

Materiali Polimerici e Compositi

10 – Bioplastiche

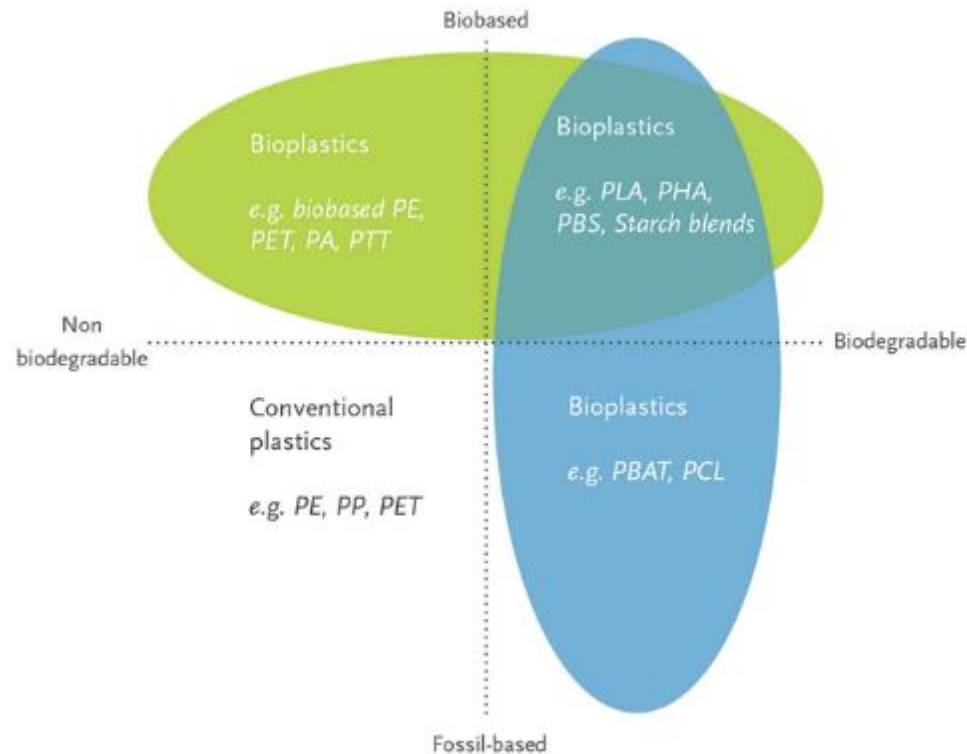
Indice degli argomenti

1. Definizioni e classificazione
2. Il quadro normativo
3. Criteri di scelta delle bioplastiche
4. Caratteristiche dei materiali
5. Il mercato delle bioplastiche
6. Applicazioni e *future trends*.

1. Definizioni e classificazione

Il concetto di bioplastiche

- **Bioplastica**: insieme di materiali e prodotti che possono essere **biobased**, **biodegradabili** oppure possedere **entrambe** le caratteristiche.



1. Definizioni e classificazione

- **Biomassa**: materiale di origine biologica (ad es. alberi, colture, erbe, lettiere per alberi, alghe e rifiuti). La biomassa utilizzata per le bioplastiche è attualmente principalmente derivata da mais, canna da zucchero o cellulosa.
- **Biodegradabile**: materiale (**indipendente dall'origine!**) che può essere scomposto attraverso un processo chimico in sostanze «semplici» (es. H_2O e CO_2 e **CH₄** etc.) da microorganismi presenti nell'ambiente.

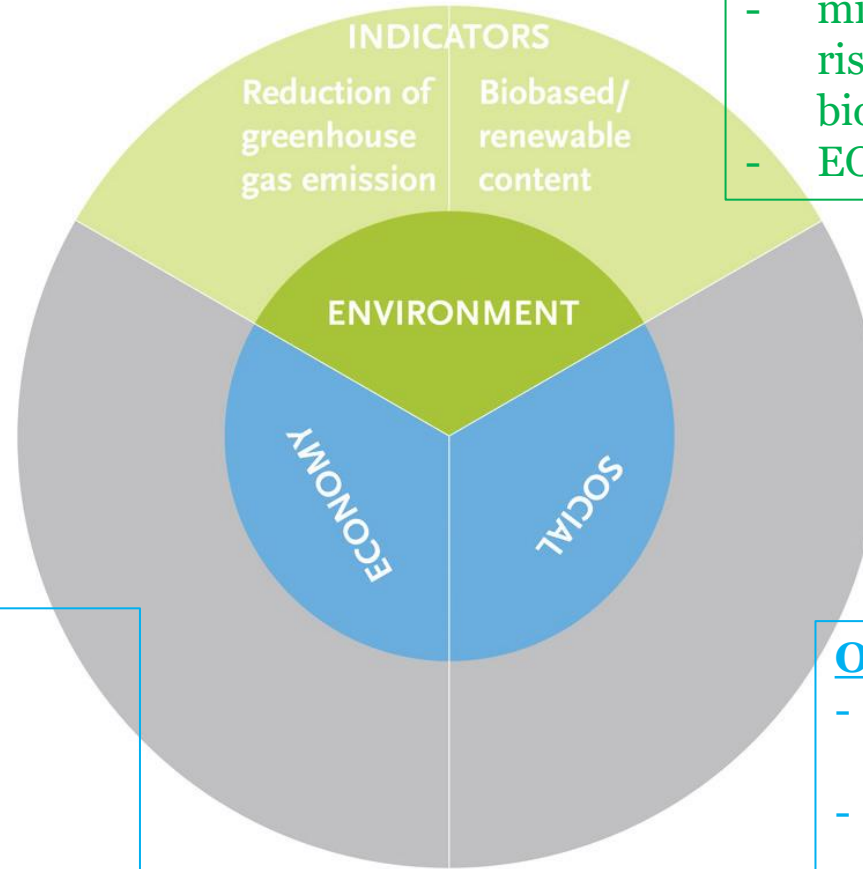
$$1 \text{ tonn} = 120 \text{ m}^3 \text{ di biogas} = 200 \text{ kWh}_e$$

- **Compostabile**: materiale che può essere trasformato in biomassa in specifiche condizioni (T, t) attraverso l'azione di microorganismi **in presenza di ossigeno**.

UNI EN 13432 specifica requisiti e metodi di prova per il packaging compostabile.

1. Definizioni e classificazione

Sostenibilità delle bioplastiche



Obiettivi:

- risparmiare risorse fossili;
- ridurre GHG e impronta carbonica dei prodotti;
- migliorare l'efficienza delle risorse (uso «a cascata» delle biomasse);
- EOL.

