

POLIMERI

Macromolecole, alti polimeri (25.000 monomeri), molecole giganti sono materiali di alto peso molecolare formate da subunità, dette *monomeri*, che si legano l'uno all'altro

I polimeri sono dovunque

Naturali

■ Organici

- Polisaccaridi
- Proteine
- Polinucleotidi
- Gomma Naturale

■ Inorganici

- diamante, grafite, sabbia, asbesto (amianto), agate, selci, feldspati, mica, quarzo, talco

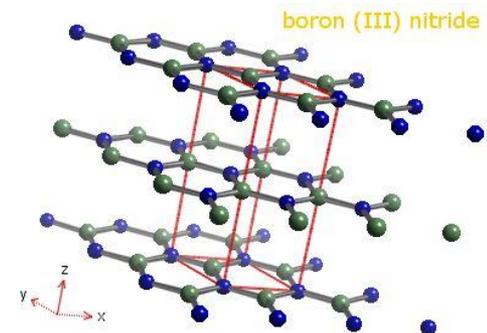
Sintetici

■ Organici

- Elastomeri
- Plastiche
- Fibre

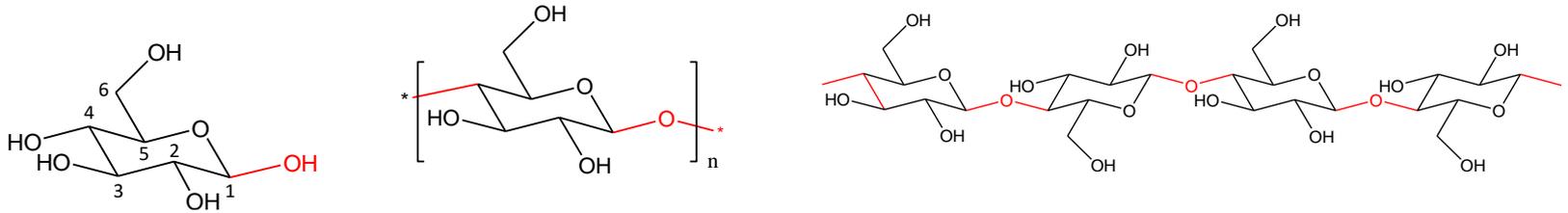
■ Inorganici

- Nitruro di boro (BN), calcestruzzi, molti superconduttori, vetri



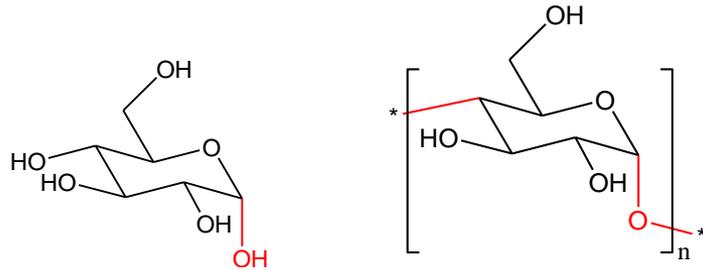
Polisaccaridi

Cellulosa



Polimero del β -D-glucosio

Amido



Polimero dell' α -D-glucosio

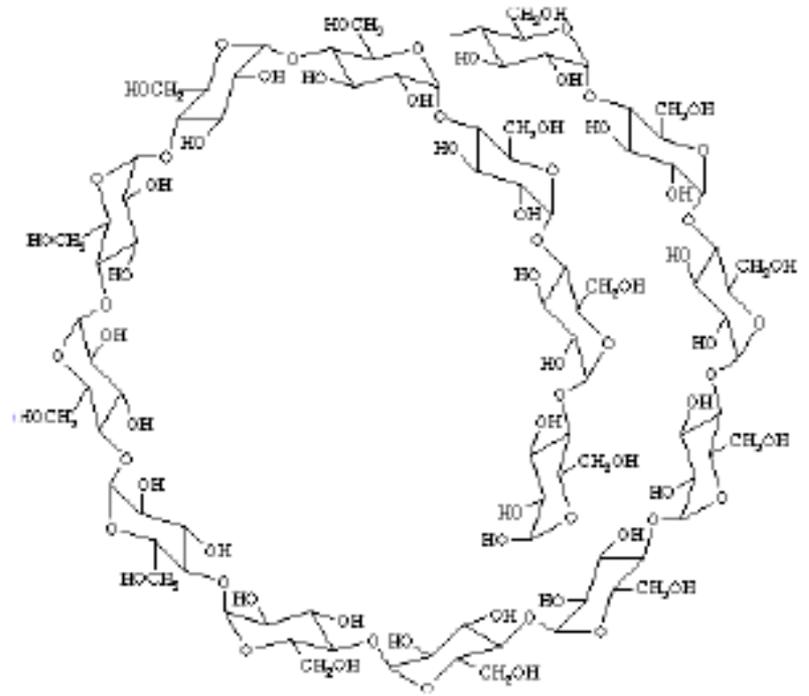
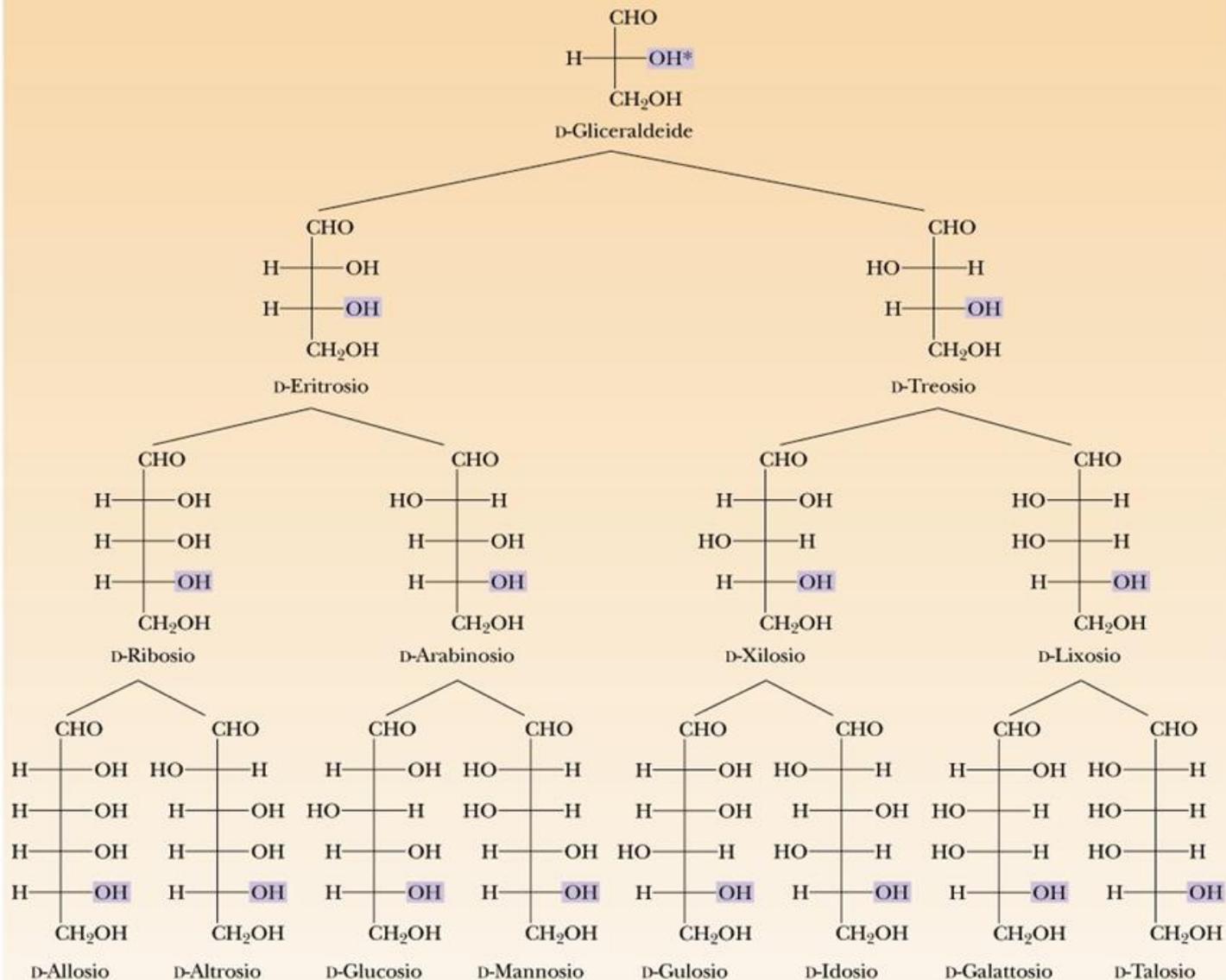
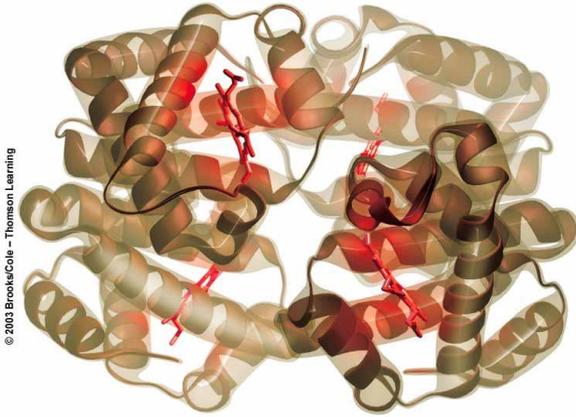


TABELLA 18.1 Relazioni configurazionali tra i D-aldotetrosi, D-aldopentosi e D-aldoesosi isomerici



* La configurazione dell'—OH di riferimento sul penultimo carbonio è mostrata in viola.

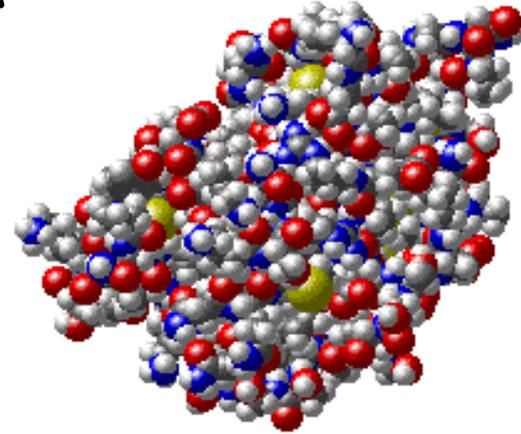
Proteine



© 2013 Brooks/Cole - Thomson Learning

Emoglobina

La ribonucleasi A è stato il primo enzima sintetizzato da Merrifield col suo innovativo metodo di sintesi in fase solida



Ribonucleasi A degrada l'RNA



Ragnatela è fatta di seta, proteina formata da glicina, serina e alanina

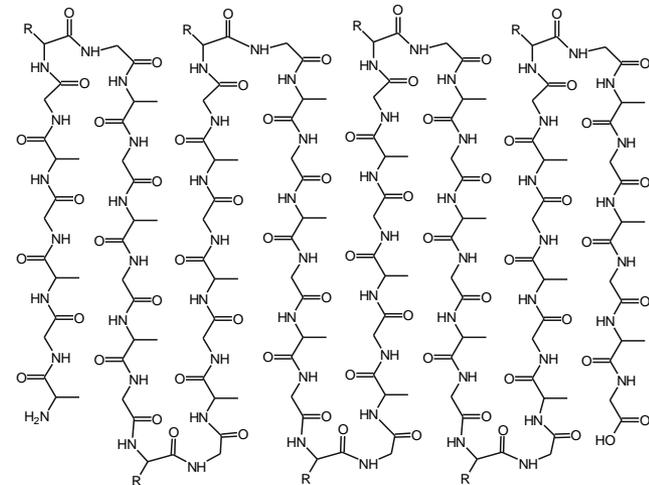
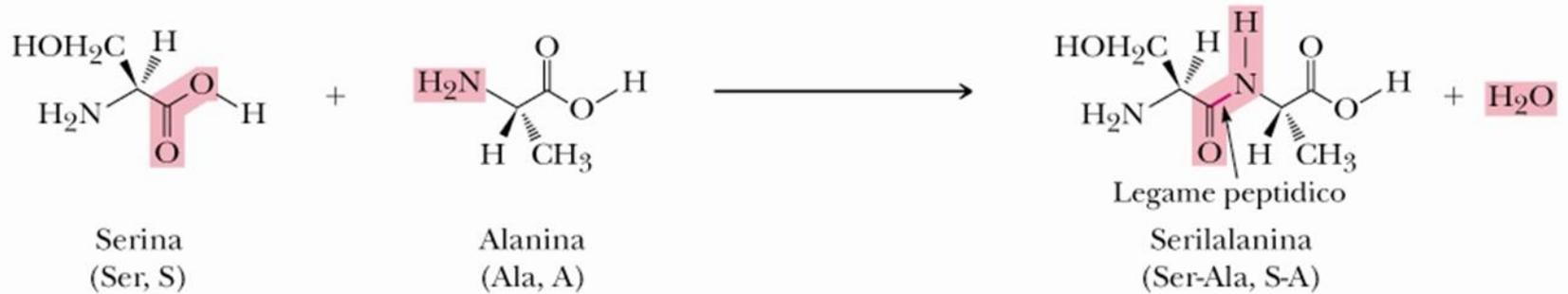


TABELLA 19.1 I 20 amminoacidi comunemente presenti nelle proteine

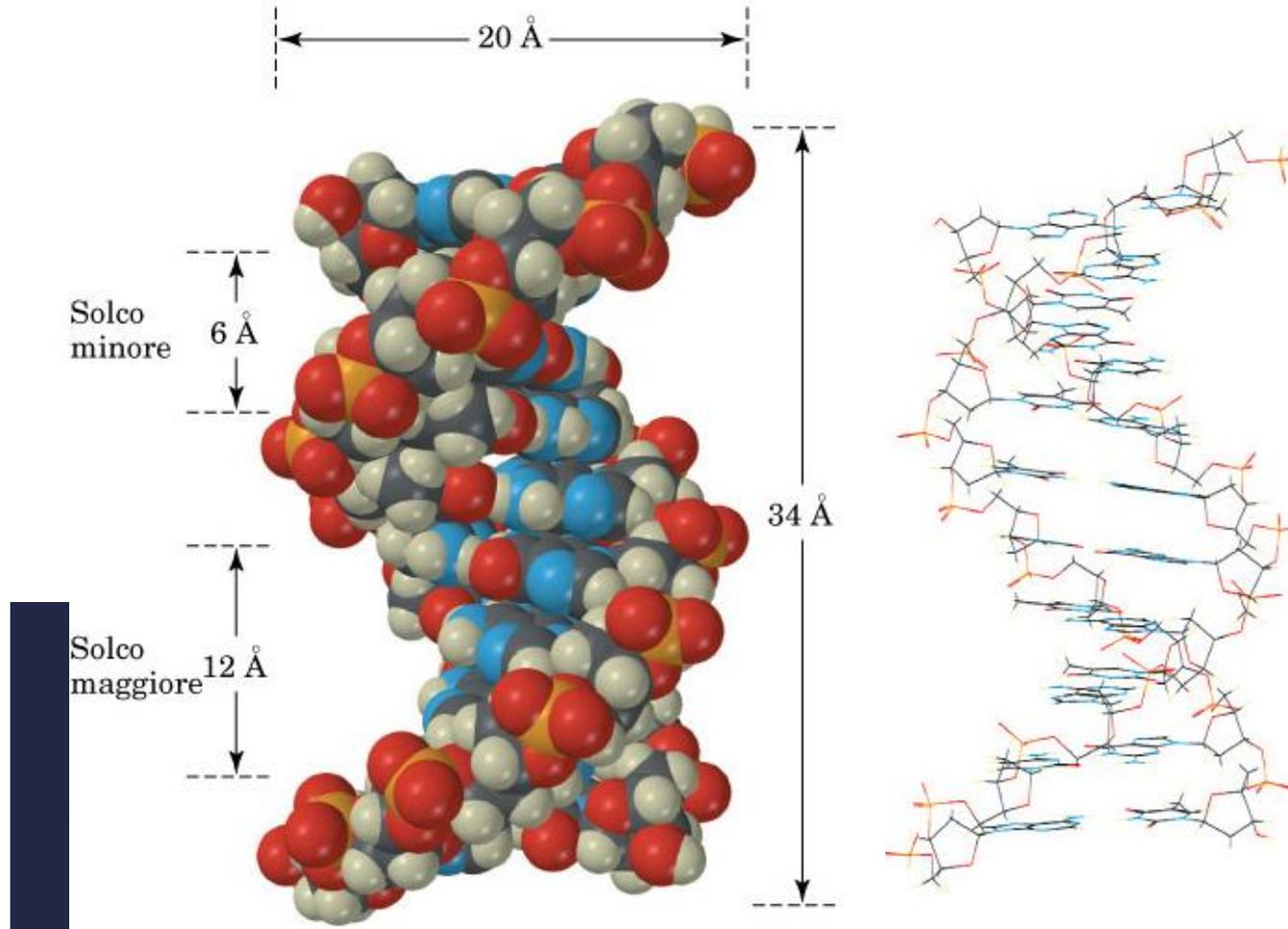
Catene laterali non polari			
	Alanina (Ala, A)		Fenilalanina (Phe, F)
	Glicina (Gly, G)		Prolina (Pro, P)
	Isoleucina (Ile, I)		Triptofano (Trp, W)
	Leucina (Leu, L)		Valina (Val, V)
	Metionina (Met, M)		
Catene laterali polari			
	Asparagina (Asn, N)		Serina (Ser, S)
	Glutammina (Gln, Q)		Treonina (Thr, T)
Catene laterali acide		Catene laterali basiche	
	Acido aspartico (Asp, D)		Arginina (Arg, R)
	Acido glutammico (Glu, E)		Istidina (His, H)
	Cisteina (Cys, C)		Lisina (Lys, K)
	Tirosina (Tyr, Y)		

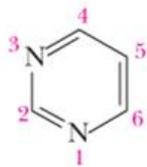
Nota: Ciascuna funzione ionizzabile è mostrata nella forma presente in concentrazione maggiore a pH 7.0 in soluzione acquosa.

Legame peptidico

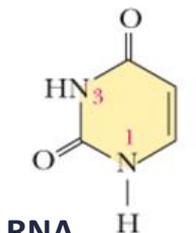


Polinucleotidi: DNA

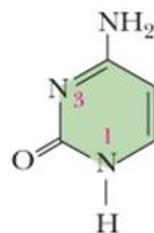




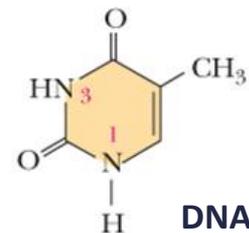
Pirimidina



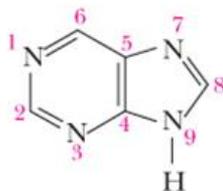
RNA
Uracile (U)



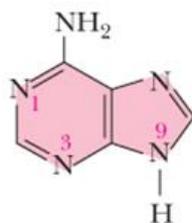
Citosina (C)



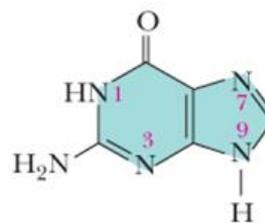
DNA
Timina (T)



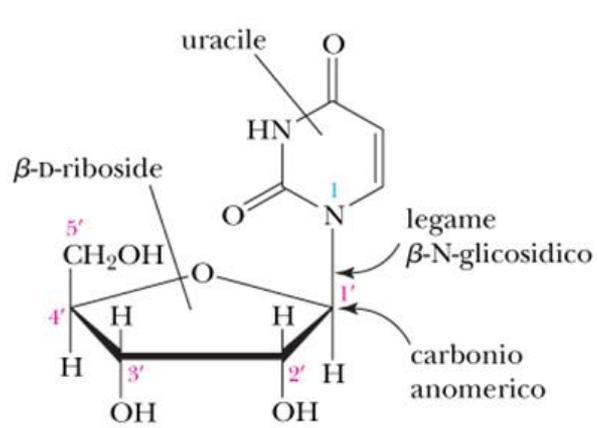
Purina



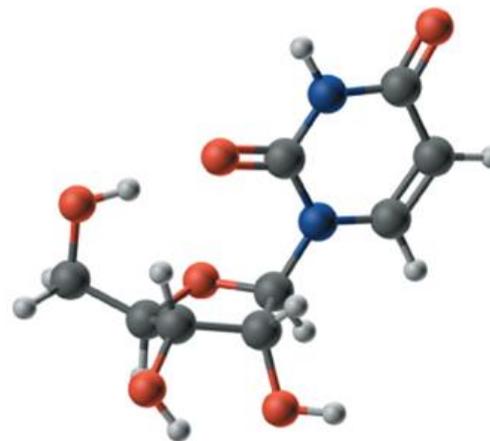
Adenina (A)



Guanina (G)



Uridina



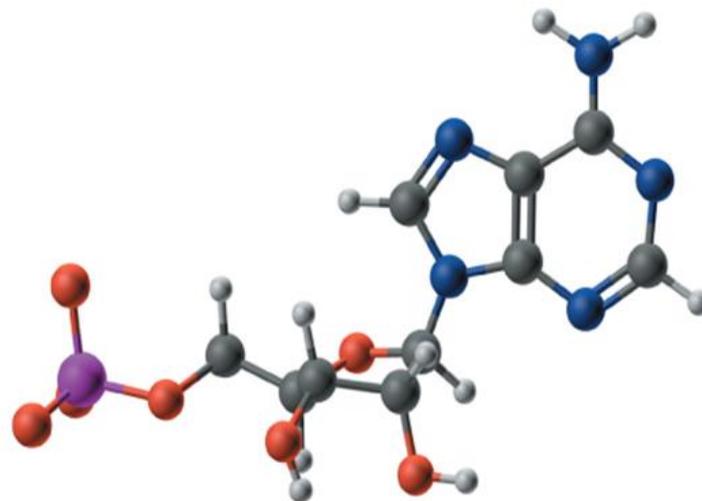
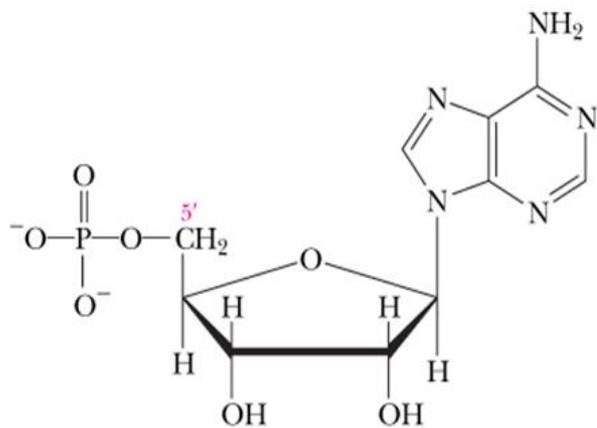


Figura 20.3

L'adenosina 5'-monofosfato, un nucleotide. Il gruppo fosfato è completamente ionizzato a pH 7.0; così, questo nucleotide ha carica -2.

