono [23] tre principali approcci teorici per analizzarne il meccanismo:

- TEORIA TERMODINAMICA DELL'ADESIONE

Si basa sull'ipotesi che le interazioni fisiche tra le molecole siano sufficienti a garantire adesione efficace fra due materiali; è dunque un processo di equilibrio termodinamico all'interfaccia di questi ultimi. Le interazioni di tipo chimico sono assenti.

Perché le forze dovute alle interazioni fisiche siano efficaci, è necessario che substrato e adesivo siano in intimo contatto tra loro, come solitamente avviene nei sistemi che coinvolgono substrato solido e adesivo liquido. È perciò necessario, al fine di una buona adesione, che il liquido bagni il substrato.

Parlare di adesione in condizioni di equilibrio termodinamico significa dunque fare riferimento al problema della bagnabilità di una superficie solida, descrivibile tramite la legge di Young e la teoria di Fowkes [23], come mostrato al punto 2.6.1.

- ACCOPPIAMENTO MECCANICO

Il meccanismo di accoppiamento meccanico è basato sull'azione meccanica dell'adesivo che, in virtù della sua elevata capacità di penetrazione nelle cavità superficiali, provvede ad operare una sorta di incastro con la superficie dell'aderendo Fig. 2.6.4. L'efficacia dell'azione di incastro è testimoniata dalla più alta adesione che si raggiunge quando le superfici sono rugose. Accanto ad esso, inoltre, vi è la presenza di legami di Van der Waals tra substrato ed adesivo [24].

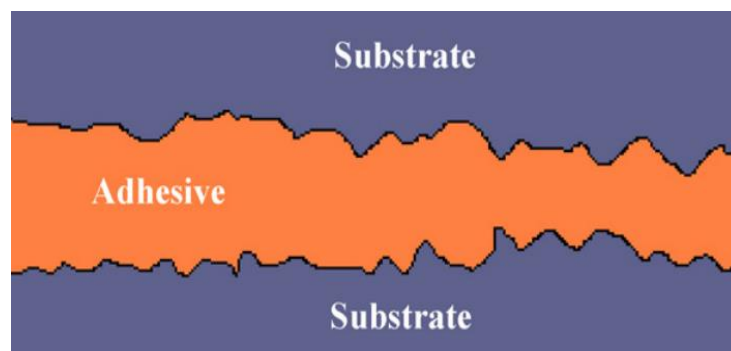


Fig. 2.6.4
Accoppiamento meccanico [23]

- LEGAMI MOLECOLARI

La teoria dell'adesione tramite legami molecolari è la più accettata per giustificare l'adesione di due materiali. Tale teoria coinvolge l'instaurazione di interazioni come dipolo-dipolo, van der Waals e legami ionici, covalenti e metallici. I meccanismi non sono pienamente compresi e vi sono varie ipotesi. Una di queste è basata su reazioni di strappo di idrogeno. Queste si verificano nel momento in cui si pongono in stretto contatto due superfici polimeriche, consentendo alle specie radicaliche di un substrato di attaccare l'altro, generando nuovi radicali, la cui ricombinazione porta all'instaurazione di un legame chimico fra i due materiali.

Per quanto riguarda invece l'adesione di un coating organico ad un substrato solido [23], si può dire che, all'aumentare del numero di legami chimici all'interfaccia adesivo-aderendo, la forza di adesione presenta un andamento a massimo. Una volta che il numero di legami ha superato una soglia critica, infatti, vi è un aumento della concentrazione degli sforzi all'interfaccia, che si riflette in una diminuzione della forza adesiva. Di conseguenza, una quantità eccessiva di legami chimici all'interfaccia adesivo-aderendo può avere effetti negativi sull'adesione del materiale.

Per quanto riguarda la misura della forza adesiva, si può dire che esistono più metodi, come pull-off test, peel test, shear test, cross-cut test. Essi possono fornire indicazioni qualitative, come il cross-cut test, o quantitative, come il pull-off test. In generale, si può comunque affermare che una valutazione diretta della forza di adesione, sia in termini qualitativi sia quantitativi, è sempre una misura di tipo distruttivo poiché occorre forzare il distacco del coating dalla superficie. All'interno del presente lavoro, sono state effettuate prove tramite il metodo del pull-off test, una tecnica comunemente usata per misurare l'adesione tra un substrato metallico e vernici/inchiostri [23].

2.6.2.1 Materiali per il pull-off test

È stato utilizzato un PosiTest AT-M Manual adhesion pull-off tester (DeFelsko). Sono stati impiegati due tipi di colla, la DP 760 e l'Araldite 2011, entrambe resine epossidiche.

2.6.2.2 Metodo per misure di pull-off

Mediante la colla, dei dolly (o pull stud) di acciaio da 20 mm di diametro vengono incollati alla lastra rivestita. Dopo un opportuno trattamento di curing (50°C e 4 ore per l'Araldite 2011, 80°C overnight per la DP 760) che consente alla colla di asciugare, si strappano verticalmente i dolly tramite il PosiTest, che va a misurare lo sforzo [MPa] applicato per il distacco.

Il metodo è schematicamente raffigurato in Fig. 2.6.5. In Fig. 2.6.6 è invece raffigurato l'apparato sperimentale impiegato.

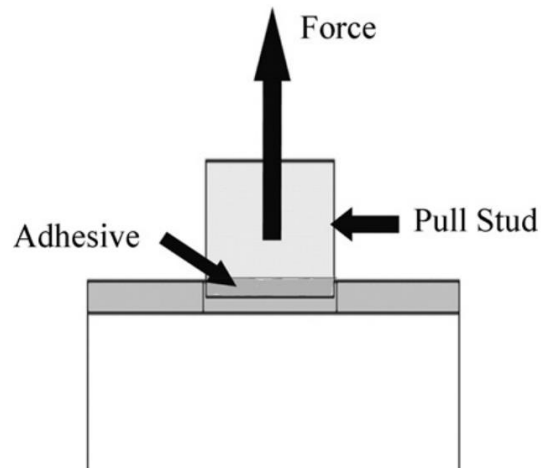


Fig. 2.6.5
Rappresentazione schematica di un pull-off test [23]

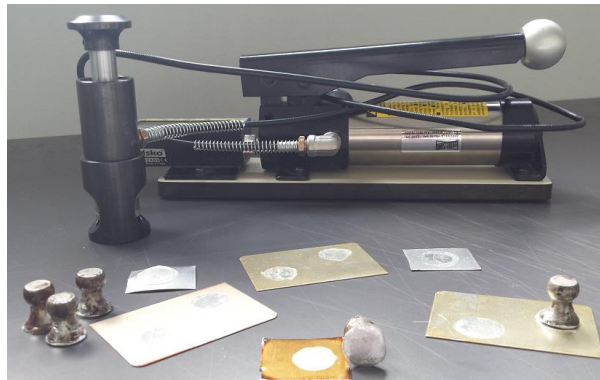


Fig. 2.6.6
Apparato sperimentale utilizzato per le misure di adesione ed esempi di campioni analizzati

2.6.3 Misure di profilometria

Scopo di queste prove è valutare quantitativamente spessore e rugosità dei rivestimenti. Si impiega un rugosimetro Microfocus (UBM) basato sulla focalizzazione dinamica, andando a raccogliere il riflesso di un laser inviato al campione e calcolandone le variazioni di quota rispetto al piano di focalizzazione. È possibile misurare grandezze fino all'ordine dei micrometri.

2.7 Analisi IR

La spettroscopia infrarossa costituisce una delle principali tecniche di analisi di un materiale ed ha il vantaggio di poter ricavare, in modo non distruttivo, informazioni sulla composizione di qualsiasi sostanza, sia essa disponibile in forma di liquido, solido, fibra, polvere ecc

Tale tecnica è basata sulle interazioni radiazione elettromagnetica-materia, più precisamente sulle vibrazioni presenti negli atomi di una molecola. Essi, infatti, non sono fissi in una precisa posizione ma in continua vibrazione l'uno rispetto all'altro. Le energie associate a queste vibrazioni sono quantizzate, cioè per una data molecola sono permessi solo alcuni livelli energetici vibrazionali. In molte molecole con legami covalenti, le energie associate con le transizioni tra livelli di energia vibrazionale corrispondono a frequenze della regione dell'infrarosso tra $4000-400\text{ cm}^{-1}$ [26]. Affinchè una molecola possa assorbire questa radiazione, la sua vibrazione deve causare una variazione periodica del momento dipolare di legame. Se due cariche sono tenute insieme da una molla, una variazione della distanza tra le cariche corrisponde ad una variazione del momento di dipolo. In generale, più grande è il momento di dipolo, più grande è il momento di dipolo, più grande sarà la variazione del momento di dipolo causata da una vibrazione. Ogni vibrazione che porta ad un sostanziale cambiamento del momento di dipolo è detta attiva all'infrarosso. Maggiore è la variazione, più intenso risulterà l'assorbimento. Legami covalenti le cui vibrazioni non causano una variazione del momento dipolare del legame, per esempio a causa di una simmetria della molecola, sono detti inattivi all'infrarosso [26].

Facendo in modo che la radiazione infrarossa attraversi il campione, se ne determina la frazione assorbita da quest'ultimo ad una certa lunghezza d'onda. Essa rappresenta l'energia assorbita dagli atomi per vibrare e, nello spettro finale che si ottiene, compare un picco in corrispondenza di ogni vibrazione dei legami.

Tali moti vibrazionali possono essere di tipologie diverse e il loro numero si ottiene partendo dall'analisi dei gradi di libertà (gdl) atomici. Data una molecola avente N atomi, infatti, i suoi gradi di libertà di movimento saranno $3N$. Se a questi se ne tolgono 3 dovuti alle traslazioni lungo gli assi (x , y e z) e 3 dovuti ai moti rotatori attorno agli stessi, resteranno $3N-6$ gdl, valore che coincide con il numero dei moti vibrazionali possibili. A questa regola fanno eccezione le molecole lineari, non avendo a disposizione la rotazione attorno all'asse passante per la molecola.

Le vibrazioni sono classificabili in vibrazioni di *stretching* (stiramento) e vibrazioni di *bending* (piegamento). Le prime consistono in un movimento ritmico, simmetrico o asimmetrico, degli atomi lungo l'asse di legame, causandone un periodico allungamento e accorciamento. Le seconde, invece, sono legate alla variazione dell'angolo di legame o al movimento relativo di gruppi di atomi rispetto al resto della molecola. I moti di bending sono ulteriormente suddivisibili in vibrazioni nel piano (*scissoring* e *rocking*) e fuori dal piano (*wagging* e *twisting*).

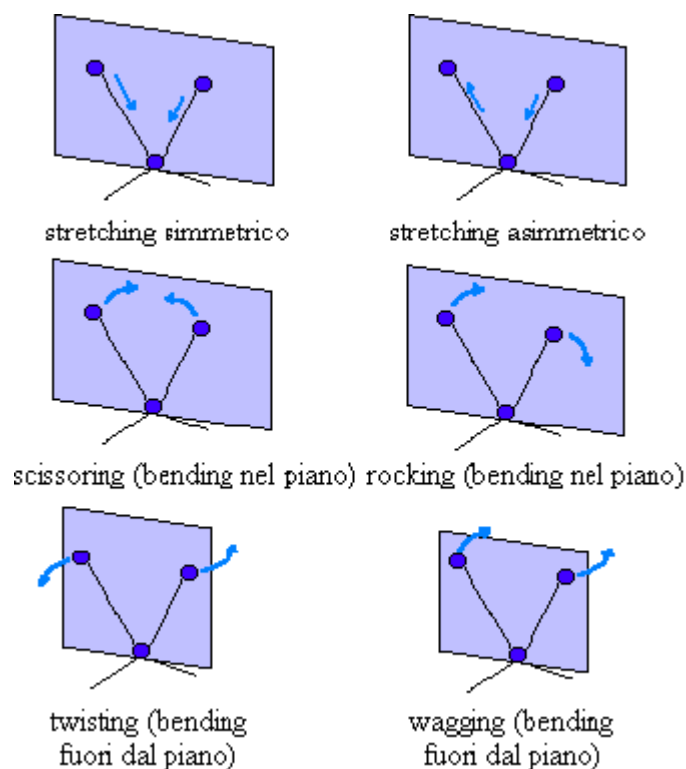


Fig. 2.7.1

Moti vibrazionali intramolecolari [25]

Una molecola colpita da una radiazione infrarossa ne assorbe l'energia solo quando questa ha la stessa frequenza di uno dei moti vibrazionali fondamentali. Ciò significa che le variazioni dei moti vibrazionali sono significative solo per una piccola parte della molecola, mentre in tutte le altre zone non si registra alcuna variazione. Differenze nel modo di vibrare sono anche individuabili nel tipo di atomi e nel tipo di legami fra essi. Atomi più piccoli, infatti, tendono a vibrare con frequenze più alte mentre le vibrazioni associate a legami singoli sono sempre a frequenze inferiori rispetto a quelle dei legami multipli.

Tutto ciò permette di ricavare informazioni preziose circa la composizione e la struttura del materiale in esame poiché gli spettri registrati presentano caratteristiche direttamente correlate con la chimica del substrato. Tale legame è espresso dai concetti di trasmittanza, assorbanza e dalla legge di Bouger-Lambert-Beer.

Dato un campione irradiato da un fascio di onde elettromagnetiche di intensità P_0 , esso tenderà ad assorbire parte di questa energia e a trasmetterne solo una quantità P , si definisce trasmittanza il rapporto fra P e P_0 :

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (\text{Eq. 2.7.1})$$

L'assorbanza è il logaritmo negativo della trasmittanza ed è direttamente collegata alla concentrazione del campione tramite l'equazione di Bouger-Lambert-Beer:

$$(\text{Eq. 2.7.2})$$

$$A = -\log_{10} T = -\log_{10} \frac{P}{P_0} = \varepsilon \ell c$$

dove ℓ [cm] è una proprietà geometrica del sistema definita come cammino ottico, c [mol/L] la concentrazione ed ε [L/(molcm)] è l'assorbanza molare, caratteristica di una data sostanza e costante a temperatura e pressione fissate.

La legge di Lambert-Beer mostra dunque che vi è una relazione lineare tra assorbanza e concentrazione di una certa specie.

2.7.1 Analisi infrarossi a trasformata di Fourier (FT-IR)

Le analisi IR sono conducibili sostanzialmente con due approcci: spettrofotometria a dispersione e spettrofotometria a interferenza. Nonostante la prima sia assai diffusa grazie soprattutto al basso costo, la seconda tecnica risulta più vantaggiosa perché consente di esaminare tutte le lunghezze d'onda contemporaneamente, garantendo misure più rapide. Ciò è possibile grazie all'applicazione della trasformata di Fourier. L'apparecchiatura sperimentale, schematicamente rappresentata in Fig. 2.7.2, è costituita da uno strumento noto come interferometro di Michelson. In esso è presente uno specchio mobile (M2), in grado di spostarsi di una distanza x . Prima di attraversare il campione (Sa), il raggio infrarosso è riflesso in parte da M1, fisso, e in parte da M2. Di conseguenza, il segnale che arriva al detector (D), è funzione della sola distanza x . L'applicazione a tale funzione della trasformata di Fourier consente di effettuare un cambio di variabile, passando ad una funzione nel dominio della frequenza. Il confronto con una misurazione preliminare (misura di background) permette infine di eliminare il rumore di fondo e di ottenere un grafico come quello di Fig. 2.7.2-C, che costituisce l'output finale del processo.

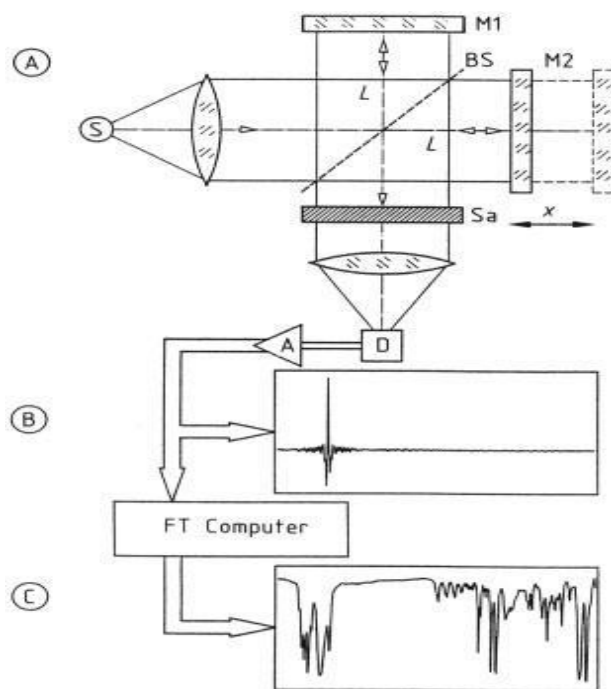


Fig. 2.7.2
Interferometro di Michelson [27]

2.7.1.1 Materiali e procedura per l'analisi FT-IR

L'analisi è stata effettuata in aria a temperatura ambiente, tramite uno strumento FT/IR-615 (Jasco Inc.). Il materiale da analizzare è stato depositato su un disco cristallino di NaCl e tutte le misure sono state precedute da un'analisi di background.

Questa tecnica è stata utilizzata per monitorare l'andamento della reazione di silanizzazione della lignina (prelevando ad intervalli di un'ora una piccola frazione della miscela reagente) e per ricavare informazioni circa la composizione delle formulazioni dei coating. In questo caso, la pastiglia di NaCl è sottoposta al medesimo trattamento delle lastre di alluminio. Prima di effettuare l'analisi FT-IR, le formulazioni sono infatti deposte tramite spin coating (1000 rpm 80 s) e successivamente poste in stufa a 200°C per 15 minuti.

L'analisi dei dati è effettuata tramite il software OMNIC Spectra Software (Thermo Scientific) e i parametri impostati sono una risoluzione di 2 cm⁻¹ e 64 scansioni, in un range di numeri d'onda compreso tra 4000 e 400 cm⁻¹.

2.8 Caratterizzazioni termiche

2.8.1 Calorimetria differenziale a scansione (DSC- *Differential Scanning Calorimetry*)

La temperatura di transizione vetrosa (T_g) è definita come la temperatura al di sopra della quale un polimero passa da uno stato vetroso ad uno stato gommoso. A temperature inferiori a T_g , le macromolecole sono virtualmente congelate nella loro posizione, con possibilità di movimento praticamente nulle; al di sopra della T_g , invece, esse cominciano a manifestare moti rotazionali e traslazionali [28]. La misura di questo parametro, assai rilevante per un polimero, può essere effettuata tramite la tecnica della calorimetria differenziale a scansione (DSC). Tale tecnica è utilizzata per l'analisi di diversi materiali, come polimeri, plastiche, ceramiche vetri, proteine o tessuti biologici e consente di osservare, oltre alle transizioni vetrose, anche fusioni, cristallizzazioni, evaporazioni e reticolazioni.

Le prove si effettuano tramite corse di riscaldamento e raffreddamento del substrato e di un riferimento. La velocità di tali corse è costante e dell'ordine dei 20 K/min. La legge fisica di riferimento è:

$$dQ = mc_p dT \quad (\text{Eq. 2.8.1})$$

avendo posto Q il calore scambiato, m massa del campione (generalmente fra i 15-20 mg) e c_p il suo calore specifico a pressione costante. Lo strumento misura il differenziale di calore necessario a mantenere substrato e riferimento alla stessa temperatura. Si ottiene dunque un segnale di flusso termico proporzionale al calore specifico del campione in esame, in funzione di temperatura e/o tempo. Convenzionalmente, in senso crescente sull'asse delle ordinate viene riportata la potenza associata ad un fenomeno esotermico. Una curva crescente, dunque, indica che il substrato sta cedendo calore all'ambiente; una pendenza negativa, invece, è associata a fenomeni endotermici, per il quale il campione tende a sottrarre energia all'ambiente. La transizione vetrosa, essendo simile ad una transizione del secondo ordine, appare come discontinuità sigmoidale endotermica e il suo valore è assunto come il valore di temperatura in corrispondenza del punto di flesso della curva (Fig. 2.8.1).

2.8.1.1 Materiali e procedura per le misure di DSC

Si utilizza uno strumento DSC 123e (Mettler-Toledo). I campioni, collocati all'interno di crogioli di alluminio, vengono sottoposti a corse da 25°C a 200°C, da 200°C a 25°C e nuovamente da 25°C a 200°C, a velocità di 20°C/min.

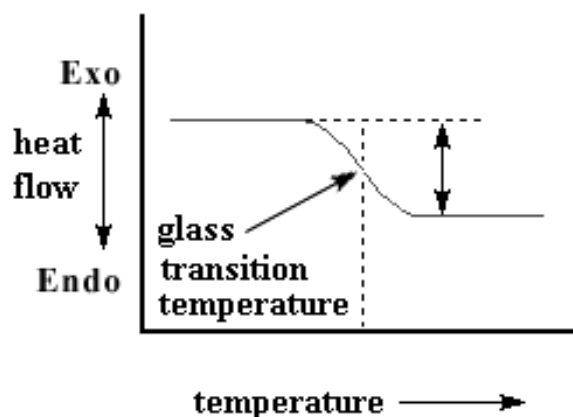


Fig. 2.8.1
Determinazione della T_g via DSC

2.8.2 Analisi termogravimetrica (TGA – Thermogravimetric Analysis)

L'analisi termogravimetrica consente di monitorare la variazione di massa di un materiale quando riscaldato, in conseguenza delle eventuali decomposizioni che esso subisce per lo sviluppo di prodotti gassosi. La TGA si rivela perciò un'analisi termica quantitativa di un campione, che non ne identifica la composizione, ma permette di studiarne termo degradazione e termo ossidazione. Il prodotto dell'analisi è costituito da grafici che rappresentano la funzione massa del campione nel dominio della temperatura e la relativa derivata.

La strumentazione, concettualmente molto semplice, è delicata e precisa e necessita di frequenti controlli periodici. Si tratta fondamentalmente di una bilancia di altissima precisione e di una fornace all'interno della quale il campione è scaldato a velocità controllata sino a temperature che possono alle volte superare i 1000°C.

Le condizioni di impiego della TGA dipendono dalle informazioni che si vogliono ottenere, tuttavia, nella maggior parte dei casi, il primo esperimento che si fa consiste nel caratterizzare rapidamente la degradazione di un materiale, con formazione di prodotti volatili, in seguito a riscaldamento. Tale processo può avvenire e in atmosfera inerte (N_2) e in atmosfera reagente (aria), in modo da valutare l'effetto della presenza di reazioni di combustione e ossidazione.

Per quanto riguarda i polimeri, molto utilizzata, l'analisi termogravimetrica è legata allo studio della stabilità termica, in particolare si mira ad indagare se un certo polimero sia utilizzabile a temperature superiori a quella ambiente. Ciò coincide con la determinazione della T alla quale si può scaldare un polimero senza che subisca trasformazioni irreversibili con conseguente alterazione delle proprietà.

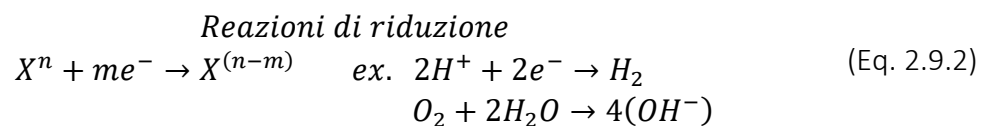
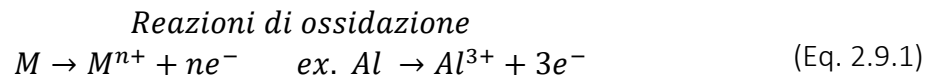
2.8.2.1 Materiali e metodi per la TGA

Si utilizza uno strumento del tipo TGA Q 5000 (TG Instruments). La temperatura è fatta variare da 25°C a 800°C a 10°C/min, monitorando costantemente l'andamento della massa del campione nel tempo. Si conduce l'esperimento sia in aria che in azoto.

2.9 Prove di corrosione

Lo scopo di queste prove è monitorare il comportamento anodico e catodico del materiale, in modo da misurare la corrente che lo attraversa. Essa, per evitare la corrosione, dovrà essere la più bassa possibile.

Le reazioni chimiche coinvolte in una cella elettrochimica sono le reazioni di ossidazione, aventi luogo all'anodo, e le reazioni di riduzione, aventi luogo al catodo.



Data una cella elettrochimica, se questa non è in condizioni di equilibrio termodinamico, il potenziale dei suoi elettrodi non sarà quello di equilibrio, ma si scosterà da esso. Tale scostamento è definito polarizzazione (η) ed il suo valore assoluto è chiamato sovratensione [28]. La conoscenza della polarizzazione, dunque, permette di determinare la differenza di potenziale (d.d.p.) di una cella in condizioni reali (non all'equilibrio) e, pertanto, risulta estremamente importante per rilevare la corrente che attraversa il materiale di interesse. Occorre distinguere tra regime chimico, di mass transfer e ohmico [29] (Fig. 2.9.1).

- REGIME CHIMICO

In questo caso la velocità globale del processo corrosivo è controllata dall'atto reattivo, che, dunque, costituisce l'elemento limitante.

Lo scostamento degli elettrodi dal potenziale di equilibrio è definito, in questo caso, come polarizzazione di attivazione, poiché la d.d.p. in gioco deve essere tale da superare l'energia di attivazione della reazione. La polarizzazione viene espressa dunque tramite la legge di Julius Tafel, che la dedusse sperimentalmente nel 1905:

$$\eta_{att} = \beta \log_{10} \frac{j}{j_0} = a + b \log_{10} j \quad (\text{Eq. 2.9.3})$$

Avendo posto j e j_0 [A/cm^2] la densità di corrente alle condizioni del sistema e all'equilibrio, rispettivamente. Si vede quindi che, in questo caso, la sovratensione ha un andamento lineare con il logaritmo della densità di corrente.

- REGIME DI MASS TRANSFER

Si parla in questo caso di polarizzazione per concentrazione. Tali condizioni si verificano nel momento in cui l'elemento controllante per la velocità del processo è rappresentato dal trasporto di materia. In questa situazione, se si considera per esempio la reazione di sviluppo di idrogeno, $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$, si ha che la concentrazione degli H^{+} sulla superficie dell'elettrodo è significativamente diversa da quella del bulk dell'elettrolita. Vi è dunque la

presenza di uno strato limite δ che rappresenta una zona di impoverimento [29]. Ciò si verifica quando le velocità di reazione sono alte e/o per basse concentrazioni di H^+ [28].

In presenza di limitazioni diffusive, dato che la superficie dell'elettrodo non è rapidamente rifornita di materiale fresco, la corrente non può aumentare indefinitamente e, di conseguenza, raggiunge un valore limite i_L [A], a cui è associata una densità di corrente limite j_L [A/cm²] esprimibile come [29]:

$$j_{i,L} = \frac{nF}{\delta} \mathcal{D}_i C_i \quad (\text{Eq. 2.9.4})$$

in cui F è la costante di Faraday (96485 C/mol_{elettroni}), n il numero di moli di elettroni, δ lo spessore dello strato limite, \mathcal{D}_i [cm²/s] il coefficiente di diffusione della specie i -esima, C_i [mol/cm³] la sua concentrazione e $j_{i,L}$ la densità di corrente limite della specie i .

La relazione che lega la corrente limite alla sovratensione per concentrazione è:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_L} \right) = 2.3 \frac{RT}{nF} \log_{10} \left(1 - \frac{j}{j_L} \right) \quad (\text{Eq. 2.9.4})$$

Per reazioni di riduzione sono possibili sia la polarizzazione per concentrazione sia la polarizzazione per attivazione; per le reazioni di ossidazione, invece, è possibile la sola polarizzazione per attivazione poiché, essendo queste reazioni del tipo $M \rightarrow M^{n+}$, la concentrazione del metallo sulla superficie dell'elettrodo sarà sempre elevata e, di conseguenza, tale fattore non sarà mai limitante.

- REGIME OHMICO

Questo regime si ha nel momento in cui il comportamento del sistema è condizionato dalle cadute di potenziale all'interno dell'elettrolita. Quando questa resistenza dovesse essere elevata, si rende necessaria l'applicazione di una grande differenza di potenziale [29].

Un sistema elettrochimico è dunque caratterizzato da un valore di corrente e da un valore di potenziale. Tale legame è rappresentabile in un diagramma semilogaritmico, sulla cui ordinata si riporta il potenziale mentre sull'ascissa si rappresenta il logaritmo decimale della densità di corrente.

Si ottengono in tal modo le curve caratteristiche di un elettrodo (Fig. 2.9.1). La loro pendenza (m) permette di discriminare tra processi anodici, in cui si ha $m > 0$, e processi catodici, per i quali si ha $m < 0$.