Obiettivi:

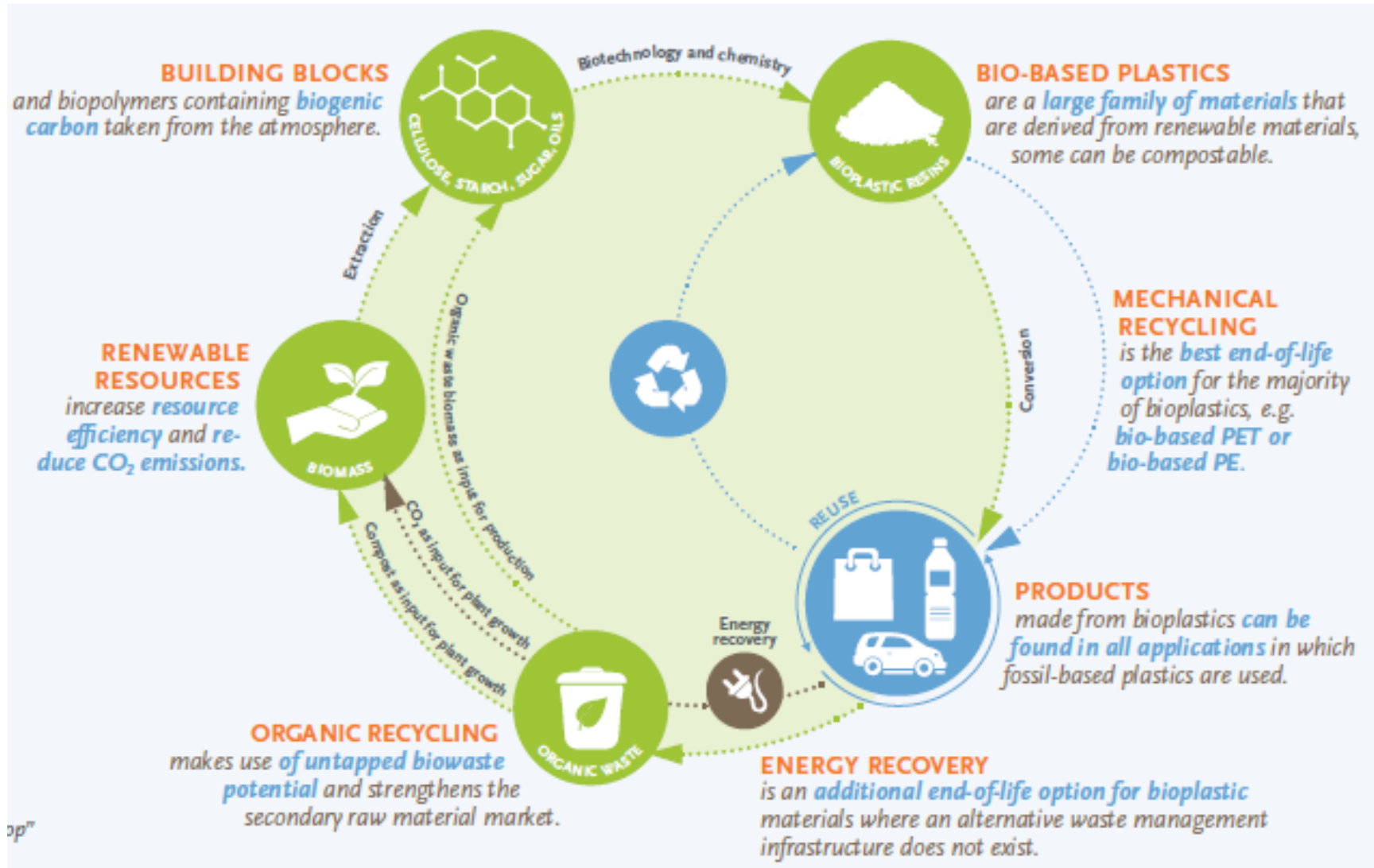
- R&D per aumentare la produzione;
- politiche a sostegno delle bioplastiche.

Obiettivi:

- contribuire alla crescita delle zone rurali;
- creare nuove figure professionali.

1. Definizioni e classificazione

Il ciclo delle bioplastiche



2. Il quadro normativo

Biobased – Metodi di prova

Contenuto di C biobased:

test al ^{14}C
regolamentato da UNI
EN 16640
(= ASTM 6866).

Contenuto di biomassa:

test al ^{14}C e analisi
elementare
regolamentato da UNI
EN 16785-1

Riduzione GHG:

UNI EN ISO 14067
«*Carbon footprint*»
(Approccio LCA)

Contenuto di carbonio bio-based: frazione di **carbonio** di un prodotto o materiale che deriva da biomassa. Viene solitamente espressa come % w/w.

Contenuto di biomassa: frazione di biomassa (**non solo C, ma anche O, H, N, etc.**) presente in un prodotto o materiale. Viene solitamente espressa come % w/w.

2. Il quadro normativo

Biobased – Schemi di certificazione



Biobased %

Sia semilavorati che prodotti finiti



DIN CERTCO

3 categorie di prodotto:

20% - 50%
50% - 85%
> 85%



OK biobased

4 categorie di prodotto:

20% - 40%
40% - 60%
60% - 80%
> 80%



Biopreferred label

Norma ASTM
equivalente a norma
EU!

2. Il quadro normativo

Compostabile – Metodi di prova

Imballaggi
UNI EN 13432
(DIR 94/62/CE)

VS

Altre bioplastiche
UNI EN 14995

La norma EN 14995 descrive gli stessi requisiti e test della 13432, ma si applica ai **prodotti ≠ packaging**.

2. Il quadro normativo

Compostabile – Schemi di certificazione



Seedling

Prodotti conformi a tutti i requisiti della UNI EN 13432 / UNI EN 14995



DIN Industrial compostable

Prodotti conformi alla UNI EN 13432 per essere trattati in impianti industriali



OK compost

Prodotti conformi alla UNI EN 13432 per essere trattati in impianti industriali

2. Il quadro normativo

Compostabile – Schemi di certificazione



Terreno

Schema di certificazione
sviluppato internamente



Mare

Riferimento normativo
ASTM D7081



Acqua dolce

Non viene garantita
automaticamente la
compostabilità
in ambiente marino

2. Il quadro normativo

UNI EN 13432

- Norma armonizzata che definisce requisiti e schemi di prova per il trattamento di packaging biodegradabile in **impianti industriali di digestione anaerobica e compostaggio**.
- > 90% del prodotto deve disintegrarsi (< 2mm) in 12 settimane: *pilot composting test* (EN 14045)
- > 90% deve trasformarsi in compost in 6 mesi **oppure** > 50% in 2 mesi **per solo anaerobico** (biodegradazione secondo ISO 14855).
- Eseguire test di ecotossicità e metalli pesanti.