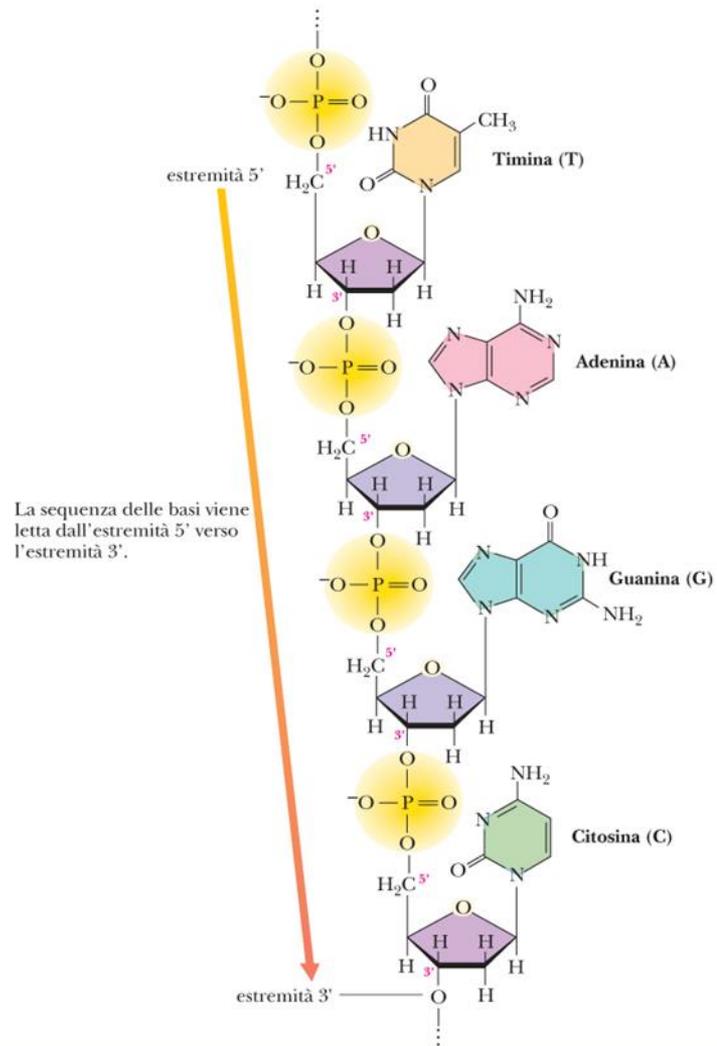


Figura 20.5
 Un segmento tetranucleotidico di DNA a singolo filamento.

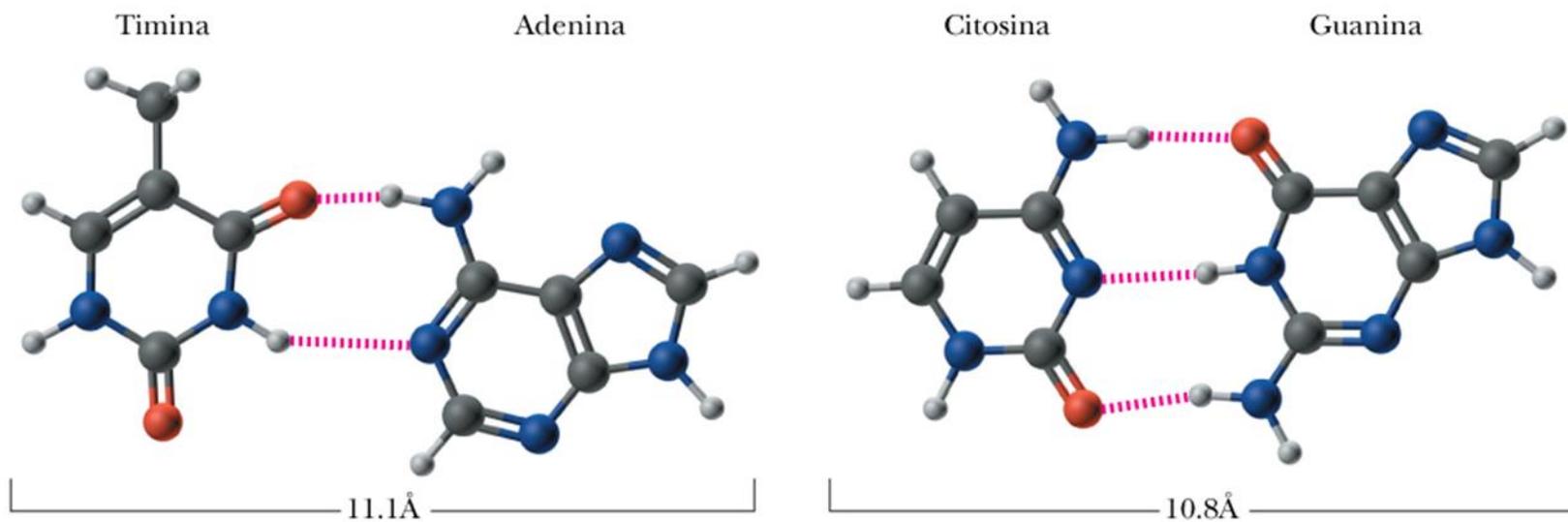
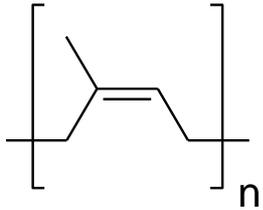


Figura 20.7

L'accoppiamento di basi tra adenina e timina (A-T) e tra guanina e citosina (G-C). La coppia di basi A-T è tenuta insieme da due legami idrogeno, mentre la coppia G-C da tre.

Gomma naturale o caucciù

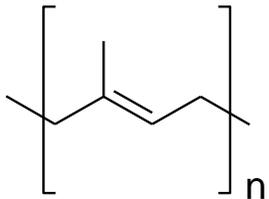


$$n = 10^3 - 10^5$$

Da *Hevea brasiliensis* **Elastomero amorfo**

Gli elastomeri sono dei sistemi ad alto grado di disordine che subiscono delle deformazioni plastiche e recuperano la loro forma in un tempo relativamente lungo dopo lo stiramento. La deformazione di tali materiali elastici è accompagnata dallo svolgimento delle catene polimeriche avvolte in modo disordinato

Guttaperca



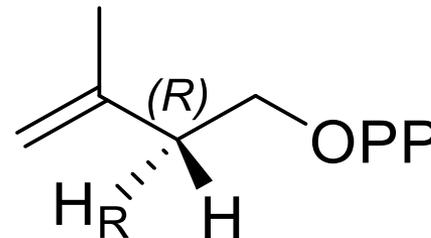
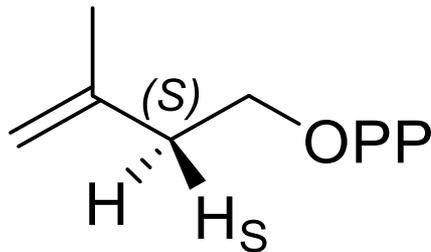
$$n = 10^2 - 10^4$$

Da *Palaquium gutta* **Polimero semicristallino**

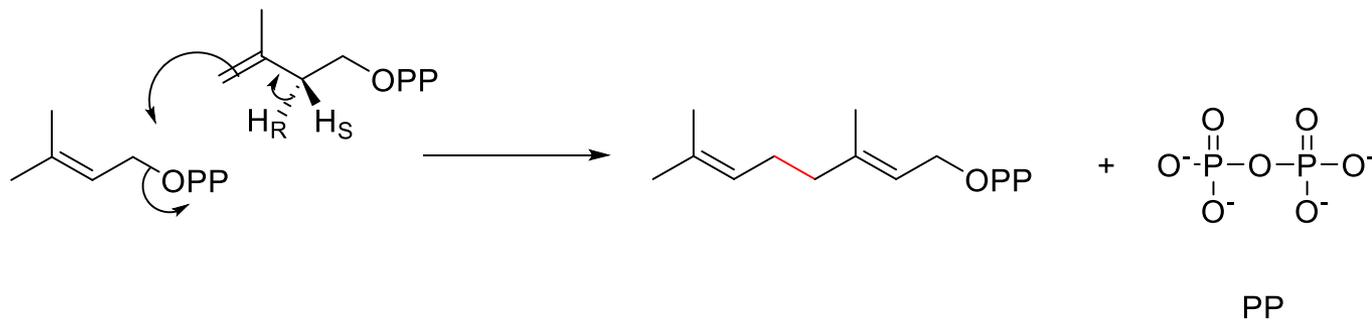
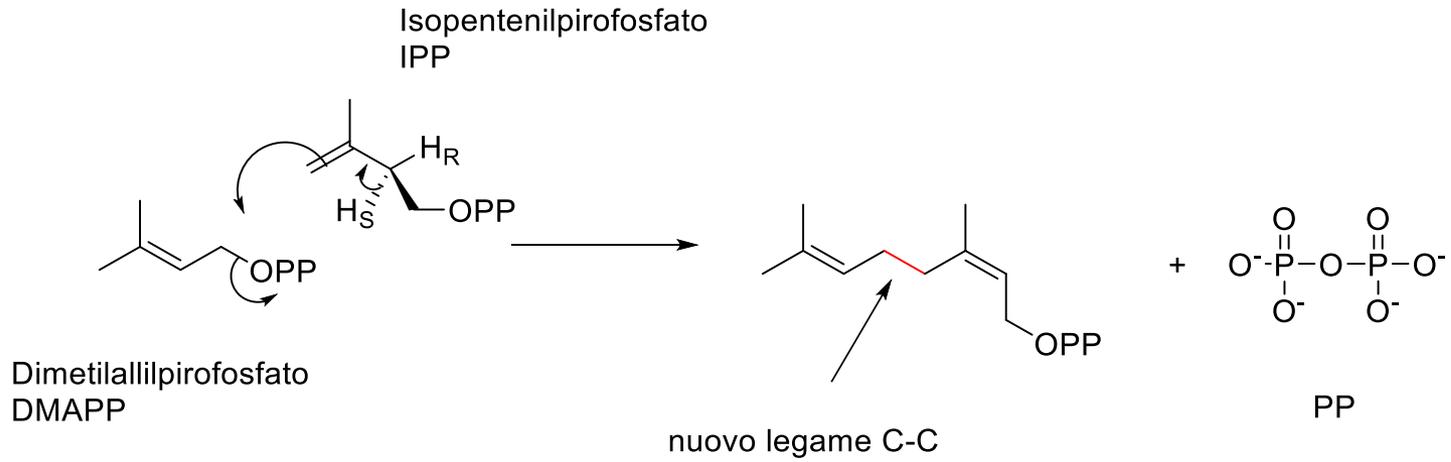
Polimeri cristallini tendono ad essere relativamente resistenti e non elastici

Reazione tra il DMAPP e l'IPP

- I doppi legami *cis* nella gomma derivano dalla perdita del protone *pro-S* (H_S) dal C-2 dell'IPP
- I doppi legami *trans* nella guttaperca derivano dalla perdita del protone *pro-R* (H_R) dal C-2 dell'IPP



Reazione tra il DMAPP e l'IPP



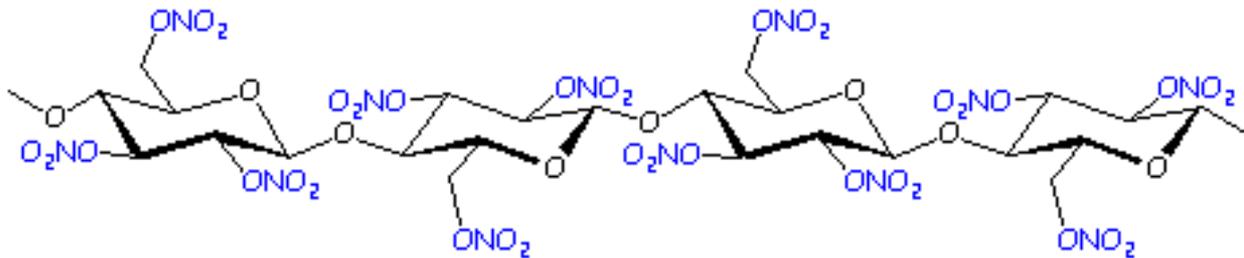
Accoppiamento testa-coda

Polimeri sintetici

Un po' di storia

Nitrato di cellulosa

- Il primo polimero sintetico fu preparato da Christian Schönbein (Svizzera tedesca) negli anni 1840, come modificazione della cellulosa.
 - Mescolando cotone, acido nitrico e acido solforico otteneva il nitrato di cellulosa :



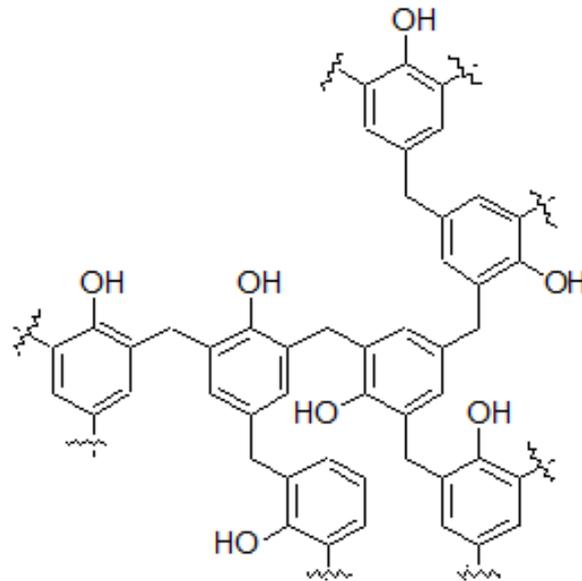
- Prime pellicole, altamente infiammabili ed esplosive.

Celluloide

- Come modificazione della nitrocellulosa Alexander Parkes nel 1862 creò la Parkesite.
- Nel 1865 John W. Hyatt utilizzò un polimero analogo alla Parkesite per la ricopertura delle palle da biliardo.
 - Notevole infiammabilità del prodotto, tendenza a provocare esplosioni nell'urto tra le palle durante il gioco.
- Una versione perfezionata del polimero viene commercializzata nel 1872 sotto il nome di celluloide (con aggiunta di canfora).

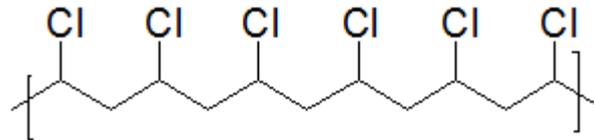
Bakelite

- Nel 1907 Leo Baekeland creò il primo polimero completamente sintetico, la Bakelite, facendo reagire fenolo e formaldeide a t e p controllate.



Polivinil cloruro (PVC)

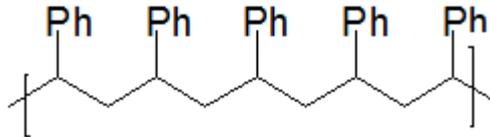
- PVC fu creato dal chimico tedesco Eugen Baumann nel 1872. Patent del 1913.



- Waldo L. Semon perfezionò poi la sintesi.

Polistirene

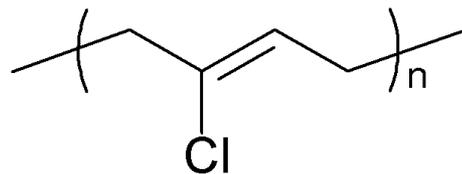
- Nel 1929, Hermann Staudinger pubblicò la polimerizzazione del polistirene.



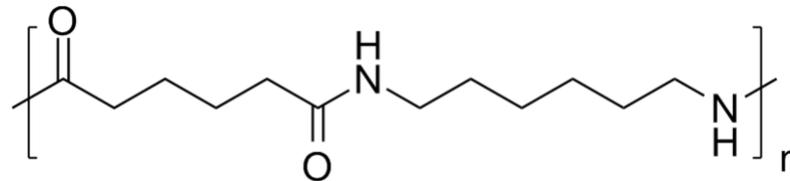
- Nel 1937 la Dow Chemical iniziò la produzione negli U.S.A.

Neoprene e Nylon

- Negli anni '30 Wallace H. Carothers, ricercatore alla DuPont, inventò il Neoprene e il Nylon.



Neoprene

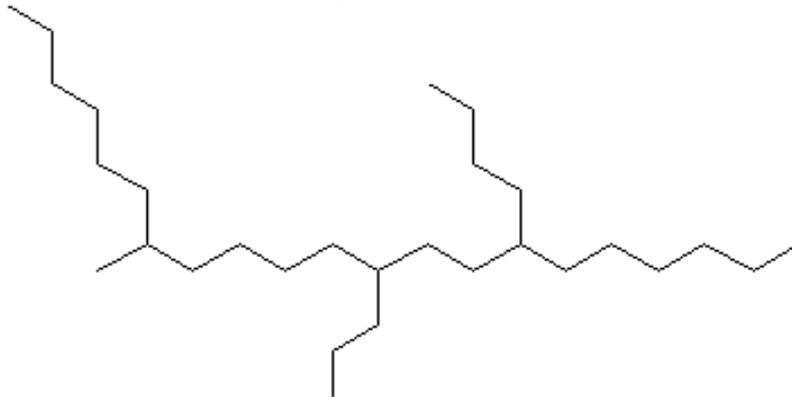


Nylon 66

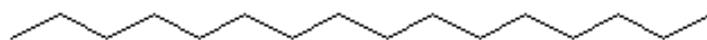
esametildiammina e acido adipico

Polietilene

- 1943 Karl Ziegler perfezionò la polimerizzazione dell'etilene
 - Uso di catalizzatori (TiCl_4 e AlEt_3)
- Giulio Natta continuò il lavoro di Ziegler e preparò il polipropilene nel 1957 (TiCl_4 cristallino e AlEt_2Cl).
- premio Nobel per la chimica nel 1963



**Low density polyethylene
1939**



**High density polyethylene
Ziegler-Natta catalysts**

Giulio Natta

- [Natta.pdf](#)

Polimeri sintetici: vita quotidiana

- I polimeri sintetici trovano applicazione in quasi ogni area della vita.



poliisoprene
polibutadiene



Polivinilpirrolidone
Lacche per capelli



Teflon Rivestimento
antiadesivo di pentole



policarbonato



Policarbonato
per CD/DVD



Marmo sintetico

Polimeri sintetici: sport



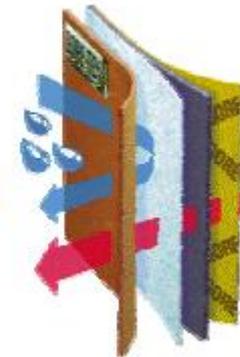
polimero SBS
poliuretano



Surlyn, DuPont

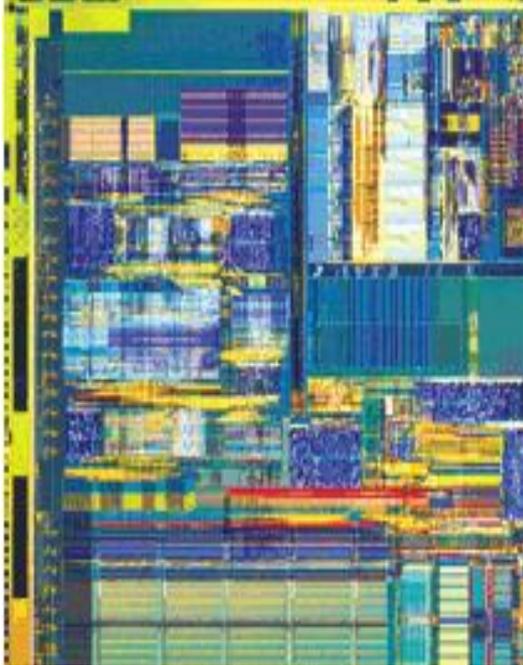


fibra di carbonio
nylon



- Gore-tex
- Kevlar
- nylon
- poliesteri
- ...