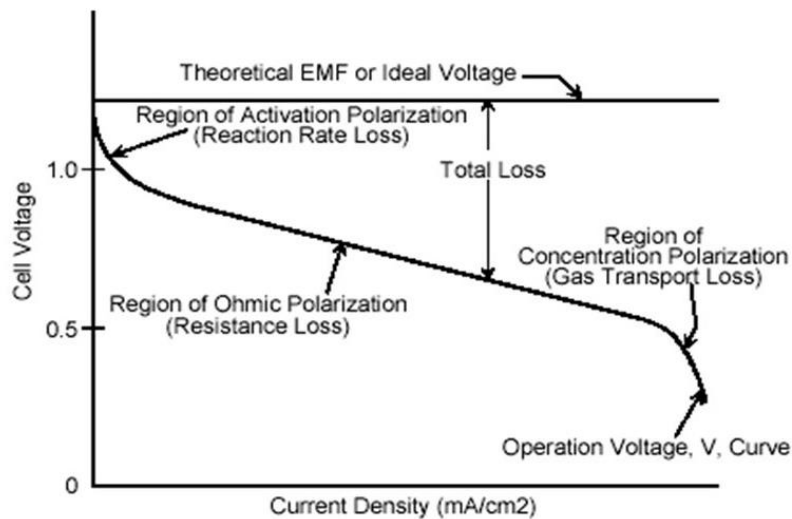


Fig. 2.9.1

Curva di polarizzazione per un processo catodico [30]

Nel caso di un processo anodico, la curva di polarizzazione assume l'andamento di Fig. 2.9.2 e, in questo caso, il valore del potenziale di equilibrio (E_{eq}) identifica il minimo voltaggio da applicare al sistema per avere corrosione. Per potenziali inferiori saranno invece favorite le reazioni di riduzione ed è possibile, nei rarissimi casi in cui nell'ambiente siano sciolti ioni metallici, avere deposizione di metallo sul substrato.

Processo anodico , dissoluzione di un metallo.

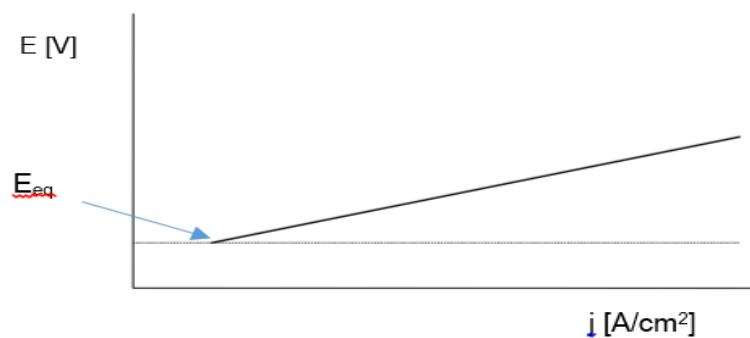
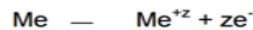


Fig. 2.9.2

Curva di polarizzazione per un processo anodico [31]

Nel caso di processi catodici, invece, la pendenza della curva caratteristica dell'elettrodo è negativa (Fig. 2.9.1) e si può avere la presenza anche della polarizzazione per concentrazione (assente nel caso precedente). In questa situazione, il valore del potenziale di equilibrio è significativo perché rappresenta il valore di E [V] al di sotto del quale (potenziali meno nobili) è favorita la reazione di riduzione. La grande utilità delle curve caratteristiche degli elettrodi di una cella si ha però nel momento in cui vengono utilizzate in combinazione (Fig. 2.9.3). In questo modo, si possono ricavare due informazioni di grande importanza. La prima è che, se la curva anodica e catodica si

intersecano, la corrosione è termodinamicamente possibile. Il potenziale di corrosione e la densità di corrente di corrosione sono facilmente deducibili dal grafico. La velocità di dissoluzione sarà ovviamente correlata alla densità di corrente. Minore è quest'ultima, infatti, minore è la corrente che attraversa il sistema e, di conseguenza, la velocità di corrosione è minima. La seconda informazione deducibile dalla Fig. 2.9.3 è che la corrosione può avvenire solo se il potenziale di equilibrio catodico è più nobile (maggiore) del potenziale di equilibrio anodico. Il rame (Fig. 2.9.3) non può infatti corrodere in ambiente acido poiché il suo potenziale di equilibrio è maggiore rispetto a quello di riduzione dell'idrogeno, a differenza di quanto accade, per esempio, con il ferro.

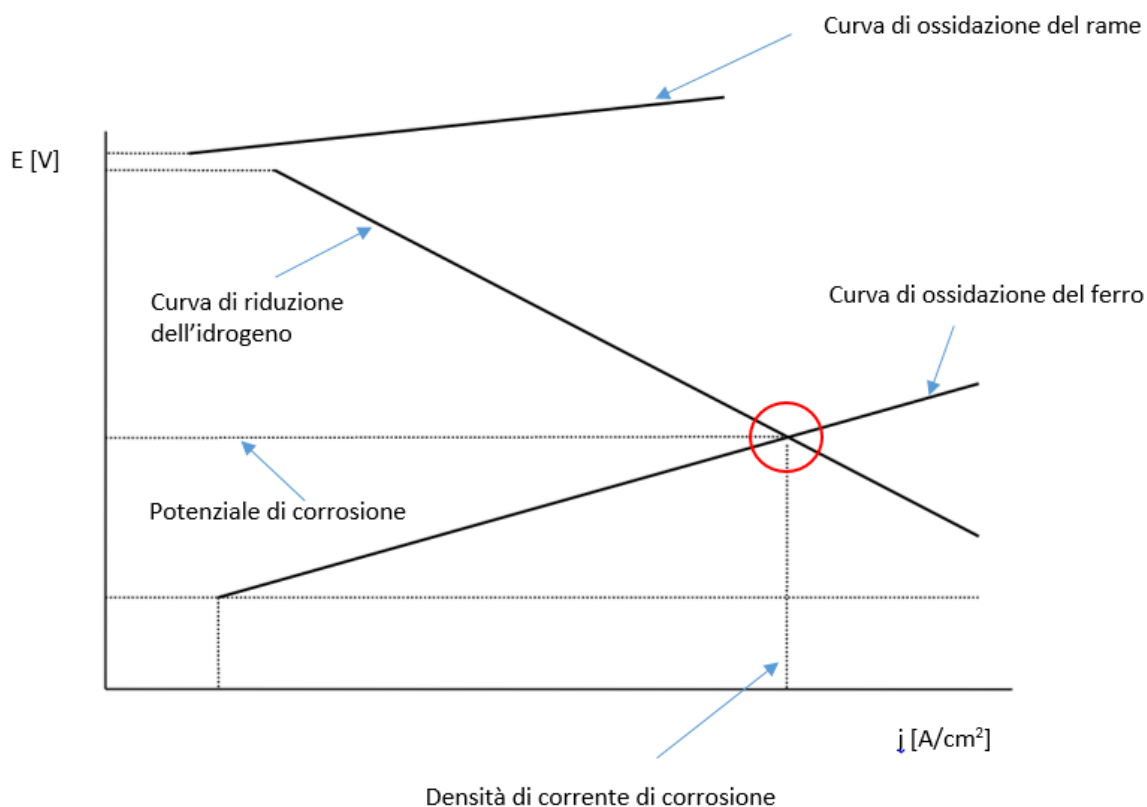


Fig. 2.9.3
Combinazione curve di polarizzazione [31]

Occorre infine rammentare che la curva anodica non presenta solo il tratto lineare. Nella sua forma più generale, infatti, assume una conformazione a "S", descrivente la transizione attivo-passivo del metallo. Al crescere del potenziale, dopo il tratto lineare, si ha la presenza di una zona di passività, in cui la corrente non aumenta, anzi resta molto piccola, nonostante E cresca. Ciò è dovuto alla formazione, sulla superficie del metallo, di uno strato di ossido che costituisce una barriera protettiva contro il passaggio della corrente. Per potenziali superiori a E_f , tuttavia, il comportamento torna ad essere lineare poiché E , a questo punto, è diventato talmente grande da riuscire a superare la protezione offerta dall'ossido. Si parla in questo caso di comportamento transpassivo (Fig. 2.9.4). L'obiettivo delle prove di corrosione è dunque quello di tracciare questo tipo di grafici per i campioni d'interesse.

La parte inferiore delle curve descriverà le condizioni per cui essi si comporteranno da catodi, divenendo sito per la reazione di produzione di idrogeno. Il tratto superiore rappresenterà invece l'andamento anodico, per la quale si avrà dissoluzione del materiale.

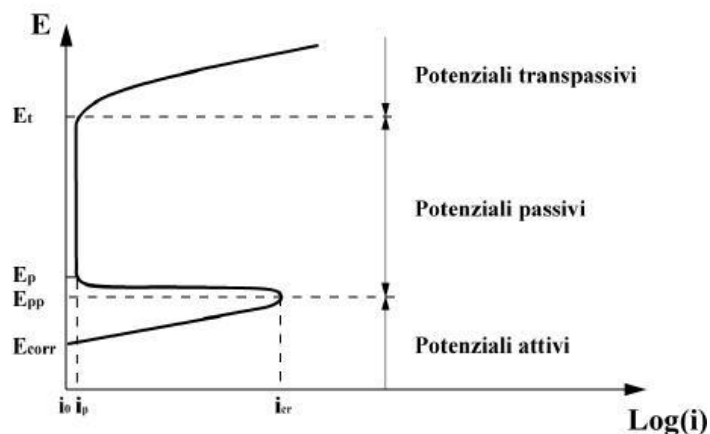


Fig. 2.9.4

Curva di polarizzazione per transizione attivo-passivo di un metallo [32]

2.9.1 Materiali e metodi per le prove di corrosione

Si eseguono prove potenziodinamiche utilizzando un potenziostato-galvanostato modello 273A (EG&G PRINCETIN RESEARCH).

La procedura prevede anzitutto la schermatura di parte del campione – attraverso un nastro adesivo isolante tipo Kapton – di modo che ne resti libera solo una porzione ad area nota. Si monta a questo punto la cella, formata da tre elementi principali: il *working electrode* (il campione schermato), il controelettrodo –costituito da un piccolo avvolgimento di filo metallico platinato-, e l'elettrodo di riferimento. Quest'ultimo è l'elettrodo al calomelano il cui potenziale rispetto a quello dell' H_2 è +240 mV. L'elettrolita della cella è invece una soluzione al 5% di NaCl.

Le condizioni operative adottate sono una velocità di scansione di 5 mV/s da -0.5 V vs OCP a +0.5 V, dove per OCP si intende il potenziale di circuito aperto (*Open Circuit Potential*).

Al termine delle prove, i dati vengono raccolti e utilizzati per tracciare le curve di polarizzazione, andando a determinare la corrente limite di corrosione.

I dati misurati sono sempre confrontati con un alluminio passivato standard. Il trattamento standard prevede: pulizia alcalina della superficie, lavaggio, ossidazione in acido solforico, lavaggio, sigillatura in acqua bollente, asciugatura in forno.

2.10 Riferimenti

- [1] Stéphanie Laurichesse, Luc Avérous, *Chemical modification of lignin: Towards biobased polymers*, Progress in Polymer Science 39 (2014) 1266-1290
- [2] <http://www.alluminio.com/infolamiere/files/LEGA-3003.pdf> - Ultimo accesso: 14-3-2016
- [3] <https://it.wikipedia.org/wiki/Diodometano> - Ultimo accesso. 15-3-2016
- [4] https://en.wikipedia.org/wiki/Dibutyltin_dilaurate - Ultimo accesso: 15-3-2016
- [5] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/> - Ultimo accesso: 15-3-2016
- [6] Valeria Passoni, Carmela Scarica, Marinella Levi, Stefano Turri, Gianmarco Griffini, *Fractionation of industrial softwood kraft lignin: solvent selection as a tool for tailored material properties*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, DOI: 10.021/acssuschemeng.5b01722
- [7] Lingjie Li, Jinglei Lei, Wenting Xu, Xia Jing, Xia Jing, Xiaotong Ou, Shengmao Wu, Nianbing Li, Shengtao Zhang, *A sol-bath gel approach to prepare hybrid coating for corrosion protection of aluminium alloy*, Surface&Coatings Technology 279 (2015) 72-78
- [8] Nimesh Pokhrel, Phani Kiran Vabbina, Nezih Pala, *Sonochemistry: Science and Engineering*, Ultrasonics Sonochemistry 29 (2016) 104–128
- [9] <http://www.soltec.it/d1/it/principi-lavaggio-ultrasuoni> - Ultimo accesso: 15-3-2016
- [9] Harald Brachhold, Richard Müller, Günter Pross, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry - Plasma Reactions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, Weinheim (Austria)
- [10] Hee-Il Yooa, Ho Seok Kima, Bong Guen Honga,b, Ihn-Cheol Sihnc, Kwang-Hyeon Limc, Byung-Joo Limc, Se Youn Moon, *Hafnium carbide protective layer coatings on carbon/carbon composites deposited with a vacuum plasma spray coating method*, Journal of the European Ceramic Society 36 (2016) 1581–1587
- [11] Se Youn Moon, Chea Hong Choi, Ho Seok Kim, Philyoung Oh, Bong Guen Hong, Suk Kwon Kim, Dong Won Lee, *Thick tungsten coating on ferritic–martensitic steel applied with a vacuum plasma spray coating method*, Surface and Coatings Technology 36 (2015) 225-231
- [12] Rory Wolf, Amelia Carolina Sparavigna, *Role of Plasma Surface Treatments on Wetting and Adhesion*, Engineering 2 (2010) 397-402
- [13] DYNE TECHNOLOGY - <http://www.dynetechnology.co.uk/applications/cleaning-metals/> - Ultimo accesso: 15-3-2016
- [14] Gianmarco Griffini, Valeria Passoni, Raffaella Suriano, Marinella Levi, and Stefano Turri, *Polyurethane Coatings Based on Chemically Unmodified Fractionated Lignin*, ACS Sustainable Chemistry&Engineering 3 (2015) 1145-1154

- [15] C. Jeffrey Brinker, *Dip Coating*, in Theodor Schneller, Rainer Waser, Marija Kosec, David Payne, *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, Springer, 1st Edition, 2013, Verlag-Wien (Austria)
- [16] http://www.toa-otical.com/news/img/dip_coart.png - Ultimo accesso: 15-3-2016
- [17] Dunbar P. Birnie III, *Spin Coating: Art and Science*, in Theodor Schneller, Rainer Waser, Marija Kosec, David Payne, *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, Springer, 1st Edition, 2013, Verlag-Wien (Austria)
- [18] <http://www.ossila.com/pages/spin-coating> - Ultimo accesso: 15-3-2015
- [19] Niranjan Sahu, B Parija, S Panigrahi, *Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review*, Indian Journal of Physics 83 (2009) 493-502
- [20] www.expertsystemsolutions.com – Ultimo accesso: 15-2015
- [21] www.manutenzione-online.com – Ultimo accesso. 15-3-2015
- [22] Chi-Ming Chan, *Polymer Surface Modification and Characterization*, Carl Hanser Verlag, 1st Edition, 1993, Munich (Germany)
- [23] Firas Awaja, Michael Gilbert, Georgina Kelly, Bronwyn Fox, Paul J. Pigram, *Adhesion of Polymers*, Progress in Polymer Science 34 (2009) 948-968
- [24] Luca di Palma, *Tecnologia dei Materiali e Chimica Applicata*, Società Editrice Esculapio, 1st Edition 2016 (Italy)
- [25] http://apple.csgi.unifi.it/~restauro/conservazione/grassi/pagine/FT_IR.htm - Ultimo accesso: 15-3-2016
- [26] Brown, Foote, Iverson, Anslyn, *Chimica Organica*, EdiSES, 4th Edition, 2010, Napoli (Italy)
- [27] Hans-Ulrich Gremlich, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry - Infrared and Raman Spectroscopy*, 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- [28] William D. Callister Jr, *Scienza e ingegneria dei materiali una introduzione*, EdiSES, 7th Edition, 2008, Napoli (Italy)
- [29] Tberiu M. Leib, Carmo J. Pereira, *Reaction Kinetics*, in Don W. Green, Robeert H. Perry, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, McGraw Hill, 8th Edition, 2008, New York (USA)

[30] www.h2training.eu – Ultimo accesso: 15-3-2016

[31] Scheda tecnica fondamenti della protezione dalla corrosione
http://www.ivea.it/allegati/1013576/1064/scheda-tecnica_fondamenti-della-protezione-dalla-corrosione.pdf - Ultimo accesso: 15-3-2016

[32] <http://decapaggio-passivazione.it/testare-la-passivazione-curve-di-polarizzazione> - Ultimo accesso: 15-3-2016

Capitolo 3

Risultati e discussione

Si riportano di seguito i risultati delle prove effettuate in questo lavoro di tesi, il cui scopo è la formulazione di primer anticorrosivi per alluminio basati sulla lignina.

Verrà anzitutto caratterizzato il processo di lavaggio del metallo in oggetto (lega AA 3003 H14), mostrando come la procedura messa a punto sia realmente in grado di pulire la superficie esponendo all'ambiente esterno solo lo strato di ossido. Subito dopo saranno descritti i processi di silanizzazione del metallo e della lignina, che costituiscono i due diversi approcci con cui si è cercato di migliorare l'interazione lignina-metallo tramite l'utilizzo di organosilani. Il passo successivo sarà quello di caratterizzare i materiali preparati, dei quali, anzitutto, saranno studiate la composizione chimica, tramite analisi IR; le transizioni termiche, attraverso curve di DSC e la stabilità termica mediante prove di termogravimetria.

Note tali proprietà, si andrà a descrivere nel dettaglio i coating realizzati, confrontandoli in termini di tipo di lignina, sua concentrazione (sempre intesa come $g_{\text{lignina}}/mL_{\text{solvente}}$), tecnica di deposizione, forza di adesione, bagnabilità, tensione superficiale e rugosità. Tali indagini concluderanno la parte di caratterizzazione dei materiali. La seconda parte del capitolo, verrà dedicata alle prove di carattere applicativo, volte a determinare le prestazioni dei coating formulati. Maggiore spazio, in questa sede, verrà dato alle formulazioni ad alta concentrazione, in modo da studiare le proprietà di un vero coating e non di un monolayer di materiale. A tal proposito, si confronterà la procedura di lavaggio messa a punto nel lavoro con una proposta dalla letteratura [1], per comprendere se e quanto le proprietà dei primer di lignina sono influenzate dal pretrattamento dell'alluminio. Il confronto verrà svolto tramite prove di pull-off, valutando l'adesione dei materiali formulati al metallo lavato con i due approcci.

Il secondo livello delle prove applicative sarà invece costituito dal confronto, ancora in termini di adesione, dei coating di lignina con materiali commerciali. Uno degli obiettivi che ci si prefigge, infatti, è valutare se la lignina può essere impiegata come promotore dell'adesione tra un metallo e un top-coat, come una vernice. Per questa ragione, si effettueranno prove di pull-off volte a indagare l'interazione metallo-primer (commerciale o di lignina) e top-coat-primer (commerciale o di lignina).

Da ultimo, si eseguiranno prove potenziodinamiche per esplorare le proprietà anticorrosive dei coating formulati. Gli esiti di queste misure saranno confrontati con quanto proposto dalla letteratura scientifica, in modo da pesare il più oggettivamente possibile le caratteristiche dei primer sostenibili formulati.

3.1 Lavaggio dell'alluminio

La prima operazione compiuta per realizzare i rivestimenti è l'operazione di lavaggio dell'alluminio. Al fine di una corretta ed efficace deposizione è infatti opportuno che la superficie metallica sia pulita da ogni tipo di polvere, sporco o residui di oli di fabbricazione rimasti, al fine di lasciare lo strato di Al_2O_3 esposto all'atmosfera e in grado di interagire con i coating. È perciò messa a punto una procedura di lavaggio –basata su ultrasuoni in presenza di 2-propanolo e trattamento al plasma- i cui effetti sono analizzati in termini di angolo di contatto e di misura della tensione superficiale. I risultati si riportano in Tab. 3.1.1.

Tab. 3.1.1
MISURE DI ANGOLO DI CONTATTO E TENSIONE SUPERFICIALE
DELLE LASTRE DI ALLUMINIO LAVATE

	θ_{H_2O} [°]	θ_{DIM} [°]	$\gamma_{tot} \left[\frac{mN}{m} \right]$	$\gamma^p \left[\frac{mN}{m} \right]$	$\gamma^d \left[\frac{mN}{m} \right]$
<i>Lastra TQ</i>	95.4±1.9	51.8±1.1	33.3±0.7	1.30±0.03	32.0±0.7
<i>2p</i>	90.0±1.7	48.9±0.8	35.1±0.6	2.05±0.04	33.0±0.6
<i>2p + p</i>	11.0±0.4	37.2±1.5	72.6±3.0	43.2±1.8	29.3±1.2

- Lastra TQ* *lastra di alluminio tal quale, senza nessun trattamento;*
2p *lastra di alluminio sottoposta a lavaggio di due ore in ultrasuoni in presenza di 2-propanolo;*
2p + p *lastra 2p successivamente plasmata con aria per 5 minuti a 150 W;*
 θ_{H_2O} *angolo di contatto con acqua;*
 θ_{DIM} *angolo di contatto con diiodometano;*
 γ_{tot} *tensione superficiale totale del materiale;*
 γ^p *componente polare della tensione superficiale;*
 γ^d *componente dispersiva della tensione superficiale (dovuta alle interazioni deboli).*

Si nota che gli angoli di contatto, sia con acqua che con diiodometano, tendono a diminuire passando dalla lastra tal quale al trattamento al plasma. Ciò significa che migliorano la bagnabilità della superficie e la sua interazione con solventi sia organici sia polari. Si vede, inoltre, come l'effetto del lavaggio ultrasonico, da solo, sia relativamente limitato poiché gli angoli di contatto si abbassano di pochi gradi (5° per l'acqua e 3° nel caso del diiodometano), mentre è il trattamento al plasma a risultare veramente efficace. L'angolo di contatto con il solvente organico, infatti, cala ulteriormente di una decina di gradi mentre θ_{H_2O} passa addirittura da 90.0° a 11.0° (Fig. 1.3.1).

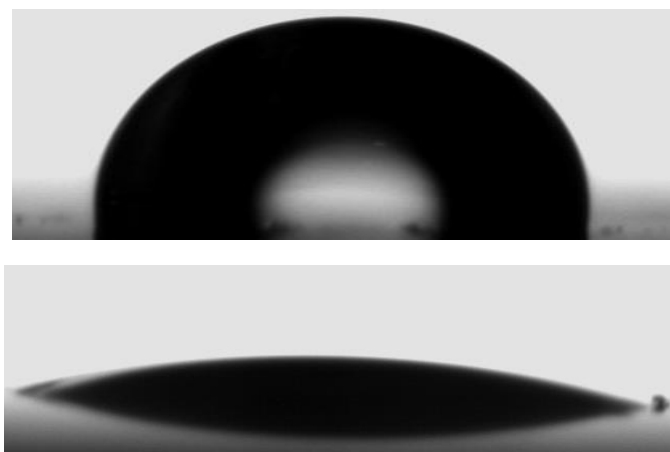


Fig. 3.1.1

Angoli di contatto con acqua per la lastra TQ (a) e la lastra 2p+p (b)

Ciò si deve all'azione delle particelle cariche (ioni, radicali) presenti nel plasma, in grado di attaccare efficacemente la superficie dell'alluminio, senza alterarne la composizione di bulk [2].

La variazione dell'angolo di contatto costituisce dunque un indice di come la polarità della superficie aumenti e, di conseguenza, permette di ritenere che essa sia stata adeguatamente pulita. Tale ipotesi è verificata dall'andamento della tensione superficiale. γ_{tot} , infatti, pari a 1.31 mN/m per la lastra sporca, diviene 2.05 mN/m dopo il trattamento in ultrasuoni ed arriva a 72.63 mN/m una volta plasmata. Questo comportamento si deve alla componente polare della tensione superficiale. γ^d , infatti, varia molto poco, aggirandosi sempre intorno ai 30 mN/m, segno che le interazioni deboli, dovute alle forze di London, non subiscono significative alterazioni; γ^p , invece, cresce di 40 volte. Ciò è segno di un grande incremento delle interazioni polari, spiegabile solo attraverso un grande quantitativo di ossigeno sulla superficie metallica. Si può quindi concludere che la procedura di lavaggio sviluppata è in grado di pulire adeguatamente il substrato, esponendo l'ossido di alluminio all'ambiente esterno.

Al fine di meglio caratterizzare il lavaggio, l'effetto della plasmatura è stato monitorato nel tempo, studiandone l'evoluzione nell'arco delle 24 ore successive al trattamento. Si è evidenziato che l'angolo di contatto diviene $19.3^\circ \pm 3.8^\circ$ con acqua e $41.2^\circ \pm 1.8^\circ$ con diiodometano, a cui corrisponde una tensione superficiale totale di 69.8 mN/m, con $\gamma^p = 42.0$ mN/m e $\gamma^d = 27.8$ mN/m. Si registra dunque un aumento sia di θ_{H_2O} sia di θ_{DIM} , segno che la superficie tende a sporcarsi nuovamente. I valori misurati, tuttavia, sono assai lontani da quelli registrati per la lastra TQ, indicazione che, anche un giorno dopo il trattamento, il metallo continua ad esporre all'esterno la gran parte dello strato di ossido. Si può dunque concludere che tale operazione possiede, nel tempo, una certa stabilità poiché il suo effetto viene smarrito lentamente. Ciò è chiaramente rilevante per quanto riguarda la successiva deposizione, poiché significa che la procedura sviluppata è in grado di garantire efficacemente che i coating formulati siano sempre in grado di interagire direttamente con l'ossido di alluminio.

Dal punto di vista della superficie, inoltre, si ha che la lastra lavata in ultrasuoni e successivamente plasmata possiede una rugosità di (0.57 ± 0.04) μm .

La lastra lavata è da ultimo caratterizzata tramite misure di pull-off. Queste prove, eseguite sulla superficie pulita e non rivestita, costituiscono una sorta di taratura della colla (Araldite 2011), poiché se ne valuta l'adesione al metallo. Si rileva uno sforzo di adesione pari a (1.5 ± 0.2) MPa.

3.2 Silanizzazione delle lastre di alluminio

Obiettivo di questa operazione è la deposizione, sulla superficie metallica lavata, di uno strato di silano (IPTMS o GPTMS) che funga da promotore dell'adesione alluminio-primer di lignina.

Alla vista, la lastra silanizzata appare a tratti più opaca rispetto a quella plasmata, esteticamente identica a quella grezza. L'aspetto esteriore della lastra, dunque, fornisce un primo criterio per vagliare la bontà del processo condotto.

Le tecniche di caratterizzazione utilizzate per valutare l'efficacia della silanizzazione sono l'angolo di contatto con acqua e le misure di pull-off.

L'angolo di contatto con acqua equivale a $49.7^\circ \pm 2.9^\circ$ per la lastra trattata con IPTMS e a $47.4^\circ \pm 3.2^\circ$ per la lastra trattata con GPTMS. Tali valori indicano una superficie più idrofoba rispetto a quella della sola lastra lavata, a causa della presenza di catene organiche all'interno delle molecole di silano. Le superfici silanizzate, però, sono comunque molto più idrofile della lastra grezza o di quella che si ottiene dal trattamento in ultrasuoni, grazie ai gruppi polari isocianato (nell'IPTMS) ed epossido (nel GPTMS).

I test di pull-off mostrano buone adesioni tra silani ed alluminio. Si registrano infatti valori dell'ordine di (2.3 ± 0.5) MPa per il GPTMS e (1.7 ± 0.3) MPa per l'IPTMS.

Il processo di adesione silano-metallo è dovuto alla condensazione tra lo strato di Al_2O_3 e i gruppi $-\text{OMe}$ dei silani, reazione catalizzata dall'acido acetico. La dissociazione di quest'ultimo arricchisce infatti il sistema di H^+ , incrementando la tendenza dell'ossigeno dell'ossido a formare OH^- e, strappando successivamente un H al silano, H_2O . Si comprende dunque come, in seguito a questo tipo di reazione, il silano venga a trovarsi disposto sulla lastra in maniera ordinata, orientando verso l'alto i gruppi funzionali (isocianato o epossido), creando molti siti attivi per successive reazioni con la lignina che verrà deposta.

3.3 Silanizzazione della lignina

La reazione di silanizzazione della lignina è rappresentabile come in Fig. 3.3.1.