2. Il quadro normativo



3. Criteri di scelta delle bioplastiche

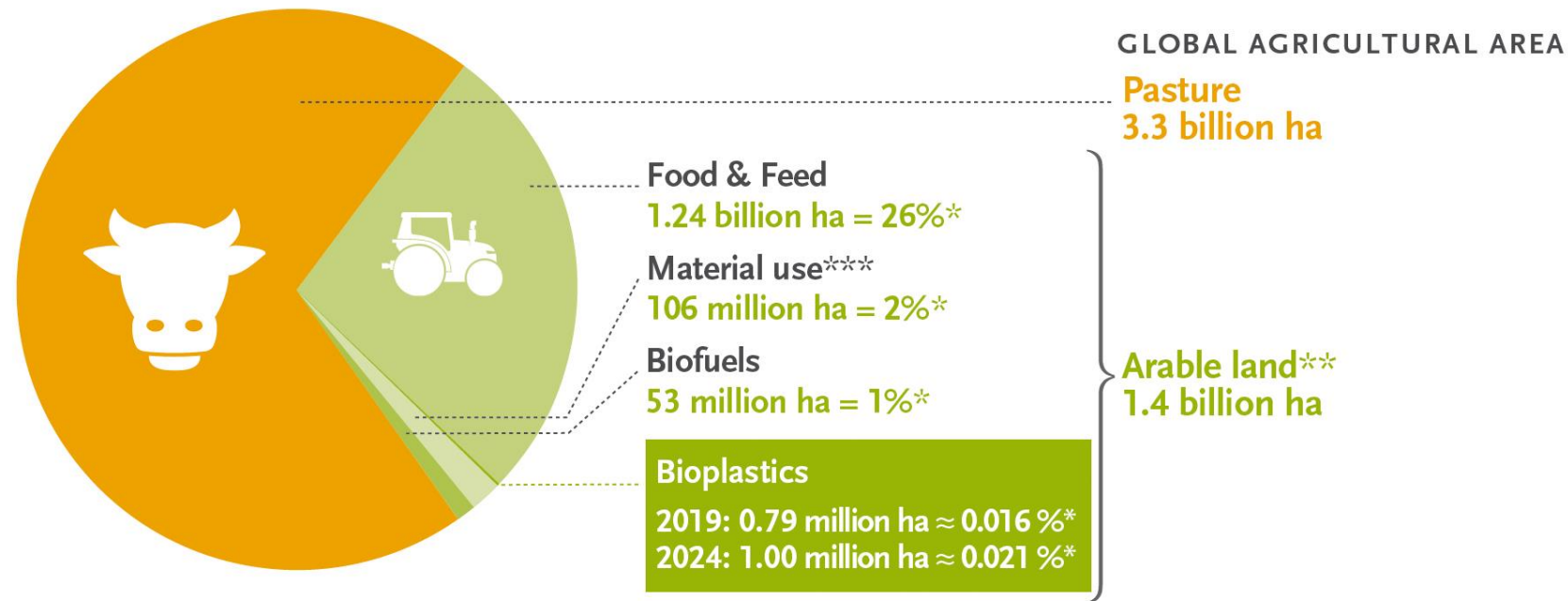
COM(2022) 682 (dd. 30-11-2022)

- Quali sono le condizioni affinché le bioplastiche possano veramente considerarsi *environmentally friendly*?
- Compostabilità secondo UNI EN 13432 **NON** vale per compostiere domestiche;
- Biobased: la fonte di materia prima deve considerare anche gli impatti su biodiversità, ecosistemi e utilizzo di acqua e suolo (non solo riduzione di utilizzo di fonti fossili);
- Biobased: contenuto valutato con **tecnica 14C**, non come semplice bilancio di massa;
- Compostabili: materie prime da sottoprodotti, non da fonti primarie.

3. Criteri di scelta delle bioplastiche

Il consumo del suolo per le BIOBASED

Land use estimation for bioplastics 2019 and 2024



Source: European Bioplastics (2019), FAO Stats (2017), nova-Institute (2019), and Institute for Bioplastics and Biocomposites (2019). More information: www.european-bioplastics.org

* In relation to global agricultural area
** Including approx. 1% fallow land
*** Land-use for bioplastics is part of the 2% material use

3. Criteri di scelta delle bioplastiche

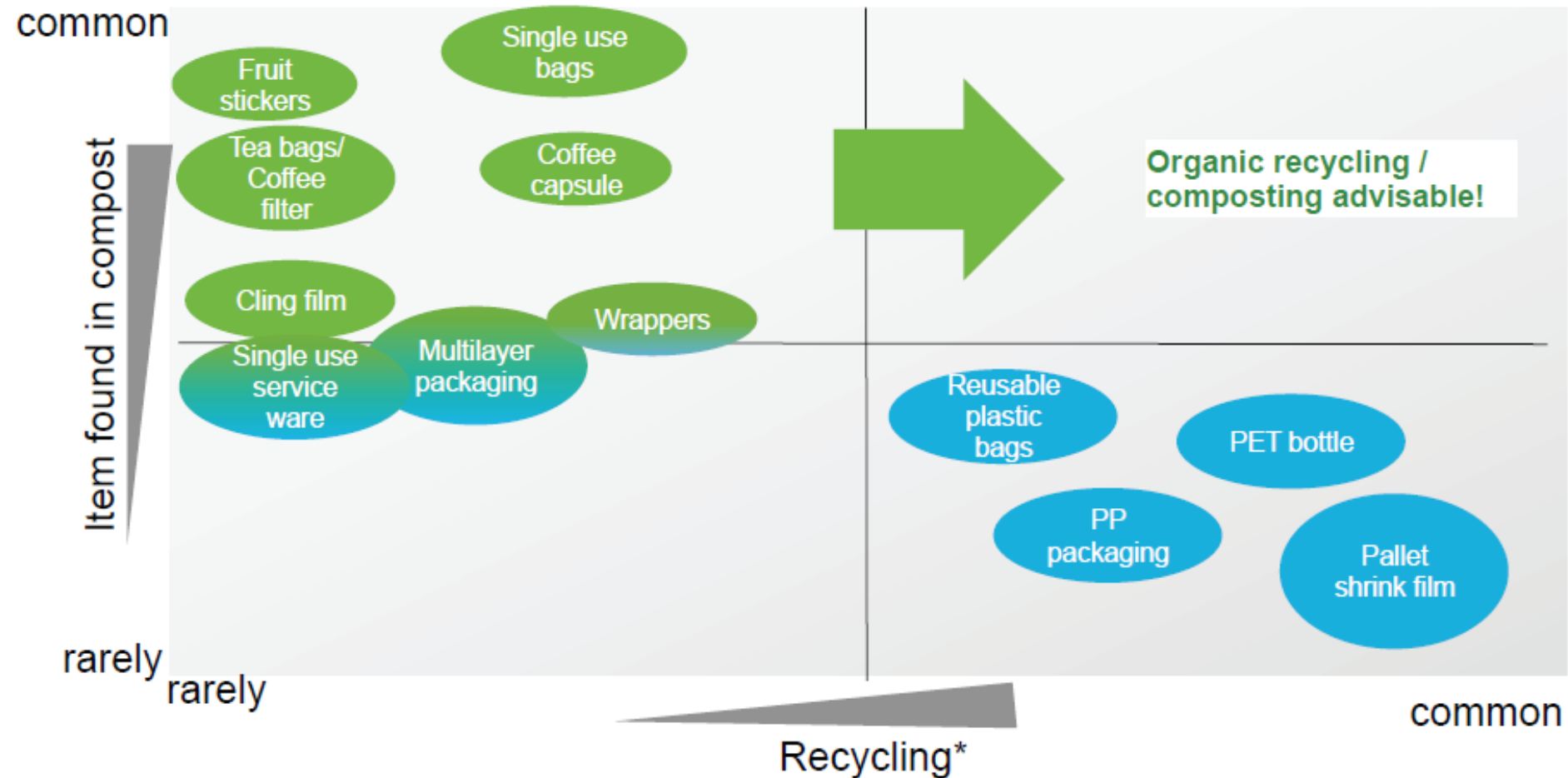
COM(2022) 682 (dd. 30-11-2022)

- Compostabili: utilizzare bioplastiche che consentano una vita estesa al prodotto che non siano solamente «usa e getta»;
- Compostabili: limitare la dispersione di bioplastiche nel suolo, in mare o in acque dolci;
- Compostabili: attenzione agli additivi: devono essere biodegradabili;
- Valutare l'impatto lungo l'intero ciclo di vita (LCA);
- Norme tecniche per il testing, la certificazione e l'etichettatura.