Polimeri sintetici: tecnologia



Polimeri speciali per elettronica



Diodo polimerico che emette luce (PLED) per display flessibili



Fibre ottiche per telecomunicazioni

Polimeri sintetici: difesa

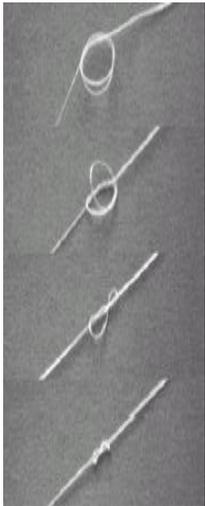


Copertura Antifouling

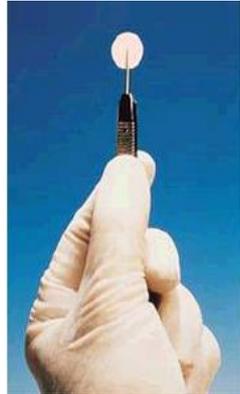
Polimero Kevlar

Coperture protettive contro l'erosione degli scafi o sugli aerei, giubbotti antiproiettile

Polimeri sintetici: biomedica



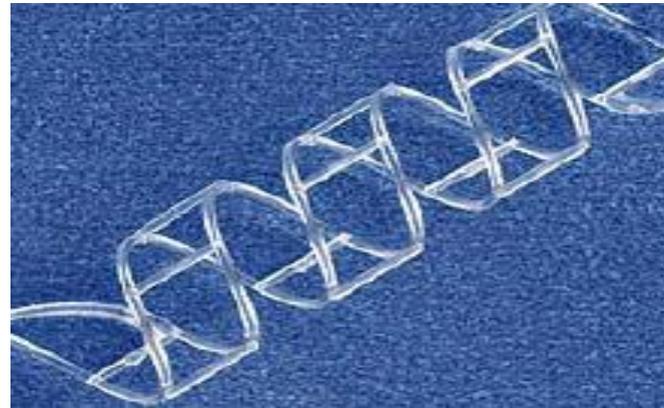
Suture
biodegradabili



Rilascio controllato
di farmaci

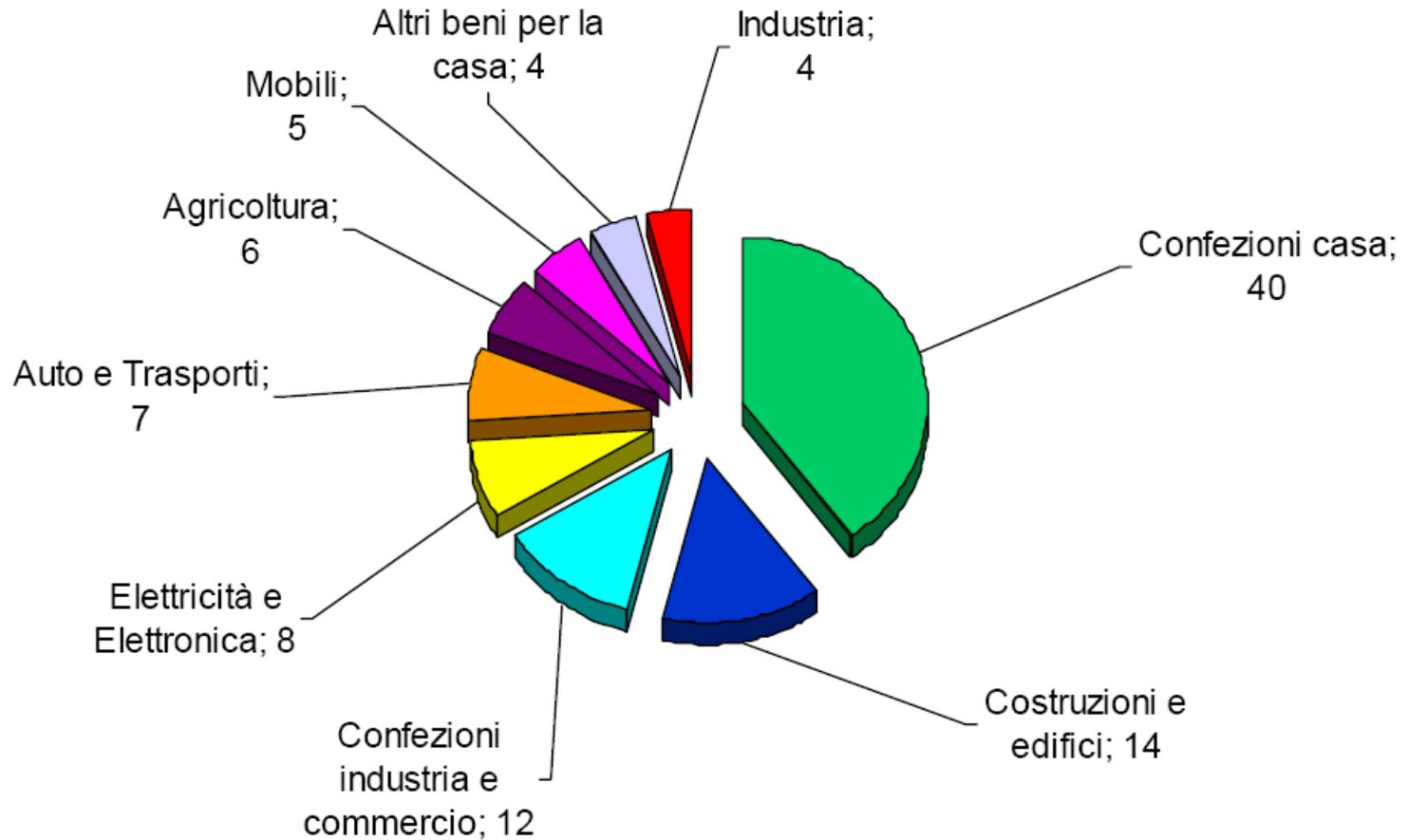


Lenti a contatto



stent biodegradabile
per ricanalizzare vene e arterie

Impieghi



Nomenclatura dei polimeri

- Molti polimeri hanno un nome comune e un nome IUPAC, alcuni sono noti dai loro acronimi o dal loro nome commerciale.



PETE polietilene tereftalato (PET)

HDPE polietilene ad alta densità

V vinil

LDPE polietilene a bassa densità

PP polipropilene

PS polistirene

Classificazioni dei Polimeri

- in base
 - alle applicazioni
 - alla possibilità del loro riutilizzo
 - alla architettura della catena
 - alla microstruttura chimica
 - alla funzionalità chimica
 - al tipo di sintesi

Classificazione dei Polimeri in base alle loro Applicazioni

ELASTOMERI

(gomme sintetiche)

Hanno un comportamento elastico, se deformato torna alla sua forma originale

Stirene-butadiene rubber (SBS)

Polibutadiene

Etilene-propilene rubber

Nitrile rubber (NBR)

...

FIBRE

Lunghe e sottili, resistenti allo stiramento nella direzione della fibra

Cellulosiche

Rayon

Acetato

...

Noncellulosiche

Poliesteri

Nylon

Olefiniche

Acriliche

...

PLASTICHE

Polimeri Termoplastici:

LDPE

PVC e copolimeri

HDPE

Polistirene

Polipropilene

...

Polimeri termoresistenti:

Resine fenoliche

Resine ureidiche

Poliesteri insaturi

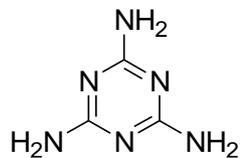
Epossi resine

Resine melaminiche

...

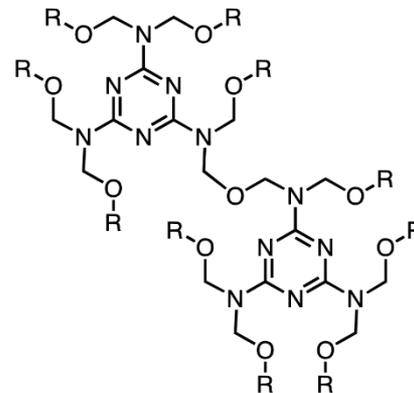
Classificazione dei polimeri sulla base del loro riciclo

- **Termoplastici:** possono essere resi molli per riscaldamento e rimodellati in una nuova forma.
 - Es. PS, PE,...
- **Termoresistenti:** sono resistenti al calore e ai solventi, ma non fondono e si degradano prima del rammollimento.
 - Es. Resine fenol-formaldeide, pitture melaminiche,...



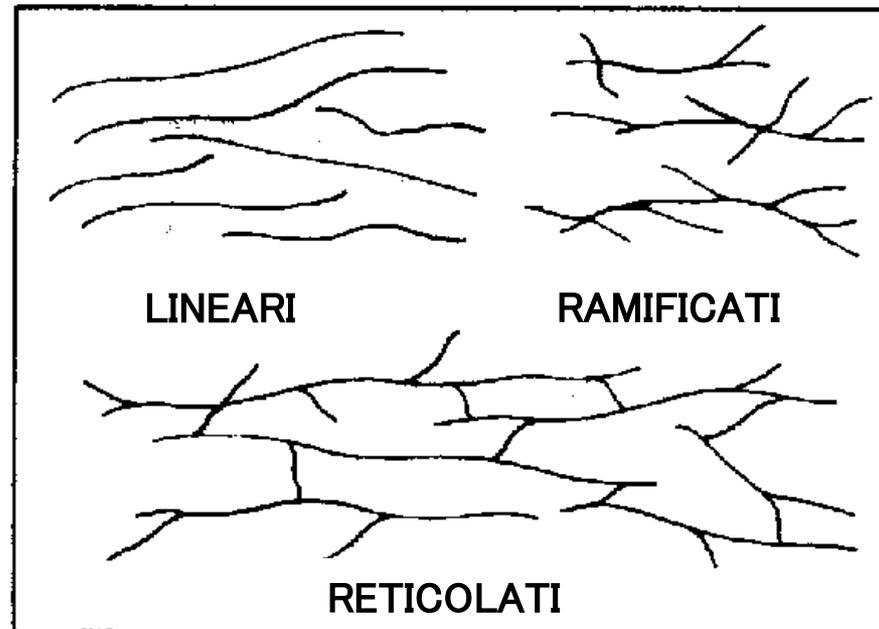
melamina

+ formaldeide →



Resina melamminica
R = H o alchile

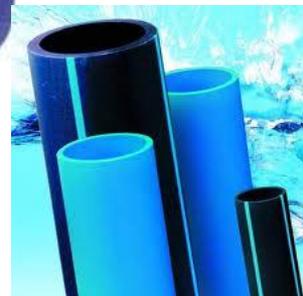
Classificazione dei polimeri in base alla architettura della catena



L'architettura della catena ha drammatici effetti sulle proprietà fisiche quali viscosità, elasticità e stabilità alla temperatura.

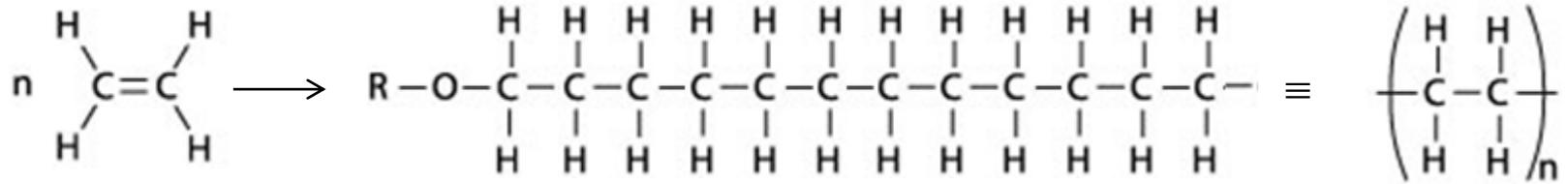
Architettura della catena

- Un esempio dell'influenza della ramificazione è il polietilene (PE).
 - Il polietilene ad alta densità (HDPE) ha una bassa ramificazione, è duro (Ziegler Natta)
 - Il polietilene a bassa densità (LDPE) ha molte ramificazioni corte e lunghe, è flessibile



Classificazione dei Polimeri in base alla microstruttura chimica

- Omopolimeri: derivati da un singolo monomero.



- Copolimeri: derivati da due o più monomeri

- Catena:

- alternata



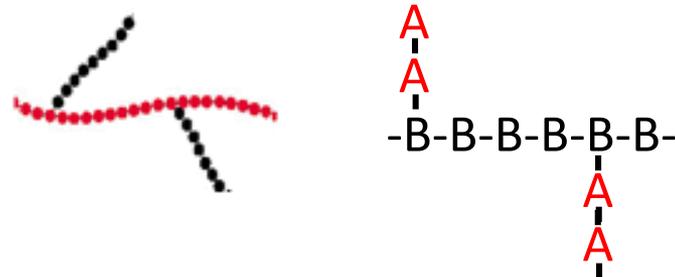
- statistico lineare



- a blocchi

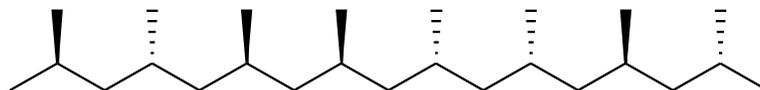
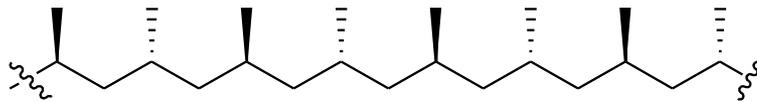
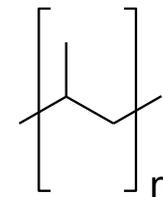
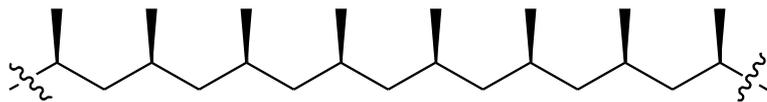


- ad innesto



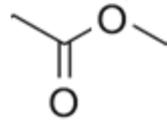
Stereochimica dei polimeri

- Isotattico es. polipropilene con i metili tutti dalla stessa parte della catena
- Sindiotattico es. polipropilene con i metili regolarmente alternati da una e dall'altra parte
- Atattico es. polipropilene con i metili distribuiti a caso

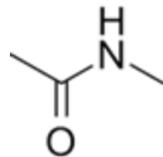


Classificazione dei Polimeri in base alla Funzionalità Chimica

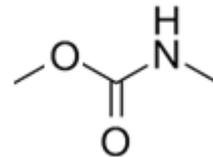
- Poliesteri



- Poliammidi



- Uretani o Carbammati



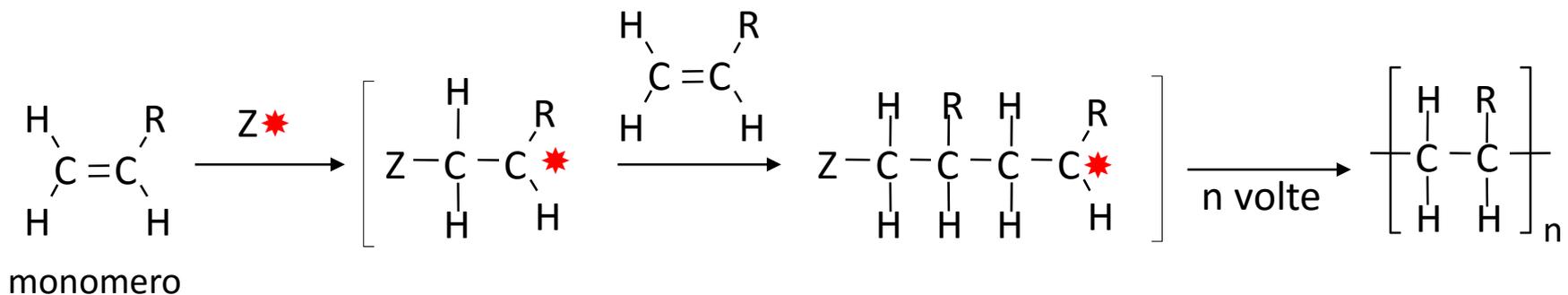
Classificazione dei Polimeri

Tipo di polimerizzazione

- **POLIMERIZZAZIONE A CATENA**
- **Polimeri di addizione:** nella catena ci sono solo atomi di carbonio.
 - la reazione di polimerizzazione è a catena e non si formano sottoprodotti
- **POLIMERIZZAZIONE A STADI**
- **Polimeri di condensazione:** nella catena ci sono anche atomi diversi dal carbonio. Nelle poliammidi è azoto, nei poliesteri è ossigeno.
 - Vi sono sottoprodotti di eliminazione come acqua

Sintesi dei Polimeri di Addizione (crescita della catena)

- Tutti i monomeri sono olefine. I prodotti sono termoplastiche.
 - La reazione di polimerizzazione (esotermica) è una reazione di addizione che inizia con la creazione sul monomero di un sito reattivo (*). Esso reagisce prontamente proseguendo la catena.



*: specie iniziatore

* può essere un radicale, un catione, un anione

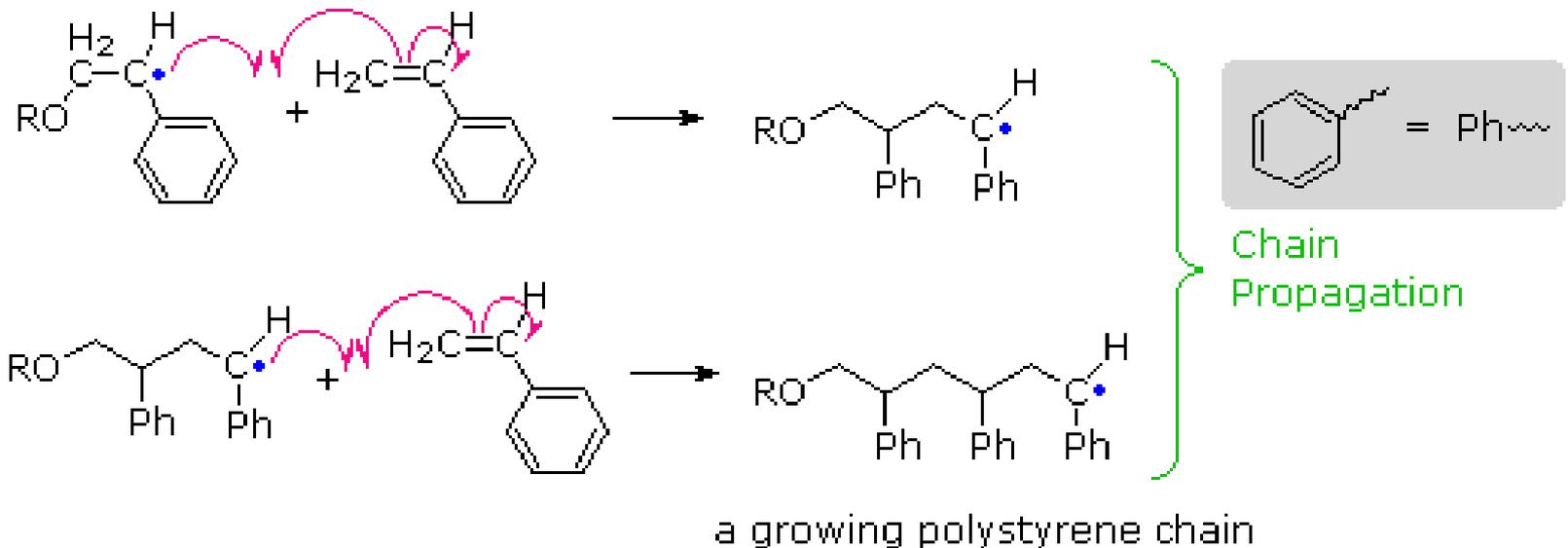
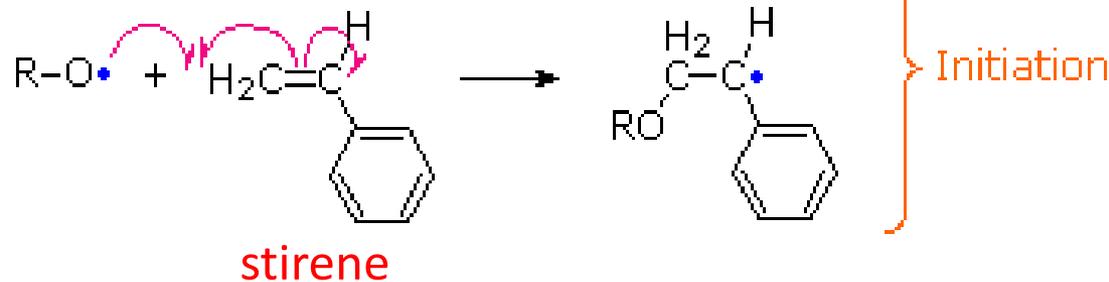
Tipi di Polimerizzazione per Addizione

- Dipendono dalla natura dell'iniziatore:
 1. **Radicalica:** L'iniziatore è un radicale, e il sito di propagazione (★) è un carbonio *radicalico*.
 2. **Cationica:** L'iniziatore è un acido e il sito di propagazione (★) è un *carbocatione*.
 3. **Anionica:** L'iniziatore è un nucleofilo e il sito di propagazione (★) è un *carbanione*.