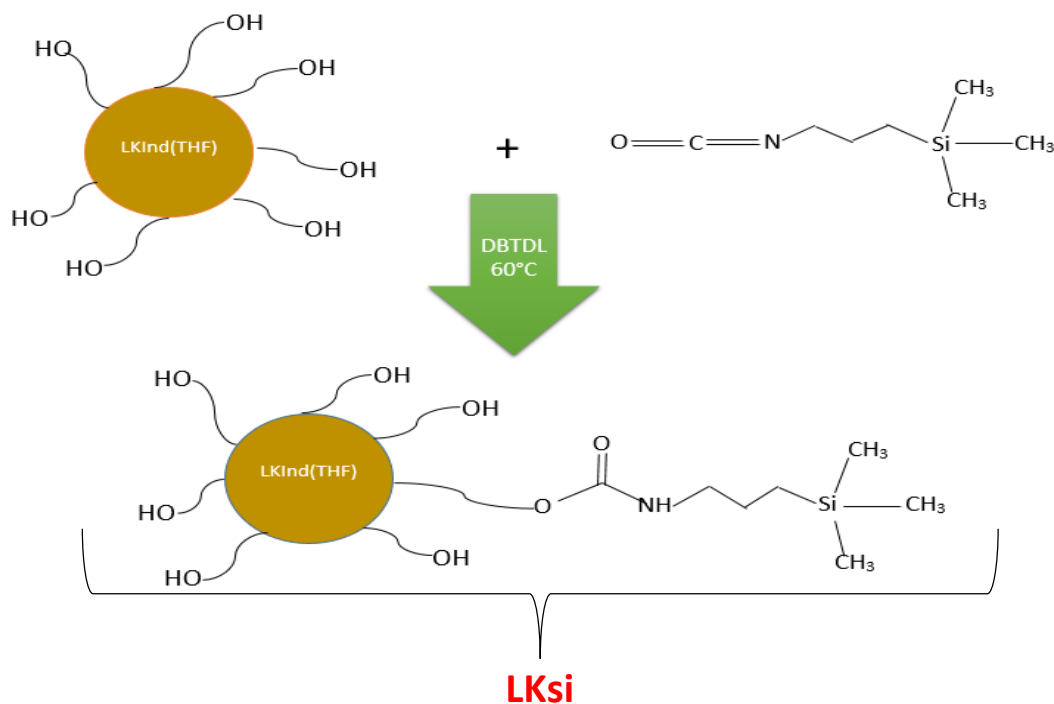


Fig. 3.3.1

Reazione tra LKInd(THF) e IPTMS a dare lignina silanizzata (LKSi)

La stechiometria è risolta uguagliando le moli di -NCO con le moli di -OH reattivi, e tenendo conto che questi ultimi sono solo una parte degli idrossidi totali della lignina. In particolare, è stato calcolato che vi sono all'incirca 1.05 mmol di -OH reattivi per ogni grammo di LKInd(THF) [3].

Il processo, che dura mediamente 6 ore, è monitorato tramite analisi FT-IR andando ad osservare l'intensità di assorbimento del picco relativo allo stretching del gruppo isocianato, visibile ad un numero d'onda di 2270 cm⁻¹. Per la legge di Lambert-Beer, il valore dell'assorbanza è direttamente proporzionale alla concentrazione della specie, perciò la progressiva diminuzione nel tempo dell'altezza del picco a 2270 cm⁻¹ indica la sparizione del gruppo -NCO, dovuta alla reazione. Al fine di essere certi che quest'ultima coinvolga, come secondo reagente, gli -OH della lignina e non dell'aria, il processo è condotto in presenza di N₂, inerte.

L'evoluzione nel tempo del picco del gruppo -NCO è presentata in Fig. 3.3.2, in cui le curve sono tracciate all'inizio della reazione (t_0), dopo 2 ore (t_1), dopo 5 ore (t_2) e dopo 7 ore (t_3). Si vede che, 7 ore dopo l'inizio della reazione, la linea è praticamente piatta, segno che il picco dell' NCO si è di fatto annullato e che il processo è andato a completamento. Si conclude dunque che la durata complessiva della reazione è di 6-7 ore circa.

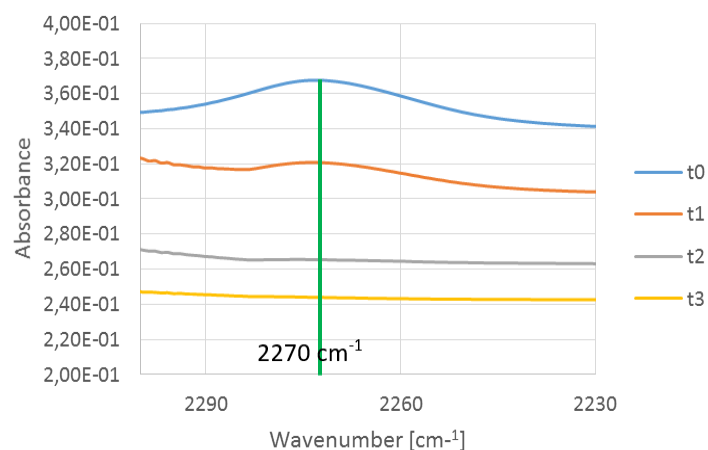


Fig. 3.3.2
Andamento nel tempo del picco del gruppo NCO a 2270 cm⁻¹

3.4 Analisi FT – IR

Saranno discussi nel seguito gli spettri IR dei materiali preparati. Tutti i grafici descrivono l'assorbanza del campione in funzione del suo numero d'onda.

3.4.1 Lignina alcalina

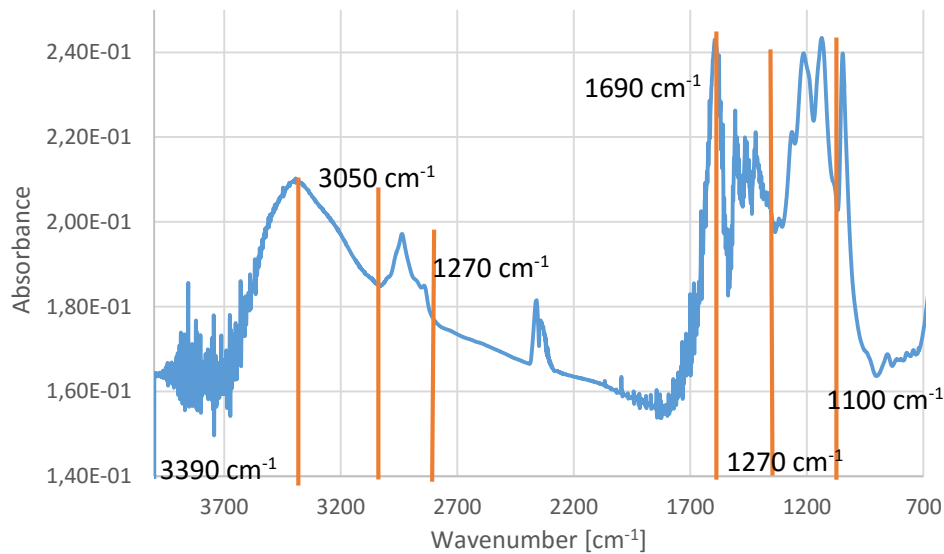


Fig. 3.4.1

Spettro IR della lignina alcalina

I picchi caratterizzanti questa lignina sono quelli legati all'ossigeno e ai gruppi polari, presenti in gran quantità. Significativi sono infatti i picchi a:

3390 cm⁻¹: stretching –OH fenolici ed alifatici

3050-2800 cm⁻¹: stretching –OH

1690 cm⁻¹ e 1270-1200 cm⁻¹: stretching legami C=O, C-O e vibrazioni dell'anello aromatico.

3.4.2 Frazione THF-solubile della lignina Indulin AT

Lo spettro della LKInd(THF) viene riportato in Fig. 3.4.2.

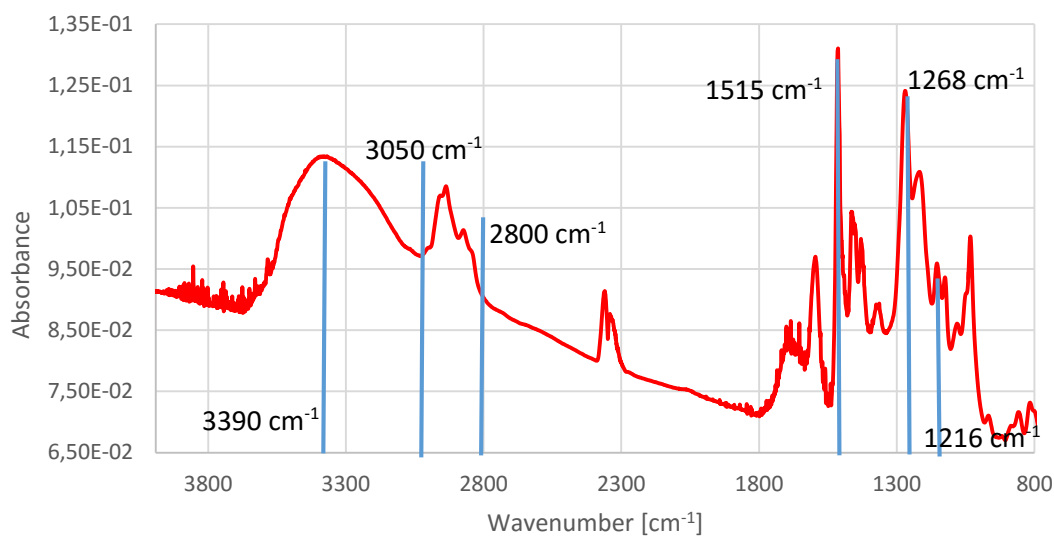


Fig. 3.4.2
Spettro IR della LKInd(THF)

I picchi principali di questo spettro sono mostrati nel seguito:

3390 cm⁻¹: stretching degli –OH fenolici ed alifatici

3050-2800 cm⁻¹: stretching –OH metile e metilene

1515 cm⁻¹: vibrazioni anelli aromatici

1268 e 1216 cm⁻¹: vibrazioni legami C-O

3.4.3 Lignina silanizzata

Lo spettro risultante dalla reazione di silanizzazione della lignina è riportato in Fig. 3.4.2 e confrontato con quello della LKInd(THF).

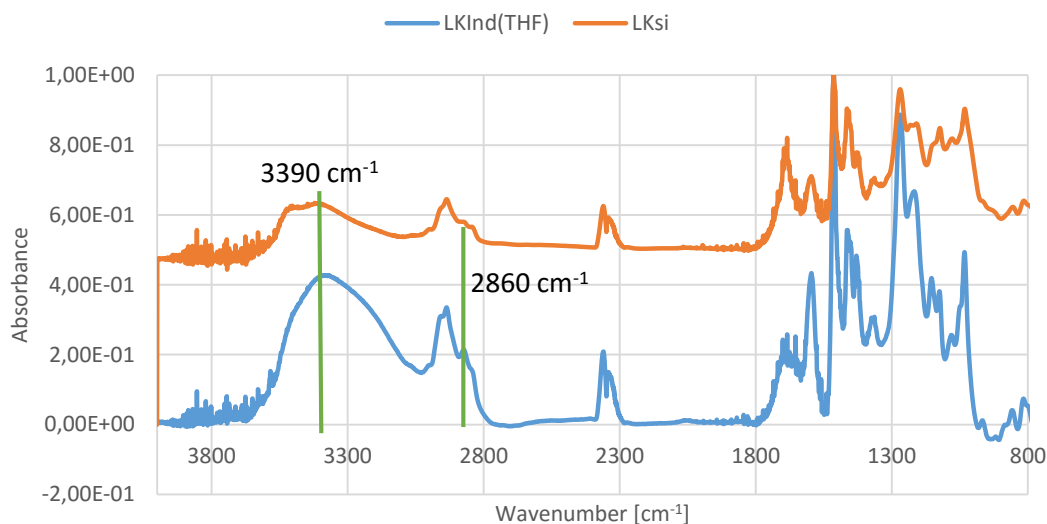


Fig. 3.4.3
Confronto spettri LKInd(THF) e LKsi

Si nota, a 3390 e 2860 cm⁻¹, come il picco degli OH della LKsi tenda ad abbassarsi rispetto alla LKInd(THF), mostrando una curva più piatta. Ciò è indice del fatto che è avvenuta la reazione tra gli ossidrili della lignina e il gruppo isocianato dell'IPTMS.

Le principali differenze fra i due spettri si hanno per numeri d'onda inferiori a 1700 cm⁻¹ e vengono riassunte in Fig. 3.4.3.

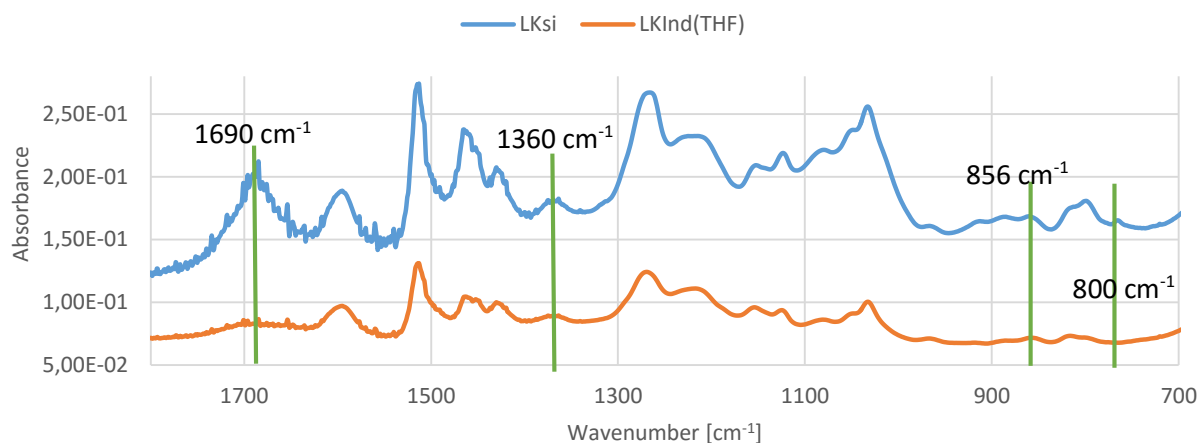


Fig. 3.4.4
Differenze tra gli spettri di LKsi e LKInd(THF)

Una prima importante differenza è riscontrabile a numeri d'onda di 1700-1690 cm^{-1} , e riguarda l'aumento dello stretching dei gruppi -C=O . La reazione di silanizzazione, infatti, va ad instaurare un legame uretanico, causando l'incremento del numero dei carbonili.

Sulla curva della LKsi, cresce il picco a 1360 cm^{-1} , caratteristico del numero dei gruppi -Me , aumentati grazie alla reazione.

A 856 cm^{-1} e 800 cm^{-1} , infine, si osservano delle differenze dovute ai legami -Si-O-C- e -Si-O-Si- rispettivamente, mentre a 1000 cm^{-1} si riconosce, nella LKsi, un aumento dell'altezza del picco dovuto allo stretching -Si-O- .

3.4.4 Coating a base di SI HA(t)

Con la dicitura SI HA(t) si indicano i coating di lignina silanizzata a cui son aggiunti acqua (1% sul solvente) ed acido acetico fino a $\text{pH}=3$. Viene fatto variare il tempo di contatto t fra la lignina e l'acido, effettuando la deposizione immediatamente dopo l'introduzione di CH_3COOH (SI HA0), dopo un'ora (SI HA1) e dopo 5 ore (SI HA5).

I risultati dell'analisi sono rappresentati in Fig. 3.4.5. Si vede che le curve sono tutte molto simili, poiché si tratta sempre di sistemi a base di lignina silanizzata a cui è stata aggiunta sempre la stessa quantità di acqua e la stessa quantità di acido. La chimica dei sistemi è pertanto la medesima, con l'unica variante del tempo di contatto lignina-acido.

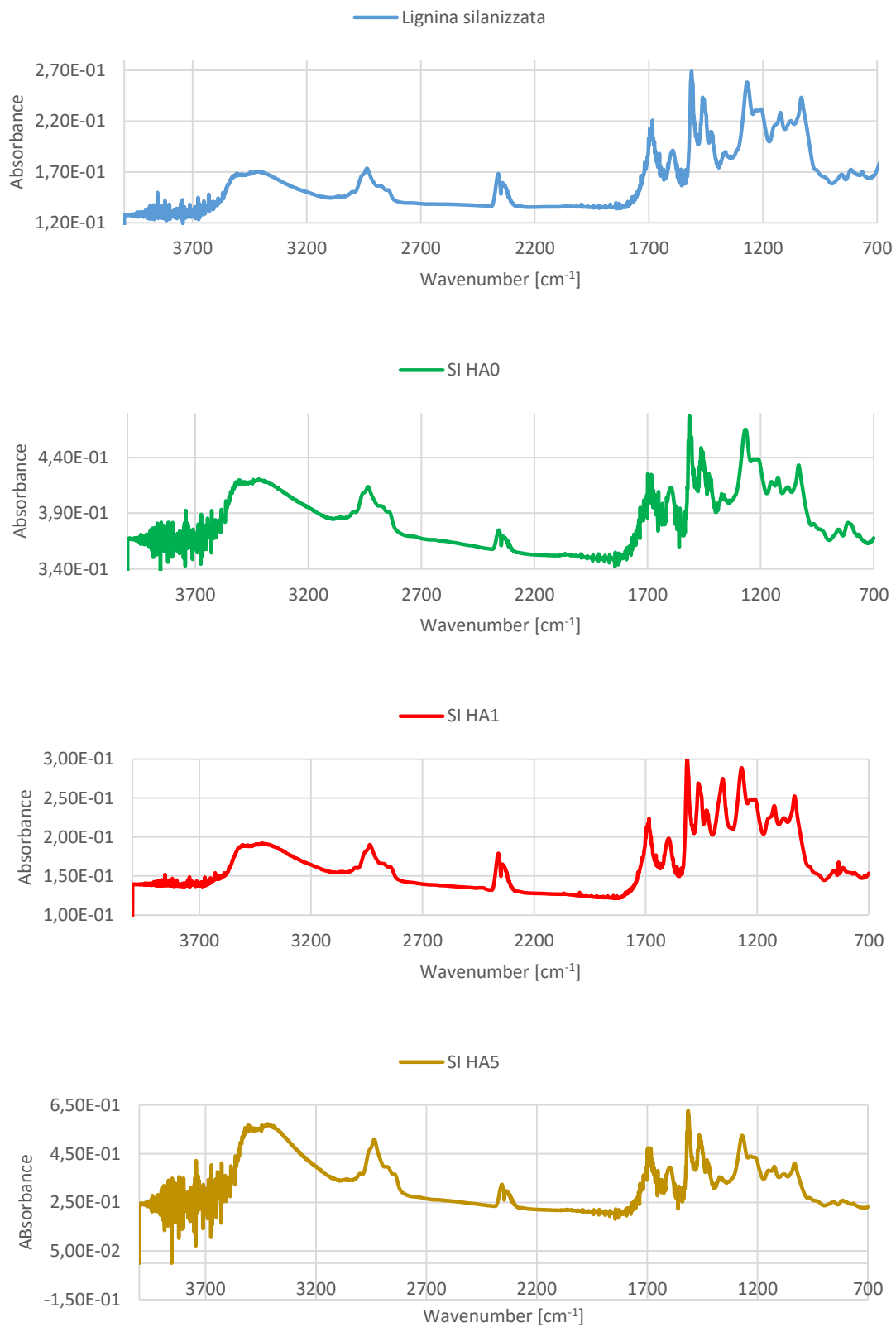


Fig. 3.4.5
Confronto tra lignina silanizzata e SI HA(t) a vari tempi di deposizione

3.4.5 Formulazioni contenenti lignina silanizzata e TEOS

Si descrive nel seguito lo spettro IR delle formulazioni SI T(x). Esse sono caratterizzate da lignina silanizzata a cui sono stati aggiunti un quantitativo di acqua pari al 10% in peso sul solvente, acido acetico sino ad arrivare a pH=3 e TEOS, la cui quantità è fatta variare tra i diversi campioni. In particolare, si sono studiati rapporti in peso TEOS/LKsi pari a 5/95 (SI T5), 10/90 (SI T10), 15/85 (SI T15), 95/5 (SI T95), 90/10 (SI T90) e 85/15 (SI T85).

3.4.5.1 Formulazioni con eccesso di lignina

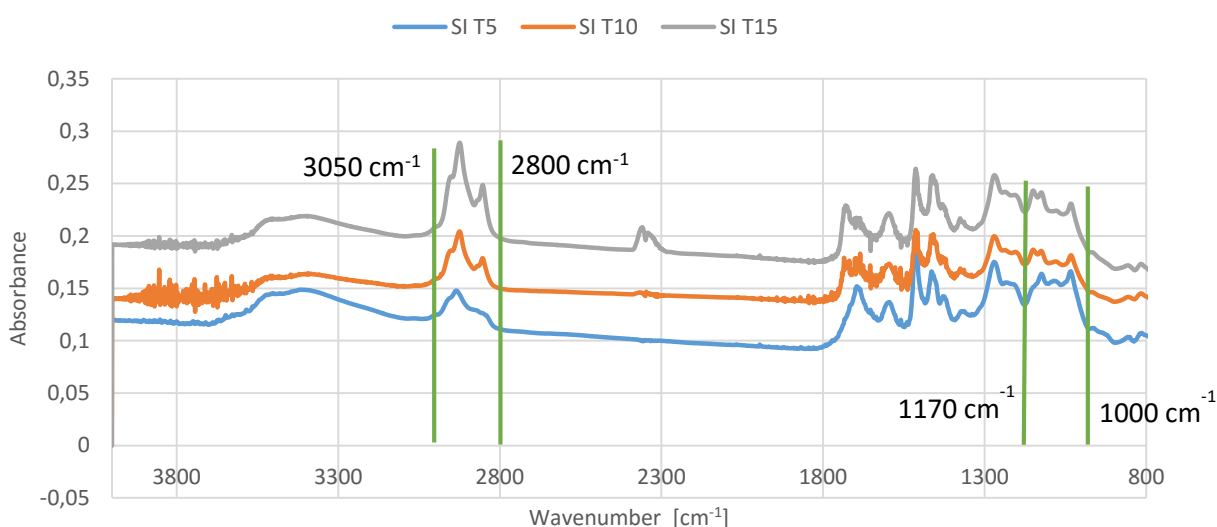


Fig. 3.4.6

Spettri IR dei campioni lignina-TEOS con eccesso di lignina

Gli spettri delle formulazioni a eccesso di lignina vengono riportate in Fig. 3.4.6. Rispetto alla lignina silanizzata (Fig. 3.4.3) Si nota anzitutto l'aumento dell'altezza del picco compreso tra 2800 e 3050 cm⁻¹, legato alle vibrazioni di stretching degli OH. Altre variazioni sono quelle tra 1170 e 1000 cm⁻¹, intervallo entro il quale compaiono picchi dovuti ai legami Si-C e Si-O, aumentati grazie all'introduzione di TEOS.

3.4.5.2 Formulazioni con eccesso di TEOS

In Fig 3.4.7 vengono riportati gli spettri IR per le formulazioni a eccesso di TEOS, confrontate con quanto determinato per la lignina silanizzata (Fig. 3.4.3).

Si nota subito, nelle formulazioni con TEOS, la presenza di un picco intorno a 1100 cm⁻¹, legato ai movimenti di stretching dei legami -Si-O-Si-.

Altre differenze importanti sono legate all'abbassamento dei picchi di stretching degli -OH (3390 cm⁻¹) e dei C-H (3050-2800 cm⁻¹). Si notano inoltre forti diminuzioni dei picchi a 1740-1680, caratteristici dei C=O, a causa della diminuzione del contenuto di lignina nel sistema.

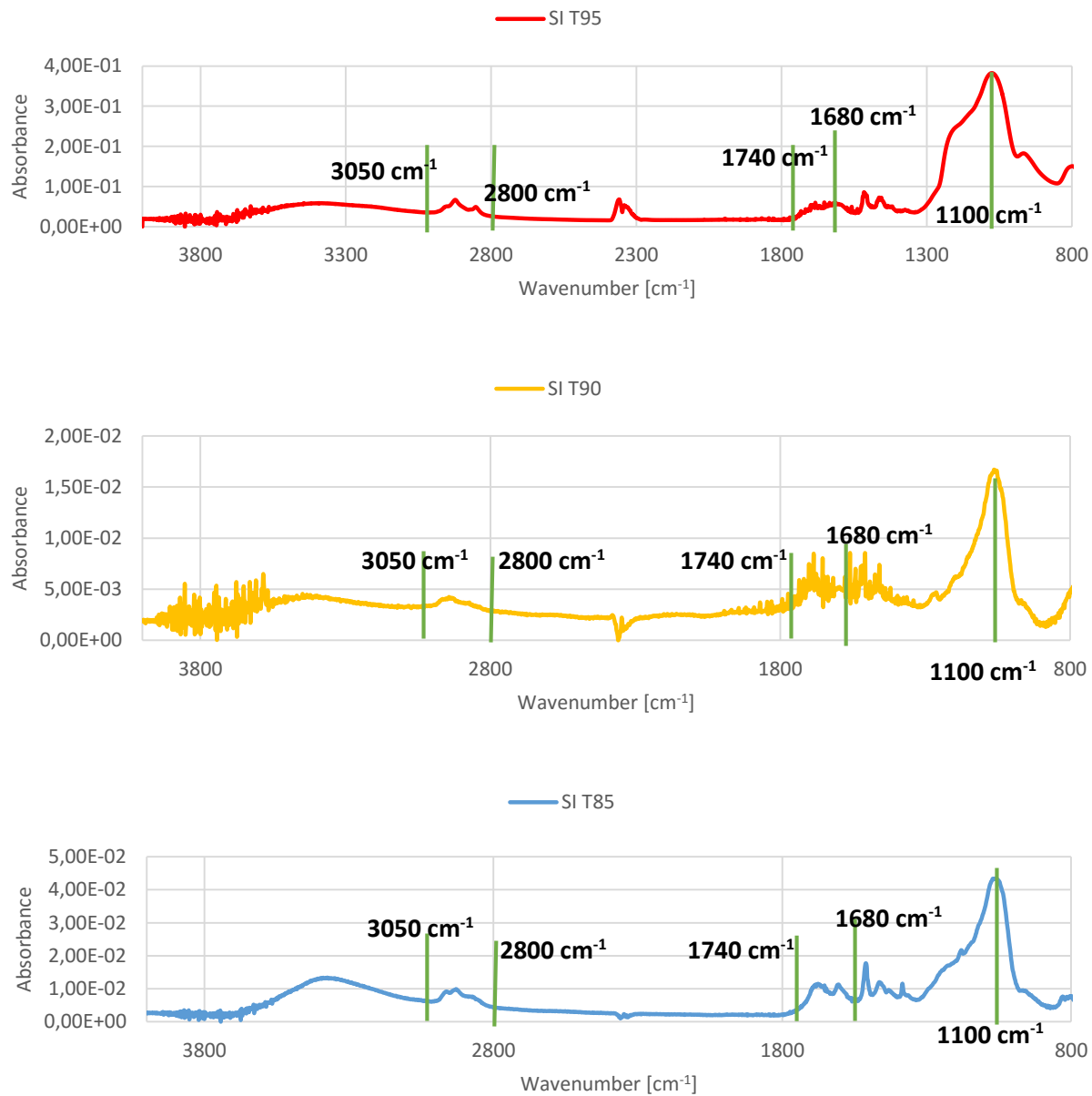


Fig. 3.4.7
Spettri IR dei sistemi con eccesso di TEOS

3.5 Analisi DSC

La calorimetria differenziale a scansione consente di determinare la temperatura di transizione vetrosa dei materiali realizzati. In Fig. 3.5.1 si rappresentano gli andamenti delle curve di DSC per i materiali preparati. Le curve sono tracciate in senso decrescente poiché le trasformazioni endotermiche, quale è la transizione vetrosa, assorbono energia dall'ambiente esterno.

Per quanto riguarda la lignina Indulin AT grezza, si può affermare che la sua temperatura di transizione vetrosa è di 157°C, mentre quella della frazione solubile in THF è pari a 92°C [3].

In Tab. 3.5.1 vengono invece riportate le temperature di transizione vetrosa, misurate tutte in corrispondenza dei punti di flesso delle curve.