3. Criteri di scelta delle bioplastiche

COM(2022) 682 (dd. 30-11-2022) – Esempi

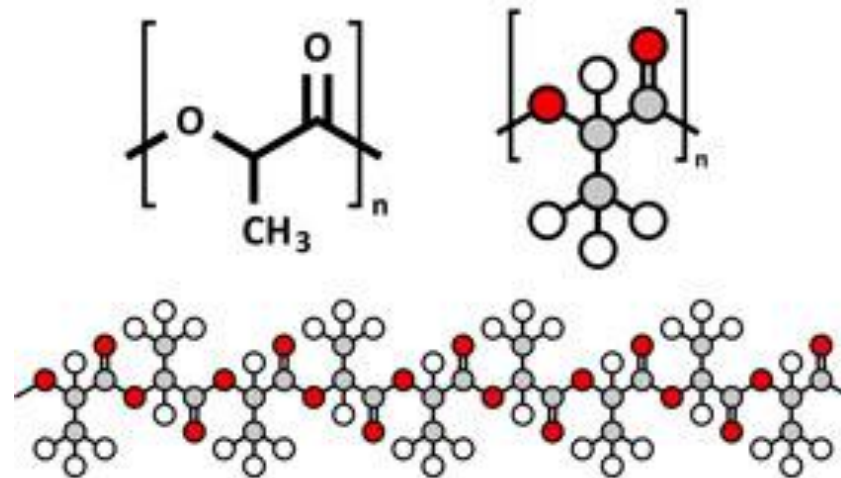
Plastic items (examples only) & recycling options



4. Caratteristiche dei materiali

PLA – Acido polilattico

- Esistono due forme (L e D): solo dall'isomero L è possibile ottenere il polimero cristallino.
- Chimicamente è un poliestere alifatico.
- L è ottenuto dalla fermentazione dell'acido lattico:
- Cristallinità = 37%
- $T_g = 50-80^\circ\text{C}$
- $T_m = 173-178^\circ\text{C}$



4. Caratteristiche dei materiali

PLA – Acido polilattico

- Termoplastico di origine vegetale e compostabile che viene prodotto con processi di fermentazione e distillazione a partire da amido, principalmente di mais.
- E' trasparente, brillante, resistente e rigido che può essere facilmente processato con i macchinari standard per produrre recipienti termoformati. Ha proprietà simili al polistirene (PS).
- Diversi brand (es. Natureworks) hanno approvato il PLA per *food contact*.

4. Caratteristiche dei materiali

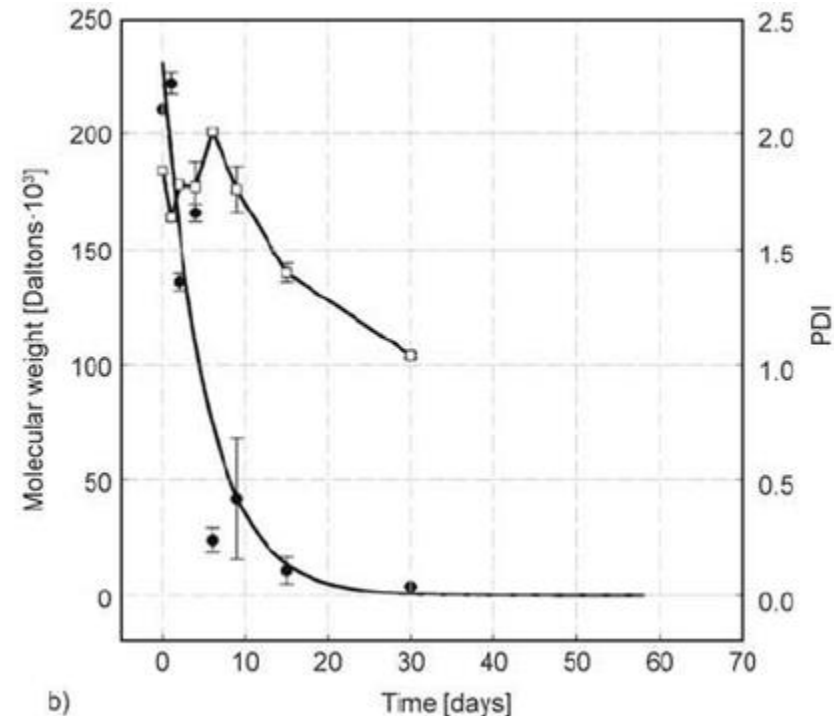
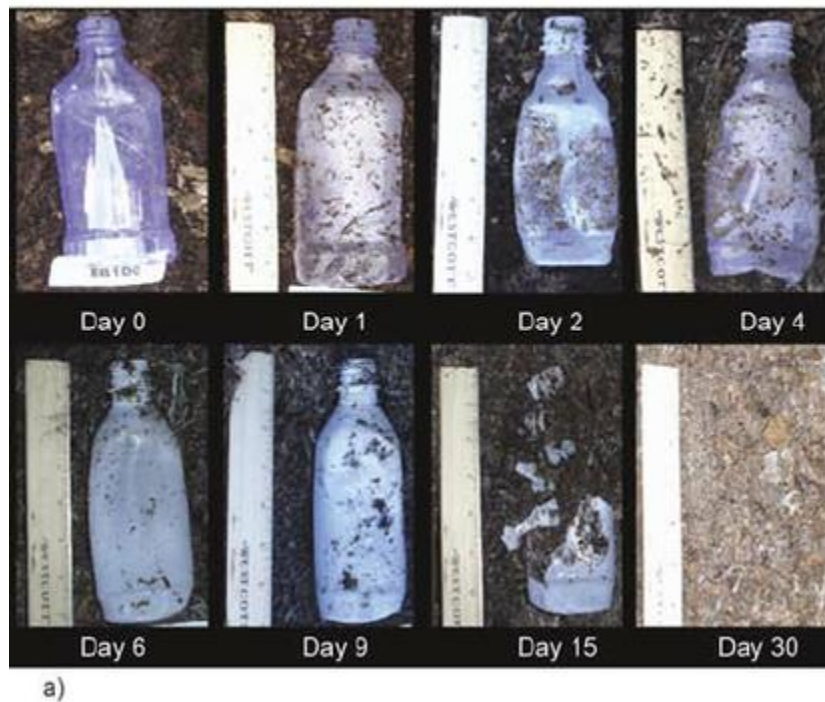
PLA – Acido polilattico

- La sua struttura stereochimica può essere facilmente modificata attraverso la polimerizzazione di una miscela controllata dei due stereoisomeri D e L -> si produce un polimero ad elevato peso molecolare più o meno amorfo o cristallino -> **diversi gradi di PLA** per la produzione anche di **film e fibre**.
- Film sono più rigidi di LDPE.
- Bassa proprietà barriera (H₂O).