1. Polimerizzazione radicalica

- È la più importante e versatile: es. polistirene

Iniziatore radicalico

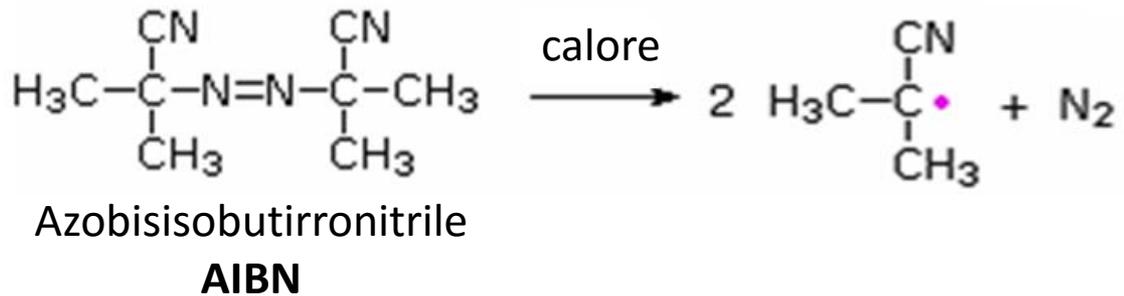
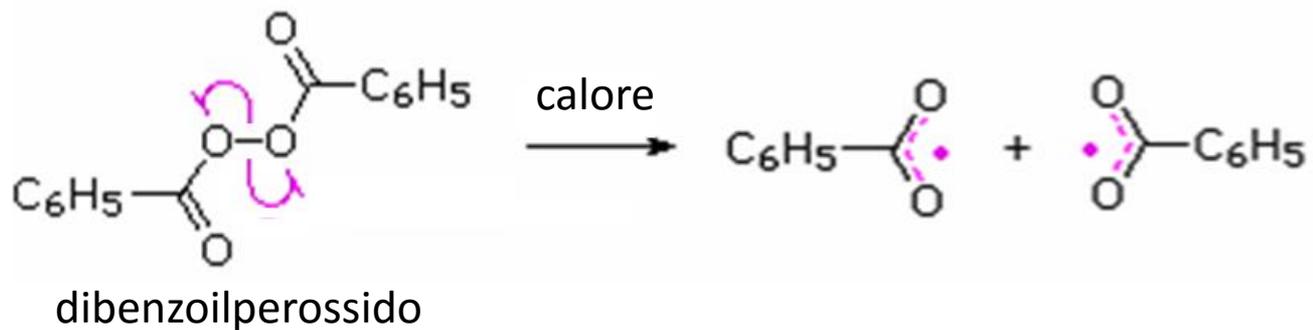
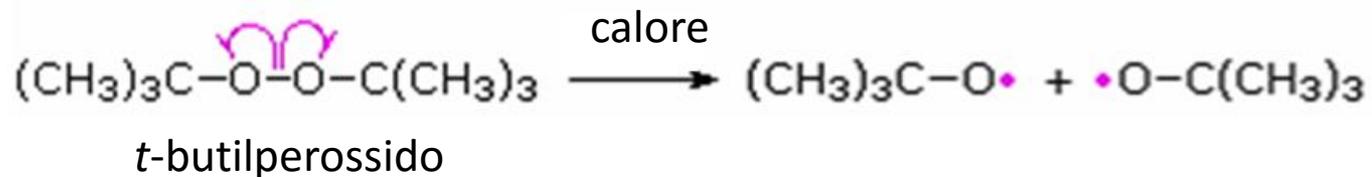


1. Polimerizzazione radicalica

- È una reazione di addizione radicalica.
- La formazione della catena è molto veloce. In pochi secondi migliaia di monomeri si legano insieme.
- Si ottengono polimeri ad alto PM: PE polietilene, PS polistirene, PVC polivinilcloruro.
- Modulando le condizioni, le caratteristiche dei polimeri possono essere diverse:
 - LDPE polietilene a bassa densità, HDPE ad alta densità
LLDPE lineare a bassa densità con corte ramificazioni.

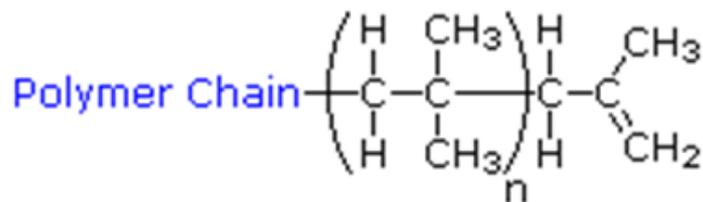
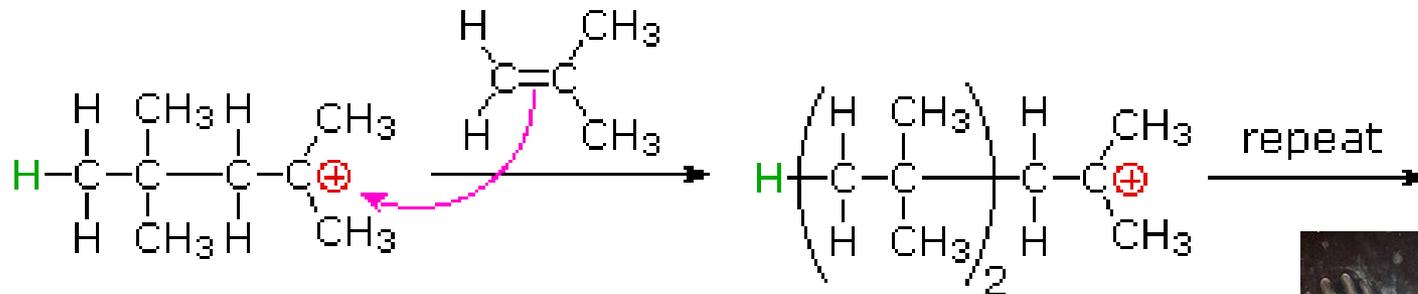
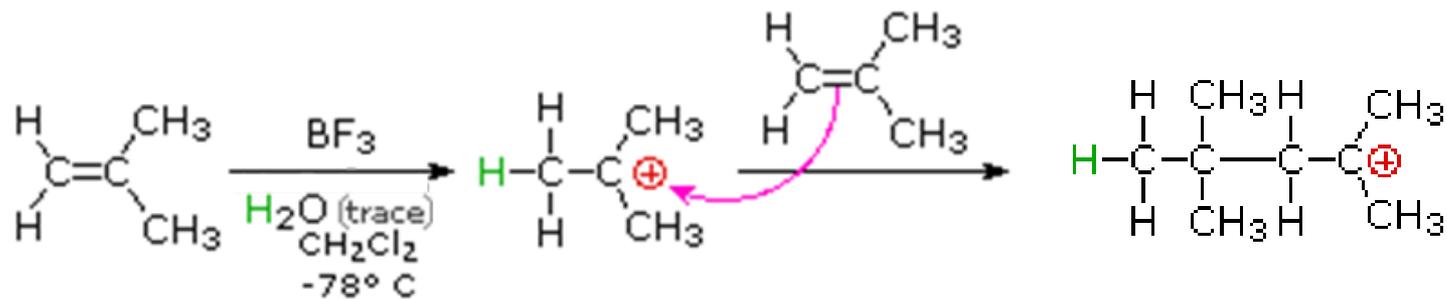


Alcuni iniziatori radicalici



2. Polimerizzazione Cationica

- Polimerizzazione dell'isobutilene (isobutene, 2-metilpropene) catalizzata da un acido di Lewis.



Polyisobutylene
(Butyl Rubber)

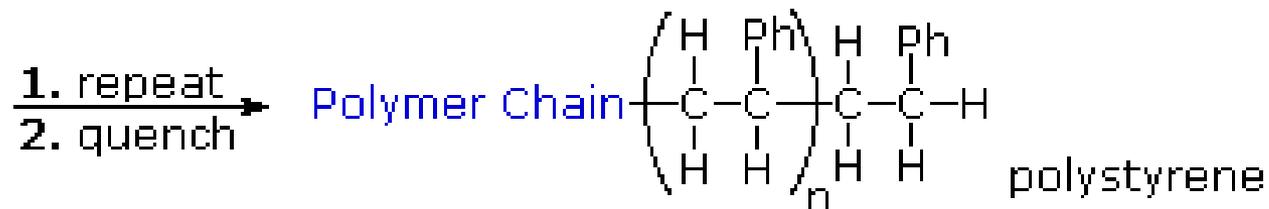
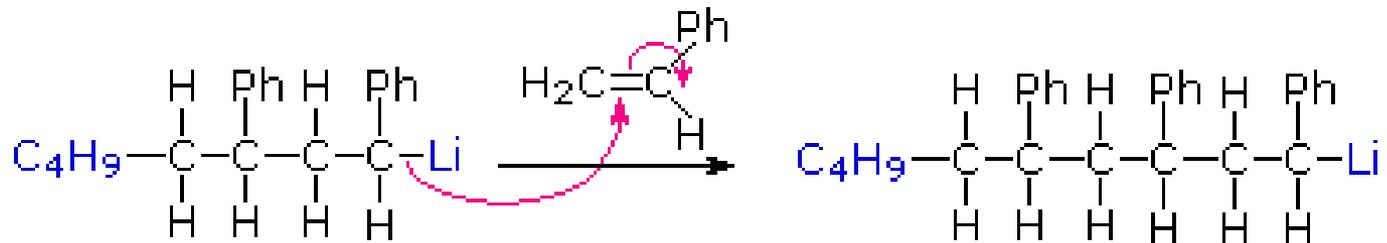
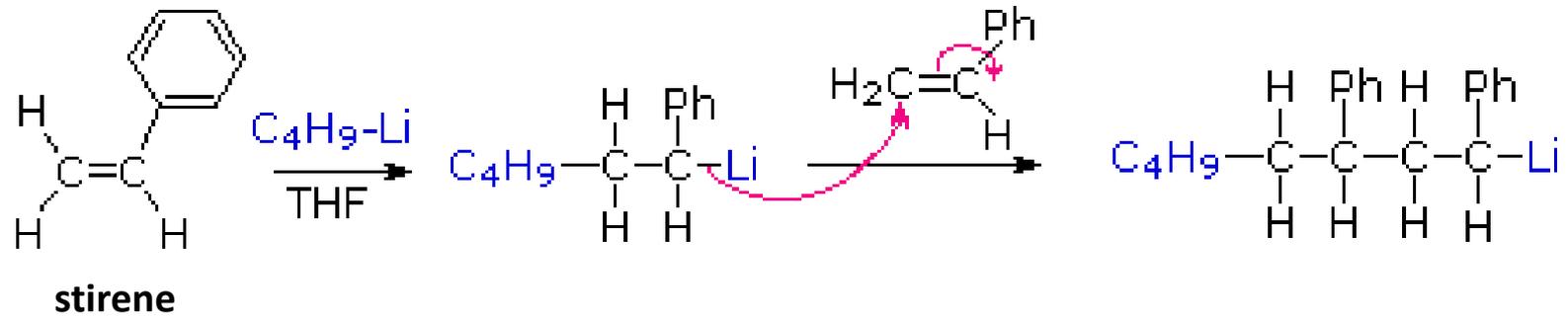


3. Polimerizzazione Anionica

- Polimerizzazione catalizzata da una base.
- Funziona bene solo con monomeri che possiedono sostituenti in grado di stabilizzare l'anione (fenile, ciano, carbonile) che si forma.
- I polimeri risultanti sono largamente isotattici e altamente cristallini.

3. Polimerizzazione Anionica

- Polimerizzazione dello stirene con n-butillitio (0.001 eq): es. polistirene



Alcuni Polimeri di Addizione

Nome(i)	Formula	Monomero	Proprietà	Usi
Polietilene low density (LDPE)	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$	etilene $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	solido soffice, ceroso	pellicola per cibi, borse di plastica
Polietilene high density (HDPE)	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$	etilene $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	solido rigido, traslucido	isolante elettrico, bottiglie, giocattoli
Polipropilene (PP) diversi gradi	$-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))_n-$	propilene $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	<u>atattico</u> : solido soffice, elastico <u>isotattico</u> : solido duro, forte	simile a LDPE tappeti, imbottiture
Poli(vinil cloruro) (PVC)	$-(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n-$	vinil cloruro $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	solido rigido, forte	tubi, pavimenti
Poli(vinilidene cloruro) (Saran A)	$-(\text{CH}_2-\text{CCl}_2)_n-$	vinilidene cloruro $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	solido denso, alto fondente	copri sedili, films
Polistirene (PS)	$-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5))_n-$	stirene $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$	solido duro, rigido, solubile in solventi organici	giocattoli, cabinets imballaggi (schiuma)
Poliacrilonitrile (PAN, Orlon, Acrilan)	$-(\text{CH}_2-\text{CHCN})_n-$	acrilonitrile $\text{CH}_2=\text{CHCN}$	solido alto fondente solubile in solventi organici	tappeti, coperte abbigliamento
Politetrafluoroetilene (PTFE, Teflon)	$-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-$	tetrafluoroetilene $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	solido liscio, resistente	superfici non-stick (antiaderente) isolamento elettrico
Poli(metil metacrilato) (PMMA, Lucite, Plexiglas)	$-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3)_n-$	metil metacrilato $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$	solido duro e trasparente	Fanali automobili, cartelli indicatori, lucernari
Poli(vinil acetato) (PVAc)	$-(\text{CH}_2-\text{CHOCOCH}_3)_n-$	vinil acetato $\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$	solido tenero, attaccaticcio	pitture a lattice, adesivi
cis-Poliisoprene gomma naturale	$-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)_n-$	isoprene $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	solido tenero, attaccaticcio	per usi pratici richiede la vulcanizzazione
Policloroprene (cis + trans) (Neoprene)	$-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_2)_n-$	cloroprene $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}_2$	solido duro, gommoso	gomma sintetica resistente agli oli

Alcuni Copolimeri di Addizione

Monomero A	Monomero B	Copolimero	Usi
$H_2C=CH-Cl$ vinil cloruro	$H_2C=CCl_2$ 1,1-dicloroetano	Saran	films & fibre
$H_2C=CH-C_6H_5$ stirene	$H_2C=CH-CH=CH_2$ butadiene	SBR stirene-butadiene rubber	pneumatici
$H_2C=CH-CN$ acrilonitrile	$H_2C=CH-CH=CH_2$ butadiene	Nitrile Rubber	adesivi manicotti
$H_2C=C(CH_3)_2$ isobutene	$H_2C=CH-CH=CH_2$ butadiene	Butyl Rubber	tubi interni
$F_2C=CF(CF_3)$ esafluoropropene	$H_2C=CHF$ vinil fluoruro	Viton	manicotti



- Un terpolimero di acrilonitrile, butadiene e stirene è chiamato **ABS rubber** ed è usato per contenitori ad alto impatto, condotte e manicotti.

Polimeri di Condensazione

- Un gran numero di importanti polimeri si formano per accrescimento di una catena a stadi, attraverso una convenzionale reazione chimica che coinvolge gruppi funzionali.
- Queste polimerizzazioni avvengono spesso con perdita di acqua e i due componenti si alternano nella catena polimerica.

Polimeri di Condensazione

In una **reazione a stadi**, le catene in crescita possono reagire una con l'altra per formare catene ancora più lunghe. Ciò è valido per catene di ogni lunghezza. Il monomero o dimero può reagire nello stesso modo in cui agisce un monomero con una catena formata da centinaia di unità.

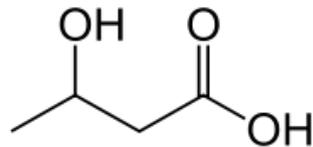
polimerizzazione a stadi di un monomero
bifunzionale A-M-B, oppure due monomeri con
funzionalità diverse A-M-A + B-M-B



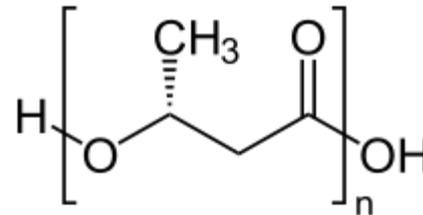
Nella **polimerizzazione per addizione**, solo i monomeri possono reagire con le catene in crescita. Due catene in crescita non si possono unire nel modo in cui si uniscono in una polimerizzazione a stadi.

Polimeri di Condensazione

- Esempi di polimeri di condensazione naturali sono la cellulosa, le catene polipeptidiche delle proteine e l'*acido poli(β -idrossibutirrico)*, un poliestere sintetizzato in grande quantità da certi batteri nei terreni e nelle acque e utilizzato dai microrganismi come fonte di energia di riserva da metabolizzare .

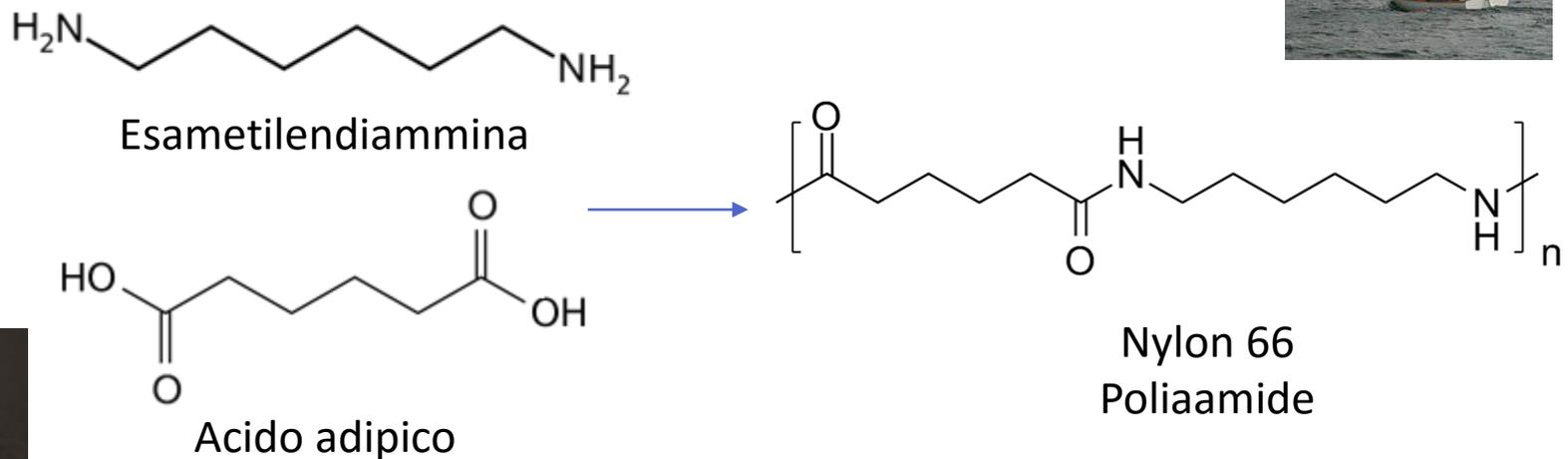
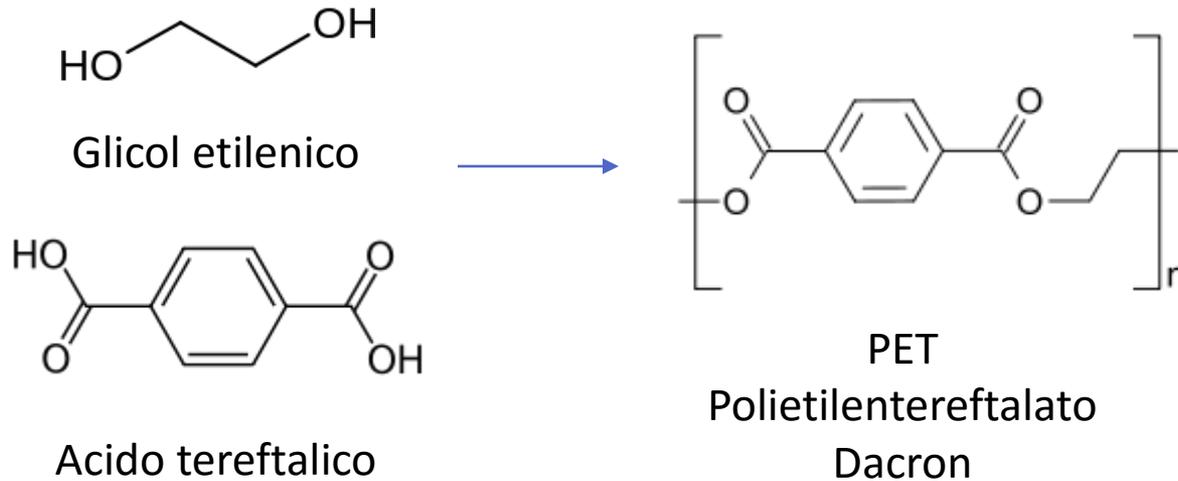


acido
 β -idrossibutirrico

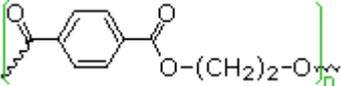
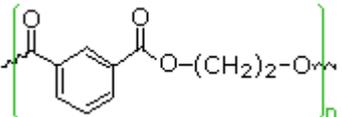
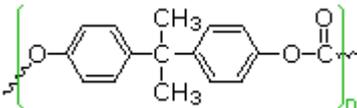
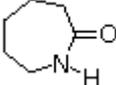
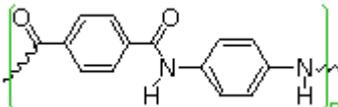
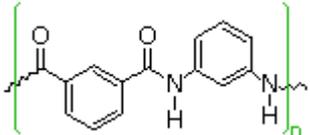
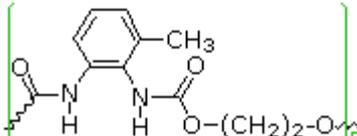
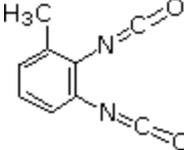


acido
poli(β -idrossibutirrico)
PHB

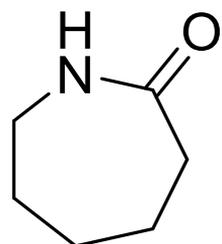
Alcuni polimeri ottenuti per policondensazione