Tab. 3.5.1
TEMPERATURA DI TRANSIZIONE VETROSA DEI MATERIALI FORMULATI

MATERIALE	T _g [°C]
LKA	166
LKsi	133
SI HA 0	139
SI HA 1	138
SI HA 5	136
SI T5	129
SI T10	144
SI T15	170
SI T95	173

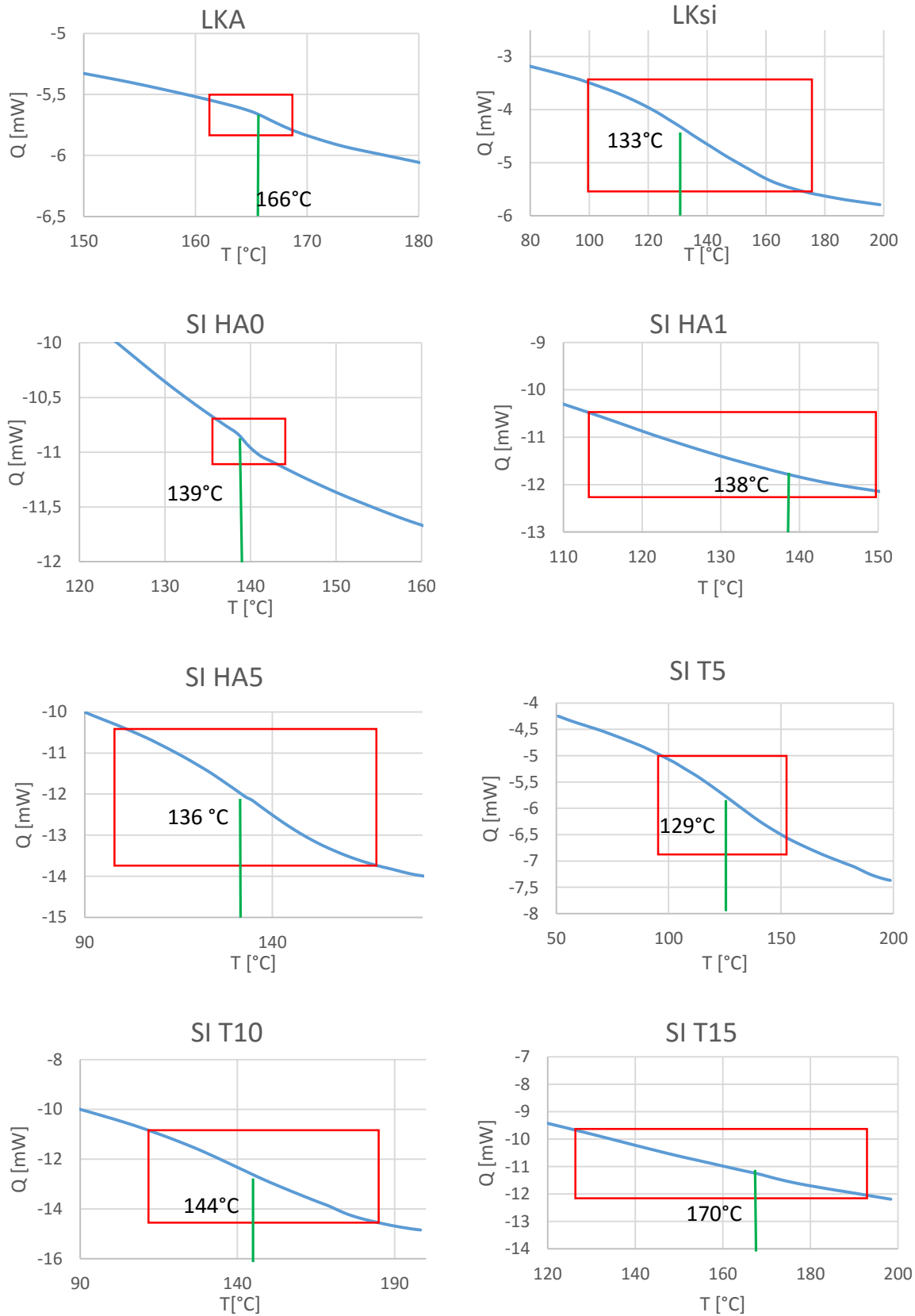


Fig. 3.5.1

Determinazione delle T_g dei materiali formulati. Il valore di temperatura è preso in corrispondenza del punto di flesso delle curve.

La temperatura di transizione vetrosa, definita come la temperatura al di sopra della quale un polimero vetroso assume comportamento gommoso, è controllata da fattori come la polarità delle catene e le loro ramificazioni. In particolare, un alto numero di gruppi polari porta all'aumento di T_g , esattamente come gruppi laterali voluminosi o elementi quali anelli aromatici e doppi legami [5].

Il ruolo dei gruppi polari risulta evidente già dalla comparazione tra le T_g della LKA (166°C) e della LKsi (133°C), quest'ultima nettamente inferiore alla precedente proprio a causa del minor numero di gruppi -OH (Fig. 3.5.2).

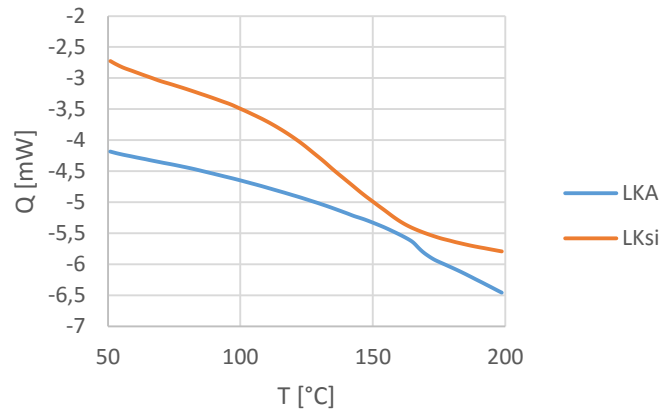


Fig. 3.5.2
Confronto tra lignina idrosolubile e lignina silanizzata

Il confronto dei sistemi di lignina silanizzata mista ad acido ed acqua (SI HA 0,1,5 Fig. 3.5.3) evidenzia che la temperatura di transizione vetrosa non varia in seguito all'introduzione di acido nella lignina silanizzata. Si hanno variazioni più significative grazie al TEOS, ma solo quando il rapporto in peso TEOS/lignina silanizzata è almeno 10/90. Nel caso di rapporto uguale a 5/95, infatti, la transizione vetrosa resta di fatto inalterata, indice che il 5% di TEOS non è sufficiente ad alzarla.

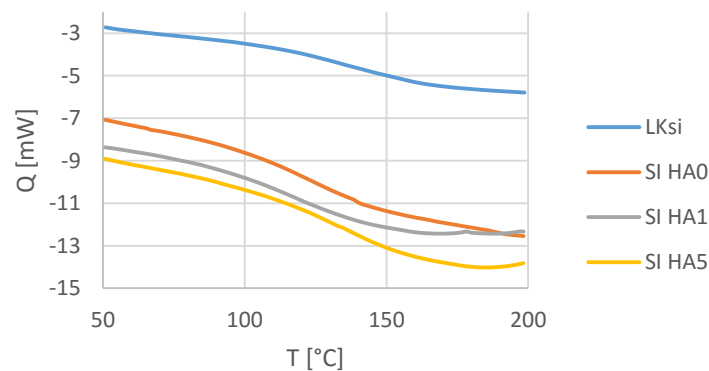


Fig. 3.5.3
Confronto tra lignina silanizzata e lignina silanizzata con acido acetico e acqua

I sistemi contenenti TEOS (Fig. 3.5.4), infine, sono caratterizzati dalle T_g più elevate, grazie alla capacità del tetraetossisilano di collegare tra loro le catene polimeriche, soprattutto in seguito alla formazione di legami tipo $-\text{Si-O-Si}-$.

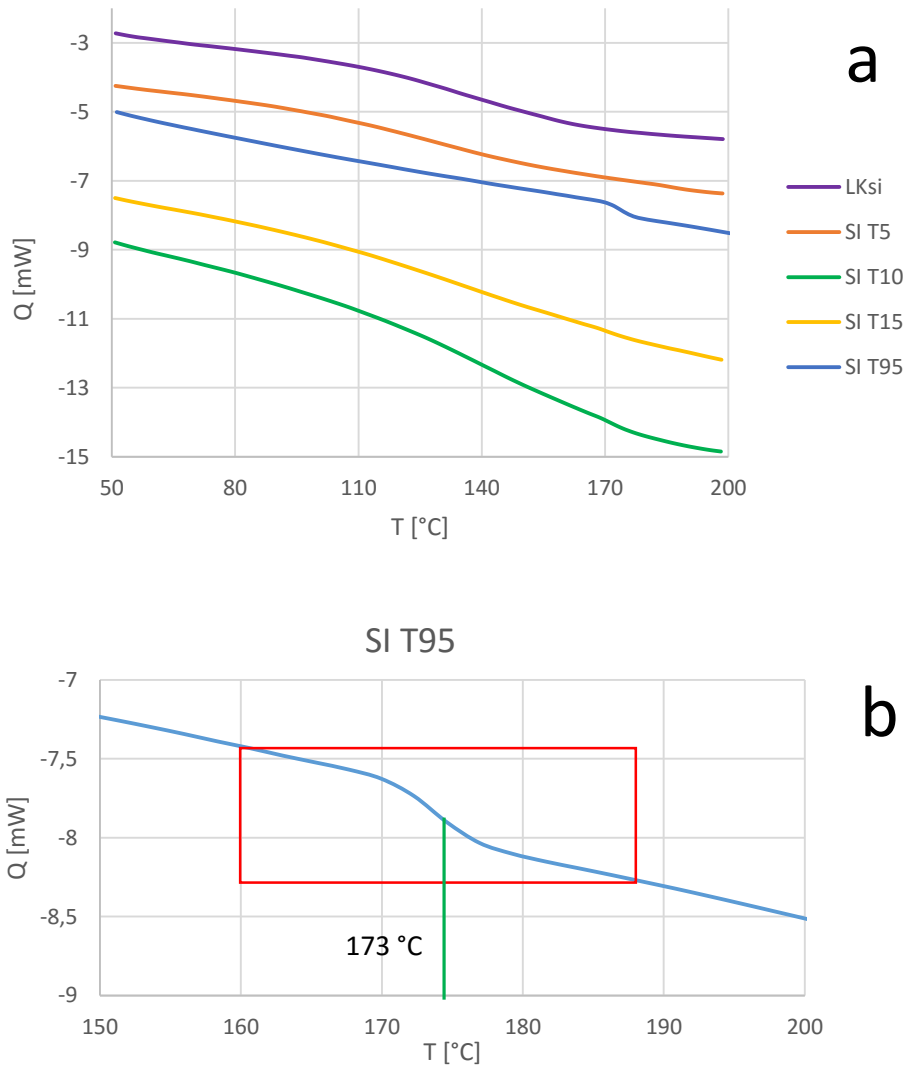


Fig. 3.5.4

Effetto del TEOS sulla temperatura di transizione vetrosa
 (a) *variazione delle curve di DSC in funzione della percentuale di TEOS*
 (b) *determinazione della T_g per il substrato SI T95*

3.6 Analisi termogravimetrica – TGA

3.6.1 Lignina idrosolubile

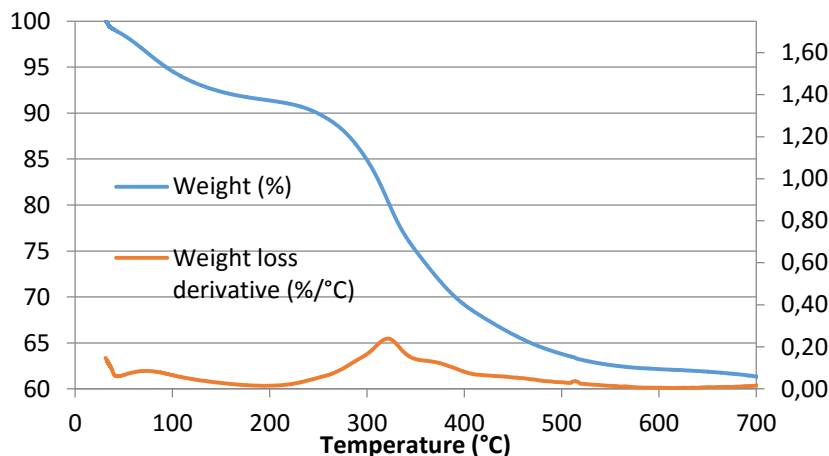


Fig. 3.6.1
TGA in azoto della lignina alcalina

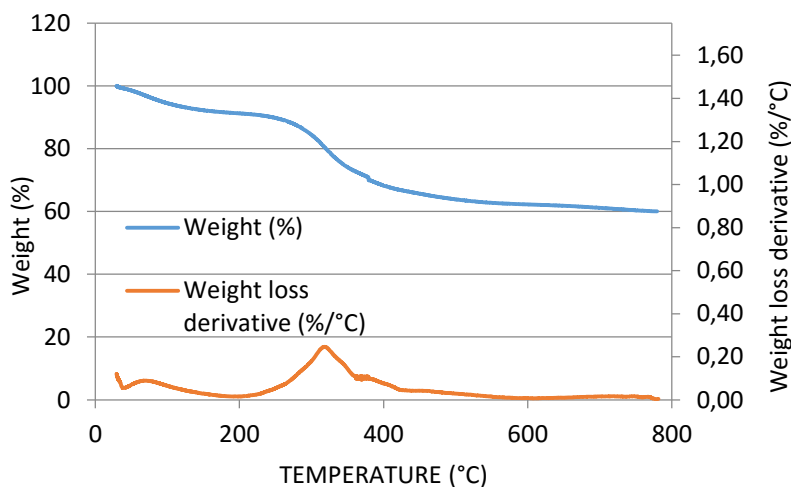


Fig. 3.6.2
TGA in aria della lignina alcalina

In Fig. 3.6.1 e Fig. 3.6.2 si comparano le analisi termogravimetriche della lignina alcalina, rispettivamente in azoto e aria. La curva della perdita di peso presenta lo stesso andamento in entrambi i casi, segno che la presenza di ossigeno non condiziona in maniera significativa la stabilità di questa lignina, la quale tenderà a degradarsi a causa dell'innalzamento di temperatura e non per fenomeni di ossidazione. Ciò può essere giustificato dal fatto che, essendo la LKA ricca di gruppi polari e di ossigeni, presenterà una scarsa tendenza ad ossidarsi nuovamente. Si nota infine come, anche sotto i 100°C, vi siano significative perdite di materiale (intorno al 6% in entrambi i casi). Ciò è indice di scarsa stabilità della lignina idrosolubile alle basse temperature.

3.6.2 Indulin AT frazione THF-solubile

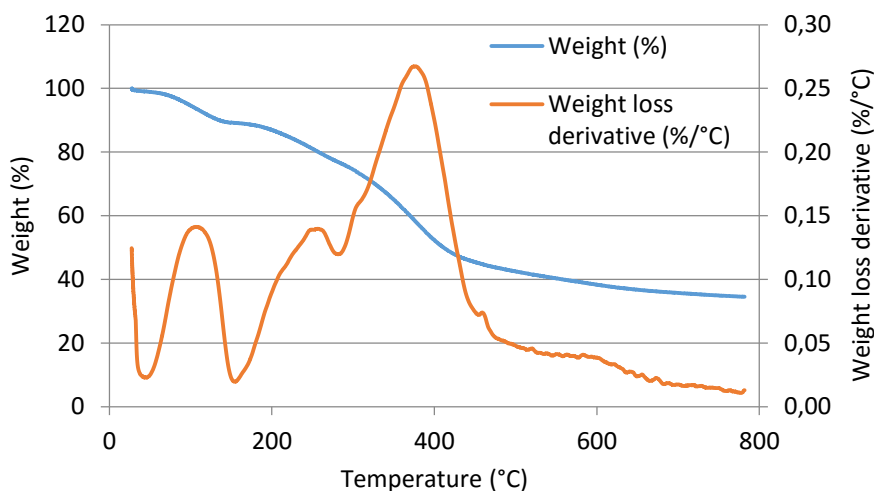


Fig. 3.6.3
TGA della LKInd(THF) in azoto

In Fig. 3.6.3 si riporta la TGA della LKInd(THF) in azoto. Si nota che, per effetto del riscaldamento, la massa decresce anche a basse temperature. La velocità di dissoluzione raggiunge il massimo a 400°C e, subito dopo, tende ad annullarsi. Il residuo finale è circa il 40% della massa iniziale.

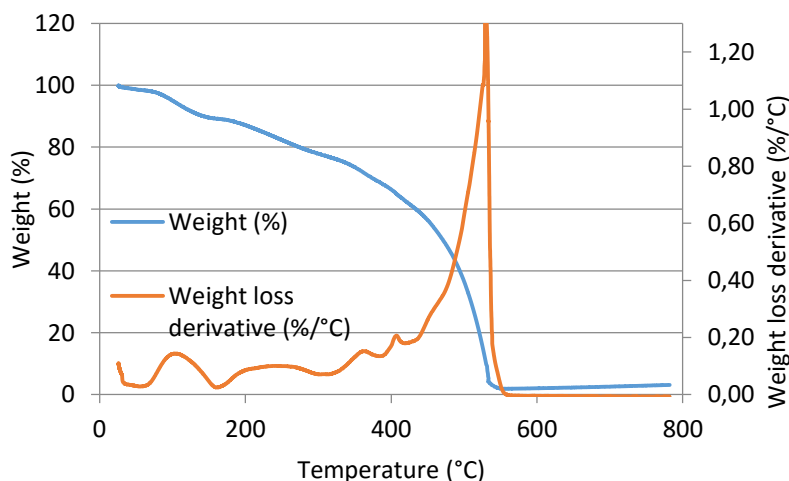


Fig. 3.6.4
TGA della LKInd(THF) in aria

In aria (Fig. 3.6.4) il contributo delle reazioni di ossidazione diviene rilevante soprattutto intorno ai 500°C, temperatura alla quale la velocità di dissoluzione raggiunge il valore massimo e la massa residua, di fatto, si annulla, poiché tutto il campione è passato in fase gas.

3.6.3 Lignina silanizzata

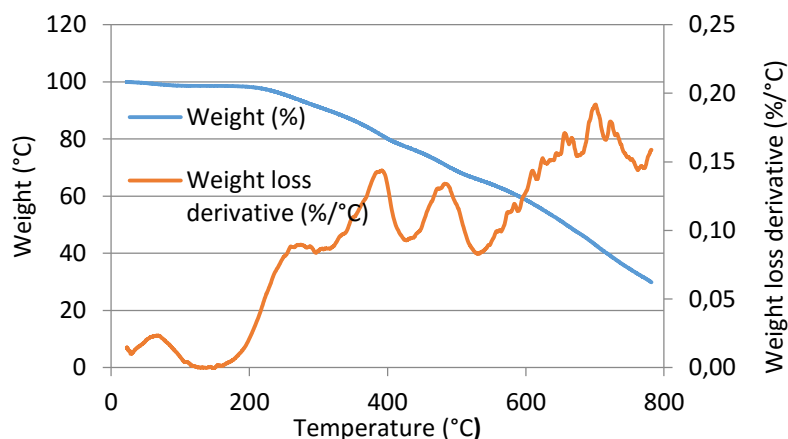


Fig. 3.6.5
TGA in azoto della lignina silanizzata

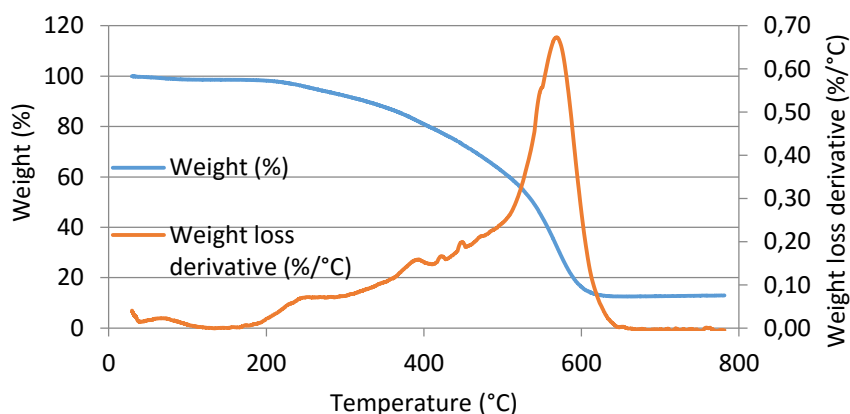


Fig. 3.6.6
TGA in aria della lignina silanizzata

La lignina silanizzata mostra stabilità termica fino a circa 200°C, sia in ambiente ricco di azoto (Fig. 3.6.5), sia in presenza di aria (Fig. 3.6.6), come mostrato dalla perdita di peso quasi assente e dalla velocità di degradazione praticamente nulla. In questo mostra un comportamento differente rispetto a LKInd(THF), segno che la reazione di silanizzazione introduce maggior stabilità termica nel materiale.

Intorno ai 200°C si ha però l'inizio della degradazione. Si vedono, in questo caso, differenze significative tra le due situazioni, segno che è rilevante il contributo dei fenomeni di ossidazione.

In presenza del solo azoto, la massa del campione diminuisce in modo sostanzialmente lineare, con una velocità media che cresce dopo i 600°C, aumentando la pendenza della curva inerente la perdita di peso (Fig. 3.6.7).

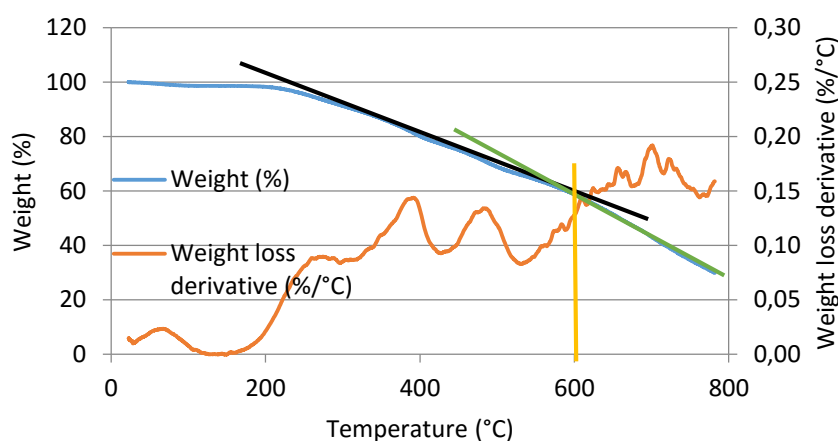


Fig. 3.6.7

Variatione della pendenza della curva weight (%) a 600°C per LKSi

La presenza di ossigeno (Fig. 3.6.6), comporta un grande aumento della velocità di degradazione, avente un picco intorno a 570°C. Ciò porta ad una brusca diminuzione della massa di materiale dopo i 200°C, a causa del rilevante ruolo delle reazioni di ossidazione.

Il comportamento della lignina silanizzata, dunque, si rivela molto diverso, per non dire opposto, rispetto a quello della lignina idrosolubile. LKSi, infatti, presenta una buona stabilità alle basse temperature, mentre, sopra i 200°C, si degrada con facilità. LKA, al contrario, è molto più stabile a temperature elevate (dopo i 400°C, la massa residua nel batch tende asintoticamente al 60%), mentre, a T inferiori, le perdite di peso sono significative.

3.6.4 Lignina silanizzata con aggiunta di acido acetico ed acqua

Si riportano di seguito le misure di TGA per i campioni in cui, alla lignina silanizzata, sono stati aggiunti acqua ed acido acetico (pH=3) variando il tempo di contatto fra LKsi e CH₃COOH.

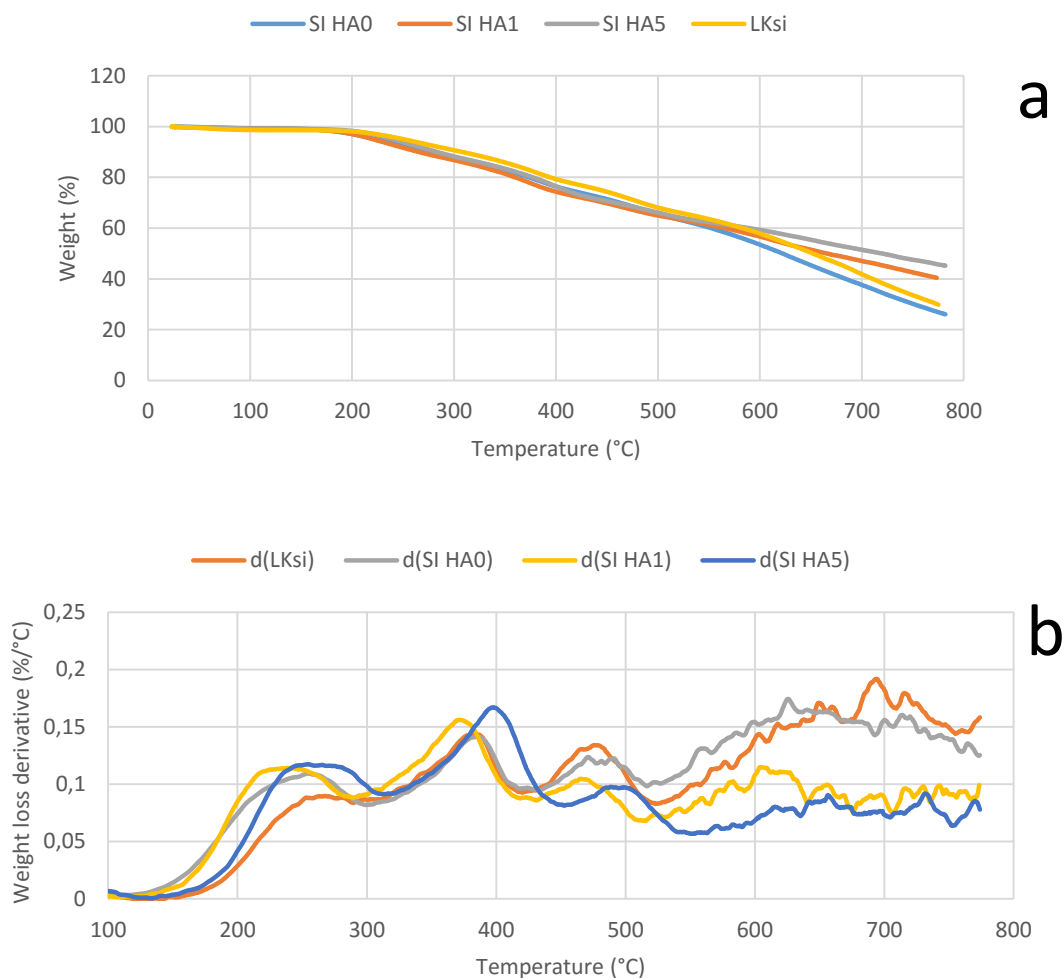


Fig. 3.6.8

Confronto TGA in azoto di LKsi e SI HA(t), in termini di variazione della massa del campione (a) e di velocità di degradazione (b)

I grafici di Fig. 3.6.8 permettono di identificare una somiglianza nel comportamento di LKsi e SI HA0 nei confronti della termodegradazione. In Fig. 3.6.6 (a), infatti, l'andamento delle loro curve è pressoché identico, mentre SI HA5 e SI HA1 presentano delle differenze dopo i 600°C. Oltre questo valore, infatti, essi tendono a degradarsi con un meccanismo simile ma a velocità più elevate rispetto a SI HA0 e LKsi.

In aria la situazione è ben diversa. Sebbene la forma delle curve sia la medesima in tutti i casi, la presenza di ossigeno rende molto più rapida la decomposizione dei campioni SI HA(t) rispetto a LKsi. Ciò è una conseguenza dell'introduzione, tramite l'acido, di H⁺. Essendo essi specie attive, tendono ad aumentare la reattività del materiale, incrementandone il numero di siti attivi e

accelerandone così l'interazione con l'ossigeno. Tale ipotesi trova conferma nelle curve di velocità di degradazione, avente un massimo a temperature inferiori ($\approx 530^{\circ}\text{C}$) per gli SI HA(t) rispetto a LKsi (570°C).