4. Caratteristiche dei materiali

PLA – Acido polilattico

- Degradazione di bottiglie in PLA. **Variazione di M e di PDI** (*Processing Degradation Index*).



4. Caratteristiche dei materiali

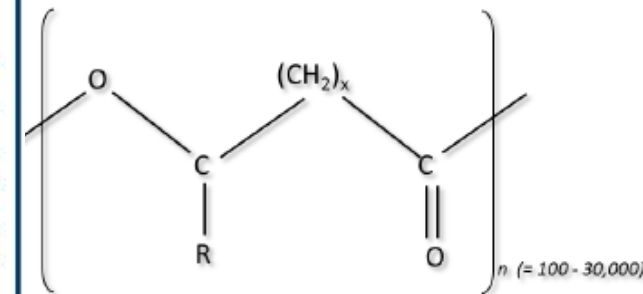
PHA – Poli-idrossialcanoati

- Ampia famiglia di poliesteri a catena lineare
- Condensazione testa-coda di diversi idrossiacidi, stereospecifici.

Struttura chimica dei principali poli-idrossialcanoati prodotti in natura				
	x = 1	x = 2	x = 3	x = 4
R=H	poli (3-idrossipropionato)	poli(4-idrossibutirrato)	poli(5-idrossivalerato)	
R=CH ₃ PHB	poli (3-idrossibutirrato)	poli (4-idrossivalerato)	poli (5-idrossiesanoato)	
R=C ₂ H ₅ PHV	poli (3-idrossivalerato)			
R=C ₃ H ₇	poli (3-idrossiesanoato)			
R=C ₅ H ₁₁	poli (3-idrossiottanoato)			
R=C ₆ H ₁₃				poli (6-idrossidodecanoato)
R=C ₉ H ₁₉	poli (3-idrossidodecanoato)			

x = numero di CH₂ nella catena lineare

PHH = Poli-idrossiecanoato



4. Caratteristiche dei materiali

PHA – Poli-idrossialcanoati

- Sono macromolecole **100% bio-based** e biodegradabili sintetizzate e accumulate da circa 300 differenti specie microbiche gram+ e gram- (p.es.: *Bacillus*, *Rhodococcus*, *Rhodospirillum*, *Pseudomonas*, *Alcaligenes/Ralstonia*, *Azotobacter*, *Rhizobium*).
- Materiali approvati per contatto alimentare, ma dal costo elevato.
- Applicazioni principali: (es. IamNature® - Blend PLA/PHB)
 - imballaggi (pellicole per sporte e sacchi, bottiglie soffiate, carta accoppiata);
 - posateria usa e getta.

4. Caratteristiche dei materiali

Altri biobased

- Monomeri o intermedi di sintesi ricavati da piante:
 - Da olio di anacardi → epoxy e PU
 - Da pianta di ricino → PA (es. [PA 11](#))
 - Da canna di zucchero → PE.

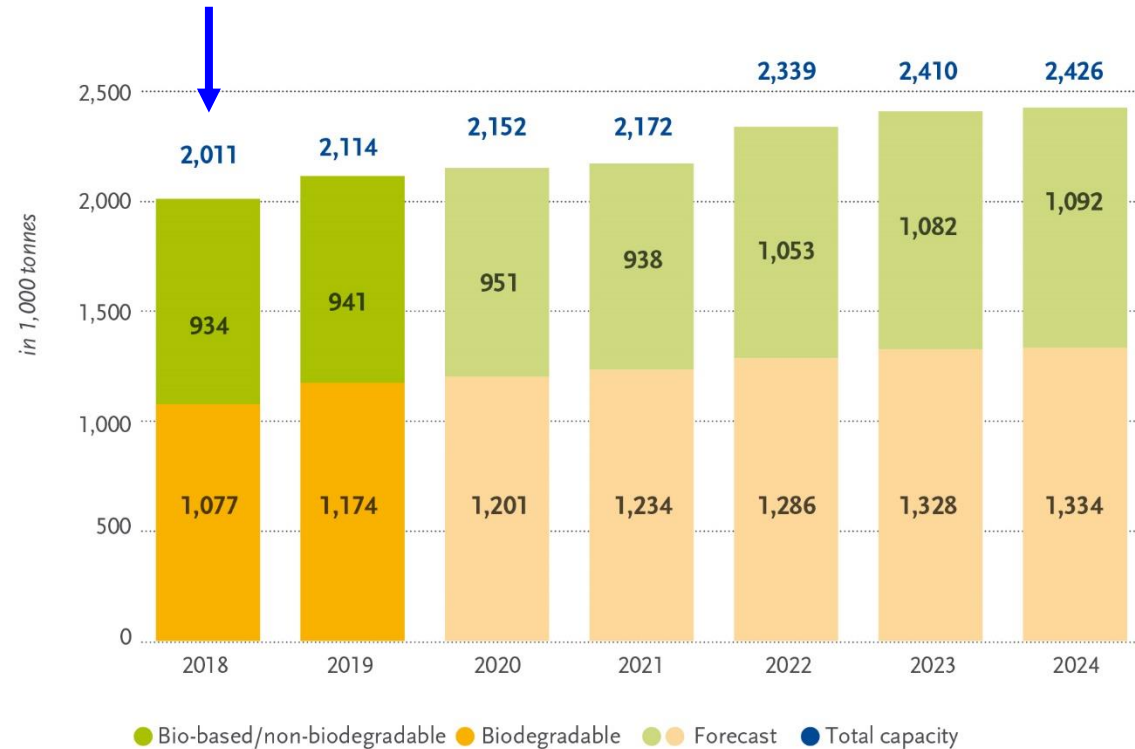
Altri biodegradabili (ma di origine fossile!)

- PCL – Policaprolattone
- PBAT – polibutirrato: è un copoliestere random completamente biodegradabile utilizzato nella produzione di packaging per alimenti, di sacchi e sacchetti compostabili per giardinaggio e per agricoltura, di *shopper* compostabili. PBAT è considerato l'alternativa totalmente biodegradabile al LDPE.