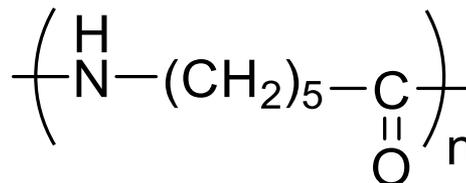
ALCUNI POLIMERI DI CONDENSAZIONE

Formula	Tipo	Componenti
$\sim[\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\sim$	poliestere	HO ₂ C-(CH ₂) ₄ -CO ₂ H, acido adipico HO-CH ₂ CH ₂ -OH, glicol etilenico
	poliestere Dacron Mylar	para HO ₂ C-C ₆ H ₄ -CO ₂ H, acido tereftalico HO-CH ₂ CH ₂ -OH, glicol etilenico
	poliestere	meta HO ₂ C-C ₆ H ₄ -CO ₂ H, acido isoftalico HO-CH ₂ CH ₂ -OH, glicol etilenico
	policarbonato Lexan	(HO-C ₆ H ₄ -) ₂ C(CH ₃) ₂ (Bisphenol A) X ₂ C=O (X = OCH ₃ or Cl)
$\sim[\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]_n\sim$	poliamide Nylon 66	HO ₂ C-(CH ₂) ₄ -CO ₂ H, acido adipico H ₂ N-(CH ₂) ₆ -NH ₂ , esametilendiammina
$\sim[\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{NH}]_n\sim$	poliamide Nylon 6 Perlon	caprolattame  ROP °
	poliamide Kevlar	para HO ₂ C-C ₆ H ₄ -CO ₂ H, acido tereftalico para H ₂ N-C ₆ H ₄ -NH ₂ , p-fenilendiammina
	poliamide Nomex	meta HO ₂ C-C ₆ H ₄ -CO ₂ H, acido isoftalico meta H ₂ N-C ₆ H ₄ -NH ₂ , m-fenilendiammina
	poliuretano Spandex	 isocianato HOCH₂CH₂OH

Ring-opening polymerization (ROP)

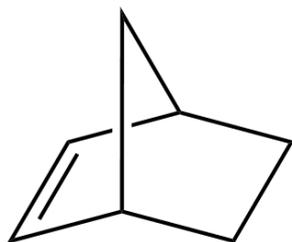


caprolattame



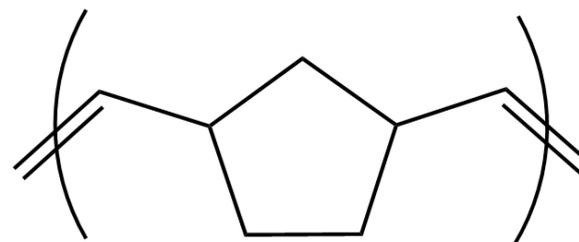
Nylon 6

Ring-opening metathesis polymerization (ROMP)



norbornene

organometallic catalyst



Polinorbornene
elastomero

Le principali plastiche commerciali

Nitrile Rubber



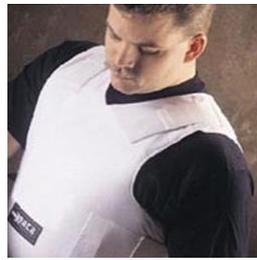
- I guanti in nitrile sono guanti monouso realizzati con il copolimero butadiene e acrilonitrile, appartenente alla famiglia delle gomme.
- Proteggono la pelle da batteri, detergenti aggressivi e sostanze chimiche, assicurano meno rischi di allergie e non inquinano i cibi.
- I guanti in nitrile non fanno parte della famiglia degli imballaggi e di conseguenza vanno riposti nella raccolta indifferenziata

Guanti in lattice

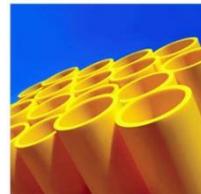
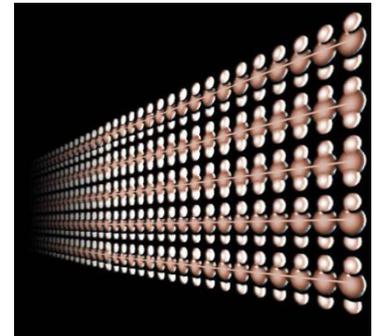


- I **guanti in lattice** sono in gomma naturale (caucciù), biodegradabili ma hanno moderata resistenza chimica
- la gomma isolata dal lattice assume istantaneamente la forma della mano inserita ma nonostante la pressione o allungamento, riassume la forma originale
- In alcune persone le proteine contenute nella gomma naturale possono provocare reazioni allergiche, che vanno dai semplici starnuti allo shock anafilattico

Polietilene

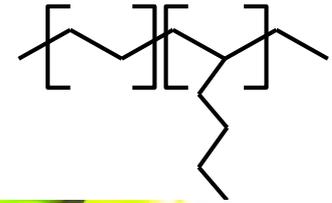


- PE: Produzione annuale 80 milioni di ton
- UHMWPE – Ultra high molecular weight PE
 - Uso: parti per auto, giunti artificiali, scudi protettivi, protesi per anche e ginocchia.
- HDPE – High density PE
 - Uso: in prodotti per packaging, tubi per l'acqua, isolanti di cavi, giocattoli.
- MDPE – Medium density PE
 - Uso: tubature del gas, film per pacchi, borse della spesa, tappi a vite.

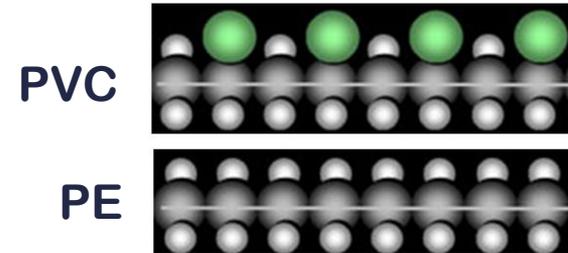


Polietilene

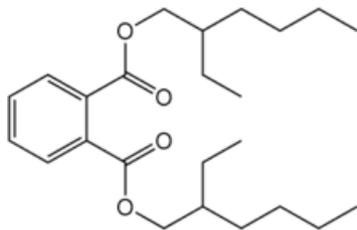
- LLDPE – Linear low density PE (2009-17 mld €)
 - Uso: È più resistente di LDPE, flessibile e trasparente, è usato nel packaging, per borse e fogli, ricopertura di fili elettrici, giocattoli, coperchi, contenitori e tubi.
- LDPE – Low density PE (15.9 mld €)
 - È usato per contenitori rigidi, borse, film
- VLDPE – Very low density PE
 - Uso: tubi flessibili, sacchetti per freezer, film estensibile.



Polivinil Cloruro (PVC)



- Usi: È resistente biologicamente e chimicamente per cui è usato per tubature, mobili, giocattoli grandi, porte e finestre, isolante per cavi, dischi vinilici, tegole. Con plastificanti (ftalati) è flessibile: simil-pelle, scarpe, borse, adesivi di ogni tipo.



Ftalato aggiunto al polimero per renderlo più flessibile



Guanti in vinile

- I **guanti in vinile** vengono realizzati in PVC –Poli Vinil Cloruro e DINP Ftalati -plastificanti che rendono la plastica morbida e malleabile.

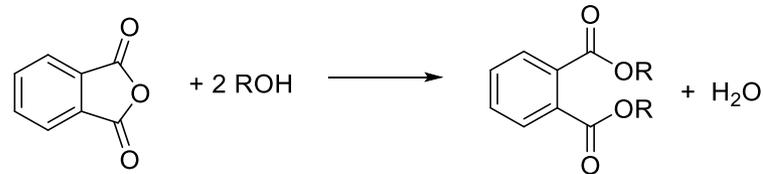
- DINP: diisononilftalato



- Si rompono con facilità
- E' indispensabile smaltirli nel modo corretto affinché il PVC non generi diossina.

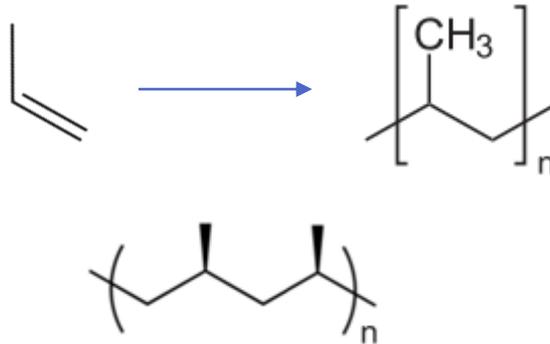
Gli ftalati

- Gli ftalati sono ottenuti per esterificazione dell'anidride ftalica ed un alcol



- Addizionando gli ftalati al PVC si ottiene un effetto lubrificante tra le molecole del polimero stesso, le quali riescono a scorrere le une sulle altre incrementando sia la morbidezza che la plasmabilità del prodotto anche a basse temperature.
- Ftalati ottenuti per esterificazione con alcoli a basso peso molecolare sono invece utilizzati come solventi nei profumi o nei pesticidi
- Altri ftalati trovano uso frequente nella preparazione degli smalti per unghie, degli adesivi, delle vernici e dei cibi.

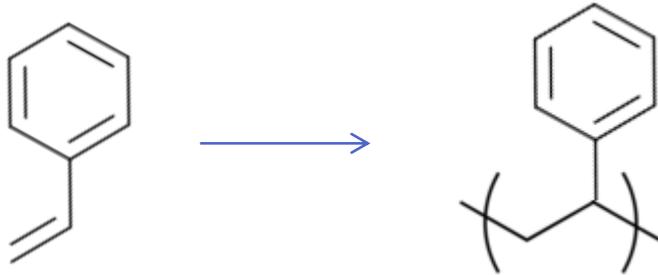
Polipropilene (PP)



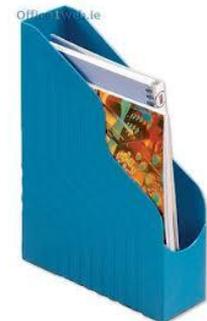
- Usi: tubature per acqua, anche calda, oggetti di uso medico (può essere scaldato in autoclave), corde, isolante per cavi elettrici, tessuti non tessuti (filtri e materiali sanitari), abiti .



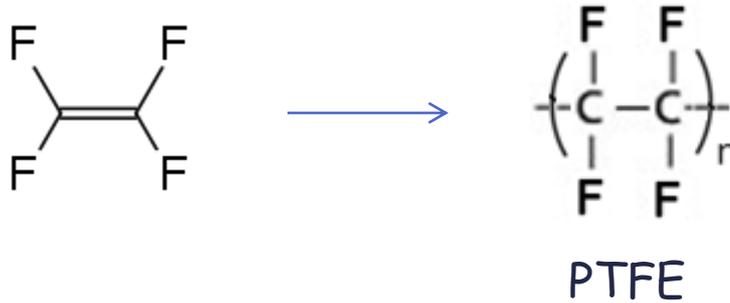
Polistirene (PS)



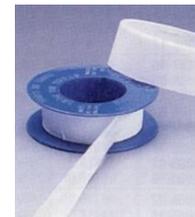
- Polimero amorfo trasparente e rigido. Usato per imballaggio, contenitori.
 - Uso: oggetti da lab (dischi di Petri, test tubes), nel packaging come polistirene espanso (EPS)
 - Copolimerizzato con polibutadiene dà high-impact PS (HIPS), copolimerizzato con acrilonitrile e butadiene dà ABS, usato in elettronica.



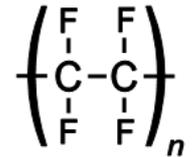
Teflon, Politetrafluoroetilene



- Resistente alla corrosione (anche a HF) è usato in lab per contenitori, magnetini, nastro per sigillare, ricoperture di tetti (Millennium Dome, Londra), pentole, filtri d'aria.
- Gore-Tex è un materiale che incorpora PTFE.



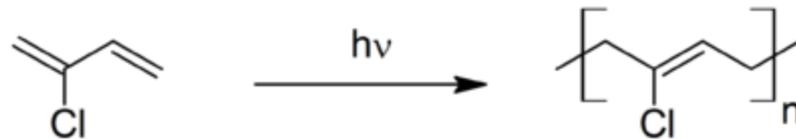
La scoperta del Teflon



Nell'aprile del 1938 Roy J. **Plunkett** (1910-1994), ad appena due anni dalla fine del suo dottorato di ricerca presso l'università dell'Ohio, stava lavorando presso i laboratori della DuPont. Decise di utilizzare il tetrafluoroetilene (un gas) per preparare un refrigerante, aprì la bombola ma non uscì alcun gas. Dal peso della bombola Plunkett capì che la bombola era piena, si accertò che la valvola non fosse difettosa e l'aprì. Vi trovò all'interno un materiale polimerico scivoloso al tatto, con elevatissimo punto di fusione e sostanzialmente inerte dal punto di vista chimico, era il **politetrafluoroetilene (PTFE)** Teflon.

Neoprene

- Omopolimero di addizione radicalica di cloroprene (o 2-clorobutadiene) è la prima gomma sintetica:

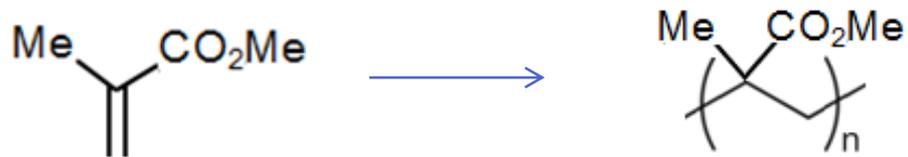


- Usi: Tute per subacquei, maschere, per la protezione, manicotti, pompa della benzina.



Polimetil metacrilato (PMMA)

- PMMA chiamato vetro sintetico o Perspex, Plexiglas, è un polimero acrilico (polimerizzazione anionica).



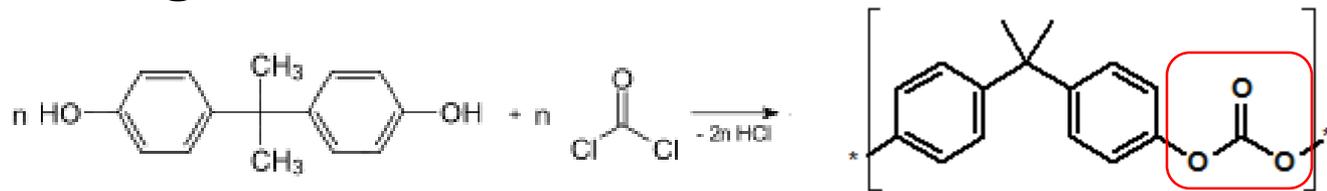
Metil metacrilato

- Usi: Parabrezza, coperture di plastica, lenti a contatto rigide e morbide.



Policarbonati

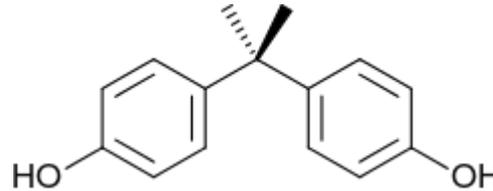
- Il principale policarbonato è prodotto da bisfenolo A e fosgene.



- Usi: ha caratteristiche simili al PMMA, ma è più forte, più resistente alle t, ma più caro.
 - applicazioni elettroniche e come isolante elettrico perché ha proprietà di ritardante di fiamma
 - industria delle costruzioni per pareti antiacustiche e per vetri corazzati.

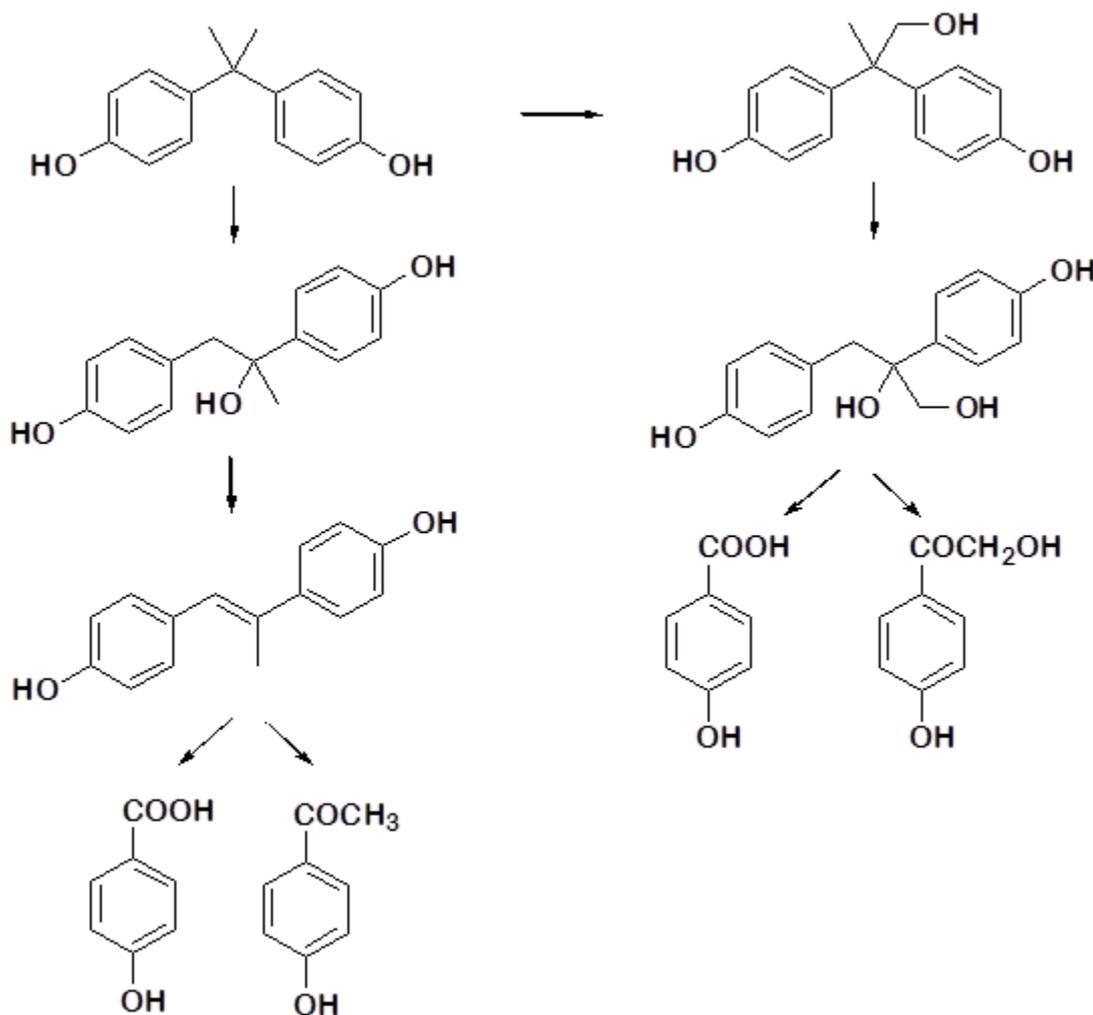


Bisfenolo A (BPA)



- Bassa tensione di vapore, moderata solubilità in acqua, bassa volatilità.
 - Usato nella preparazione di policarbonati e resine epossidiche (95% BPA)
 - Usato come additivo (5% BPA) in una varietà di altri prodotti.
 - Produzione USA 2007 5.3×10^6 tonn.
- È un disgregatore endocrino (altera la normale funzionalità ormonale) ma è assorbito rapidamente, detossificato e eliminato.

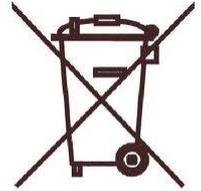
Degradazione fotochimica del Bisfenolo A



La reazione inizia con la generazione di un radicale sul metile che riarrangia o viene idrossilato

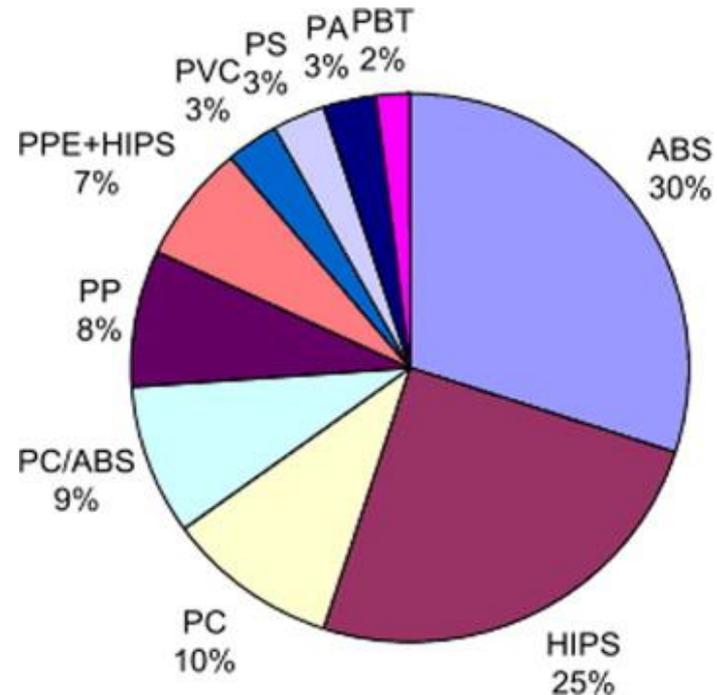
Plastiche WEEE

Waste electrical and electronic equipment
Direttiva EU



The WEEE Symbol

Rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche RAEE



Waste electrical and electronic equipment: ABS, acrylonitrile-butadiene-styrene; HIPS, high impact polystyrene; PA, polyamide; PBT, poly(butylene terephthalate); PC, polycarbonates

Rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche devono poter essere restituite gratis

Fibre

Fibre

■ Naturali:

- seta (proteine)
- lana (proteine)
- cotone (cellulosa)

■ Sintetiche:

- Cellulosiche: derivate dalla cellulosa per trattamenti della polpa del legno (cellulosa, lignina)
 - Rayon
 - Acetato di cellulosa
- Non cellulosiche
 - Poliesteri
 - Nylon
 - Olefiniche
 - Acriliche

Fibre Naturali

- Seta: Una proteina formata da 60% glicina, 20% alanina, 20% serina, prodotta dai bachi come liquido viscoso.
- Lana: Complessa struttura di natura proteica.
- Cotone: Materiale microfibrroso composto da cellulosa (95%) con pori e canali.