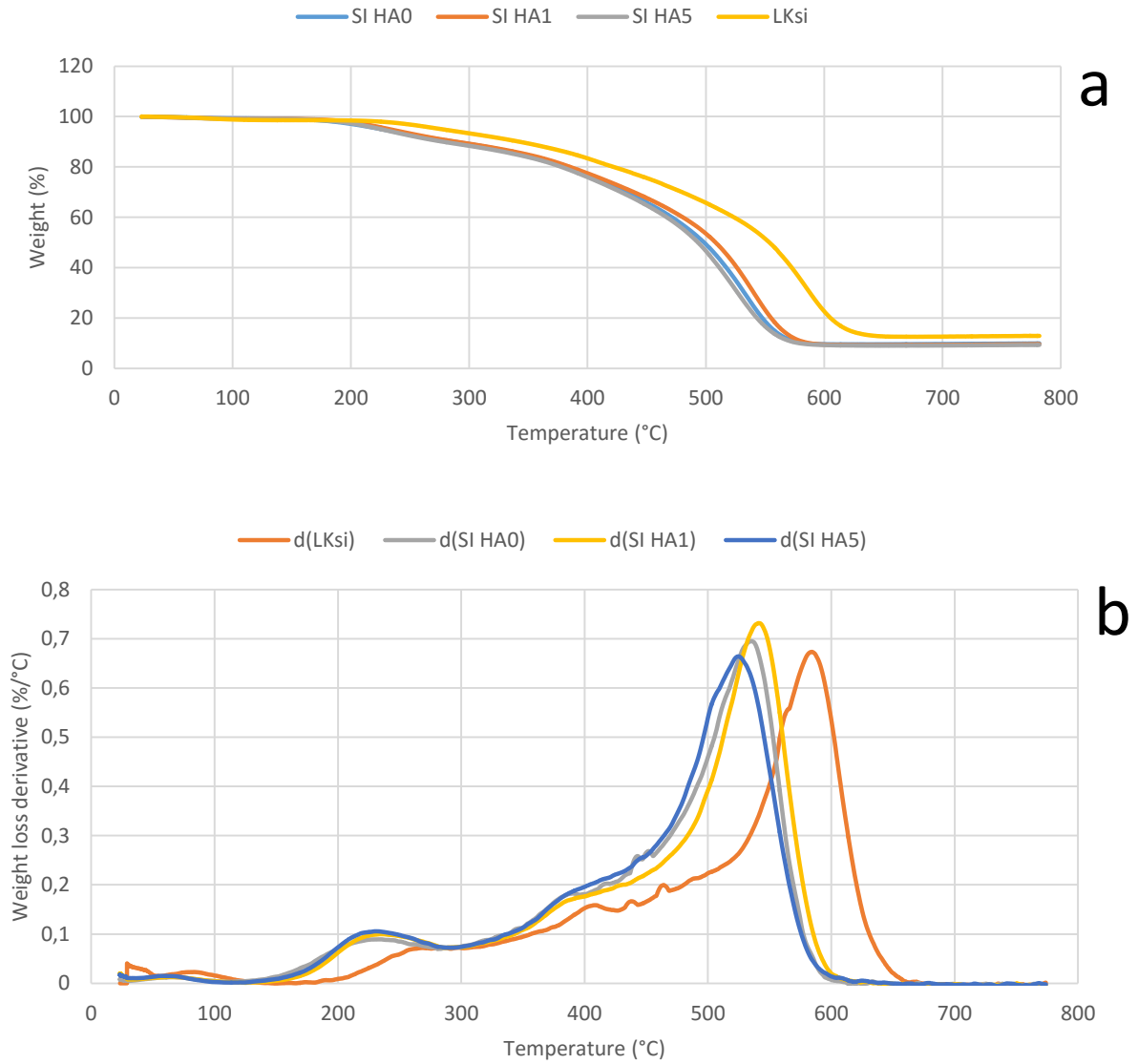


Fig. 3.6.9

Confronto TGA in aria di LKsi e SI HA(t), in termini di variazione della massa del campione (a) e di velocità di degradazione (b)

3.6.5 Lignina silanizzata e TEOS

3.6.5.1 Formulazioni con eccesso di lignina

Presentano una stabilità di fatto identica a quella dei materiali sopra descritti. Si ha infatti, in azoto (Fig. 3.6.10 a), assenza di perdite di peso sino a 200°C a cui segue una decrescita lineare della massa. In aria (Fig. 3.6.11 a), invece, dopo i 200°C la volatilizzazione procede con legge più che lineare sino a residui finali intorno al 20%.

Dal punto di vista della velocità di degradazione (Fig. 3.6.10 b e Fig. 3.6.11 b) si vede che, alle alte temperature, questa è più bassa rispetto ai casi di LKsi e SI HA(t), a causa della presenza di TEOS, più stabile a T elevate, come si deduce facilmente da i sistemi a eccesso di TEOS.

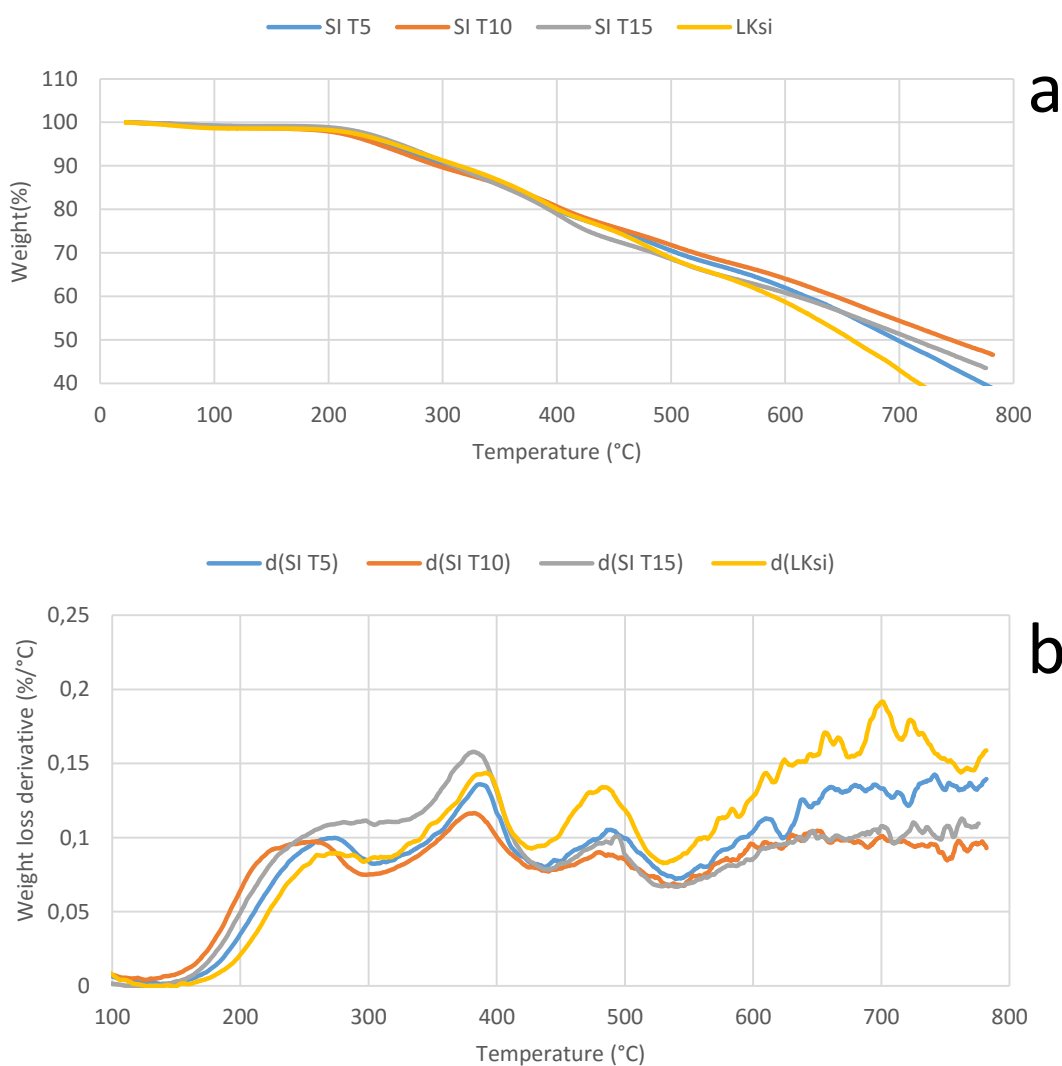


Fig. 3.6.10

TGA in azoto di lignina silanizzata e TEOS con eccesso di lignina, in termini di perdita di peso (a) e velocità dissoluzione (b)

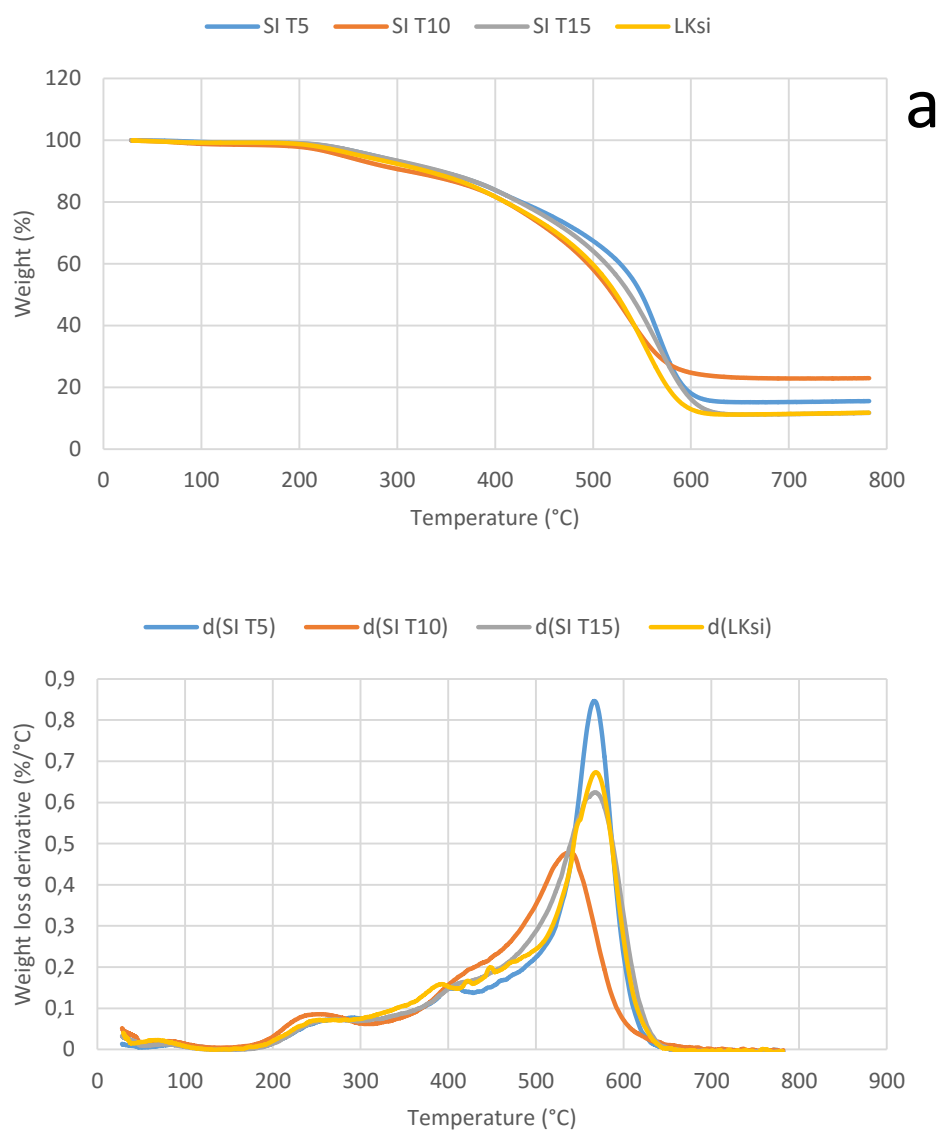


Fig. 3.6.11
 TGA in aria di lignina silanizzata e TEOS con eccesso di lignina in termini di perdita di peso (a) e velocità di dissoluzione (b)

3.6.5.2 Formulazioni con eccesso di TEOS

Nelle formulazioni a eccesso di TEOS si nota una maggiore instabilità nel tratto a bassa temperatura, caratterizzato da perdite di materiale prima dei 200°C. A differenza dei casi precedenti, tuttavia, la massa residua finale è maggiore ed è pari, azoto, a circa il 70-75% del campione di partenza (Fig. 3.6.12). Ciò significa che, l'introduzione del TEOS, rende i sistemi più stabili a T elevate.

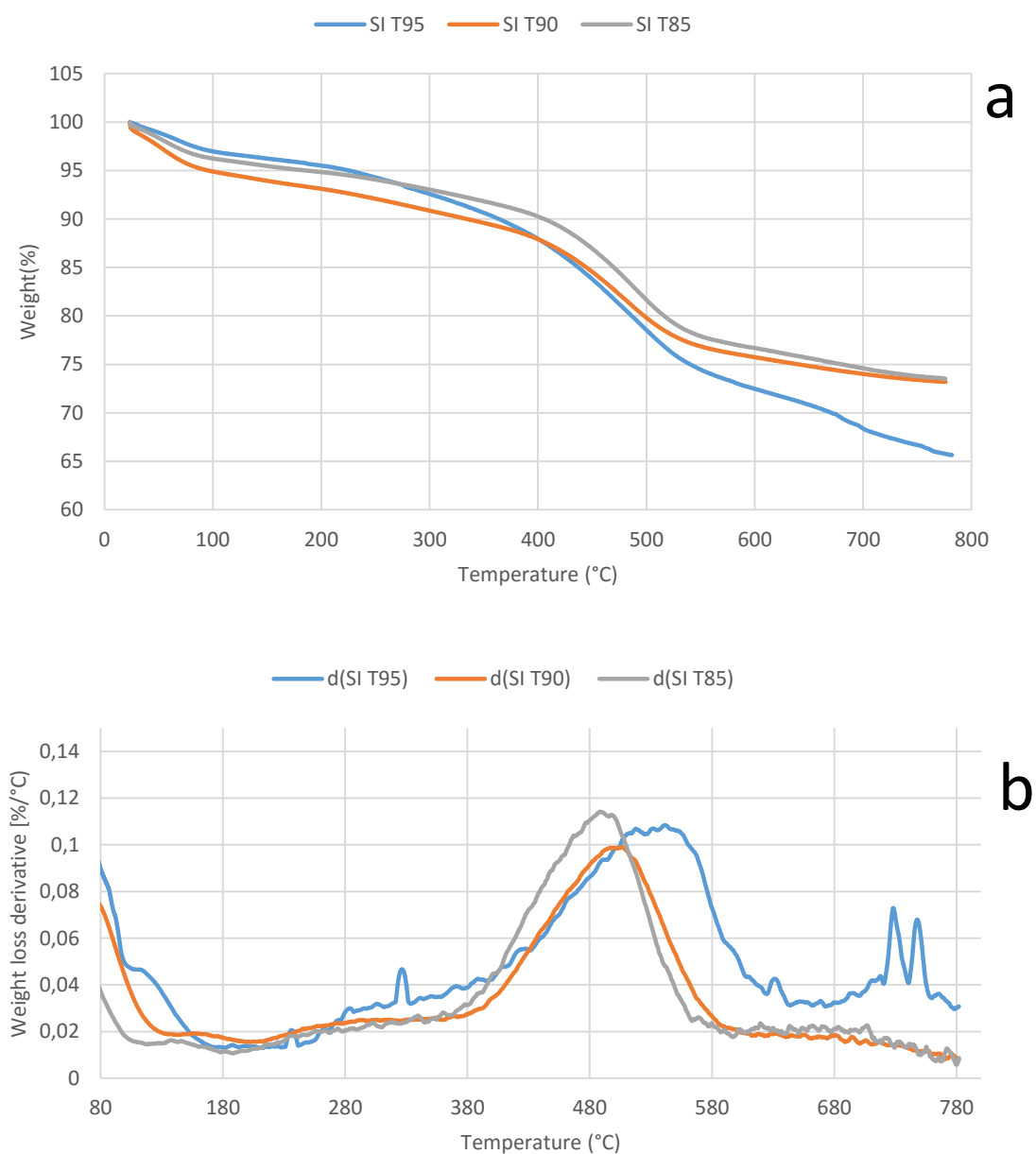


Fig. 3.6.12

TGA in azoto di lignina silanizzata e TEOS con eccesso di TEOS, in termini di perdita di peso (a) e velocità di dissoluzione (b)

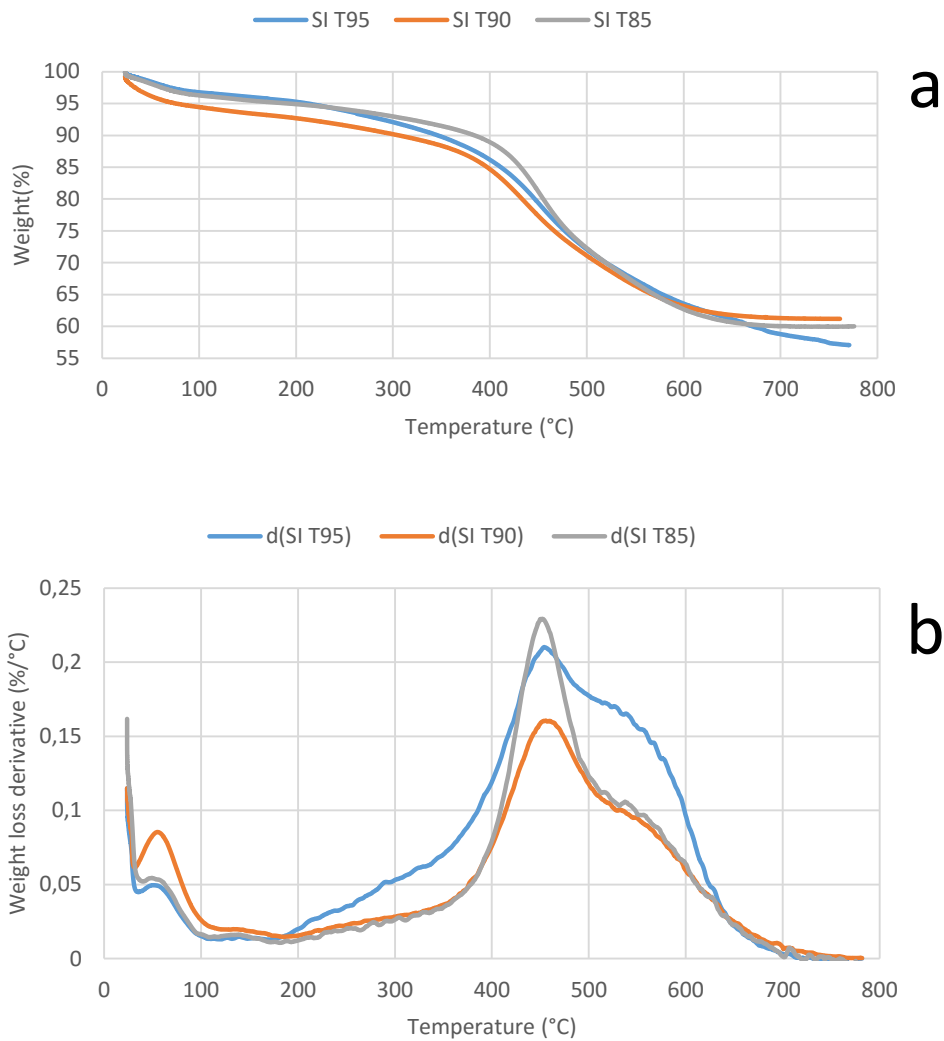


Fig. 3.6.13

TGA in aria lignina di silanizzata e TEOS con eccesso di TEOS in termini di perdita di peso (a) e velocità di degradazione (b)

I processi di termo ossidazione divengono rilevanti intorno ai 500°C, ai quali si verifica un aumento della velocità di degradazione e, conseguentemente, della sua severità (Fig. 3.6.13). Il risultato è un residuo del 60%, inferiore al caso in azoto ma comunque decisamente superiore a quanto riscontrato per LKsi e SI HA(t), per i quali si avevano resti prossimi al 10%.

3.6.4 Conclusioni TGA

Le analisi di termogravimetria hanno permesso di identificare alcune differenze tra LKA, LKInd(THF) e LKsi in termini di stabilità termica. LKA e LKInd(THF), infatti, tendono a perdere massa anche per riscaldamenti moderati, mentre LKsi resta di fatto integra fino a 200°C. Ciò è riscontrabile anche in tutti quei substrati ricchi in LKsi, e cioè gli SI HA(t) e le formulazioni di lignina silanizzata e TEOS favorevoli lignina.

Nelle situazioni ricche in TEOS si riscontra un comportamento più simile alla lignina alcalina, poiché la massa del campione tende a diminuire a bassa temperatura per poi assestarsi intorno al 60-70% man mano il sistema raggiunge gli 800°C.

Le reazioni di ossidazione, infine, causano l'aumento della velocità di dissoluzione, manifestando il proprio effetto a temperature comprese fra i 550 e i 600°C.

3.7 Realizzazione e caratterizzazione dei coating

Si illustrano di seguito le caratteristiche principali dei rivestimenti realizzati. Essi vengono caratterizzati in termini di: presenza/assenza di silani sull'alluminio, concentrazione della soluzione (sempre espressa in termini di $\left[\frac{g_{\text{lignina}}}{mL_{\text{solvente}}}\right]$) tipologia di deposizione, adesione, angolo di contatto, tensione superficiale e rugosità. Per quanto riguarda lo spessore dei rivestimenti, si può affermare che esso sia controllato essenzialmente dalla concentrazione. Per i campioni più diluiti (0.5%) esso non è misurabile perché confrontabile con la rugosità. È pertanto dell'ordine di 1 μm o inferiore.

3.7.1 Coating a base di lignina alcalina (LKA)

Rappresentati in Fig. 3.7.1, costituiscono la tipologia di rivestimenti più semplice, poiché non prevedono alcun tipo di trattamento della lignina prima della deposizione e, come unico solvente, si utilizza acqua distillata. Si realizzano tramite dip coating.

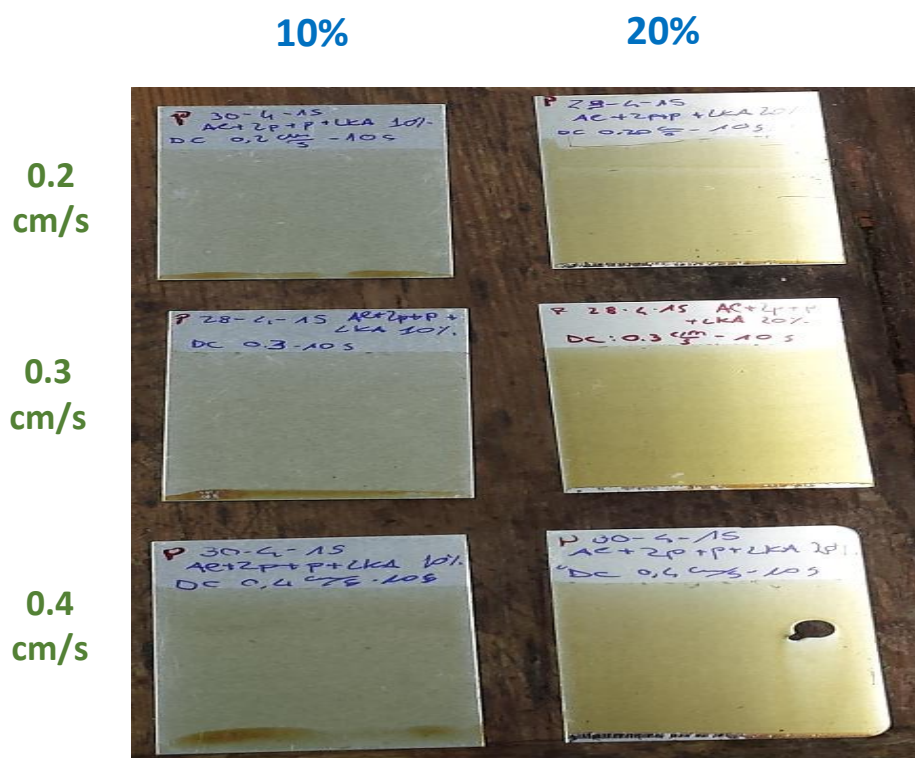


Fig. 3.7.1

Coating di LKA, classificati in termini di concentrazione e velocità di emersione dal bagno. Il tempo di permanenza all'interno di quest'ultimo è sempre 10 s.

Si vede che, all'aspetto, sono abbastanza uniformi e la loro colorazione varia a seconda della concentrazione della soluzione, ma non in relazione alla velocità di risalita dal bagno (U_0). Quest'ultima è esplorata in un intervallo compreso tra 0.2 cm/s e 0.4 cm/s, valori ai quali

corrisponde un regime di drenaggio, in cui lo spessore dei coating è direttamente proporzionale a $U_0^{2/3}$ [4].

I risultati delle misure di caratterizzazione dei rivestimenti a base di lignina alcalina sono riassunti in Tab. 3.7.1.

Tab. 3.7.1
CARATTERIZZAZIONE DEI RIVESTIMENTI A BASE DI LKA

Nome	Conc	Deposizione	Pull Off [MPa]	Angolo di contatto [°]		Tensione superficiale [mN/m]			Rugosità [μm]
				H ₂ O	DIM	γ _{tot}	γ ^d	γ ^p	
LKA10-2	10%	0.2 cm/s	0.5±0.1	15.6±1.7	40.8±1.8	71.1 ±5.4	27.83 ±2.10	43.3 ±3.3	0.43±0.04
LKA10-3		0.3 cm/s	0.6±0.1	15.1±1.1	38.4±0.6	71.5 ±3.1	28.9 ±1.3	42.6 ±1.8	0.43±0.01
LKA10-4		0.4 cm/s	0.6±0.1	16.2±1.8	38.8±0.9	71.18 ±4.68	28.8 ±1.9	42.3 ±2.8	0.45±0.02
LKA20-2	20%	0.2 cm/s	0.3±0.2	19.2±1.6	39.2±0.9	70.14 ±3.71	27.8 ±1.5	41.4 ±2.2	0.46±0.04
LKA20-3		0.3 cm/s	0.32±0.01	21.2±1.3	40.9±2.4	69.17 ±4.17	28.1 ±1.7	41.0 ±2.5	0.46±0.04
LKA20-4		0.4 cm/s	0.37±0.06	21.7±0.8	37.9±0.5	69.42 ±1.83	29.5 ±0.8	39.9 ±1.0	0.45±0.03

Tutti i coating sono stati sottoposti a trattamento termico in stufa subito dopo la deposizione (200°C, 15 minuti)

Si vede come, a parità di concentrazione, non vi siano grandi differenze fra le grandezze misurate. Se, però, si comparano i materiali al 10% di LKA con quelli al 20%, si notano significative variazioni, in particolare per quanto concerne le adesioni. I valori misurati tramite test di pull-off (P.O.) risultano infatti più elevati nel caso dei sistemi a bassa concentrazione (>0.5 MPa contro 0.3 MPa). Per quanto riguarda gli angoli di contatto, si ha che la permeabilità al diiodometano resta di fatto sempre immutata, mentre l'idrofilicità cambia. Essa è infatti maggiore negli LKA10, come si evidenzia dagli angoli di contatto più bassi e dalla componente polare della tensione superficiale più elevata. Ciò è dovuto al fatto che, una maggior concentrazione di lignina, porta all'introduzione di molti più gruppi organici e, di conseguenza, ad un sistema più idrofobo poiché essi "oscurano" i gruppi polari (come gruppi -OH) della lignina stessa, impedendone l'interazione con l'acqua. Le interazioni deboli, delle quali tiene conto γ^d , restano invece pressoché costanti.

Anche dal punto di vista della rugosità si riscontrano delle differenze, poiché i rivestimenti a bassa concentrazione risultano mediamente meno scabri rispetto agli altri.

La deposizione di lignina alcalina su lastra silanizzata è, invece, impraticabile. In questo caso, infatti, si ha una pessima ricopertura (quasi a chiazze), indice di una scarsa interazione LKA-silano. L'impossibilità di deporla su lastra silanizzata costituisce uno dei principali limiti di questa prima formulazione. Non poter utilizzare i silani, infatti, non consente di migliorare l'adesione, soprattutto per quanto concerne i sistemi al 20%. Il problema più rilevante di questi coating, tuttavia, è dovuto alla loro solubilità in acqua. Immergendoli in essa, infatti, tendono a dissolversi completamente nel giro di poche ore. Quello che doveva essere il principale vantaggio della LKA, ossia la possibilità di sfruttare l'acqua come unico solvente, la rende di fatto inutile come primer anticorrosivo poiché non

garantirebbe protezione del metallo in ambiente acquoso. Ciò ha motivato la scelta di analizzare coating a base di lignine idrofobe, come la frazione solubile in THF della lignina Indulin AT.

3.7.2 Coating a base di lignina Indulin AT – THF solubile (LKInd(THF))

La materia prima adoperata è, in questo caso, la frazione THF-solubile della lignina Indulin AT, ottenuta mediante frazionamento di quest'ultima. I coating (Fig. 3.7.2) sono realizzati con la tecnica di spin-coating. Si analizza l'effetto della velocità di deposizione, della presenza/assenza di silani e della concentrazione. Quest'ultima, misurata in termini di $g_{LKInd(THF)}/m_{L_{THF}}$, è scelta pari a 20% e 0.5%, in modo da analizzare non solo il comportamento di un coating ma anche della deposizione di un monolayer di lignina.