5. Il mercato delle bioplastiche

Global production capacities of bioplastics

1% della produzione di plastica annua

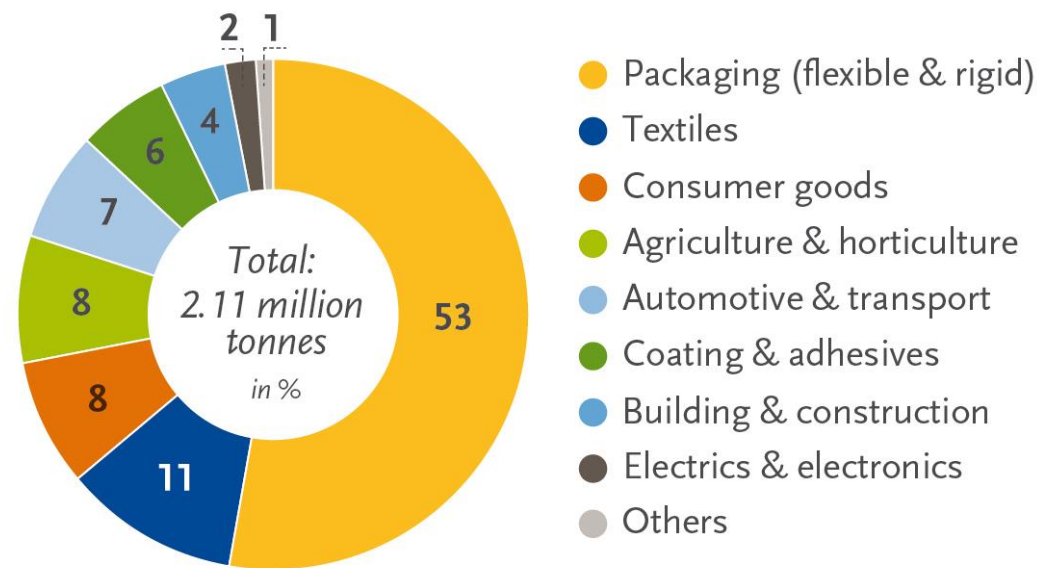


Source: European Bioplastics, nova-Institute (2019)

More information: www.european-bioplastics.org/market and www.bio-based.eu/markets

5. Il mercato delle bioplastiche

*Global production capacities of bioplastics
in 2019 (by market segment)*



Source: European Bioplastics, nova-Institute (2019). More information:
www.european-bioplastics.org/market and www.bio-based.eu/markets

5. Il mercato delle bioplastiche

Driver di mercato



Driver

- fluttuazione prezzi fonti fossili
- crescente richiesta di prodotti eco-compatibili e *climate-friendly*
- [regolamentazioni europee](#)

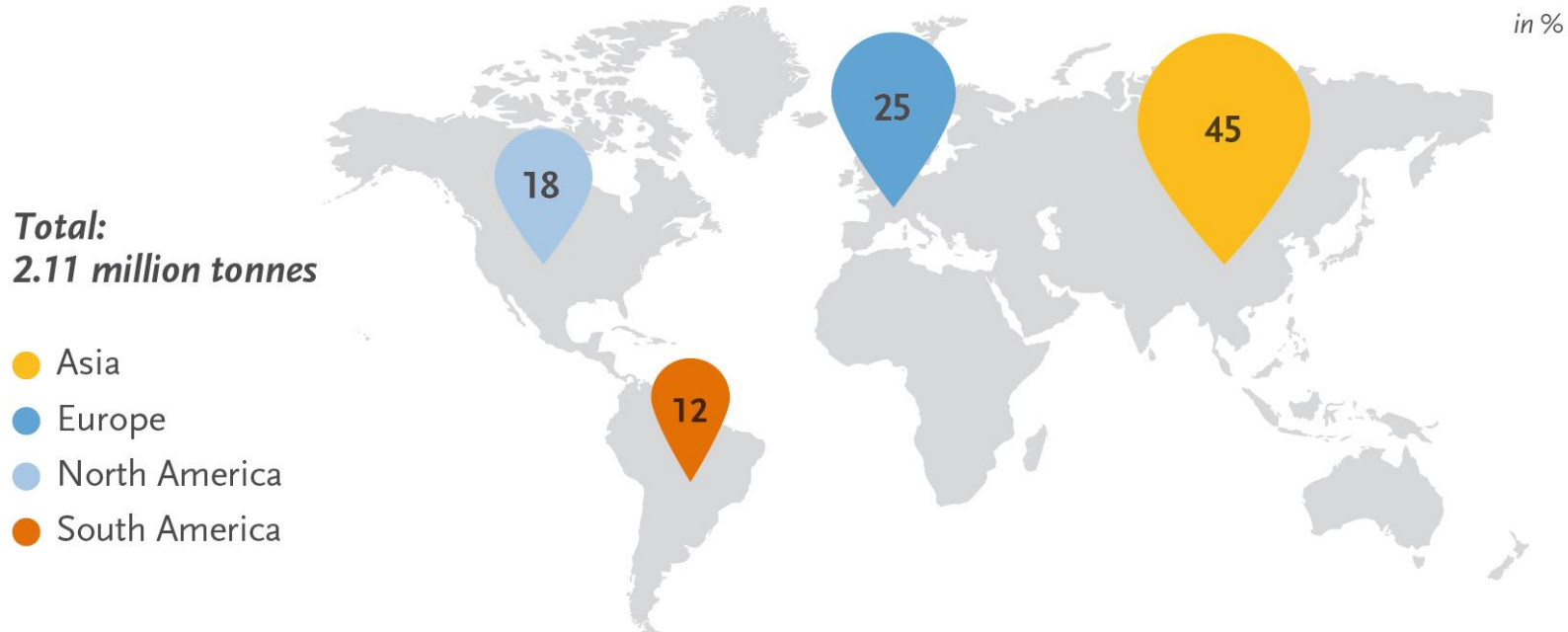


Barriera

- impiego di materiale organico alimentare non di scarto (mais, barbabietola da zucchero, etc.)
- consumo del suolo ancora elevato
- [regolamentazioni europee](#)

5. Il mercato delle bioplastiche

Global production capacities of bioplastics in 2019 (by region)

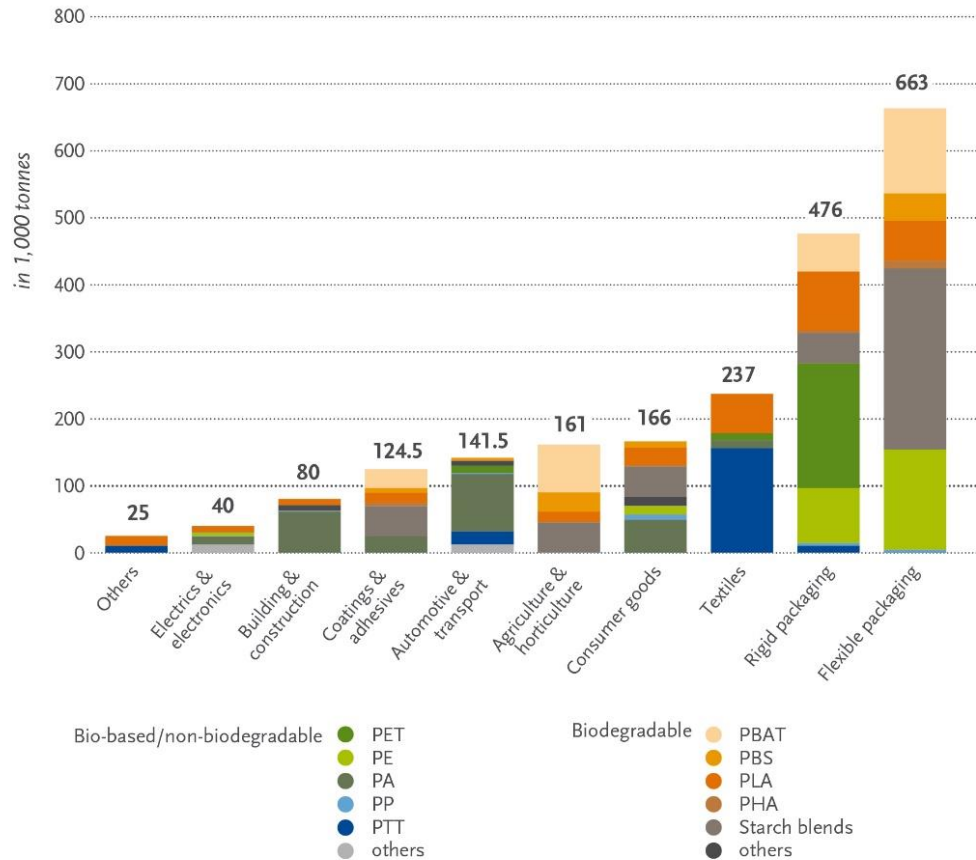


Source: European Bioplastics, nova-Institute (2019)