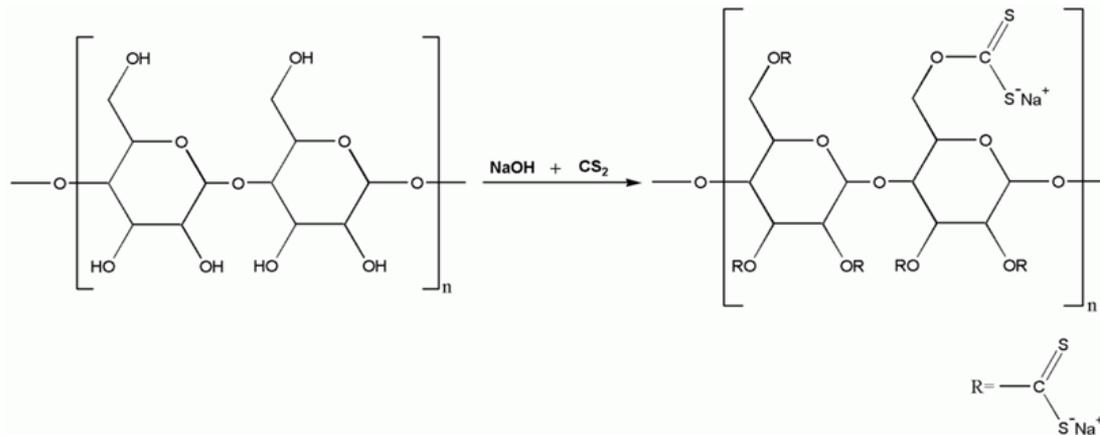
Fibre cellulosiche

- Polpa di legno e avanzi di cotone, che sono costituiti da cellulosa, vengono lavorati per dare rayon e cellulosa acetato.
 - Rayon è cellulosa solubilizzata che viene filata per dare una fibra pulita e resistente.
 - Cellulosa acetato è un derivato acetilato del rayon (abbigliamento e filtri di sigarette)



Rayon

- Il Rayon è una fibra trasparente che si ottiene dalla cellulosa.
- La cellulosa viene trattata con una base e solfuro di carbonio per produrre viscosa. Questa fatta passare attraverso piccoli ugelli in un bagno di acido si riconverte a cellulosa.



Processo viscosa

Solfuro di carbonio (CS₂), xantogenato di cellulosa

Fibre sintetiche

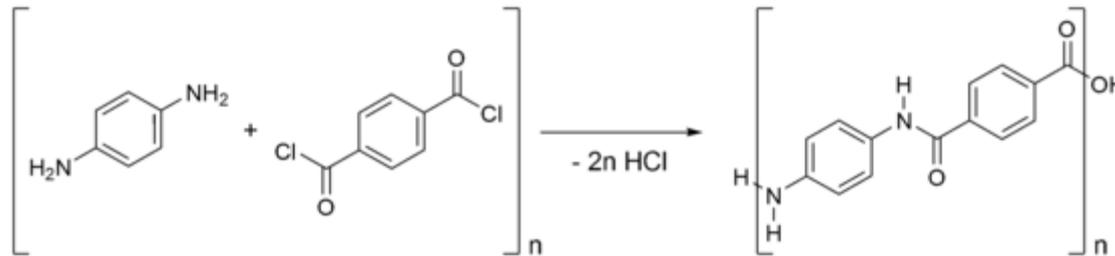
- I polimeri che formano fibre devono essere in grado di formare forti associazioni tra le catene e impaccamento stretto quando orientate.
 - Poliesteri: PET
 - Poliammidi alifatiche: Nylon
 - Poliammidi aromatiche
 - Fibre acriliche
 - Poliolefine

Poliammidi: Arammidi

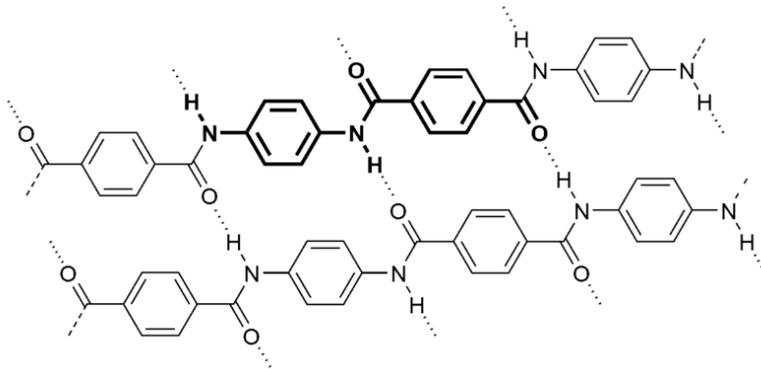
- Le poliammidi con un elevato contenuto in aromatici si dicono *arammidi*.
 - Sono resistenti all'abrasione, **tenaci**.
 - Molto usate per tappeti e abbigliamento, per speciali applicazioni come cordami per pneumatici, materiali compositi avanzati come materiali resistenti alla fiamma, materiali di protezione, filtri per aria calda, oggetti per sport e altro.
 - La resistenza è la forza che serve per rompere un campione di polimero e la **tenacità** è la capacità di assorbire energia e di deformarsi prima della rottura

Arammidi

- Il Kevlar non fonde ma si decompone a 400°C. È più resistente dell'acciaio, anche se è 5 volte più leggero.



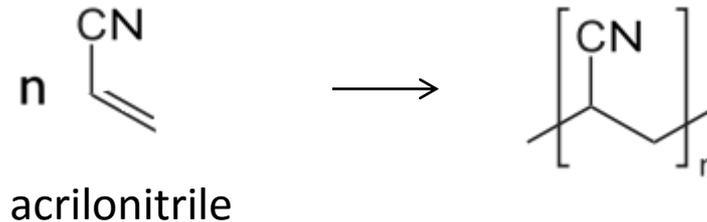
1,4-fenilendiammina +
cloruro di tereftaloile



Giubbotti antiproiettile

Acrilici

- Fibre basate sul poli(acrilonitrile) (PAN).
 - I prodotti hanno caratteristiche simili alla lana.
 - La polarità del gruppo nitrile ($-C\equiv N$) genera forti legami intermolecolari, specialmente quando la fibra viene tirata



- Le fibre PAN sono i precursori chimici delle fibre di carbonio di alta qualità (per carbonizzazione, processo che porta ad una graduale perdita di ossigeno, azoto ed idrogeno)

Poliiolefine

- Poli(propilene) isotattico (con i metili tutti dalla stessa parte della catena) può essere tirato per dare una fibra a buon mercato di buona tenacia e, quando stabilizzato, resistenza alle condizioni climatiche.
 - Usato per cordami, reti da pesca, tappeti per interni ed esterni.
 - Poco usato nell'abbigliamento perché poco bagnabile.

ADESIVI VERNICI E PITTURE

Adesivi

Utilizzati per unire/incollare due superfici. Gli adesivi sono tipicamente definiti secondo il tipo di adesione.

Possono essere reattivi o non-reattivi.

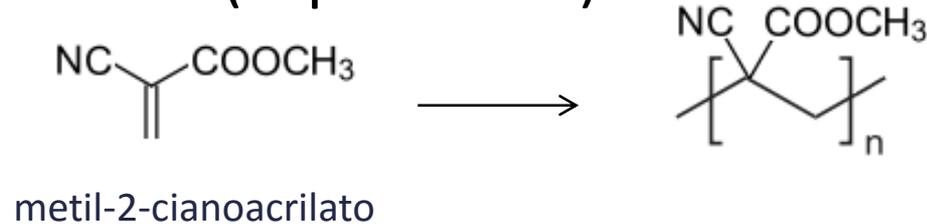
Gli **adesivi reattivi** induriscono per reazione chimica: adesivi a un componente (materiali a indurimento con luce UV, es. adesivi acrilici; materiali a indurimento con calore, es. ciano acrilati e uretani); adesivi a più componenti (acrilici, uretani, e epossidici).

Gli **adesivi non-reattivi** sono: adesivi in solvente (a base solvente, es gomma cemento; polimeri in dispersione, es. PVAc), adesivi a pressione (es. acrilati), adesivi a contatto (es. gomma naturale e neoprene), adesivi a caldo (adesivi termoplastici hot melt).

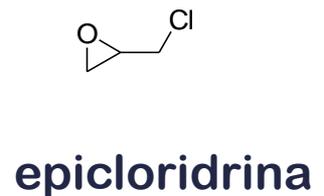
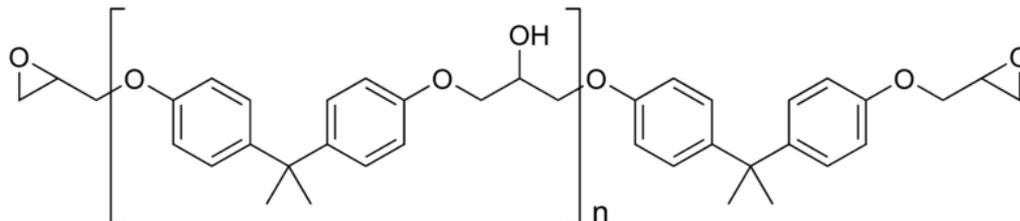
Adesivi Reattivi

- La maggior parte degli adesivi strutturali (alta forza) sono applicati come monomeri o oligomeri e polimerizzati *in situ*.

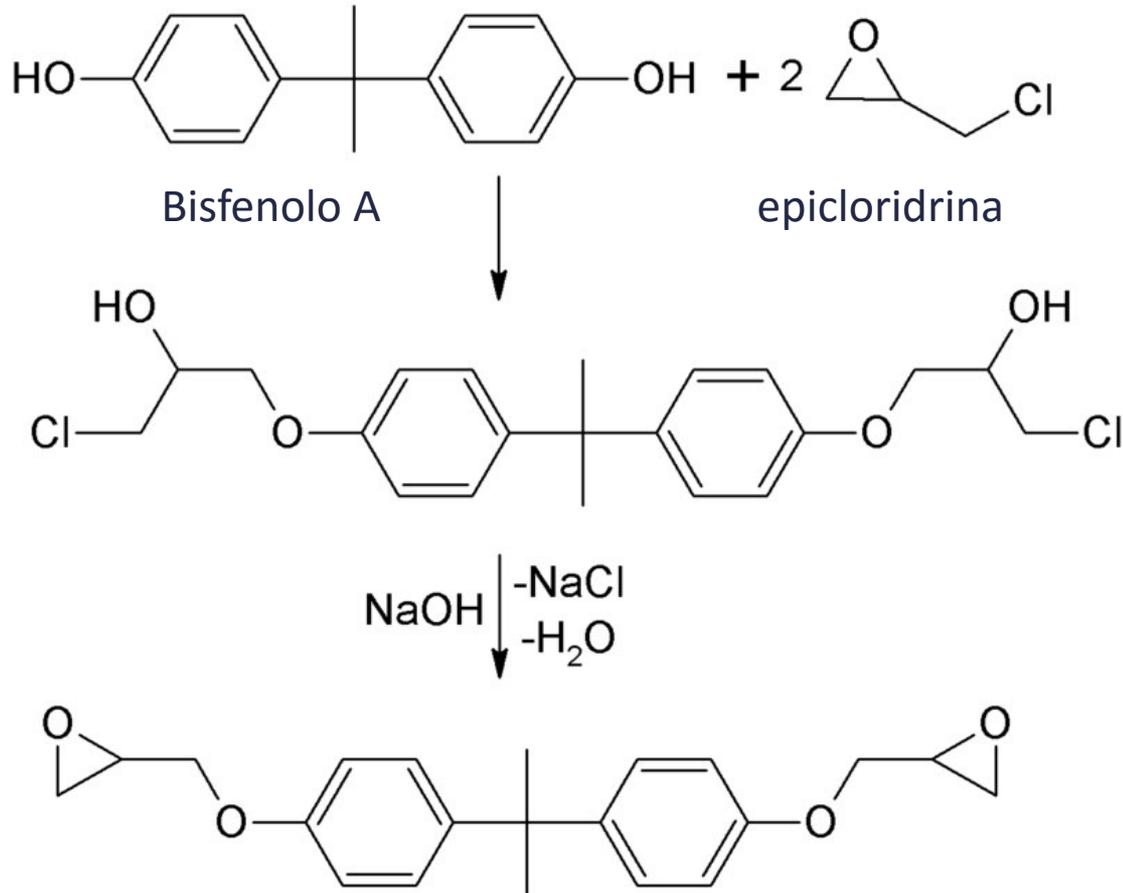
- Cianoacrilati (superattacco):



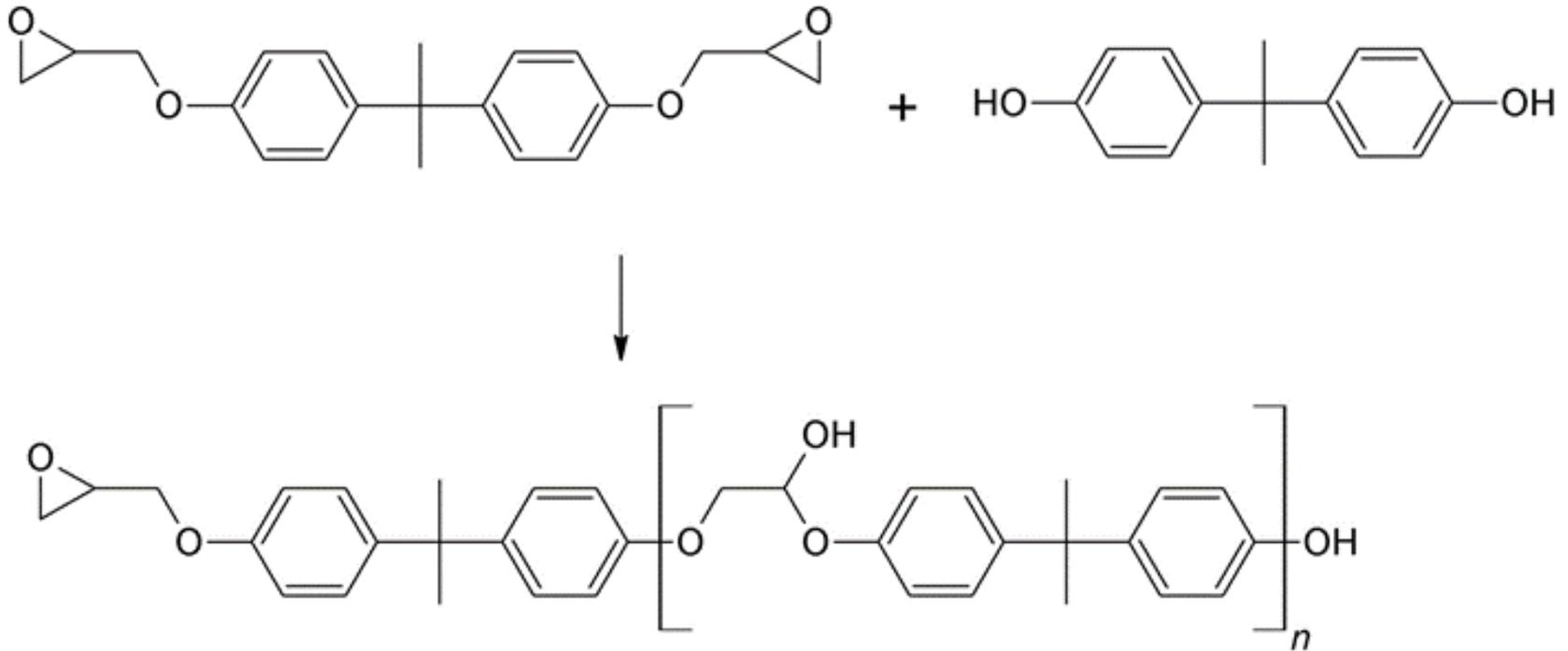
- Resine epossidiche (vetro resina) bisfenolo A + epicloridrina :



Resine epossidiche

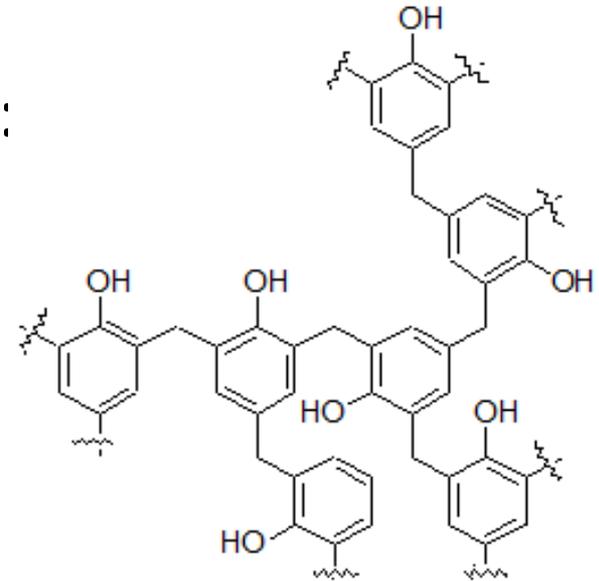


Resine epossidiche

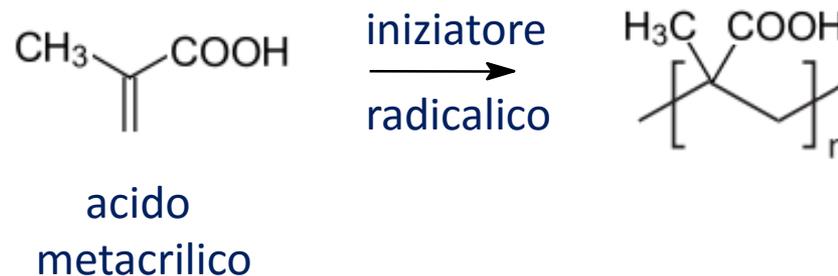


Adesivi Reattivi

- Resine fenol-formaldeide (PF):



- Adesivi acrilici:



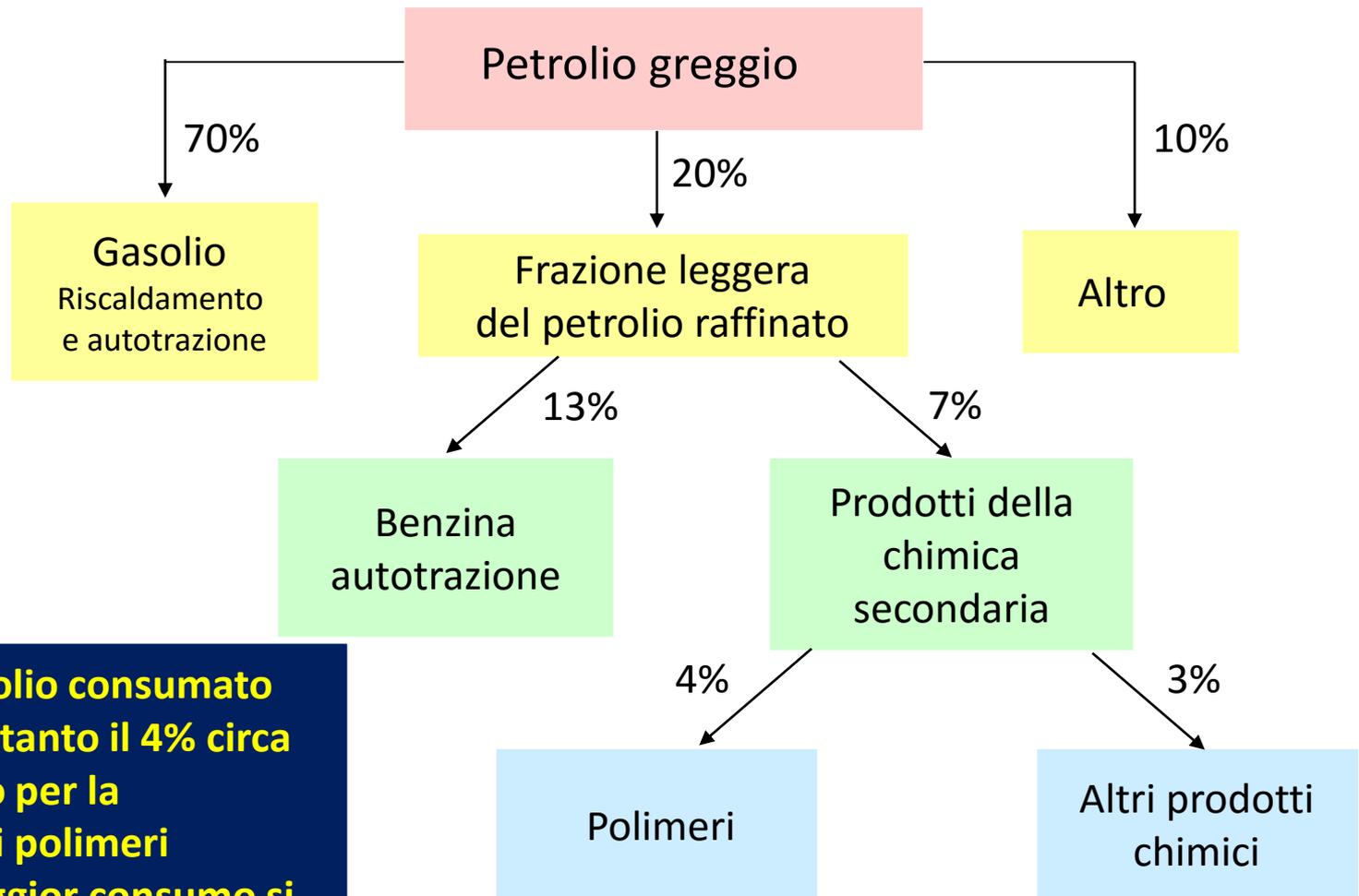
Vernici e Pitture

- Una vernice convenzionale è costituita da un componente filmogeno con caratteristiche adesive meglio denominato come "legante", da un solvente che lo rende fluido e infine, da un agente plastificante che ne migliora le caratteristiche elastiche una volta essiccata.
- Legante a base polimerica: resine acriliche, epossidiche, poliuretatiche, poliesteree o **alchidiche** (fusione di due vocaboli: ALColi e acIDI cioè poliesteri a cui viene aggiunto un olio)