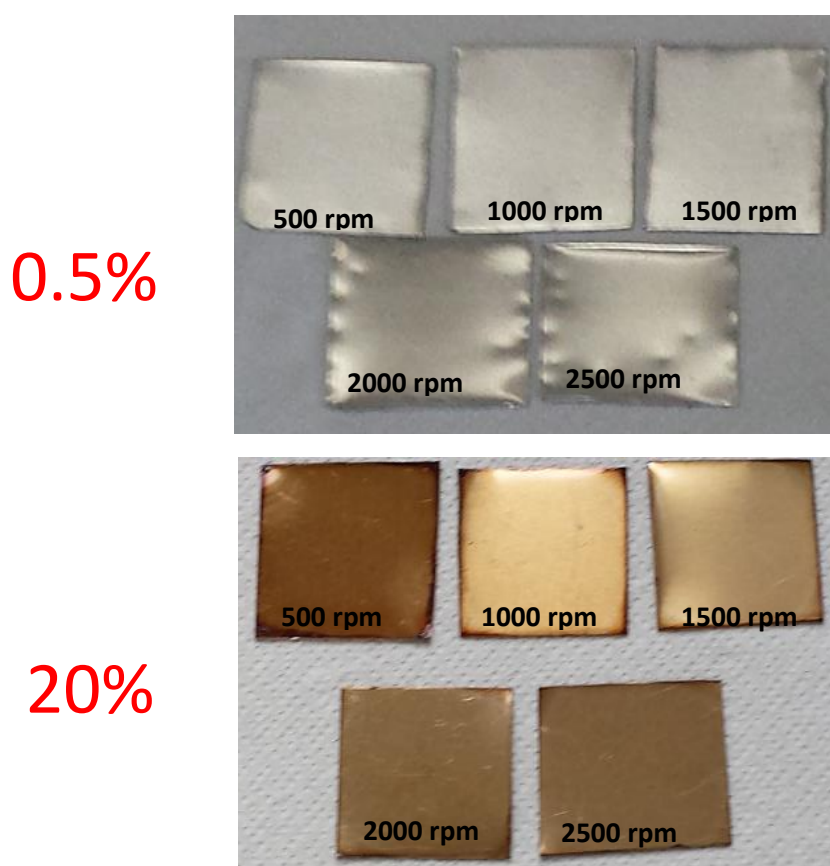


Fig. 3.7.2

Coating a base della frazione THF-solubile della lignina Indulin AT, classificati in termini di concentrazione e di velocità di deposizione

I rivestimenti ottenuti sono omogenei e, nel caso delle basse concentrazioni, così sottili da risultare quasi incolori. Le deposizioni ad alta concentrazione presentano una colorazione marrone, più scura per il campione deposto a 500 rpm, più spesso, e più chiaro per velocità di deposizione superiori. Visivamente, tuttavia, le lastre deposte a 1000, 1500, 2000 e 2500 rpm non mostrano significative differenze in termini di colorazione.

I dati relativi alle caratterizzazioni di questi substrati sono riportati in Tab. 3.7.2.

Tab. 3.7.2
 CARATTERIZZAZIONE DEI COATING A BASE DI LKInd(THF)

Nome	Conc	Deposizione	Pull Off [MPa]	Angolo di contatto [°]		Tensione superficiale [mN/m]			Rugosità [μm]
				H ₂ O	DIM	γ _{tot}	γ ^d	γ ^p	
LTHF 05-5	0.5%	500 rpm- 80s	0.55 ±0.03	76.4 ±1.0	39.3 ±0.9	42.4 ±0.8	35.9 ±0.7	6.5 ±0.1	0.48 ±0.02
LTHF 05-10	0.5%	1000 rpm – 80s	0.62 ±0.28	77.5 ±1.9	37.4 ±1.7	42.8 ±1.5	37.0 ±1.3	5.8 ±0.2	0.49 ±0.03
LTHF 05-15	0.5%	1500 rpm- 80s	0.65 ±0.05	74.3 ±1.4	33.7 ±1.8	45.1 ±1.6	38.3 ±1.4	6.9 ±0.2	0.50 ±0.04
LTHF 05-20	0.5%	2000 rpm – 80s	0.79 ±0.24	73.6 ±1.7	35.7 ±1.8	44.6 ±1.7	37.2 ±1.3	7.4 ±0.3	0.51 ±0.02
LTHF 05-25	0.5%	2500 rpm – 80s	0.64 ±0.04	75.7 ±1.2	34.2 ±1.7	44.6 ±1.5	38.3 ±1.3	6.3 ±0.2	0.56 ±0.09
LTHF 20-5	20%	500 rpm- 80s	0.43 ±0.03	79.2 ±0.9	40.1 ±1.3	41.3 ±0.9	35.9 ±0.8	5.4 ±0.1	0.51 ±0.02
LTHF 20-10	20%	1000 rpm – 80s	0.37 ±0.07	80.5 ±1.4	41.7 ±1.5	40.3 ±1.0	35.3 ±0.9	5.0 ±0.1	0.48 ±0.04
LTHF 20-15	20%	1500 rpm- 80s	0.37 ±0.05	79.6 ±0.9	43.7 ±0.3	39.7 ±0.4	34.0 ±0.3	5.65 ±0.05	0.51 ±0.02
LTHF 20-20	20%	2000 rpm – 80s	0.41 ±0.01	79.3 ±1.5	40.0 ±0.8	41.3 ±0.8	36.0 ±0.7	5.3 ±0.1	0.49 ±0.04
LTHF 20-25	20%	2500 rpm – 80s	0.43 ±0.03	79.6 ±0.9	39.8 ±0.6	41.3 ±0.6	36.2 ±0.5	5.17 ±0.07	0.51 ±0.06

Tutti i coating sono stati sottoposti a trattamento termico in stufa subito dopo la deposizione (200°C, 15 minuti)

Dai risultati si evince innanzitutto la caratteristica idrofobica di questi campioni, decisamente più elevata rispetto a quanto misurato per la LKA. È inoltre possibile notare anche come i substrati ad alta concentrazione presentino angoli di contatto con acqua più elevati rispetto a quelli allo 0.5%. Ciò è dovuto alla maggior densità di catene idrofobiche presenti nel materiale in seguito alla concentrazione più elevata. La bagnabilità al diiodometano è invece confrontabile con quanto riscontrato per la LKA e si può inoltre evidenziare come in questo caso l'angolo di contatto con DIM cresca all'aumentare della concentrazione.

Il basso valore della componente polare della tensione superficiale (5-7 mN/m) conferma la scarsa capacità di questi materiali di interagire con solventi polari. Si nota inoltre che anche la γ^d è superiore rispetto a quanto evidenziato per la LKA. Nel caso di sistemi al 20%, infatti, si passa da 28-29 mN/m a 34-36 mN/m. Si conclude quindi che le catene di LKInd(THF) superficiali interagiscono tra loro soprattutto mediante interazioni deboli portando, complessivamente, ad un livello energetico superficiale inferiore rispetto ai coating di LKA.

Dal punto di vista della rugosità non si riscontrano significative differenze tra alta e bassa concentrazione.

Per quanto riguarda le adesioni, inoltre, si evince come i sistemi più diluiti presentino adesione più elevata rispetto a quelli concentrati. Si è però sempre nell'ordine di 0.5 MPa, mentre i primer commerciali superano abbondantemente il valore di 1 MPa arrivando anche ai 2 MPa.

Volendo migliorare tale grandezza, si depongono i medesimi materiali su lastra silanizzata. Si riscontra che la presenza di IPTMS o GPTMS sull'alluminio è effettivamente in grado di migliorare l'adesione, anche se non ai livelli aspirati (Tab. 3.7.3). Deponendo il sistema LTHF 20-10 sopra uno strato di IPTMS (sistema LTHF I 20-10), si passa da (0.36 ± 0.07) MPa a (0.55 ± 0.03) MPa; mentre l'utilizzo di GPTMS (sistema LTHF G 20-10) permette di raggiungere (0.46 ± 0.03) MPa di adesione. L'effetto dell'aggiunta dei silani altera solo leggermente proprietà come la bagnabilità, la tensione superficiale o la rugosità del sistema. Si nota infatti che gli angoli di contatto con acqua superano gli 80° (85° nel caso dell'IPTMS) e la γ^p si abbassa in presenza dei silani, mostrando una superficie più idrofoba rispetto agli altri casi. Ciò può essere spiegato ammettendo che, dato che i silani tendono a legarsi all'alluminio con i metili e quindi a disporre verso l'alto i gruppi isocianato o epossido, i gruppi polari della lignina tenderanno a posizionarsi verso il basso, in modo da poter interagire con questi ultimi. Di conseguenza, lo strato più superficiale del coating risulta arricchito di gruppi apolari, portando ad un minor livello energetico superficiale.

Tab. 3.7.3
EFFETTO DEI SILANI NEI COATING A BASE DI LKInd(THF) AL 20%

Nome	Alluminio	Conc	Dep.	Pull Off [MPa]	Angolo di contatto		Tensione superficiale [mN/m]			Rugosità [μm]
					H ₂ O	DIM	γ_{tot}	γ^d	γ^p	
LTHF 20-10	2p+p	20%	1000 rpm	0.36 ± 0.07	80.5 ± 1.4	41.7 ± 1.5	40.3 ± 1.0	35.3 ± 0.9	5.0 ± 0.1	0.48 ± 0.04
10IT	2p+p+IPTMS		- 80s	0.55 ± 0.03	85.2 ± 1.6	45.3 ± 1.0	37.7 ± 0.8	34.1 ± 0.7	3.6 ± 0.1	0.47 ± 0.01
10GT	2p+p+GPTMS		0.46 ± 0.03	81.5 ± 1.3	39.7 ± 1.0	40.9 ± 0.9	36.6 ± 0.8	4.4 ± 0.1	0.43 ± 0.05	

Tutti i coating sono stati sottoposti a trattamento termico in stufa subito dopo la deposizione (200°C, 15 minuti)

3.7.3 Coating a base di lignina silanizzata

Si vuole, con questa formulazione, andare ad indagare la possibilità di utilizzare i silani legandoli non all'alluminio ma alla lignina LKInd(THF), in modo da deporre, sul metallo lavato in ultrasuoni e plasmato, una lignina modificata.

È infatti possibile, in generale, sfruttare i silani come promotori dell'adesione metallo-primer seguendo un duplice approccio [5]. Il primo consiste nel deporre il silano come primo rivestimento sul quale poi andare a depositarvi sopra il primer, mentre il secondo consiste nell'inserire il silano all'interno della formulazione e deporlo dunque assieme al primer.

Volendo utilizzare questo secondo approccio, è necessario condurre una reazione tra la LKInd(THF) e il silano d'interesse. Si sceglie l'IPTMS in modo che il suo gruppo -NCO vada a reagire con gli -OH reattivi della lignina, formando con essi un legame uretanico.

I dati vengono riportati in Tab. 3.7.4.

Tab. 3.7.4
CARATTERIZZAZIONE DEI COATING A BASE DI LKsi

Nome	Conc	Deposizione	Pull Off [MPa]	Angolo di contatto [°]		Tensione superficiale [mN/m]			Rugosità [μm]
				H ₂ O	DIM	γ _{tot}	γ ^d	γ ^p	
SI 05-5	0.5%	500 rpm-80s	0.6 ±0.2	92.8 ±1.9	53.0 ±1.9	32.8 ±0.9	30.8 ±0.8	2.0 ±0.1	0.55 ±0.02
SI 05-10	0.5%	1000 rpm – 80s	0.6 ±0.1	88.5 ±3.9	46.6 ±1.9	36.6 ±1.6	33.9 ±1.4	2.6 ±0.1	0.57 ±0.02
SI 05-15	0.5%	1500 rpm-80s	0.4 ±0.1	79.5 ±1.2	43.0 ±0.9	40.0 ±0.7	34.4 ±0.6	5.6 ±0.1	0.57 ±0.03
SI 05-20	0.5%	2000 rpm – 80s	0.6 ±0.1	84.6 ±1.5	47.7 ±1.6	36.7 ±0.7	32.6 ±0.6	4.1 ±0.1	0.59 ±0.04
SI 05-25	0.5%	2500 rpm – 80s	0.39 ±0.01	84.0 ±1.5	47.2 ±1.1	37.0 ±0.8	32.8 ±0.7	4.1 ±0.1	0.56 ±0.04
SI 20-5	20%	500 rpm-80s	0.52 ±0.03	97.4 ±1.6	50.4 ±1.9	34.0 ±0.9	33.2 ±0.9	0.8 ±0.1	0.48 ±0.03
SI 20-10	20%	1000 rpm – 80s	0.6 ±0.1	97.7 ±2.3	53.9 ±1.7	32.3 ±0.8	30.3 ±0.8	2.1 ±0.1	0.45 ±0.07
SI 20-15	20%	1500 rpm-80s	0.6 ±0.13	98.5 ±1.9	58.3 ±1.9	29.6 ±0.7	28.5 ±0.7	1.11 ±0.03	0.45 ±0.07
SI 20-20	20%	2000 rpm – 80s	0.4 ±0.1	94.9 ±1.6	60.4 ±1.9	28.7 ±0.7	26.6 ±0.6	2.2 ±0.1	0.44 ±0.26
SI 20-25	20%	2500 rpm – 80s	0.4 ±0.2	99.3 ±1.7	56.4 ±2.1	30.6 ±0.8	29.8 ±0.8	0.84 ±0.02	0.43 ±0.04

Tutti i coating sono stati sottoposti a trattamento termico in stufa subito dopo la deposizione (200°C, 15 minuti)

Si nota anzitutto che, dal punto di vista della rugosità superficiale, non vi sono differenze significative con i coating a base di LKInd(THF) né con quelli di LKA. Ciò porta a ritenere che la conformazione superficiale dipende essenzialmente dalla concentrazione della soluzione, mentre la tipologia di deposizione o di lignina non possiedono un grosso effetto in questo senso.

Gli angoli di contatto misurati indicano che, in seguito alla reazione di silanizzazione della lignina, la superficie dei rivestimenti è più idrofoba e più organofoba rispetto alle formulazioni precedenti. Le misure effettuate con acqua mostrano infatti angoli spesso superiori a 90°, mentre quelle con il diiodometano in svariati casi sono maggiori di 50°, in contrapposizione ai valori intorno a 40° dei casi di cui sopra. Ciò è una conseguenza del fatto che la reazione porta all'eliminazione di gruppi -OH, sostituiti dal legame uretanico e quindi da una catena più lunga e complessa, in grado di limitare la bagnabilità anche ai solventi organici. L'analisi della tensione superficiale porta alle medesime considerazioni. Si vede infatti che calano sia γ_{tot} , sia le sue componenti, in particolare γ^p . Comparando le tensioni superficiali per concentrazioni dello 0.5% e 20%, emerge come i casi ad alta concentrazione presentino valori mediamente inferiori, soprattutto per quanto concerne la componente polare di γ_{tot} .

La reazione di silanizzazione, inoltre, porta ad un miglioramento della forza di adesione, soprattutto per quanto riguarda i sistemi più concentrati. Nei casi al 20% della LKInd(THF), infatti, le adesioni si aggirano intorno a 0.35-0.4 MPa, valore che, con la LKsi, diviene attorno a 0.5 MPa.

3.7.5 Coating a base di lignina silanizzata con aggiunta di acqua e acido acetico – SI HA(t)

Al fine di provare ad innalzare ulteriormente le adesioni della lignina silanizzata, si introducono, nella soluzione, acqua (1% in peso sul solvente) e acido acetico, fino a pH di circa 3. L'idea è aumentare, in questo modo, la quantità di protoni presenti e, di conseguenza, favorire i processi di condensazione tra i siti attivi della lignina e l'ossido di alluminio. L'acqua è aggiunta per favorire la dissociazione dell'acido.

I risultati sono riassunti in Tab. 3.7.5. In tutti i casi, la deposizione è effettuata per spin coating a 1000 rpm per 80 s ma con diversi tempi di contatto lignina-acido. Si depone cioè il coating subito dopo aver introdotto acido ed acqua nella formulazione, dopo un'ora e dopo 5 ore. L'obiettivo è comprendere se vi sono differenze, nelle caratteristiche del coating o nelle sue prestazioni, dovute al tempo di interazione degli H⁺ con la lignina.

Tab. 3.7.5
CARATTERIZZAZIONE DEI COATING A BASE DI LKsi+H₂O+CH₃COOH

Nome	Conc	Deposizione	Pull Off [MPa]	Angolo di contatto [°]		Tensione superficiale [mN/m]			Rugosità [μm]
				H ₂ O	DIM	γ_{tot}	γ^d	γ^p	
		1000rpm 80s							
SI 05-10 HA0	0.5%	Deposizione immediata	0.7 ±0.1	78.9 ±1.4	44.2 ±0.8	39.7 ±0.7	33.6 ±0.6	6.1 ±0.1	0.57 ±0.02
SI 05-10 HA1		Deposizione dopo 1 ora	1.3 ±0.30	78.9 ±1.8	45.7 ±1.7	39.0 ±1.9	32.7 ±1.0	6.3 ±0.2	0.56 ±0.04
SI 05-10 HA5		Deposizione dopo 5 ore	1.7 ±0.5	81.3 ±0.8	45.9 ±0.9	38.3 ±0.6	33.1 ±0.5	5.2 ±0.1	0.58 ±0.04
SI 20-10 HA0	20%	Deposizione immediata	0.35 ±0.04	83.2 ±1.5	39.5 ±1.6	39.4 ±1.2	35.4 ±1.0	4.0 ±0.1	0.50 ±0.02
SI 20-10 HA1		Deposizione dopo 1 ora	0.36 ±0.02	80.8 ±0.9	42.8 ±4.0	39.8 ±1.2	34.7 ±1.0	5.0 ±0.1	0.50 ±0.02
SI 20-10 HA5		Deposizione dopo 5 ore	0.44 ±0.09	79.9 ±1.0	42.4 ±1.4	40.2 ±0.9	34.8 ±0.8	5.3 ±0.1	0.55 ±0.03

Tutti i coating sono stati sottoposti a trattamento termico in stufa subito dopo la deposizione (200°C, 15 minuti). I parametri di spin coating sono sempre pari a 1000 rpm e 80 s.

L'analisi dei dati mostra come, rispetto a quanto riportato in Tab. 3.7.4, vi sia una prima significativa differenza per quanto riguarda la bagnabilità del materiale realizzato. Gli angoli di contatto, sia con DIM sia con acqua, decrescono, portando a superfici aventi un livello energetico maggiore. Ciò si manifesta in particolare nei valori di γ^P ed è ovviamente conseguenza dell'introduzione di ioni all'intero del sistema.

I coating a bassa e ad alta concentrazione presentano di fatto identica rugosità superficiale; mentre, per quanto concerne le adesioni, vi sono differenze importanti tra le due situazioni. I valori trovati per le formulazioni allo 0.5%, infatti, sono i più alti sin qui misurati poiché dell'ordine del MPa. Nel caso dei sistemi al 20%, invece, le adesioni sono molto più basse, paragonabili a quanto misurato per i coating a base di LKInd(THF). Il motivo deriva dal fatto che, a causa della maggior concentrazione di queste formulazioni, gli H^+ tendono a disperdersi all'interno del bulk della soluzione, portando la lignina a polimerizzare su se stessa, senza quindi favorirne l'interazione con la superficie di alluminio. Se la concentrazione è inferiore, tuttavia, gli stessi ioni hanno meno materiale entro cui disperdersi. Conseguentemente è facilitata la loro capacità di migliorare i legami LKsi- Al_2O_3 , portando ad adesioni superiori.

3.7.6 Coating a base di lignina silanizzata e TEOS

Tab. 3.7.6
CARATTERIZZAZIONE DEI COATING A BASE DI LKsi + TEOS

	Nome	Rapporto TEOS/LKsi	Conc	Pull Off [MPa]	Angolo di contatto [°]		Tensione superficiale [mN/m]		
					H ₂ O	DIM	γ_{tot}	γ^d	γ^p
Rapporti favorevoli lignina silanizzata	SI 05 T5	5/95	0.5%	1.6 ±06	85.6 ±1.9	48.4 ±1.8	36.2 ±1.0	32.4 ±0.9	3.8 ±0.1
	SI05 T10	10/90		1.5 ±0.5	87.5 ±1.5	43.8 ±1.8	38.3 ±1.1	35.7 ±1.0	2.6 ±0.1
	SI05 T15	15/85		1.0 ±0.2	85.3 ±2.7	46.5 ±2.2	37.2 ±1.5	33.5 ±1.3	3.7 ±0.1
	SI20 T5	5/95	20%	1.2 ±0.2	85.2 ±1.7	46.4 ±0.9	37.2 ±0.7	33.5 ±0.7	3.7 ±0.1
	SI20 T10	10/90		0.92 ±0.02	89.0 ±1.3	50.6 ±1.8	34.5 ±0.9	31.7 ±0.8	2.9 ±0.1
	SI20 T15	15/85		0.9 ±0.5	94.6 ±2.3	43.8 ±0.8	37.6 ±0.8	36.7 ±0.8	0.93 ±0.02
Rapporti favorevoli TEOS	SI05 T95	95/5	0.5%	0.9 ±0.1	83.6 ±1.9	46.6 ±1.2	37.5 ±0.9	33.1 ±0.8	4.4 ±0.1
	SI05 T90	90/10		1.4 ±0.6	81.0 ±1.5	47.2 ±0.9	37.8 ±0.7	32.3 ±0.6	5.5 ±0.1
	SI05 T85	85/15		1.7 ±0.9	85.9 ±1.7	41.4 ±0.9	39.9 ±0.9	36.5 ±0.8	2.96 ±0.06
	SI20 T95	95/5	20%	1.39 ±0.03	98.3 ±3.6	65.0 ±1.9	29.9 ±1.0	24.2 ±0.8	1.75 ±0.06
	SI20 T90	90/10		1.1 ±0.1	75.9 ±1.9	46.6 ±0.9	39.7 ±0.9	31.7 ±0.7	7.91 ±0.18
	SI20 T85	85/15		1.09 ±0.23	82.3 ±1.7	43.8 ±1.1	39.0 ±0.9	34.5 ±0.8	4.54 ±0.10

Tutti i coating sono stati sottoposti a trattamento termico in stufa subito dopo la deposizione (200°C, 15 minuti). I parametri di spin coating sono sempre pari a 1000 rpm e 80 s.

In Tab 3.7.6 si riportano i risultati dei sistemi contenenti lignina silanizzata e TEOS. Sono stati indagate sei diverse situazioni, facendo variare la concentrazione di LKsi e il rapporto in peso tra TEOS e lignina. A tutti i sistemi, ancora una volta, si aggiunge acido acetico (pH=3-4) e acqua distillata per favorirne la dissociazione. Per spingere quest'ultimo effetto, il contenuto di acqua è preso pari al 10% del THF utilizzato. La deposizione è effettuata subito dopo l'introduzione di CH₃COOH.

Si nota anzitutto che i sistemi posseggono tutti buona adesione. La presenza del TEOS, infatti, va a favorire i processi di reticolazione tra le molecole e l'interazione del coating col substrato, portando ad adesioni più elevate. I dati di pull-off per i sistema 5/95 avente il maggior contenuto di lignina, sono significativi poiché mostrano come basti un moderato quantitativo di TEOS per migliorare l'adesione al metallo.

La componente polare della tensione superficiale subisce una diminuzione rispetto ai dati di Tab 3.7.5. Ciò si deve alla capacità del TEOS di favorire la reticolazione tra le catene, generando legami tipo

-Si-O-Si-. Conseguentemente, la densità gruppi polari superficiali diminuisce, portando ad un calo di γ^P .

La rugosità dei sistemi, infine, è del tutto confrontabile con quanto rilevato per i sistemi caratterizzati dalla combinazione di LKsi ed acido acetico, con valori di circa 0.5 μm sia per le alte sia per le basse concentrazioni.

Queste formulazioni, tuttavia, presentano un limite dovuto alla presenza di acqua. Il 10% è infatti un quantitativo spesso troppo elevato, in grado di rendere la miscela instabile poiché la lignina impiegata è idrofoba. Ciò costituisce un problema soprattutto nei sistemi con rapporti TEOS/LKsi favorevoli al TEOS, in quanto si ha precipitazione di significative quantità di materiale e, la successiva deposizione di ciò che si è sciolto, è caratterizzata da striature e disomogeneità nel coating finale.

Si sceglie quindi di ottimizzare le formulazioni, andando a lavorare nei casi aventi il quantitativo di lignina più elevato. Riducendo il contenuto di acqua al 3%, si ottengono rivestimenti molto più omogenei senza che si alterino le caratteristiche di adesione, bagnabilità o rugosità, le quali rimangono sostanzialmente identiche a quanto mostrato in Fig. 3.7.2.

3.8 Confronto con lavaggio di letteratura

Obiettivo di questa sezione è andare a valutare se le proprietà dei coating realizzati dipendono o meno anche dal tipo di metodo adottato per il lavaggio dell'alluminio.

I substrati presentati sinora hanno infatti subito un trattamento sempre a base di un plasma di aria, preceduto da immersione in vasca di ultrasuoni. In [1], Li et al propongono un rivestimento anticorrosivo basato su un sol-gel di TEOS ed utilizzano un metodo di lavaggio assai diverso. Esso è infatti caratterizzato da rapide immersioni del campione in ambiente basico e acido a temperature diverse, intervallate da risciacqui con acqua.

3.8.1 Caratterizzazione della lastra lavata

Dal punto di vista della bagnabilità, rispetto alla plasmatura, questo metodo rende la superficie meno idrofila ma non ne cambia l'affinità con i materiali organici. L'angolo di contatto è infatti pari a $58.3^{\circ} \pm 14.8^{\circ}$ per l'acqua e $40.1^{\circ} \pm 2.3^{\circ}$ per il diiodometano. Questi risultati rendono possibili due conclusioni. La prima è che la capacità dell'alluminio di interagire con i solventi organici è sostanzialmente identica ai $37.2^{\circ} \pm 1.5^{\circ}$ misurati con la plasmatura; la seconda è invece l'ipotesi che il metodo di Li et al possa aumentare la rugosità superficiale e indurre isteresi nell'angolo di contatto sulla superficie metallica, fenomeno che spiegherebbe l'incertezza associata a θ_{H_2O} . Tale ipotesi è confermata dalle misure profilometriche, riassunte in Tab 3.8.1, che mostrano come la rugosità superficiale dell'alluminio lavato con il metodo di letteratura sia significativamente maggiore rispetto alla plasmatura.

Tab. 3.8.1

CONFRONTO FRA RUGOSITÀ SUPERFICIALI DEI DUE METODI DI LAVAGGIO

Metodo di lavaggio	Rugosità superficiale [μm]
Lavaggio 2p+plasma	0.57 ± 0.04
Lavaggio letteratura	0.64 ± 0.07

La prova di pull-off sulla superficie lavata secondo [1] non mostra particolari differenze rispetto a quanto riscontrato nel caso della plasmatura poiché si misura una forza di adesione di (1.52 ± 0.05) MPa, confrontabile con quanto determinato per il lavaggio precedente (1.5 ± 0.2) MPa.

3.8.2 Influenza del metodo di lavaggio sulle prestazioni dei coating

Il confronto è stato svolto in termini di adesione, con l'obiettivo di determinare se la procedura di lavaggio avesse influenze in questo senso e, in caso affermativo, se potesse risultare una via utile per migliorare la capacità del primer di lignina di aderire all'alluminio.

Sono state quindi eseguite prove di adesione su alcune delle formulazioni contenenti lignina e sulla formulazione di sol-gel di TEOS proposta nell'articolo [1], deponendo ciascuna di queste su lastre lavate secondo entrambi i metodi, in modo da realizzare un confronto incrociando formulazioni e lavaggi.

I risultati sono riassunti in Tab. 3.8.2.

Tab. 3.8.2
CONFRONTO INCROCIATO FORMULAZIONI-LAVAGGI IN TEMINI DI ADESIONE

	2p+plasma [MPa]	Lavaggio letteratura [MPa]
TEOS sol-gel (TSG)	1.26±0.09	1.17±0.43
LTHF 20-10	0.37±0.07	0.55±0.03
10GT	0.46±0.03	0.65±0.07
SI 20-10 HA5	0.44±0.09	0.545±0.007
SI 20-10 T5 H3	1.2±0.5	1.13±0.07

Si vede che la forza di adesione subisce incrementi passando al metodo di lavaggio della letteratura. Ciò è dovuto alla maggiore rugosità, in grado di offrire un effetto incastro portando ad adesioni più elevate [7]. Per i materiali contenenti TEOS, tuttavia, questa variazione è minima, indice che la sua introduzione consente di migliorare notevolmente la capacità del materiale di legarsi all'alluminio, rendendo ininfluenza la tipologia di lavaggio impiegata.

Il metodo basato sul lavaggio in ultrasuoni seguito dal plasma, tuttavia, risulta molto più compatibile dal punto di vista ambientale poiché caratterizzato da un unico solvente.

3.9 Confronto con materiali commerciali

Si vuole, in questa sezione, confrontare le prestazioni dei coating a base di lignina con quelle di alcuni materiali commerciali.