More information: www.european-bioplastics.org/market and www.bio-based.eu/markets

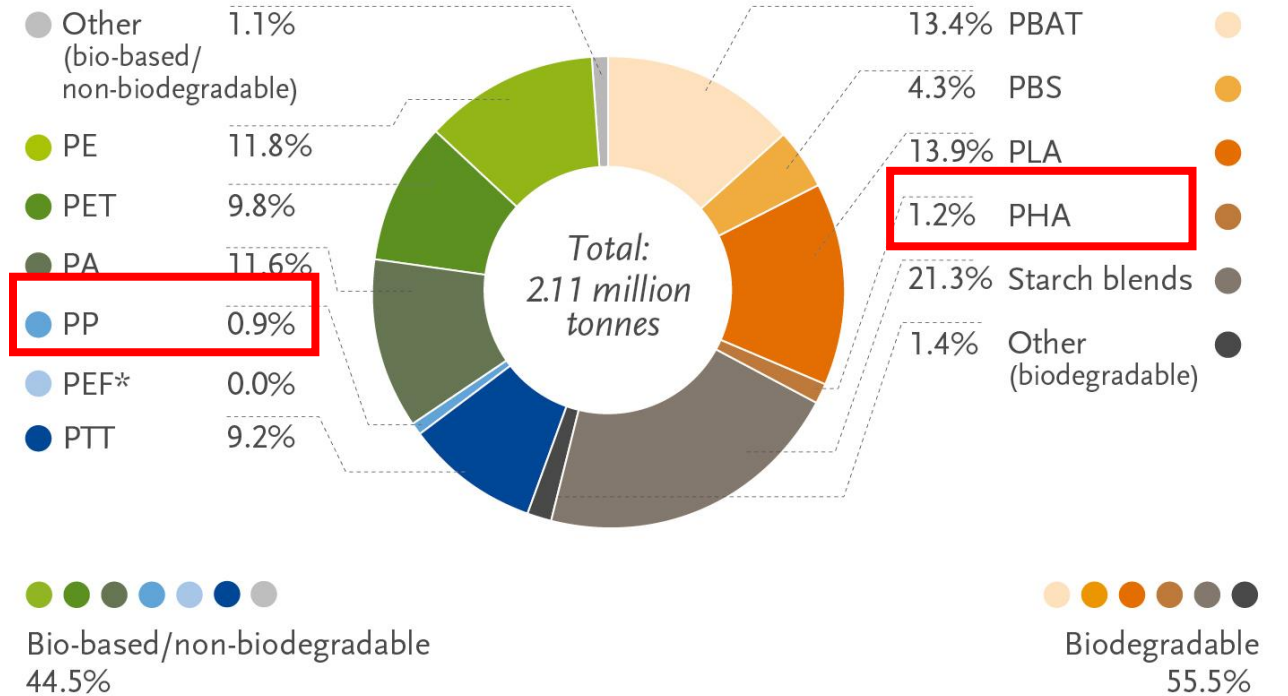
5. Il mercato delle bioplastiche

Global production capacities of bioplastics 2019 (by market segment)



Source: European Bioplastics, nova-Institute (2019). More information: www.european-bioplastics.org/market and www.bio-based.eu/markets

Global production capacities of bioplastics 2019 (by material type)



*PEF is currently in development and predicted to be available in commercial scale in 2023.

Source: European Bioplastics, nova-Institute (2019)

More information: www.european-bioplastics.org/market and www.bio-based.eu/markets

6. Applicazione e *future trends*

	PLA	PHA	PBS	Cellulosic materials	Blends made from					Bio-PE	Bio-PET	PEF
					Starch	PBS	PHA	PLA	PBAT			
Process												
Blow film extrusion	o	o	+	o	+	+	+	++	++	++	o	+
Cast film extrusion	++	+	+	+	+	+	+	++	+	++	+	+
Co-extrusion	+	+	+	o	+	++	++	++	++	++	++	++
Lamination	+	+	+	++	+	++	+	+	++	+	+	++
Paper lamination	+	+	+	o	++	+	+	+	+	++	o	o
Thermoforming	++	+	o	o	+	+	+	++	o	o	++	++
Injection moulding	+	+	+	+	+	++	++	++	+	+	+	+
Blow moulding	++	+	+	o	+	++	+	++	+	+	++	++
Injection blow moulding	+	+	o	o	o	o	o	+	o	o	++	++
Flexibles												
Pouch	+	o	+	+	++	+	+	++	++	++	+	++
Clear film	++	o	o	++	o	+	o	++	o	++	++	++
Outer packaging	o	o	+	++	++	+	+	++	+	++		
Stretch film	o	o	o	o	o	o	o	o	+	++	o	o
Shrink film	+	o	o	o	o	o	+	+	++	+	+	++
Shopping/waste bags	o	o	o	o	++	++	++	++	++	++	o	o
Nets	o	o	o	o	+	++	+	++	+	++	o	+
Labels	+	+	o	o	+	+	+	+	++	++	+	+
Rigid Packaging												
Bottles	+	+	o	o	o	+	+	+	o	+	++	++
Clear Trays	++	o	o	o	o	o	o	+	o	o	++	++
Other Trays	+	+	o	o	+	+	+	+	+	++	++	++
Container (larger)	+	++	o	o	+	++	+	+	+	++	+	++
Tubes	o	o	o	o		++	+	++	+	++	o	o
Caps	+	+	o	o	+	++	+	++	+	++	+	+
Cups	++	+	o	o	o	++	++	+	+	+	+	+
Blister packaging	++	+	o	o	+	+	+	+	+	o	++	++
Moulded foam	+	+	o	o	++	+	+	+	o	+	o	+
Cutlery	+	+	o	++	++	++	+	+	+	+	o	o

Source: European Bioplastics

Legend: ++ very suitable; + partly/mostly suitable; o not suitable

6. Applicazione e *future trends*

- Mater-Bi: poliesteri biodegradabili e *biobased* derivanti originariamente dall'amido e in seguito da altri estratti vegetali.



6. Applicazione e *future trends*

- Capsule: polimero *biobased* e biodegradabile.



6. Applicazione e *future trends*

- ISTAD: sacchetto richiudibile con 85% di materiale derivante da canna da zucchero.



6. Applicazione e *future trends*

- **Plant Fiber Blend**: pasta fibrosa stampabile contenente miscela di erbe (giunco, bambù, steli di grano, canapa).