Vernici e Pitture

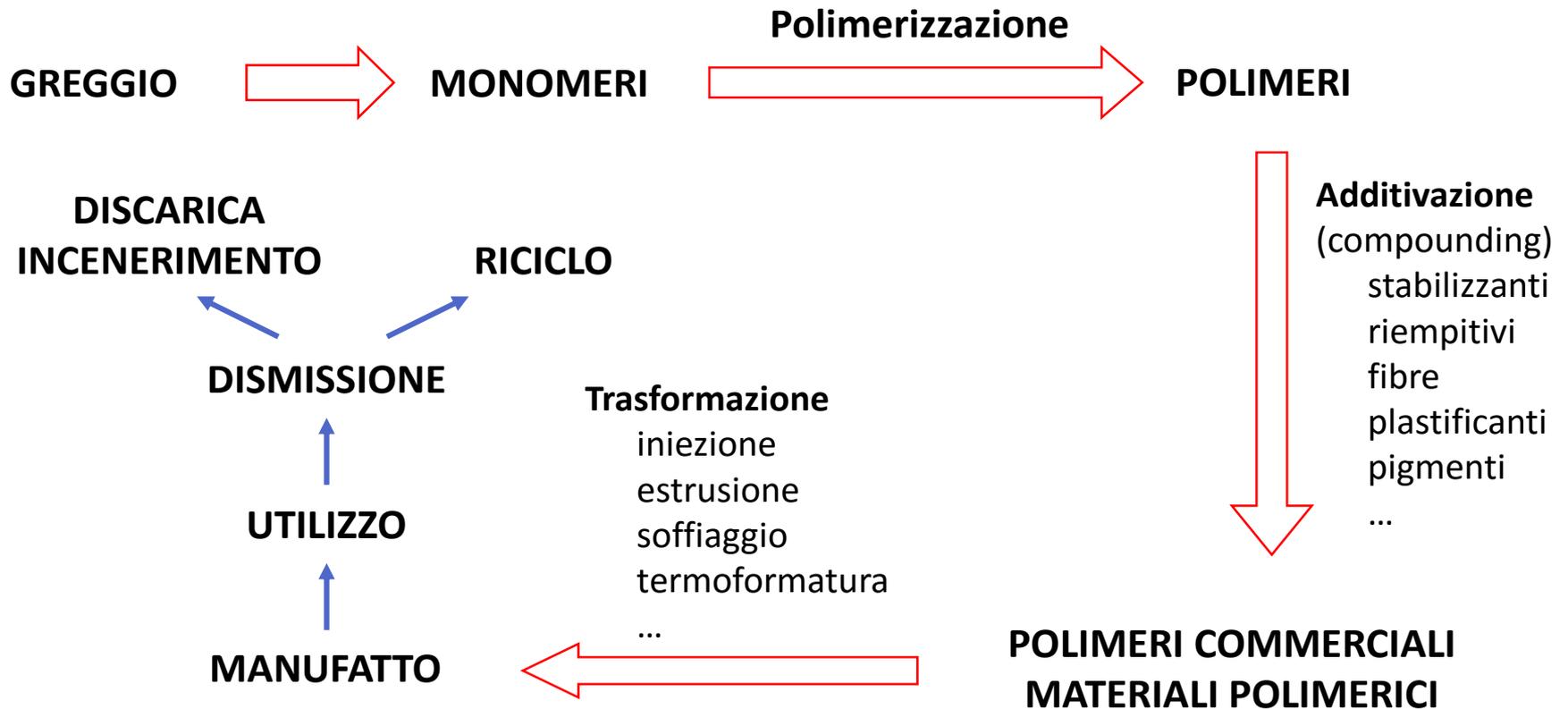
- Le pitture per la casa sono emulsioni di solito formate da resine poli(vinil acetato-co-etil acrilato) o poli(acrilato-co-acido acrilico)
 - il pigmento è disperso nella fase acquosa con surfattanti e addensanti solubili in acqua e plastificanti per far coalescere le particelle.

Come si producono i polimeri?



Di tutto il petrolio consumato nel mondo, soltanto il 4% circa viene utilizzato per la produzione dei polimeri sintetici. Il maggior consumo si ha nel settore dei trasporti e del riscaldamento (83%).

Ciclo di vita di un materiale polimerico



Additivi

Additivi

- Sono materiali aggiunti alle plastiche per migliorarne le qualità e la degradazione.
 - Plastificanti (migliorano la plasticità o fluidità del materiale es. ftalati)
 - Antiossidanti
 - Agenti antistatici (impedisce l'accumulo di elettricità statica sulle superfici)
 - Ritardanti di fiamma (riducono l'inflammabilità dei materiali, attivi durante le fasi iniziali dell'incendio, prevenendo, ritardando o inibendo lo spargersi delle fiamme).
 - Agenti schiumogeni (facilitano la formazione di schiuma)

Agenti antistatici comuni

Table I: Antistats and typical addition levels

Polymer	Commonly used antistats	Typical addition levels, %
Polyethylene (HDPE, LDPE, LLDPE)	Ethoxylated alkylamines,	0.1-0.3
	ethoxylated lauramide,	0.1-0.5
	glycerol monostearate	1.0-2.0
Polypropylene	Ethoxylated alkylamines,	0.1-0.3
	ethoxylated lauramide,	0.4-0.8
	glycerol monostearate	1.0-2.0
Rigid PVC	Alkyl quaternary ammonium chlorides,	1.0-2.0
	Sodium alkyl sulfonates	1.0-1.5
Plasticized PVC	Sodium alkyl sulfonates,	0.5-1.5
	Glycerol monostearate	0.5-2.0
PET	Sodium alkyl sulfonates	1.0-2.0
Polycarbonate	Sodium alkyl sulfonates	2.5-3.5
Styrenics (ABS, PS, HIPS)	Ethoxylated alkylamines,	1.0-4.0
	Sodium alkyl sulfonates	1.5-2.5

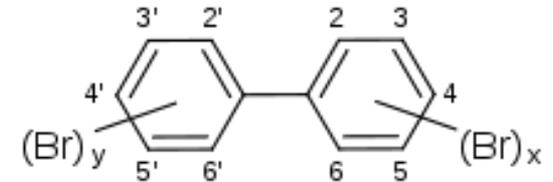
Ritardanti di fiamma

- 1.5 milioni ton annui, ca.1.9 miliardi di Euro
- Il loro scopo è di aumentare la temperatura di accensione delle plastiche e di rallentare l'incendio. Funzionano in vari modi:
 - formano una barriera tra il polimero non bruciato e la fiamma (sistemi basati su P (fosforo))
 - sistemi basati su alogeni impediscono l'incendio producendo gas alogeni che catturano i radicali e riducono la presenza di ossigeno (Ritardanti di fiamma bromurati, BFR)
 - sistemi idrati (allumina triidrato, $Mg(OH)_2$), arrestano l'incendio sviluppando acqua.

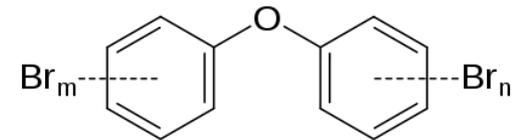
Ritardanti di Fiamma Bromurati (BFR)

Brominated flame retardants (BFRs)

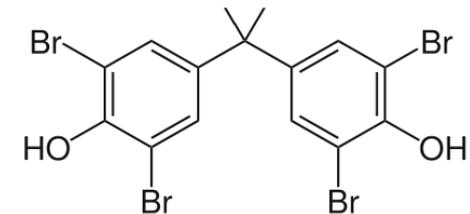
- Bifenili polibromurati (additivi)
(Polybrominated biphenyl) (PBB)



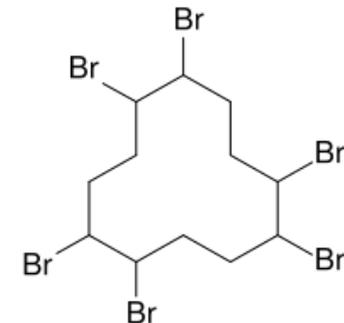
- Difenil eteri polibromurati (additivi)
(Polybrominated diphenyl ether) (PBDE):
ABS, PP, HIPS



- Tetrabromobisfenolo A (reattivo)
(Tetrabromobisphenol A) (TBBPA): ABS e
PS



- Esabromociclododecane (16 possibili)
Hexabromocyclododecane (HBCD o
HBCDD)



Problemi per la Salute

- Alcuni composti bromurati hanno proprietà simili ai composti organocloro come DDT o PCB (policlorobifenili)
 - I PBB e i PBDE hanno vita lunga, si accumulano nei grassi dei tessuti animali. Possono danneggiare il sistema endocrino (Endocrine Disruptors).
 - TBBPA (Tetrabromobisfenolo A) compete con gli ormoni che derivano dalla tirosina.
- Le parti esterne di plastica rilasciano nel tempo il BFR. (Ritardanti di Fiamma Bromurati)
- I BFR vengono emessi alle normali temperature di funzionamento dei computers, 30 – 40 °C, o di altre apparecchiature elettroniche.

Agenti schiumogeni

- Gli schiumogeni provocano la formazione di vacuoli perché rilasciano gas.
- Prima del bando nel 1987 erano usati CFC (clorofluorocarburi), HCFC (idrociorofluorocarburi).
- Oggi si usano
 - Idrocarburi: pentano, isopentano, ciclopentano, CO₂ liquida.
 - Isocianati e acqua (per PU, poliuretani), composti azo-, idrazine e altri materiali azotati, sodio bicarbonato.

Lubrificanti

- I lubrificanti sono usati per facilitare la fabbricazione dei polimeri e anche il loro uso.
- Si classificano in due tipologie:
 - lubrificanti interni servono a ridurre la viscosità del polimero e quindi abbassano l'energia richiesta per lavorarlo. Sono complessi metallici (Al, Ba, Mg, etc.) di acidi come l'acido stearico, benzoico etc. .
 - lubrificanti esterni servono a ridurre la frizione con le macchine. Ad esempio cere polietileniche, paraffina, glicerina, etc.

Compositi polimerici

- Composito è un materiale formato per aggiunta di fibre forti, rigide, allineate o a pezzi, in una matrice polimerica.
- Ne risulta un materiale molto resistente.
 - Lana di vetro , fibra di carbonio, Kevlar 49

Degradazione di un polimero

- La degradazione di un polimero è il cambiamento delle sue proprietà (forza tensile, carico massimo sopportato prima della frattura, colore, forma, peso molecolare) sotto l'influenza di uno o più fattori ambientali.
- La facilità di degradazione di un polimero dipende dalla sua struttura.

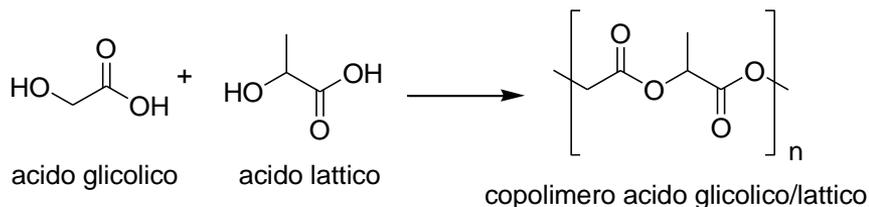
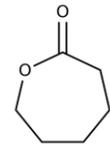
Caratteristiche ambientali

- I polimeri bruciano ad alta t rilasciando molto fumo, talvolta gas tossici e un residuo carbonioso solido.
 - Perspex depolimerizza in metil metacrilato
 - PS depolimerizza e ridà stirene (40%)
 - PVC elimina HCl
 - PE e PP depolimerizzano a idrocarburi da C1 a C70 e eliminano solo quantità trascurabili di monomero

Biodegradazione

per azione di batteri, funghi o con altri microorganismi

- I polimeri sono resistenti alla biodegradazione.
 - Quelli più biodegradabili sono quelli che contengono gruppi funzionali idrolizzabili (esteri, ammidi, carbammati).
 - Es. acido poli(glicolico), poli(caprolattone)
 - Quelli meno biodegradabili sono quelli che contengono anelli aromatici.
 - Le ramificazioni inibiscono la biodegradazione.



Punti delle suture

Si degradano completamente, non è necessaria la loro rimozione

Additivi di biodegradabilità

- Molte plastiche usate per applicazioni comuni sono ora prodotte per degradarsi in un tempo relativamente breve.
 - Modi di degradazione includono la disintegrazione in frammenti a basso PM.
 - I modi principali di degradazione sono termici, fotoossidativi, idrolitici, biologici.
 - Molti additivi lavorano promuovendo la formazione di radicali liberi che vengono poi ossidati e servono come nutrienti per microorganismi.

Additivi della biodegradazione

- Additivi basati sull'amido di mais sono relativamente poco costosi e promuovono l'attacco microbico in compostaggio (in suolo umido)
 - Carichi da 6 a 15% aumentano la biodegradazione superficiale delle plastiche e lo sfaldamento della massa.
 - Carichi di circa 50% provocano biodegradazione della massa ma incidono negativamente sulle proprietà fisiche.

Fotodegradazione

- Il polimero deve possedere un cromoforo capace di assorbire la radiazione solare (290 – 320 nm è quella utile per la degradazione).
 - I poliesteri alifatici non si degradano, quelli aromatici sì.
 - PE, PP, PVC, PS si degradano molto lentamente (anni)
 - La presenza di ramificazioni favorisce la fotodegradazione.

Additivi fotodegradabili

- La normale fotodegradazione delle plastiche può essere accelerata aggiungendo polimero di vinil chetone e alcuni sali come Fe o Ca stearato, che agiscono anche come lubrificanti.
- Altri additivi lavorano combinando stabilizzatori e acceleranti per controllare il momento dell'inizio della degradazione
 - Il tempo può essere controllato tra 2 settimane a 12 mesi

Nuovi polimeri

Antiincrostanti

- Gli antiincrostanti complessano i cationi presenti nell'acqua prevenendo la formazione dei sali insolubili (sali inorganici: CaCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4).
- Prevengono la formazione di incrostazioni o provocano la loro deposizione in modo che possono essere rimossi dai fluidi stessi.

Poliacrilato

- Il poliacrilato (PAC) è uno dei più comuni di questi inibitori. Esso è un polianione.



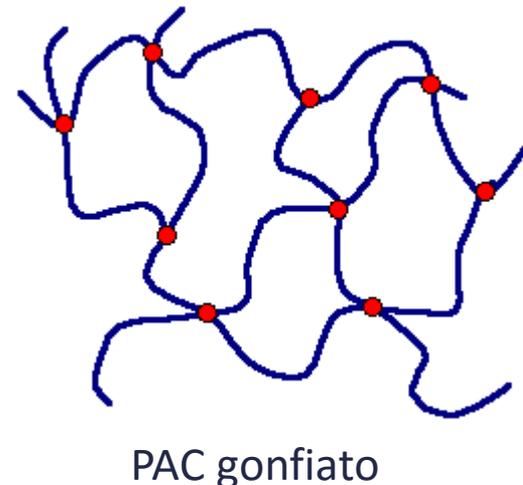
- PAC è non tossico ma non è biodegradabile. Si scioglie in acqua formando soluzioni dense. Si precipita come un fango che viene poi disperso nelle discariche

Nei noodle istantanei
rafforza la forza di coesione
proteica nelle materie prime



PAC Crosslinked

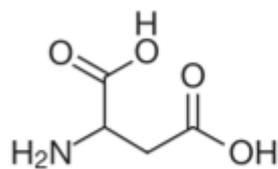
- Il PAC può essere reticolato usando un monomero vinilico funzionalizzato.
- Una forma reticolata dell'acido poliacrilico salificato viene usata come materiale super-assorbente nei pannolini e altri prodotti igienici.
- In acqua si gonfia assorbendo acqua ma non si scioglie.



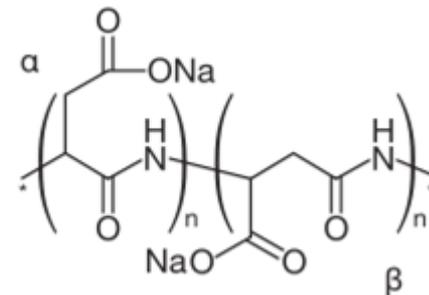
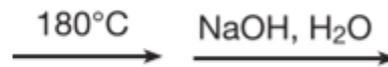
Poliaspartato Termico TPA

si ottiene per riscaldamento dell'aspartato

- Il Poliaspartato è un biopolimero sintetizzato dall'acido L-aspartico dalla Donlar Corporation.
- Avendo gruppi carbossilato in catena ha proprietà simili ai poliacrilati.
- Il Poliaspartato è biodegradabile.



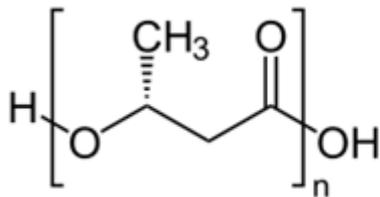
acido L-aspartico



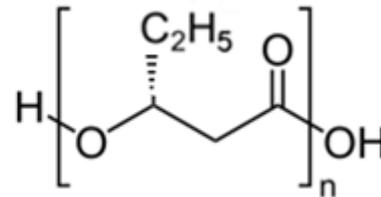
poliaspartato

Poliidrossialcanoati (PHA)

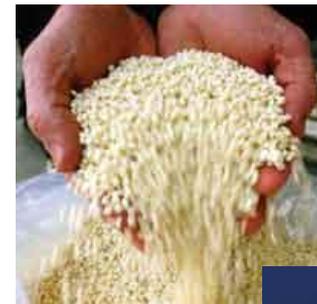
- I poliidrossialcanoati sono i primi poliesteri biodegradabili utilizzati come plastiche.
- Sono sintetizzati da batteri che producono il polimero nelle cellule durante la crescita.
- I principali membri della famiglia dei PHA sono i PHB, poliidrossibutirati e i PHV, poliidrossivalerati.



PHB
Acido 3-idrossibutanoico

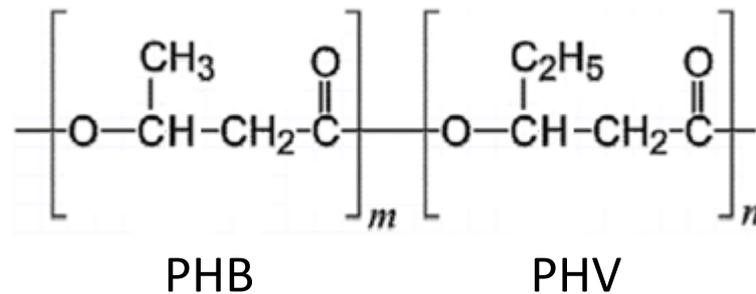


PHV
Acido 3-idrossipentanoico



Copolimero PHB-PHV (PHBV) Biopol

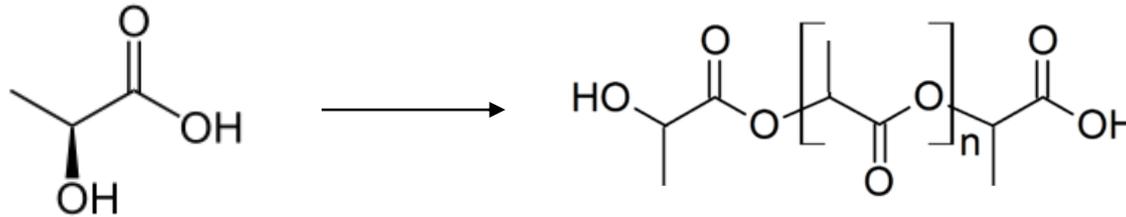
- Il più comune PHA commerciale è il PHB/PHV un copolimero di poli(idrossibutirrato) e poli(idrossivalerato).



- I PHA sono biodegradabili via compostaggio

PLA

- L'acido polilattico (PLA) è un poliestere lineare alifatico derivato da acido lattico, prodotto per fermentazione dell'amido di mais.
- PLA è completamente degradabile in compostaggio a t di 60°C o più.



Applicazioni
mediche



Fibre



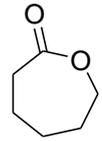
Imballaggi

Proprietà e applicazioni del PLA

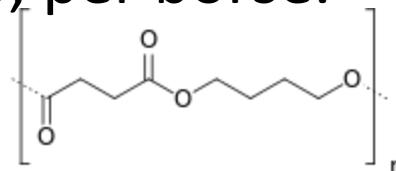
- Trasparente
- Rigido ma flessibile
- Resistente a cibi grassi e prodotti caseari
- Barriera per profumi e aromi
- Buona sigillatura a caldo
- Facilmente imprimibile
- Resistente
- Si fanno prodotti termoformati per bicchieri, scatole, etc.
- Sostituisce il PS e PET (Polietilentereftalato) in alcune applicazioni.



Altri polimeri biodegradabili



- Policaprolattone (PCL) è un poliesteri sintetico alifatico ottenuto per apertura e polimerizzazione del caprolattone.
 - Adatto per oggetti per uso alimentare, come riempitivo (filler per il ringiovanimento non chirurgico del volto) e per borse di plastica
- Polibutilene succinato (PBS) è un poliesteri di sintesi biodegradabile con proprietà simili al PET.
 - È usato come pellicola per l'agricoltura, per l'imballaggio, per borse.