Tale studio vuole indagare l'adesione metallo-primer (di lignina o commerciale) e top-coat-primer (di lignina o commerciale). Lo scopo, quindi, è comprendere se i materiali a base di lignina sviluppati possono promuovere l'adesione al metallo di un top-coat e, conseguentemente, trovare impiego nel settore delle vernici.

3.9.1 Adesione metallo-primer

Si effettuano misure di pull-off rivestendo la lastra plasmata con primer commerciale e il risultato è comparato, in Tab 3.9.1, con quanto determinato nel paragrafo 3.7.

Tab. 3.9.1
CONFRONTO ADESIONI METALLO-NOVASYNT vs METALLO-PRIMER DI LIGNINA

Primer	Adesione [MPa]
Primer commerciale	1.07±0.01
SI20-10	0.64±0.1
SI20-10 HAO	0.35±0.04
SI20T5H3	1.2±0.3

Dai dati emerge chiaramente che l'unico sistema ad avere una forza di adesione confrontabile con il primer commerciale è quello avente un piccolo quantitativo di TEOS. Ciò si deve alla struttura di quest'ultimo, in grado di favorire sia i processi di crosslinking tra le catene di lignina sia la formazione di legami fra lignina e alluminio.

3.9.2 Adesione primer – top-coat

Volendo valutare l'adesione primer-top-coat, si rivestono le lastre già ricoperte con il top-coat commerciale. I risultati sono riassunti in Tab 3.9.2, in cui si confrontano tra loro gli stessi substrati analizzati in Tab 3.9.1.

Tab. 3.9.2

CONFRONTO ADESIONI TOP-COAT-Primer commerciale vs TOP-COAT-PRIMER DI LIGNINA

Primer	Adesione [MPa]
Primer commerciale	1.24±0.38
SI20-10	0.73±0.07
SI20-10 HA0	0.80±0.06
SI20T5H3	0.91±0.09

I valori determinati non si discostano molto da quelli misurati per l'adesione metallo-primer; soprattutto, però (Fig. 3.8.1), si nota che, strappando il dolly dai sistemi di lignina, si toglie tutto il rivestimento, lasciando l'alluminio nudo.

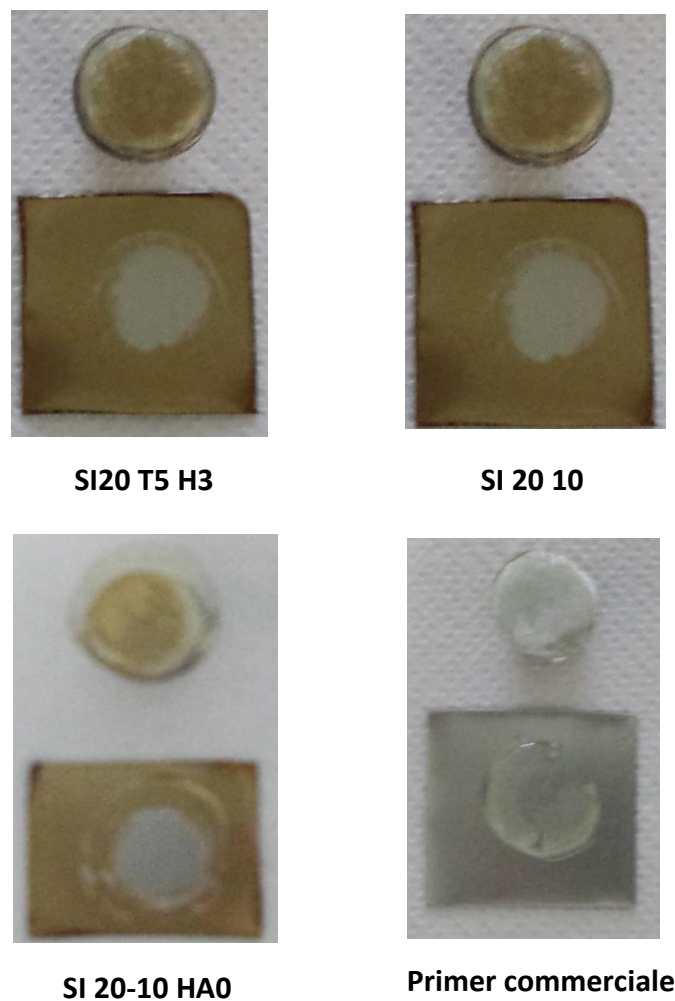


Fig. 3.9.1

Prove di pull-off per diversi sistemi rivestiti da top-coat

I rivestimenti di lignina, dunque, sono in grado di aderire bene al top-coat, caratteristica fondamentale per un primer. I coating di lignina sono quindi materiali in grado di aderire efficacemente alle vernici (di cui il top-coat usato è un componente) e, nella formulazione ibrida lignina-TEOS raggiungono prestazioni confrontabili con quelle dei materiali commerciali anche in termini di adesione con il metallo.

3.10 Misure di corrosione

Si riportano di seguito i risultati delle misure di corrosione, presentati sotto forma di curve di polarizzazione. Si andrà a determinare la densità di corrente limite di corrosione (j_{corr}^{lim} [$\frac{A}{cm^2}$]) del campione come corrente associata all'intersezione delle tangenti al ramo anodico (superiore) e al ramo catodico (inferiore) delle curve. Le rilevazioni saranno confrontate con un alluminio passivato di riferimento e un materiale sarà ritenuto tanto più efficace dal punto di vista delle proprietà anticorrosive quanto più bassa sarà la sua corrente limite di corrosione e quanto maggiore sarà il suo potenziale.

3.10.1 Curve di riferimento

3.10.1.1 Curve della lastra plasmata e dell'alluminio di riferimento

Le curve di riferimento descrivono il comportamento dell'alluminio passivato (lo standard) e dell'alluminio plasmato. Sono riportate in Fig. 3.10.1.

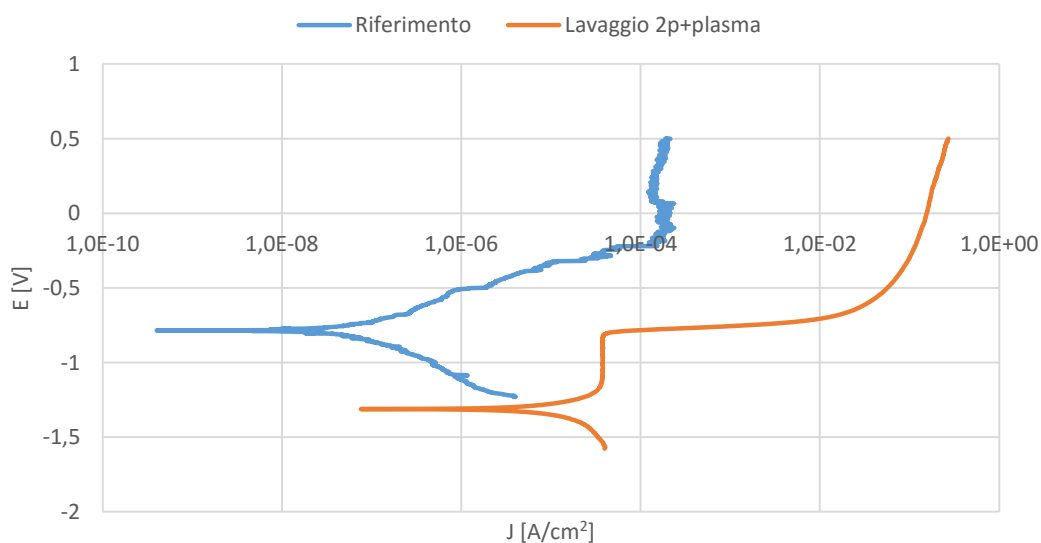


Fig. 3.10.1

Curve di riferimento per le misure di corrosione

Si vede che l'alluminio passivato ha una densità di corrente limite di circa $4.6E-8$ A/cm² mentre per la lastra plasmata si ha un valore intorno a $4.4E-6$ A/cm², due ordini di grandezza sopra. Questi due risultati costituiscono importanti punti di riferimento per la successiva analisi. Il valore per l'alluminio plasmato, in particolare, rappresenta il valore più alto per la densità di corrente limite poiché è quello misurato in totale assenza di protezione. La curva per l'alluminio passivato di riferimento, invece, indica un valore minimo per j_{corr}^{lim} , perché caratteristico del metallo avente un grado di protezione elevato.

3.10.1.2 Curve per le lastre silanizzate

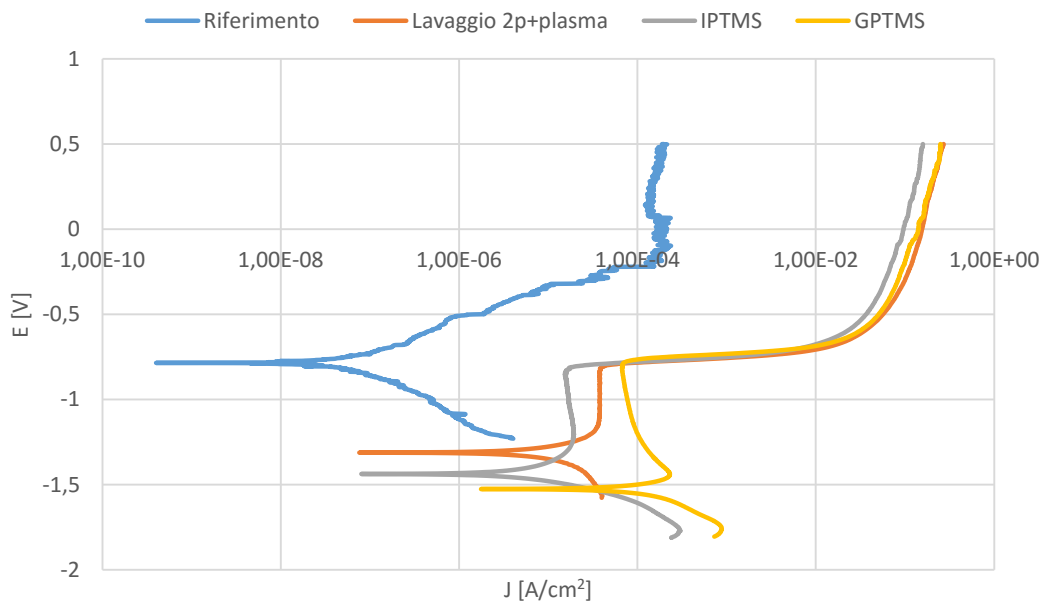


Fig. 3.10.2
Curve di polarizzazione delle lastre silanizzate

La Fig. 3.10.2 riporta gli esiti delle prove effettuate per le lastre di alluminio su cui è stato depositato uno strato di silano (IPTMS o GPTMS). Si vede che l'IPTMS non modifica significativamente la j_{corr}^{lim} dato che il valore ad esso associato si discosta solo in minima parte da quello della lastra plasmata. Nel caso del GPTMS la situazione è differente e si ha un aumento della densità di corrente limite di corrosione, pari in questo caso a circa $4E-5$ A/cm². Oltre il valore di $1.00E-4$ A/cm², le curve delle lastre silanizzate risultano di fatto identiche a quelle della lastra plasmata. Insieme ai risultati di Fig. 3.10.1, anche questi valori rappresentano dei riferimenti per le analisi dei coating, effettuate ai punti successivi.

3.10.2 Coating a base di lignina Indulin AT-THF solubile

In Fig. 3.10.3 sono tracciate le curve di polarizzazione per i sistemi a base di LKInd(THF) e viene rappresentato l'effetto della concentrazione della lignina nella soluzione precorritrice del coating. Risulta evidente come i sistemi ad alta concentrazione (LTHF20 -10) possano offrire una resistenza a corrosione migliore, paragonabile a quella dell'alluminio passivato di riferimento ($j_{lim}^{corr}=6E-8$ A/cm²). I coating con concentrazioni dello 0.5% in peso (LTHF05-10), invece, creano soltanto una limitata resistenza al passaggio della corrente, avendo una densità di corrente limite dell'ordine di $6.8E-6$ A/cm².

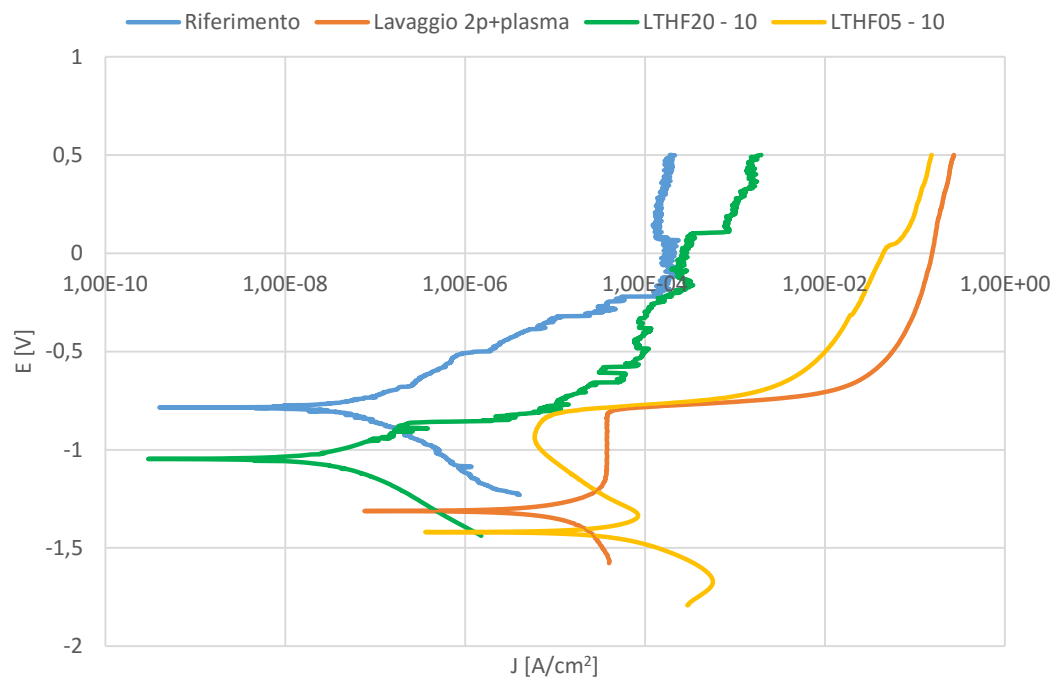


Fig. 3.10.3
Curve di polarizzazione per la LKInd(THF)

3.10.3 Lignina THF-solubile su lastra silanizzata

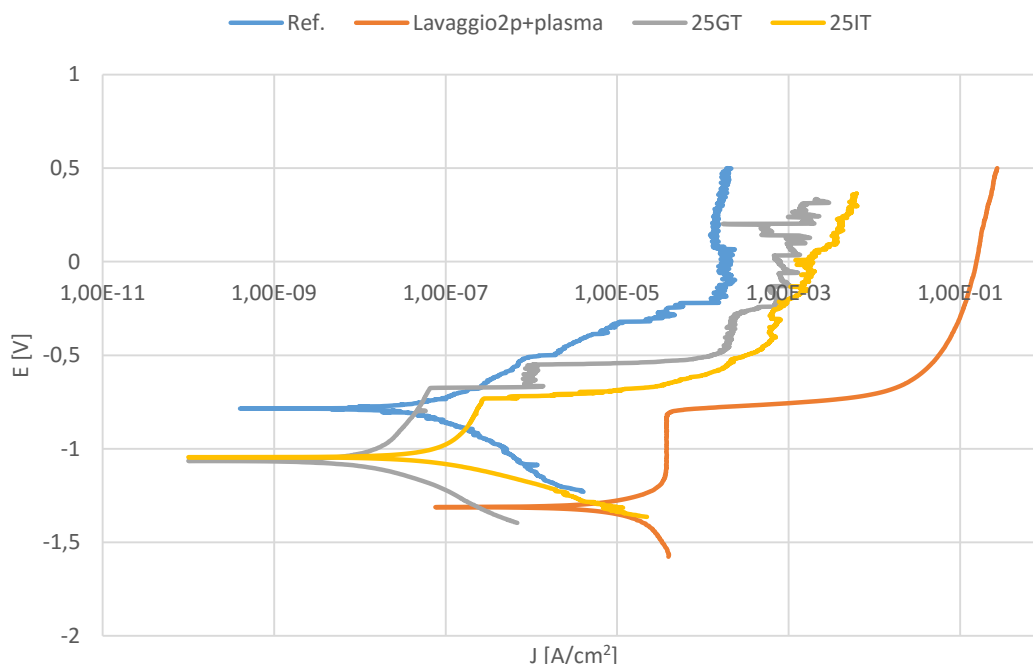


Fig. 3.10.4

Confronto prestazioni di rivestimenti a base di LKInd(THF) al 20% depositati su lastra trattata con GPTMS o IPTMS

In Fig. 3.10.4 si comparano tra loro la resistenza alla corrosione di coating basati sulla frazione THF-solubile della lignina Indulin AT e depositati su lastre silanizzate in modo diverso, precisamente con GPTMS e IPTMS. Si vede che, nel primo caso, è $j_{lim}^{corr-25GT} \approx (4.4E - 9) A/cm^2$, mentre per IPTMS si ha $j_{lim}^{corr-25IT} \approx (3.7E - 8) A/cm^2$.

Il GPTMS sembra dunque offrire una miglior resistenza alla corrosione rispetto a IPTMS, grazie alla presenza dell'anello epossidico. A riconferma di questo risultato sperimentale, si riportano, in Fig 3.10.5, le curve di polarizzazione tracciate per i medesimi materiali, depositati a 2000 rpm (e non 2500 rpm) ma senza il trattamento termico in stufa.

Anche in questo caso risulta evidente come il substrato con il GPTMS appare il più efficace nell'abbassare la densità di corrente limite di corrosione.

Lo stesso grafico di Fig 3.10.5 costituisce anche una prova dell'efficacia del trattamento termico dei materiali subito dopo la loro deposizione e avente lo scopo di favorire le reticolazioni fra le macromolecole. Si nota infatti che, nel caso del GPTMS, il sistema 20G (deposto a 2000 rpm senza trattamento termico) ha una densità di corrente limite di corrosione di $2.06E-8 A/cm^2$, contrapposta ai $4.4E-9 A/cm^2$ del sistema 25GT, sottoposto al trattamento termico. Analoghe considerazioni possono essere formulate andando ad analizzare i substrati con IPTMS, ossia 20I ($j_{lim}^{corr}=1.98E-6 A/cm^2$) e 25IT ($j_{lim}^{corr}=3.7E-8 A/cm^2$).

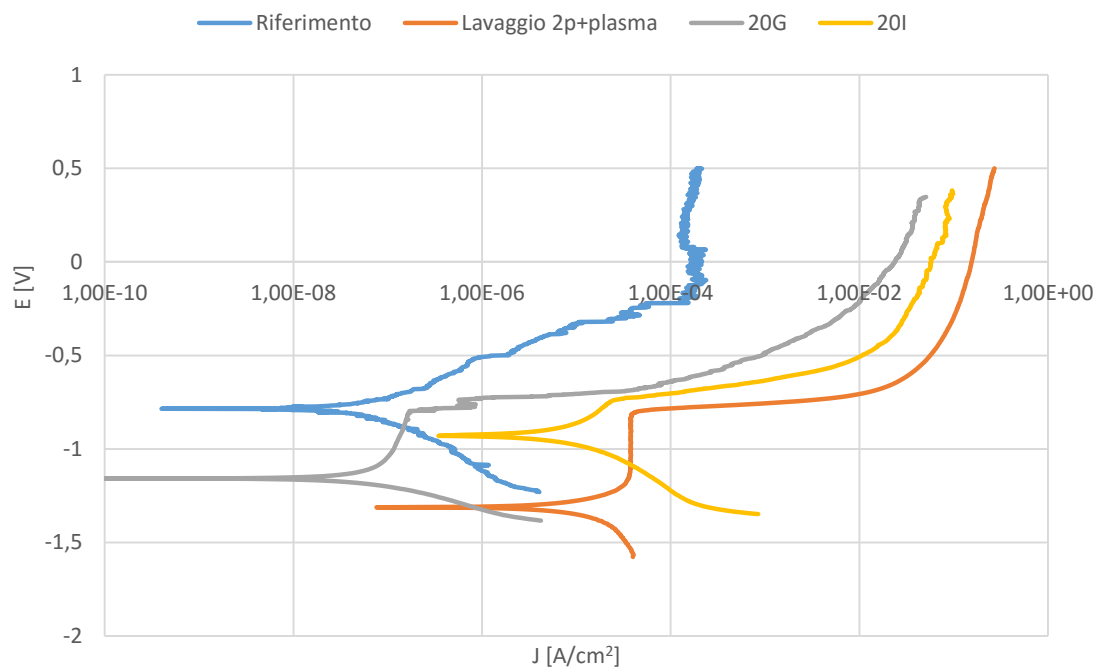


Fig. 3.10.5

Confronto prestazioni di rivestimenti a base di LKInd(THF) al 20% depositati sul lastra trattata con GPTMS o IPTMS senza trattamento termico

In Fig. 3.10.6 si analizzano, per i sistemi con GPTMS, gli effetti della concentrazione della lignina in THF (0.5% contro 20% con velocità di spin pari a 1000 rpm).

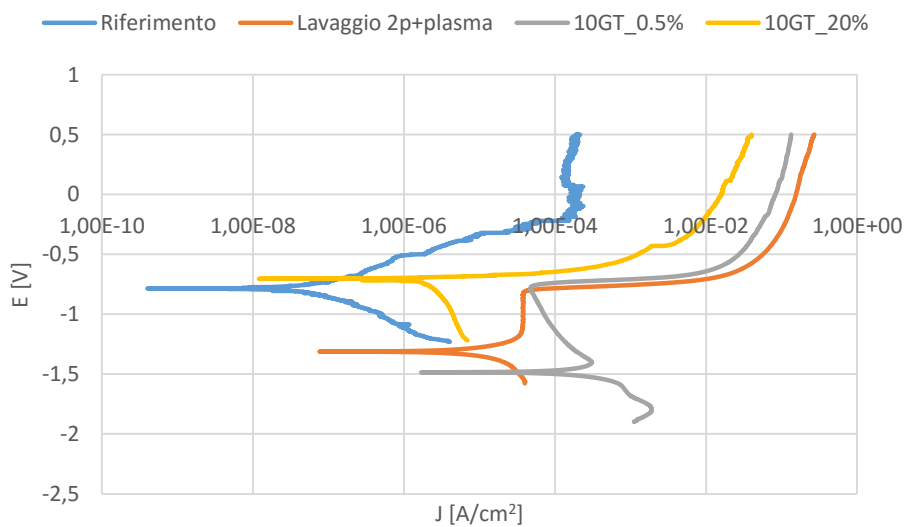


Fig. 3.10.6

Effetto della concentrazione per i sistemi con GPTMS

La concentrazione più bassa porta ad una densità di corrente limite di corrosione maggiore ($1\text{E-}4$ contro $4.6\text{E-}9$ A/cm^2). In particolare, si evince come i sistemi ad alta concentrazione possano fornire una protezione comparabile con quella dell'alluminio passivato.

3.10.4 Coating a base di lignina silanizzata

In Fig. 3.10.7 vengono riportate le curve di polarizzazione per i sistemi a base di lignina silanizzata, ad alta e bassa concentrazione. Questi coating sono confrontati con gli analoghi formulati con LKInd(THF). Si evince che la lignina silanizzata provoca un diminuzione della j_{corr}^{lim} .

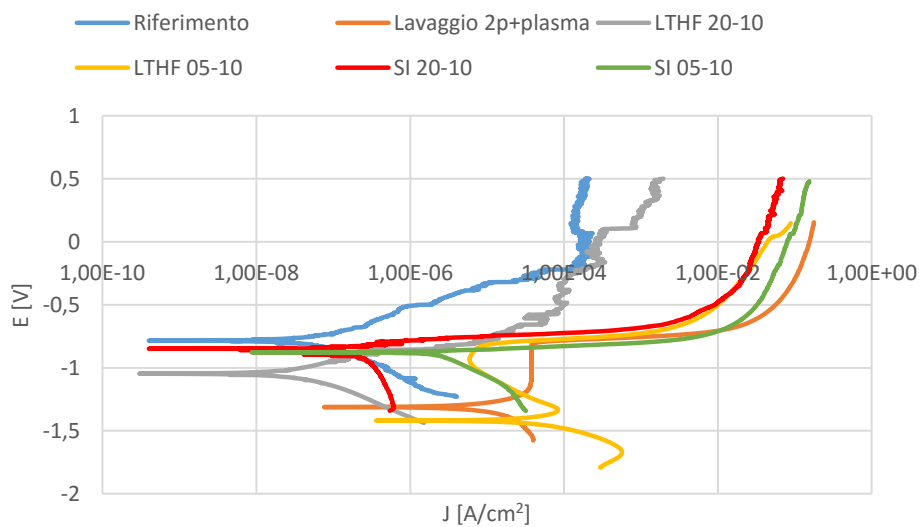


Fig. 3.10.7
Curve di polarizzazione per la lignina silanizzata

In Tab. 3.10.1 vengono riportati i valori di densità di corrente limite misurati.

Tab. 3.10.1
DENSITÀ DI CORRENTE LIMITE DI CORROSIONE PER SISTEMI BASATI SU LIGNINA SILANIZZATA E THF-SOLUBILE

Nome campione	Densità di corrente limite di corrosione [A/cm ²]
SI20-10	1.0E-7
SI05-10	0.5E-6
LTHF20-10	6E-8
LTHF05-10	1.7E-5

Il grafico di Fig. 3.10.8 compara il sistema SI20-20 con il sistema 25IT. Si mettono dunque a confronto campioni caratterizzati dall'impiego dello stesso silano (IPTMS) tramite due approcci diversi. In SI20-20, infatti, si lega prima il silano alla lignina e poi si esegue la deposizione sul metallo; per realizzare 25IT, invece, prima si silanizza la lastra e in un secondo momento si depone la lignina.

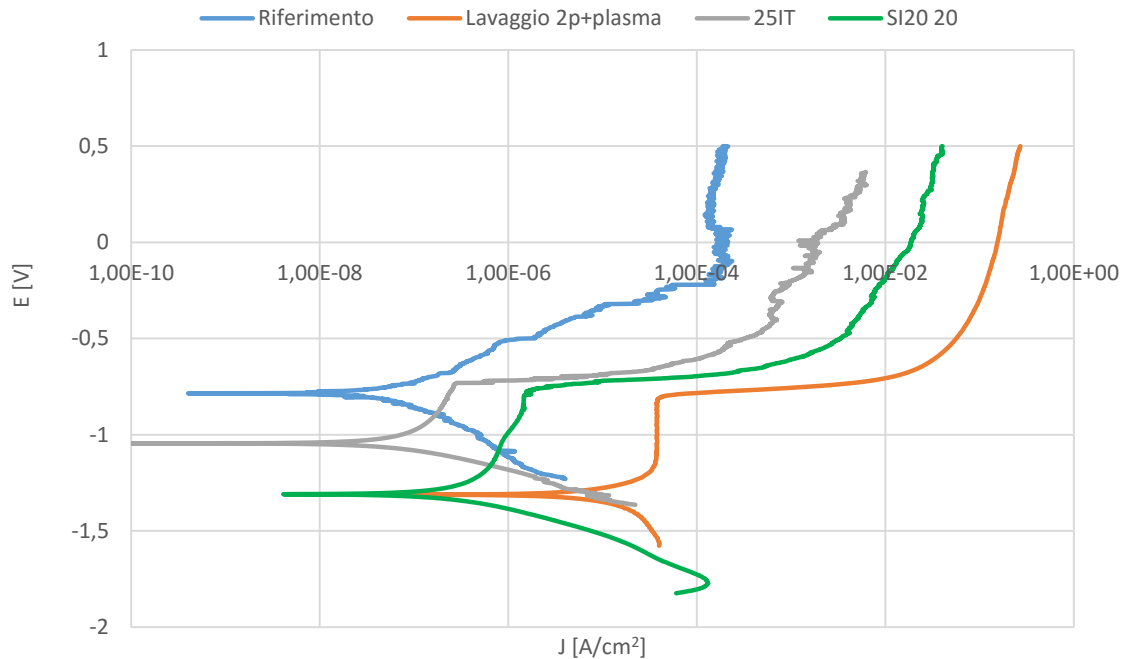


Fig. 3.10.8

Confronto silanizzazione della lignina – silanizzazione dell'alluminio

Dal grafico, si ha che $j_{lim-25IT}^{corr} = 3.7E - 8 A/cm^2$ e $j_{lim-SI20-20}^{corr} = 1.4E - 7 A/cm^2$. Entrambi i materiali, dunque, hanno effetti positivi sulle proprietà anticorrosive. Tra i due, il campione 25IT sembra avere la densità di corrente minore. Ciò può essere dovuto al fatto che, silanizzando la lastra, si fa in modo che tutti i gruppi $-NCO$ del silano siano tutti rivolti verso l'alto, pronti a legarsi con la lignina. Nel caso della deposizione della lignina silanizzata, i pendagli uretanici di quest'ultima non sono tutti ben orientati e, di conseguenza, non tutti possono andare a reagire con la superficie metallica. Alla base della differenza, perciò, vi è una diversa efficienza nell'utilizzo delle molecole di silano. In ogni caso, entrambi i due approcci sono in grado di limitare la corrente che attraversa il metallo e le vere differenze tra essi sono da ricercarsi nell'aspetto applicativo. Silanizzare la lastra implicherebbe un doppio trattamento del metallo. Dopo il lavaggio, infatti, occorrerebbe anticipare al bagno nella soluzione di lignina un bagno nella soluzione di silano. L'utilizzo della lignina silanizzata, invece, implicherebbe solo il bagno nella soluzione del primer ma richiederebbe apparecchiature adeguate per condurre la sintesi.

In Fig. 3.10.9 si riporta il confronto tra lignina silanizzata e sistemi contenenti GPTMS. Si ritrova la medesima situazione di Fig. 3.10.8, con la densità di corrente limite della lastra silanizzata con GPTMS inferiore a quella della lastra con lignina silanizzata ma entrambi efficaci. Sono perciò possibili le edesime considerazioni.

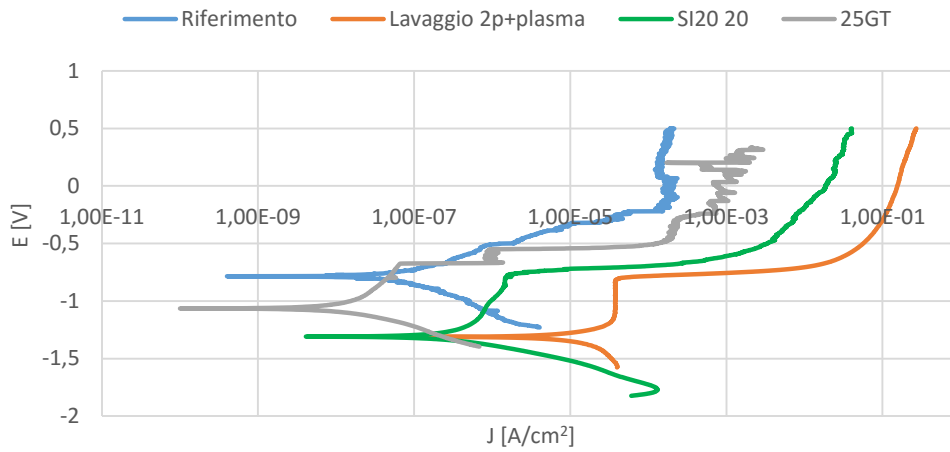


Fig. 3.10.9
Confronto lignina silanizzata-lastra silanizzata con GPTMS

3.10.5 Coating a base di SI HA(t)

Nei grafici di Fig 3.10.10 e Fig 3.10.11 si riportano le curve di polarizzazione per i coating a base di lignina silanizzata in cui sono stati aggiunti acido acetico (fino a pH=3) ed acqua all'1% in volume sul solvente.

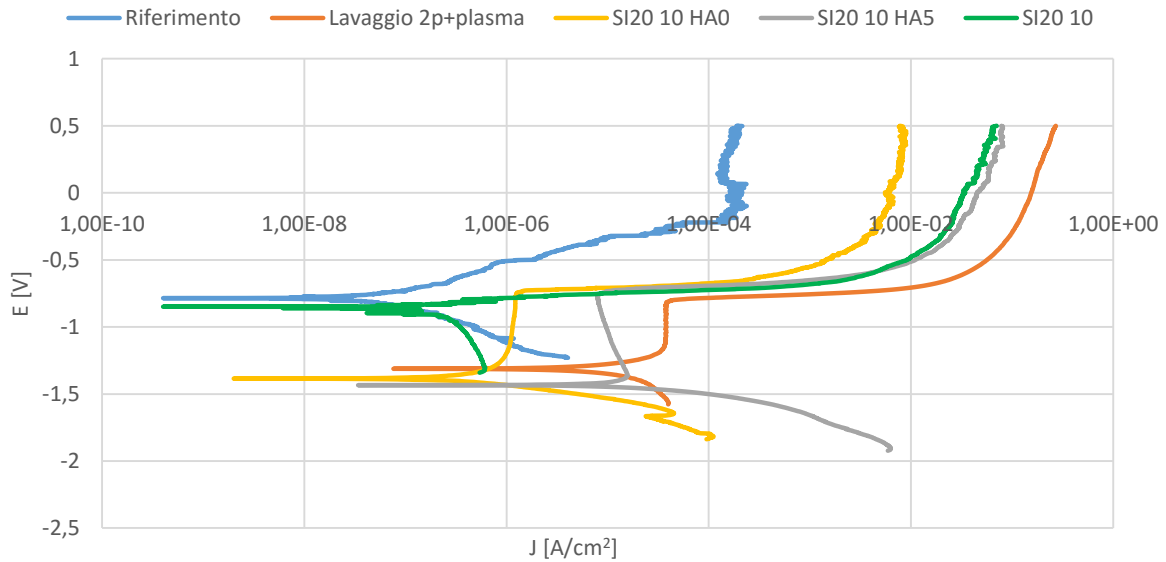


Fig. 3.10.10
Curve di polarizzazione campioni SI HA(t) al 20%

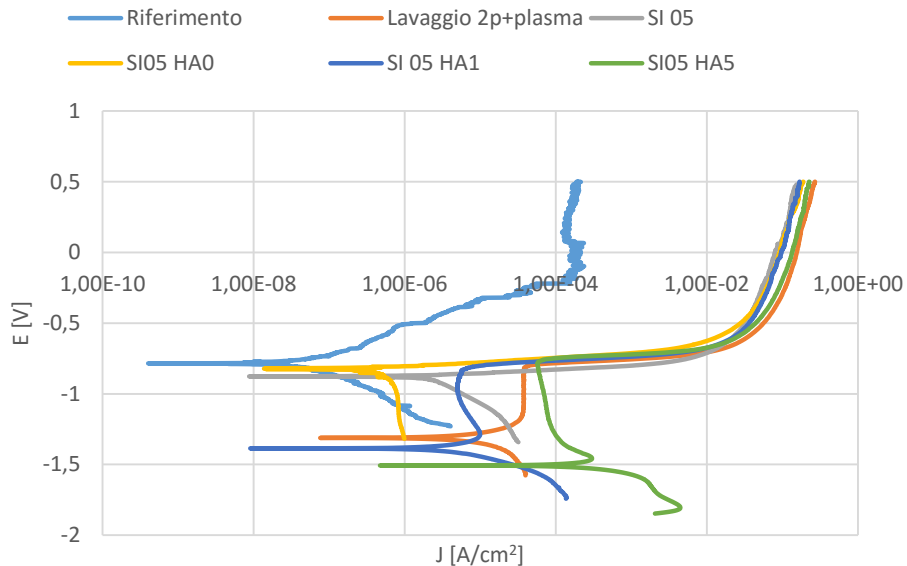


Fig. 3.10.11
Curve di polarizzazione per i campioni SI HA(t) allo 0.5%

In entrambi i casi, si vede come il campione del tipo SI HA0, ossia quello depositato immediatamente dopo l'introduzione di acido, offra la protezione migliore nei confronti della corrosione. Al

contrario, aumentando il tempo di contatto lignina-acido, si vede un aumento della densità di corrente limite di corrosione. Ciò può essere correlato al fatto che, lasciando lignina ed acido in contatto fra loro per lungo tempo, la lignina può polimerizzare su se stessa e, di conseguenza, il successivo trattamento termico consente la formazione solo di un debole network fra le macromolecole. Il risultato è una minor impedenza.

3.10.6 Coating a base di lignina silanizzata e TEOS

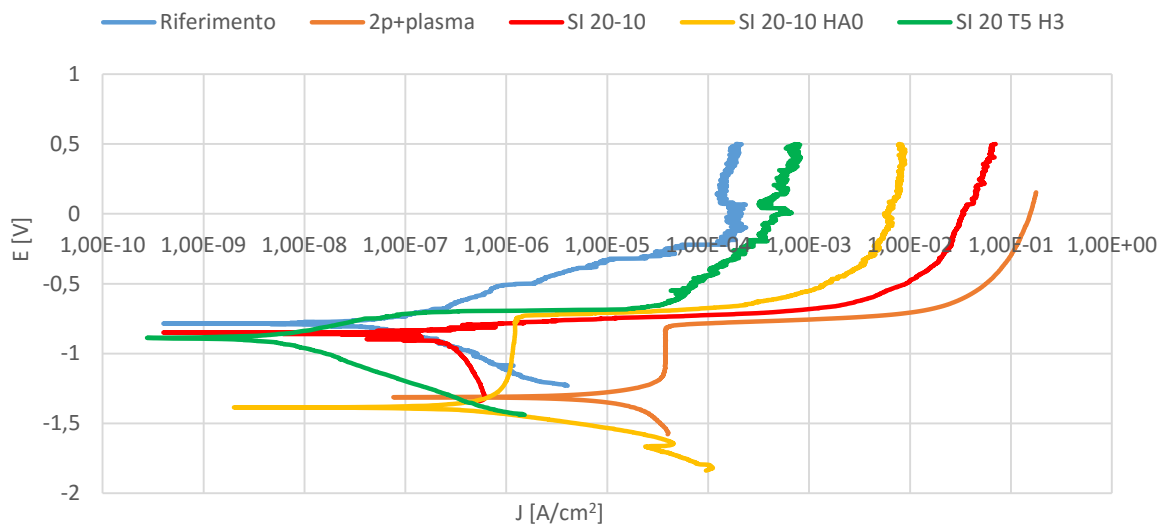


Fig. 3.10.12
Confronto sistemi al 20% con e senza TEOS

In Fig. 3.10.12 si riportano le misurazioni per sistemi al 20% di lignina silanizzata con e senza TEOS. Si raccolgono i risultati in Tab. 3.10.2.

Tab. 3.10.2
VALORI DI DENSITÀ DI CORRENTE LIMITE PER SISTEMI CON E SENZA TEOS

Nome campione	Densità di corrente limite di corrosione [A/cm ²]
SI20 T5 H3	0.5E-9
SI20 HAO	1.3E-7
SI20-10	1E-7

Dai dati emerge con chiarezza come l'introduzione del TEOS porti ad una assai significativa riduzione della densità di corrente limite di corrosione, pari addirittura a due ordini di grandezza. Il sistema SI 20 T5 H3 (costituito da lignina silanizzata al 20% e TEOS in rapporto massivo 95/5, acido acetico e 3% di acqua sul solvente) si rivela dunque essere il migliore fra quelli proposti, e in termini di adesione e in termini di resistenza alla corrosione.

3.10.7 Confronto con la letteratura

Al fine di meglio valutare la qualità dei materiali formulati in questo lavoro, si confrontano i dati sperimentali con alcuni valori di corrente riportati in letteratura. Il confronto, svolto in Tab 3.10.3, accosta tra loro i valori di densità di corrente limite di corrosione per leghe di alluminio rivestite in maniera diversa.

Tab. 3.10.3
CONFRONTO TRA DATI SPERIMENTALI E DI LETTERATURA IN TERMINI DI DENSITÀ DI CORRENTE LIMITE DI CORROSIONE

Lega alluminio	Tipo coating	Densità di corrente alluminio protetto [A/cm ²]	Ref.
AA 3003 H14	SI 20 T5H3	0.5E-9	Presente lavoro di tesi
AA 3003 H14	SI 20-10 HA0	3.4E-8	Presente lavoro di tesi
AA 3003 H14	LTHF 20-10	6E-8	Presente lavoro di tesi
AA 2024 T3	Epoxy 1%PANI-LGS	1.15E-8	[8]
AA 2024 T3	Epoxy 5% PANI - LGS	7.62E-10	[8]
AA 2024 T3	Epoxy 10% PANI-LGS	4.79E-7	[8]
AA 6063	TEOS sol-gel	1.82E-6	[1]
AA 6063	Coating cromato	1.98E-6	[1]
AA 5083	Inibizione con CeCl ₃	0.5E-7	[9]
AA 2024	Sol gel di TEOS,EtOH, H ₂ O(0.109:1:1.52 molare)	1E-7	[10]

Da Tab 3.9.4 emerge chiaramente come l'azione dei coating a base di lignina sia assolutamente confrontabile, se non addirittura migliore, con diversi risultati proposti dalla letteratura.

I primer di lignina contenenti TEOS, infatti, possono ridurre la densità di corrente limite di corrosione fino a 3 ordini di grandezza; tuttavia anche i sistemi a base di lignina silanizzata e della frazione solubile in THF consentono protezioni significative.

Ciò conferma le proprietà antiossidanti della lignina, descritte al punto 1.3.4.1, e dimostra l'efficacia del materiale come rivestimento anticorrosivo. Il fatto che formulazioni diverse garantiscano protezione efficace rende tali materiali versatili e sfruttabili in maniera differente a seconda delle applicazioni.

I sistemi migliori si rivelano essere comunque quelli al 20% contenenti TEOS, poiché riescono a combinare un'efficiente protezione anticorrosiva con un'adesione al substrato metallico paragonabile ai primer industriali.

3.11 Riferimenti

- [1] Lingjie Li, Jianxin He, Jinglei Lei, Wenting Xu, Xia Jing, Xiaotong Ou, Shengmao Wu, Nianbing Li, Shengtao Zhang, *A sol–bath–gel approach to prepare hybrid coating for corrosion protection of aluminum alloy*, *Surface & Coatings Technology* 279 (2015) 72–78
- [2] DYNE TECHNOLOGY - <http://www.dynetechnology.co.uk/applications/cleaning-metals/> -
Ultimo accesso: 5-4-2016
- [3] Valeria Passoni, Carmela Scarica, Marinella Levi, Stefano Turri, Gianmarco Griffini, *Fractionation of industrial softwood kraft lignin: solvent selection as a tool for tailored material properties*, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b01722
- [4] C. Jeffrey Brinker, *Dip Coating*, from Theodor Schneller, Rainer Waser, Marija Kosec, David Payne, *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, Springer 2013, Wien (Austria)
- [5] Petrie, *Silanes as Primers and Adhesion Promoters for Metal Substrates*, *Metal Finishing* 105 (2007) 85-934
- [6] Gianmarco Griffini, Valeria Passoni, Raffaella Suriano, Marinella Levi, and Stefano Turri, *Polyurethane Coatings Based on Chemically Unmodified Fractionated Lignin*, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 3 (2015) 1145-1154
- [7] Firas Awaja, Michael Gilbert, Georgina Kelly, Bronwyn Fox, Paul J. Pigram, *Adhesion of Polymers*, *Progress in Polymer Science* 34 (2009) 948-968
- [8] G. Gupta, N. Birbilis, A.B. Cook, A.S. Khanna, *Polyaniline-lignosulfonate/epoxy coating for corrosion protection of AA2024-T3*, *Corrosion Science* 67 (2013) 256–267
- [9] M. Bethencourt, F J Botana, J J Calvino, M Marcos, M A Rodri Guez Chaco N, *Lanthanide Compounds As Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors Of Aluminium Alloys A Review*, *Corrosion Science* 40 (1998) 1803-1819
- [10] Xiaoming Pan, Junsheng Wu, Yuanzheng Ge, Kui Xiao, Hong Luo, Shujun Gao, Xiaogang Li, *Preparation and characterization of anticorrosion Ormosil sol–gel coatings for aluminum alloy*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 72 (2014) 8–20

Capitolo 4

Conclusioni e sviluppi futuri

Il presente lavoro di tesi si inserisce all'interno di un contesto più ampio che mira a valorizzare la lignina come materia prima rinnovabile per l'industria chimica.

Insieme a cellulosa ed emicellulosa, la lignina è uno dei costituenti fondamentali della parete delle cellule vegetali delle piante vascolari, e costituisce un importante componente della biomassa lignocellulosica. Essendo uno scarto dell'industria della carta, è disponibile in quantitativi enormi (50 milioni di tonnellate all'anno nel mondo) e a basso prezzo, caratteristiche che, insieme alla sua struttura fenilpropanica assai ricca di svariati gruppi funzionali, la rendono un'interessante materia prima per un'industria chimica sostenibile.

All'interno del presente lavoro di tesi si è scelto di utilizzare la lignina per realizzare dei coating per leghe di alluminio, con un duplice obiettivo. In primo luogo, si è voluto approfondire lo studio delle interazioni tra superfici di lignina e superfici metalliche. Tale tematica è infatti stata sinora poco esplorata dalla letteratura scientifica, la quale ha analizzato soprattutto l'interazione lignina-metalli dal punto di vista della capacità del biopolimero di legare ioni di metalli, caratteristica che lo rende impiegabile nella pulizia delle acque industriali. In secondo luogo, l'obiettivo del presente lavoro è quello di realizzare dei primer per alluminio in grado di migliorarne l'adesione alle vernici e di proteggerlo dalla corrosione. A tal proposito, l'analisi è stata indirizzata al processo industriale di coil coating, utilizzato per rivestire fogli metallici, in cui i materiali sviluppati troverebbero naturale e immediata applicazione.

La decisione di indagare le caratteristiche anticorrosive della lignina è stata motivata da alcuni risultati della letteratura, che dimostrano come la biomassa lignocellulosica possieda proprietà antiossidanti. La scelta dell'alluminio come metallo d'interesse è derivata da diversi fattori. Anzitutto, diversi degli studi sulle proprietà antiossidanti delle biomasse coinvolgono l'acciaio, per cui si è pensato di analizzare un metallo differente. In seconda analisi, si può affermare che la scelta dell'alluminio è legata alla sua grande versatilità e riciclabilità. Le leghe di alluminio trovano infatti applicazione in settori tra loro diversissimi, -come l'edilizia, lo spazio, l'automotive o gli elettrodomestici- ed è stato abbondantemente dimostrato che possono essere riciclate più volte senza che la loro qualità ne risenta. L'alluminio è dunque un metallo "sostenibile", che diverrà sempre più importante nell'economia futura. Lo studio di primer per alluminio basati sulla lignina, dunque, permette di creare una combinazione fra due materie prime sostenibile utile in diverse applicazioni quotidiane.

Nello sviluppo di questi sistemi sono state confrontate due tipologie di lignina: lignina alcalina, LKA e frazione THF-solubile della lignina Indulin AT, LKInd(THF). È stata inoltre indagata la possibilità di sfruttare molecole di organosilani per promuovere l'adesione fra lignina e metallo. Tale studio è stato condotto tramite due differenti approcci: la silanizzazione della lastra di alluminio (tramite IPTMS e GPTMS) e la silanizzazione della lignina LKInd(THF) (tramite IPTMS), andando a sintetizzare una nuova tipologia di lignina definita silanizzata (LKsi). Quest'ultima è stata utilizzata tal quale e in combinazione con acqua, acido acetico e TEOS.

I materiali sviluppati, dunque, sono stati:

- Coating a base di lignina alcalina
- Coating a base di LKInd(THF)
- Coating a base di LKInd(THF) su lastra silanizzata
- Coating a base di lignina silanizzata tal quale
- Coating a base di lignina silanizzata con aggiunta di acqua (1% sul solvente) e acido acetico (pH=3) con vari tempi di contatto lignina/acido (da 0 a 5 ore)
- Coating a base di lignina silanizzata con aggiunta di acqua, acido acetico e TEOS in rapporti massivi TEOS/LKsi pari a: 5/95; 10/90; 85/15; 95/5; 90/10; 85/15.

Essi sono stati anzitutto caratterizzati dal punto di vista della composizione chimica, tramite analisi FT-IR. Tali indagini hanno mostrato la maggior abbondanza di gruppi polari nella LKA rispetto alla LKInd(THF) ed hanno evidenziato come i sistemi a base di lignina silanizzata si caratterizzino per la presenza di legami fra ossigeno e silicio. Questi ultimi sono rilevati soprattutto nei materiali in cui è presente il TEOS che, dunque, si comporta da vero e proprio reticolante, permettendo la formazione di legami fra le catene di lignina.

La presenza di queste interazioni è confermata dallo studio dei fenomeni di transizione vetrosa (analisi DSC), i quali evidenziano come l'aumento del contenuto di TEOS porti ad un aumento della T_g , che passa dai circa 130°C della LKsi ai 170°C dei sistemi SI T15, aventi il 15% di TEOS.

La stabilità ai processi di termo degradazione e termo ossidazione è stata indagata tramite prove di termogravimetria, le quali hanno evidenziato che tutti i sistemi contenenti lignina silanizzata presentano assenza di perdite di peso fino a 200°C, sia in azoto che in aria. I dati della TGA rilevano inoltre come i processi di ossidazione si attivino sempre intorno ai 500°C poiché, per temperature inferiori, la curva di degradazione in aria è di fatto identica a quella in azoto.

Le prove successive hanno riguardato l'analisi dettagliata dell'alluminio rivestito. In primo luogo, è stata messa a punto una procedura di lavaggio del metallo, basata su trattamento in ultrasuoni e al plasma, in grado di esporre all'aria lo strato superficiale di Al_2O_3 , come evidenziato dai bassi angoli di contatto con acqua misurati (all'incirca 10°). In secondo luogo, è stato caratterizzato il processo di silanizzazione della lastra di alluminio attraverso misure di angolo di contatto e tensione superficiale. Esse hanno mostrato superfici più idrofobe rispetto alla sola lastra lavata, segno della riuscita della deposizione del silano.

Lo studio dei coating ha permesso di confrontare due diverse tecniche di deposizione (spin coating e dip coating, entrambe in grado di garantire rivestimenti omogenei) e sistemi a diverse concentrazioni. Si è visto che è quest'ultima variabile a controllare lo spessore dei rivestimenti che, per i coating al 20%, è compreso tra i 16 e i 20 μm .

Le misure di pull-off hanno invece posto il problema dell'adesione tra coating e metallo, evidenziando valori spesso al di sotto di 1 MPa, bassi rispetto ai materiali commerciali. L'aggiunta del TEOS ai sistemi di LKsi ha però consentito di migliorare quest'aspetto, arrivando ad adesioni pari o superiori a 1 MPa.

I coating messi a punto sono poi stati testati su lastre di alluminio lavate con un metodo diverso, proposto dalla letteratura. Tale approccio aumenta la rugosità superficiale della lastra e, conseguentemente, l'adesione del coating subisce un incremento. Esso, però, è limitato, soprattutto per i sistemi contenenti TEOS. È perciò possibile concludere che questo metodo di lavaggio è meno conveniente del trattamento al plasma poiché non porta a miglioramenti significativi ed è meno compatibile dal punto di vista ambientale dal momento che impiega più solventi diversi (il trattamento a ultrasuoni e plasma usa invece solo il 2-propanolo).

È stata poi valutata la capacità dei coating di lignina di svolgere il ruolo di primer, confrontandone le prestazioni con alcuni materiali commerciali. Si è visto che l'adesione dei coating di LKSi contenenti il 5% di TEOS hanno un'adesione al metallo del tutto comparabile con quella del primer commerciale. Per quanto riguarda invece le interazioni con il top-coat, le prove hanno evidenziato una buona interazione di quest'ultimo con i coating di lignina. Essa si rivela dunque essere un discreto primer, poiché in grado di interagire bene con i top-coat usati industrialmente.

Infine, sono state eseguite prove potenziometriche per valutare l'aspetto anticorrosivo dei coating di lignina. Dalle analisi è emerso che, se i sistemi allo 0.5% di lignina non sono in grado di inibire l'ossidazione del metallo, le formulazioni ad alta concentrazione permettono di ridurre di 2 o 3 ordini di grandezza la densità di corrente che attraversa l'alluminio. Tali valori risultano del tutto confrontabili (in alcuni casi migliori) di quanto propone la letteratura a proposito di coating anticorrosivi per alluminio basati su polimeri conduttori, solgel di TEOS, rivestimenti cromati o inibizione con lantanidi.

Fra le formulazioni messe a punto in questo lavoro, il substrato SI 20 T5H3, contenente lignina silanizzata e TEOS al 5%, offre la protezione anticorrosiva migliore; tuttavia azioni anticorrosive significative vengono svolte anche dagli altri materiali.

È pertanto possibile concludere che rivestire l'alluminio con materiali a base di lignina è un efficace metodo per inibire la protezione del metallo, in grado di offrire prestazioni competitive con quelle dei polimeri organici e di altri materiali utilizzati a questo scopo.

L'aggiunta di TEOS, che funge da reticolante, permette di migliorare l'adesione al substrato metallico, dimostrando le potenzialità che questi materiali possiedono di essere applicati come primer.

Volendo pensare agli sviluppi futuri dello studio di questi materiali, si possono identificare diverse possibili strade. La prima riguarda un'analisi più approfondita della morfologia del coating, svolgendo prove di microscopia a forza atomica (AFM) o a scansione elettronica (SEM).

Un'altra via è invece costituita dallo studio dell'idrofobizzazione della lignina alcalina, con lo scopo di impedirne la dissoluzione in acqua. Ciò potrebbe rappresentare un risultato assai importante poiché permetterebbe di sfruttare un materiale idrosolubile, arrivando a sistemi in cui il solvente principale sia l'acqua e non il THF.

Sempre a proposito del tipo di lignina impiegato, un possibile studio successivo a questo lavoro potrebbe riguardare la silanizzazione della LKInd(THF) con GPTMS anziché IPTMS.

Dal punto di vista della resistenza alla corrosione, si possono identificare più linee di sviluppo. Di queste, la prima è rappresentata dai test di nebbia salina. Essi consistono nel porre i campioni in camere in cui viene nebulizzata una soluzione salina. La nebbia permette di ricreare un ambiente fortemente corrosivo e di monitorarne l'effetto per un tempo pari ad alcuni giorni. Per questa ragione, le prove di nebbia salina rappresentano un'importante test, in grado di analizzare le prestazioni dei coating nel tempo, a differenza delle misure potenziometriche che, invece, sono istantanee. Anche le prove di impedenza e di distacco catodico costituiscono interessanti vie di sviluppo. Le prime, in particolare, permettono di rappresentare il coating come un circuito elettrico e, di conseguenza, consentono un'analisi quantitativa, in grado di identificare gli elementi controllanti dell'azione anticorrosiva dei materiali formulati. Il distacco catodico (*cathodic disbonding*) correla invece l'aspetto antiossidante del coating con la sua adesione al substrato. Tale test, infatti, si presuppone di indagare le correnti catodiche che si possono generare all'interfaccia metallo-coating in grado di portare alla formazione di H₂. Tale processo causa degli sforzi meccanici sul rivestimento ed è dunque possibile monitorarne il distacco. Il *cathodic disbonding* rappresenta dunque una prova assai significativa per valutare le prestazioni del coating, poiché consente di analizzarne l'adesione al substrato in condizioni di esercizio.

Altre possibili linee di ricerca riguardano lo studio dei coating di lignina su substrati metallici diversi dall'alluminio, come l'acciaio. Tali prove consentono infatti di vagliare la versatilità dei coating, caratteristica che ne garantirebbe l'implementazione su vasta scala.

Tra le vie di sviluppo futuro dei primer di lignina, infine, si può ricordare lo studio di una loro implementazione industriale. Essi, infatti, sono stati pensati per essere applicati al processo di coil coating e, pertanto, una possibile strada per proseguire questa ricerca è legata ai problemi di *scale up* della tecnologia.

Ringraziamenti

Con la conclusione di questa tesi, termina la mia esperienza di studente. È stato un percorso lungo e impegnativo ma anche ricco di soddisfazioni. Vorrei cogliere quest'occasione per ringraziare le persone che mi hanno accompagnato lungo questa strada.

Il primo pensiero va alla mia famiglia, che mi ha permesso di studiare e non mi ha mai fatto mancare sostegno e appoggio.

Desidero porgere un ringraziamento al professor Stefano Turri, per avermi dato la possibilità di svolgere un argomento di tesi che mi ha molto interessato. Ringrazio Gilly per tutto il lavoro che ha fatto per me, e tutti i componenti del ChipLab e del +LAB, con i quali ho avuto il piacere di condividere questi mesi.

Un “grazie” particolarmente sentito a Gianmarco, per la pazienza e la competenza con cui mi ha seguito, dandomi sempre preziosi consigli.

Vorrei poi ringraziare Ilaria, per il suo costante supporto nella mia rincorsa alla tesi.

L'ultimo pensiero, infine, ai miei amici, in particolare a Nicola, Marco, Simone, Alessio e Marco, la cui compagnia ha reso questi anni decisamente piacevoli. GRAZIE.