Altri polimeri biodegradabili

- Copoliesteri alifatici-aromatici (AAC) combinano le proprietà biodegradabili dei poliesteri alifatici con la forza e le proprietà dei poliesteri aromatici.
- Es: Polibutilene succinato tereftalato ottenuto da una reazione di policondensazione tra il butandiolo, l'acido succinico e l'acido tereftalico.
 - I film prodotti sono trasparenti, flessibili, promettenti per avvolgere frutta e verdura.
- Sono compostabili.

Bioplastica



Problema: alto costo!

BIOPOL: 6-7 \$/ lb - PVC: 60 Cent/lb



Bioplastica



Inquinamento da microplastiche

- La smisurata quantità di produzione e il breve tempo di utilizzo dei prodotti di plastica, utilizzati per lo più come imballaggi e prodotti “usa e getta”, uniti all’elevata persistenza nell’ambiente, stanno comportando notevoli problemi di gestione e smaltimento rendendo la plastica un importante agente inquinante. Questa si sta infatti accumulando a velocità incontrollabile su tutto il pianeta divenendo un problema per gli ecosistemi terrestri e marini

Inquinamento da microplastiche

- Secondo il World Economic Forum (2016) entro il 2050 il peso dei rifiuti plastici nei mari supererà quello dei pesci
- Una quantità considerevole di detriti di plastica (80%) entra nell'ambiente marino attraverso fiumi, effluenti industriali e urbani, dalle spiagge e suoli circostanti
- La restante parte è il risultato di input diretti, come attività industriali offshore (ad esempio estrazione di petrolio e gas, acquacoltura), perdita di reti nelle attività di pesca e rifiuti abbandonati durante attività marine, incluso il turismo

Inquinamento da microplastiche

- La plastica è diventata ubiquitaria in tutti i comparti dell'ambiente
- In particolare, si sta accumulando attorno alle zone di convergenza nei cinque vortici sottomarini oceanici
- Anche gli organismi che ingeriscono e successivamente rilasciano la plastica giocano un ruolo nella distribuzione globale

Inquinamento da microplastiche

- Nel corso del tempo la plastica presente nell'ambiente viene sottoposta a diversi agenti atmosferici e biologici quali l'esposizione solare, l'abrasione meccanica dovuta ai movimenti delle onde e dei sedimenti, la crescita di bio-film, le ossidazioni e l'invecchiamento termico che portano alla degradazione dei polimeri della plastica
- Il risultato finale di tale processo è la formazione di frammenti di plastica microscopici che prendono il nome di microplastiche

Definizione di Microplastica

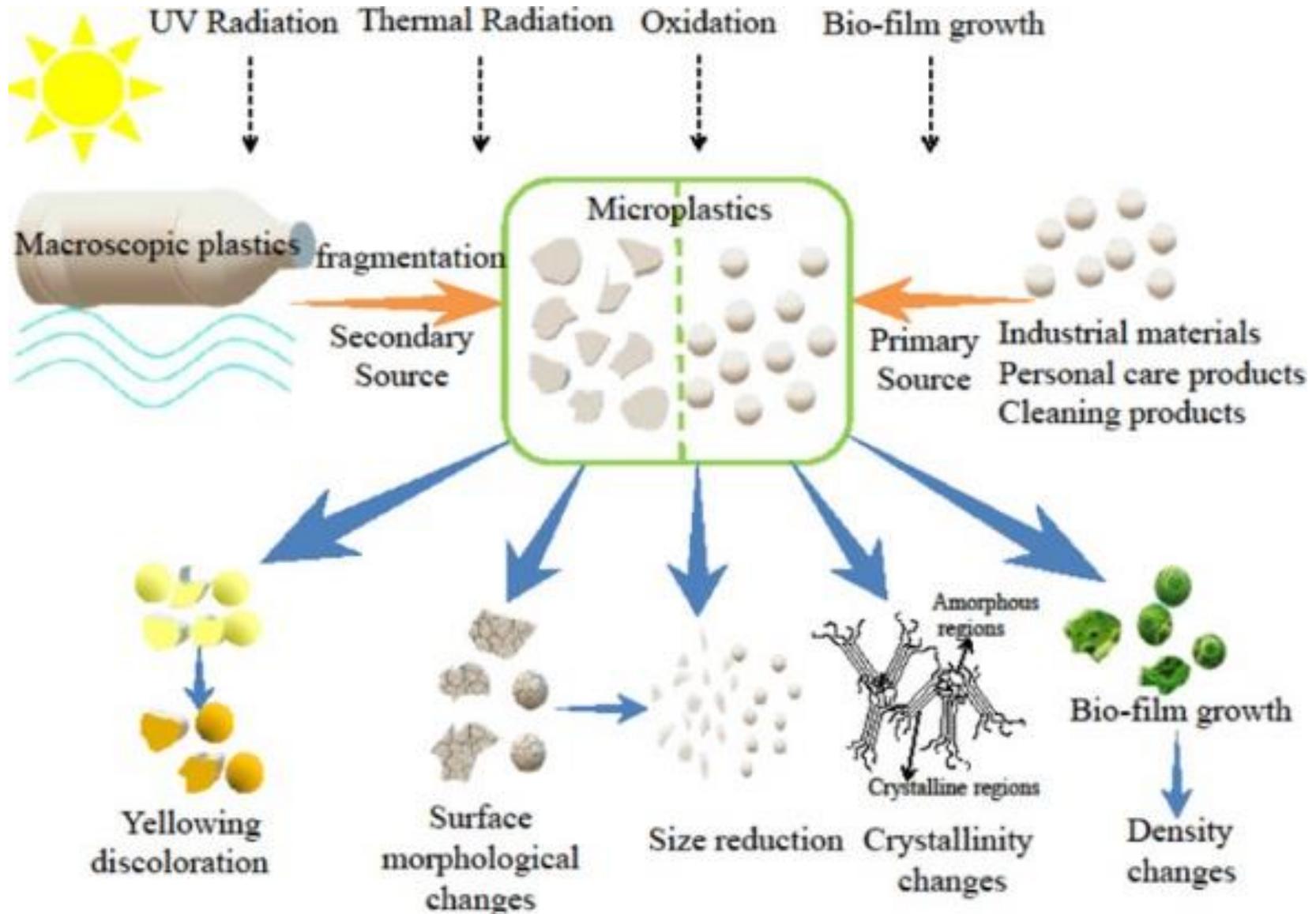
- “Microplastica” indica particelle di plastica macromolecolare insolubile, di dimensioni inferiori ai 5 mm, ottenute attraverso uno dei seguenti processi:
 - (a) un processo di polimerizzazione come la poliaddizione o la policondensazione o un processo simile che impiega monomeri o altre sostanze di partenza;
 - (b) modificazione chimica di macromolecole naturali o sintetiche;
 - (c) fermentazione microbica.

Inquinamento da microplastiche

- Vengono considerate **MICROPLASTICHE** tutte le particelle di plastica con un **diametro minore di 5 mm**
- Per via del continuo processo di degradazione anche qualora gli input di macroplastica nell'oceano diminuissero sostanzialmente nel prossimo futuro, la quantità di micro e nano plastica nell'ambiente marino continuerà inevitabilmente ad aumentare, andando ad intaccare diversi ecosistemi con effetti complessi e ancora non del tutto conosciuti

Microplastiche

Xuan Guo, Jianlong Wang, *The chemical behaviors of microplastics in marine environment: A review*, Marine Pollution Bulletin 142 (2019), 1-14.



Inquinamento da microplastiche

- Le microplastiche che derivano dai processi di degradazione sono classificate come secondarie e costituiscono la parte prevalente delle microplastiche
- Le microplastiche che sono prodotte originariamente a grandezza microscopica sono denominate primarie

Microplastiche primarie

- Queste includono particelle di plastica utilizzate in prodotti per l'igiene e la cura personale come detersivi per il viso, dentifrici, cosmetici, gel doccia/bagno, scrub, peeling, ombretti, deodoranti, fondotinta, mascara, schiume e gel da barba, prodotti per l'infanzia, lozioni per il bagnoschiuma, coloranti per capelli, smalti per unghie, repellenti per insetti e creme solari. Questi beni di consumo sono caratterizzati da un "uso aperto" poiché sono destinati a essere risciacquati per poi finire negli scarichi attraverso i quali giungono negli ambienti acquatici.

Degradazione delle microplastiche

- cambiamento di colore
 - il colore delle particelle vira al giallo dopo un mese di trattamento con raggi UV. Il grado di ingiallimento può fornire un valore qualitativo per la misurazione dell'età delle microplastiche.
- cambiamenti morfologici della superficie
 - Causati dalla frammentazione dovuta a forze meccaniche e degradazioni ossidative, le microplastiche diventano più ruvide ma soprattutto più fragili fino al punto di rompersi in pezzi più piccoli fino a raggiungere il grado di nanoplastiche

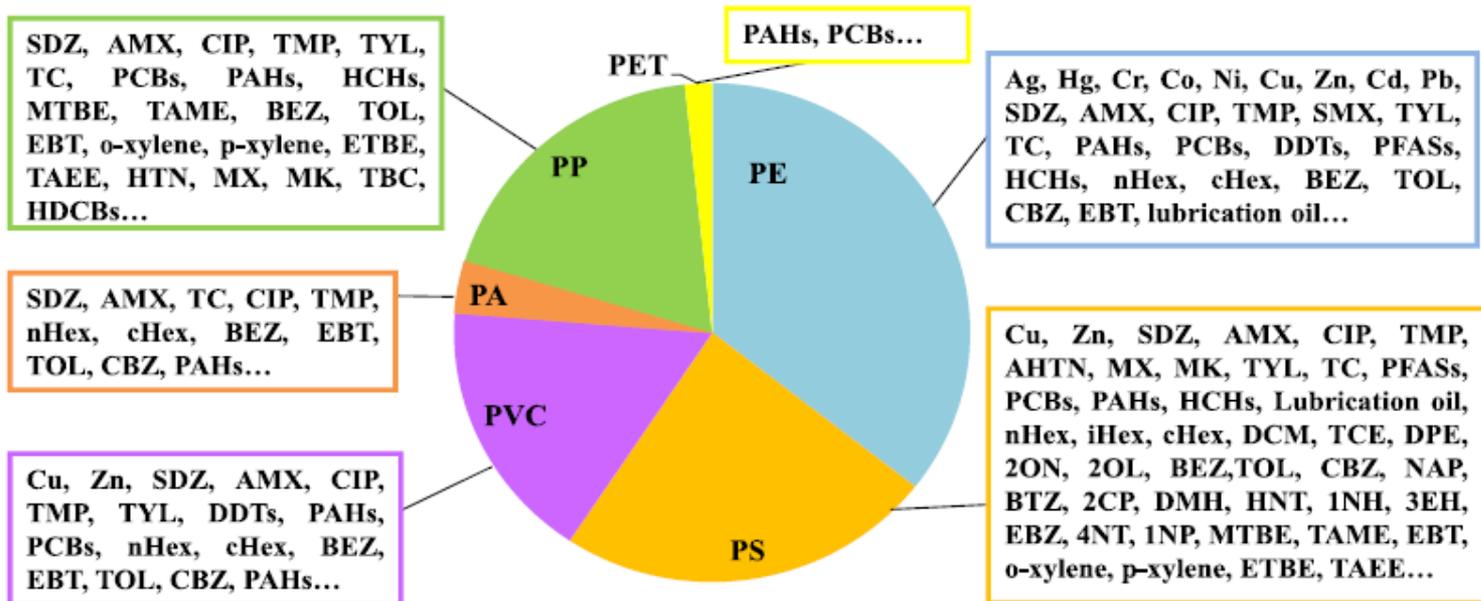
Degradazione delle microplastiche

- cambio di densità
 - In ambienti acquatici, le microplastiche tendono ad essere colonizzate da microrganismi che formano su di loro una pellicola chiamata biofilm. La crescita del biofilm può aumentare la densità delle microplastiche e gioca quindi un ruolo importante nella distribuzione delle microplastiche nella colonna d'acqua

Microplastiche

- Le microplastiche sono estremamente predisposte ad adsorbire altre sostanze influenzando così la biodisponibilità e la diffusione di quest'ultime
- Esse possono essere agenti inquinanti, come ioni metallici o contaminanti organici, nutrienti o organismi viventi (microorganismi, alghe, piante e animali marini)
- Dal momento che la superficie specifica aumenta a seguito della degradazione, le microplastiche più vecchie possiedono maggiori capacità di adsorbimento rispetto a quelle giovani.

Inquinanti adsorbiti su diverse microplastiche



PE = polietilene, PS = polistirene
 PVC = polivinilcloruro, PA = poliammide
 PP = polipropilene, PET = polietilentereftalato

Xuan Guo, Jianlong Wang, *The chemical behaviors of microplastics in marine environment: A review*, Marine Pollution Bulletin 142 (2019), 1-14.

Microplastiche

Xuan Guo, Jianlong Wang, *The chemical behaviors of microplastics in marine environment: A review*, *Marine Pollution Bulletin* 142 (2019), 1-14.

Abbreviations: Acronym, Meaning; ABS, Acrylonitrile butadiene styrene; PS, Polystyrene; PE, Polyethylene; PP, Polypropylenes; PET, Polyethylene terephthalate; PA, Polyamides; PVC, Polyvinyl chloride; SEM, Scanning electron microscopy; FE-SEM, Field emission scanning electron microscopy; PFO, Pseudo-first-order; PSO, Pseudo-second-order; ACE, Acenaphthene; ACY, Acenaphthylene; AMX, Amoxicillin; ANT, Anthracene; BaA, Benz [a] anthracene; BEZ, Benzene; BaP, Benzo [a]pyrene; BbF, Benzo [b] fluoranthene; BkF, Benzo [k] fluoranthene; CBZ, Chlorobenzene; CHR, Chrysene; CHR-d12, Chrys-ene-d12; CIP, Ciprofloxacin; cHex, Cyclohexane; EBM, Ethyl benzene; EBT, Ethyl benzoate; ETBE, Ethyl tert-butyl ether; FLT, Fluoranthene; FLN, Fluorene; FLO, Fluorene; HBCDs, Hexabromocyclododecanes; HCHs, Hexachlorocyclohexanes; HOCs, hydrophobic organic chemicals; MTBE, Methyl tert-butyl ether; MK, Musk ketone; MX, Musk xylene; NAP, Naphthalene; nHex, n-Hexane; OX, O-xylene; **PFASs, Perfluoroalkyl substances; PFBS, Perfluorobutanesulfonate; PFBA, Perfluorobutanoic; PFDS, Perfluorodecanesulfonate; PFDA, Perfluorodecanoic; PFDoA, Perfluorododecanoic; PFHpA, Perfluoroheptanoic; PFHxDA, Perfluorohexadecanoic; PFHxA, Perfluorohexanoic; PFHxS, Perfluorohexasulfonate; PFNA, Perfluorononanoic; PFODA, Perfluorooctadecanoic; FOSA, Perfluorooctanesulfonamide; PFOS, Perfluorooctanesulfonate; PFOA, Perfluorooctanoic; PFPeA, Perfluoropentanoic; PFTeA, Perfluorotetradecanoic; PFTrA, Perfluorotridecanoic; PFUnA, Perfluoroundecanoic; PHE, Phenanthrene; PCBs, Polychlorinated biphenyls; PAHs, Polycyclic aromatic hydrocarbon; PX, P-xylene; PYR, Pyrene; SDZ, Sulfadiazine; SMX, Sulfamethoxazole; SM, Synthetic musks; TAEE, Tert-amyl ethyl ether; TAME, Tert-amyl methyl ether; TC, Tetracycline; TOL, Toluene; AHTN, Tonalide; TMP, Trimethoprim; TRI, Triphenylene; TBC, Tris-(2,3-dibromopropyl) isocyanurate; TYL, Tylosin**

Effetti delle plastiche

- L'enorme diffusione delle plastiche sul pianeta sta causando effetti deleteri per gli ecosistemi marini divenendo una minaccia sempre più grande anche per la salute umana.
- I principali danni causati dalla plastica macroscopica sono legati all'ingestione o all'aggrovigliamento da parte della fauna marina.

Effetti delle plastiche

- L'ingestione della plastica può portare a un blocco dei flussi alimentari con conseguente aumento della sensazione di fame, compromissione del nutrimento e della digestione giungendo ad un aumento della mortalità,
- L'aggrovigliamento può portare alla morte dell'animale per annegamento, soffocamento o strangolamento
- Un report dell'ONU del 2016 ha documentato più di 800 specie animali contaminate da plastica per ingestione o aggrovigliamento, un dato più di due volte superiore a un precedente report del 1977

Effetti delle microplastiche

- Le microplastiche sono ancor più pericolose: la progressiva riduzione delle dimensioni delle particelle di plastica permette a queste non solo di essere ingerite ma anche traslocate al sistema circolatorio o ai tessuti biologici dell'animale
- Gli effetti delle microplastiche in natura non sono ancora stati del tutto determinati e quantificati, tuttavia sempre più numerosi sono gli studi di laboratorio che indagano i loro effetti in condizioni controllate.

Effetti delle microplastiche

- Una volta ingerita da un organismo la microplastica può:
 - essere eliminata attraverso l'escrezione o la produzione di pseudofeci, senza alcun effetto duraturo sull'organismo.
 - essere ingerita e permanere all'interno dell'apparato digerente provocando blocco del tratto digestivo con conseguenti danni intestinali
 - rimanere all'interno dell'organismo e traslocare nel sistema circolatorio fino ai tessuti o alle cellule

Microplastiche

- L'ingestione di particelle di microplastiche che hanno adsorbito altri inquinanti può portare all'introduzione di varie sostanze tossiche nell'organismo. In aggiunta anche gli additivi presenti nelle plastiche possono essere rilasciati e indurre effetti tossici. In sintesi, le microplastiche oltre a possedere una pericolosità intrinseca possono essere vettori di: additivi tossici, sostanze inquinanti e microorganismi patogeni adsorbiti sulle loro superfici; questo le rende un **“complesso cocktail di sostanze tossiche”**

Plastisfera

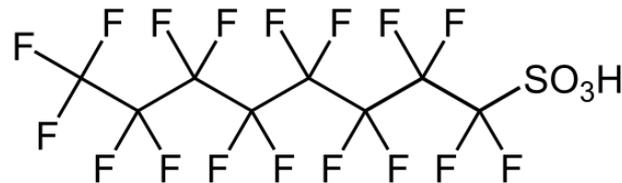
- Oltre alle sostanze chimiche, anche microbi e altri organismi sono stati riscontrati su detriti plastici. Questi, generalmente denominati col termine "plastisfera", sono particolarmente preoccupanti per quanto riguarda la diffusione di specie esotiche invasive e patogeni. Pertanto, è stato ipotizzato che i detriti plastici possano aumentare il rischio globale di malattie umane e animali, introducendo agenti patogeni e loro vettori in nuove aree attraverso la diffusione ambientale delle microplastiche o la migrazione di organismi contaminati da agenti patogeni veicolati da microplastiche

Microplastiche

- Sebbene l'impatto delle microplastiche non sia stato ancora del tutto compreso, esso non può essere ignorato. Le soluzioni per mitigare o risolvere il problema non sono semplici poiché l'inquinamento da microplastiche è oramai di portata globale e i frammenti di plastica sono estremamente difficili da rimuovere manualmente per via delle loro ridotte dimensioni e visibilità.
- un promettente metodo potrebbe essere costituito dall'utilizzo di microorganismi capaci di biodegradare la plastica

PFASs, Perfluoroalkyl substances

- Gli PFAS (sostanze perfluoroalchiliche) sono un gruppo di additivi di sintesi con applicazioni industriali e domestiche prodotti dagli anni 50 ad oggi.
- In particolare, i perfluoroalchil solfonati e carbossilati sono stati sottoposti a controlli sanitari, a causa della loro presenza in ogni compartimento ambientale e biologico



PFAS

- Gli PFAS sono composti chimici del fluoro la cui caratteristica pregiata è l'assoluta inerzia chimica: non reagiscono con nulla, non s'incollano e non aderiscono, non bruciano, non sono sensibili agli acidi, non si degradano, sono sostanze sia idrofobiche che lipofobiche
- Sono usati da decenni per rendere resistenti ai grassi e all'acqua tessuti, carta, rivestimenti per contenitori di alimenti ma anche per la produzione di pellicole fotografiche, schiume antincendio, detersivi per la casa

PFASs, Perfluoroalkyl substances

- Gli PFAS contaminano le acque del Veneto centrale, soprattutto la zona pianeggiante compresa tra le province di Vicenza, Padova e Verona, ma in Italia la maggiore contaminazione da PFAS si riscontra in tutte le zone di produzione e di utilizzo di questi composti. Ed emerge una contaminazione la cui fonte non è ancora stata individuata lungo il bacino del fiume Serio, nella provincia di Bergamo.

(Il sole 24 ore, 2017)

PFASs, Perfluoroalkyl substances

- Non si sa ancora se e quanto siano pericolosi questi composti, per i quali non ci sono vincoli o limiti tranne in Italia e in pochissimi altri Paesi. L'assenza di conoscenze e di regole per gestire l'eventuale rischio ha fatto sì che gli PFAS siano stati dispersi nei decenni scorsi in modalità che allora erano del tutto legali, e che nel resto del mondo il fenomeno continui senza alcun controllo

PFASs, Perfluoroalkyl substances

- Negli animali gli PFAS assunti tramite l'acqua vengono espulsi senza che abbiano prodotto alcuna interazione con l'organismo
- Dalle esperienze condotte in questi anni in Veneto si è scoperto che nell'uomo queste sostanze non riescono a passare il filtro dei reni e quindi non sono smaltite: nelle persone gli PFAS possono accumularsi senza alcun limite e continuano a circolare nel sangue, raggiungendo spesso tassi altissimi
- Non è chiaro se sono pericolosi: alcuni studi sospettano rischi, altri invece assolvono del tutto gli PFAS