Gillette Fusion ProGlide and Gillette Fusion ProGlide Power razors add a series of high-precision advancements to the breakthrough technology already in Gillette Fusion™, and the new, redesigned packaging is helping P&G reach its 2020 sustainability goal of reducing packaging per consumer use by 20%. The razors help address skin discomfort and the root cause of tug and pull, delivering incredible comfort. Gillette Fusion ProGlide significantly outperforms existing premium razors such as Mach3 and Fusion.

6. Applicazione e *future trends*

- Apinat® Bio: elastomero termoplastico da materie prime di origine agricola.



6. Applicazione e *future trends*

- Pebax® Rnew: elastomero termoplastico realizzato in polietere flessibile e poliammide ricavato dal ricino. Contenuto *biobased* fino al 97%.



6. Applicazione e *future trends*



**Parti interne
abitacolo**

Sorona®
(DuPont™)

Copolimero etilene-
propilene derivante dal
mais.

TDS sorona



Cruscotto

DURABIO
(Mitsubishi
Chemicals)

Policarbonato derivante
da polisaccaridi
(glucosio + sorbitolo).

TDS DURABIO



Mercedes-Benz

Cover motore

EcoPaXX® Q-
HGM24
(DSM)

Nylon (PA410) di
derivazione naturale.

TDS EcoPaxx

Recommendations

6. Applicazione e *future trends*

- Yulex Pure™: espanso a cellule chiuse di derivazione naturale al 100% e capace di sostituire il neoprene.



6. Applicazione e *future trends*

- Timberfill: filamento di stampa 3D in PLA contenente polvere di legno di abete (25-30%).



6. Applicazione e *future trends*

- Qmilk: polimero in fibra, granulo o polvere derivante dalla caseina di latte non più utilizzabile per l'alimentazione.



6. Applicazione e *future trends*

- BiologiQ resin: resina termoplastica a base di amido (TPS) ricavata da mail, patate e manioca.



6. Applicazione e *future trends*

- Anacardi: resine poliuretaniche (matrice compositi) in cui i polioli sono estratti dall'anacardo.



6. Applicazione e *future trends*

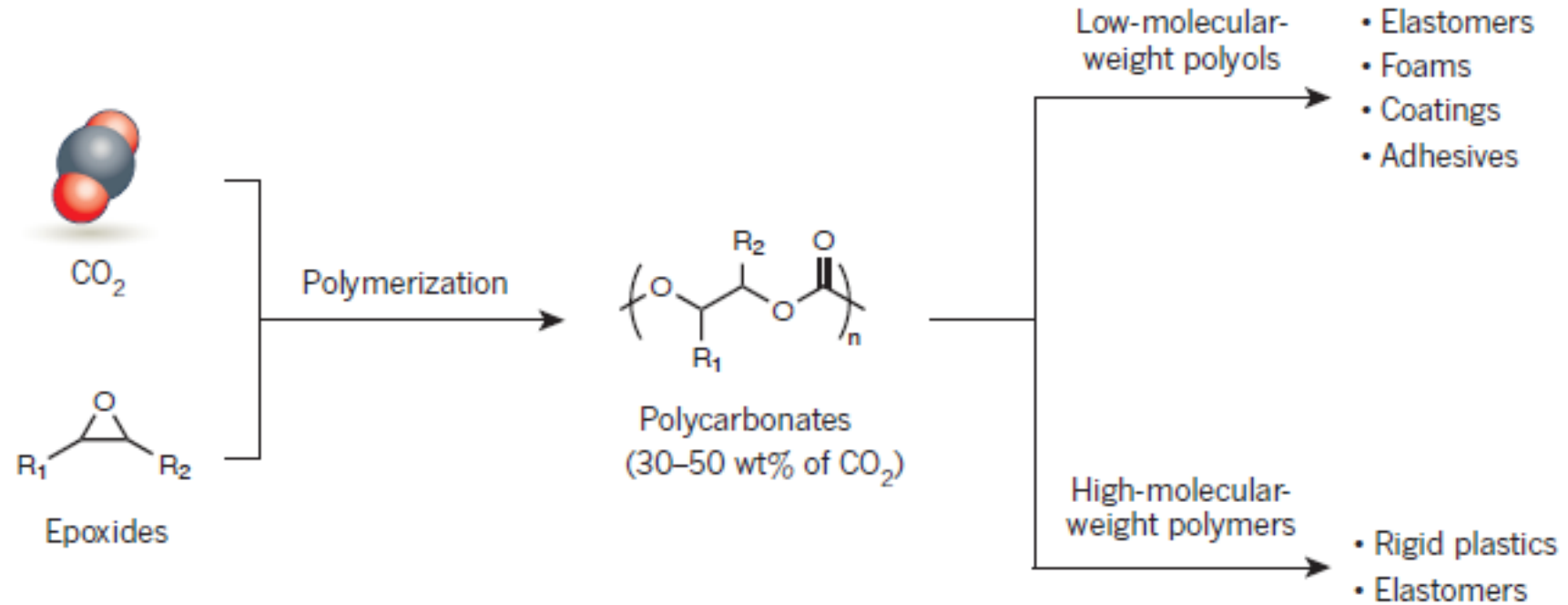
- Decovery[®]: resina con un contenuto di materiali rinnovabili 30-50% per pitture, *coating* (tipicamente mobili) ed inchiostri. La frazione rinnovabile deriva da zuccheri, amidi, oli naturali, alberi e rifiuti agricoli.



6. Applicazione e *future trends*

- Migliorare le proprietà dei materiali: fragilità, idrofilia, proprietà barriera (H₂O e gas), proprietà elettriche, termiche (resistenza termica dei materiali; resistenza al degrado) e meccaniche;
- Migliorare i processi di sintesi, la processabilità e le fonti di approvvigionamento;
- Migliorare i processi di compostaggio (EOL);
- Valutare la contabilità ambientale (LCA);
- Supporto allo sviluppo del quadro normativo.

6. Applicazione e *future trends*



6. Applicazione e *future trends*

Feedstock



Pine tree



Lemon peel

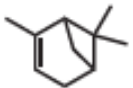


Tulip

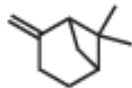


Mint

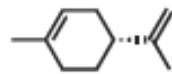
Monomer precursors



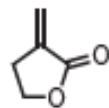
α -Pinene



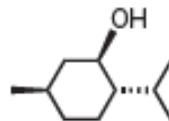
β -Pinene



Limonene



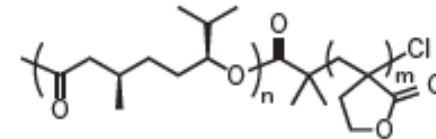
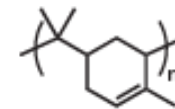
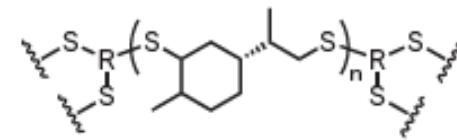
α -Methylene- γ -butyrolactone



Menthol

Transformations

- Monomer synthesis
- Polymerization
- Post-polymerization modification



Application

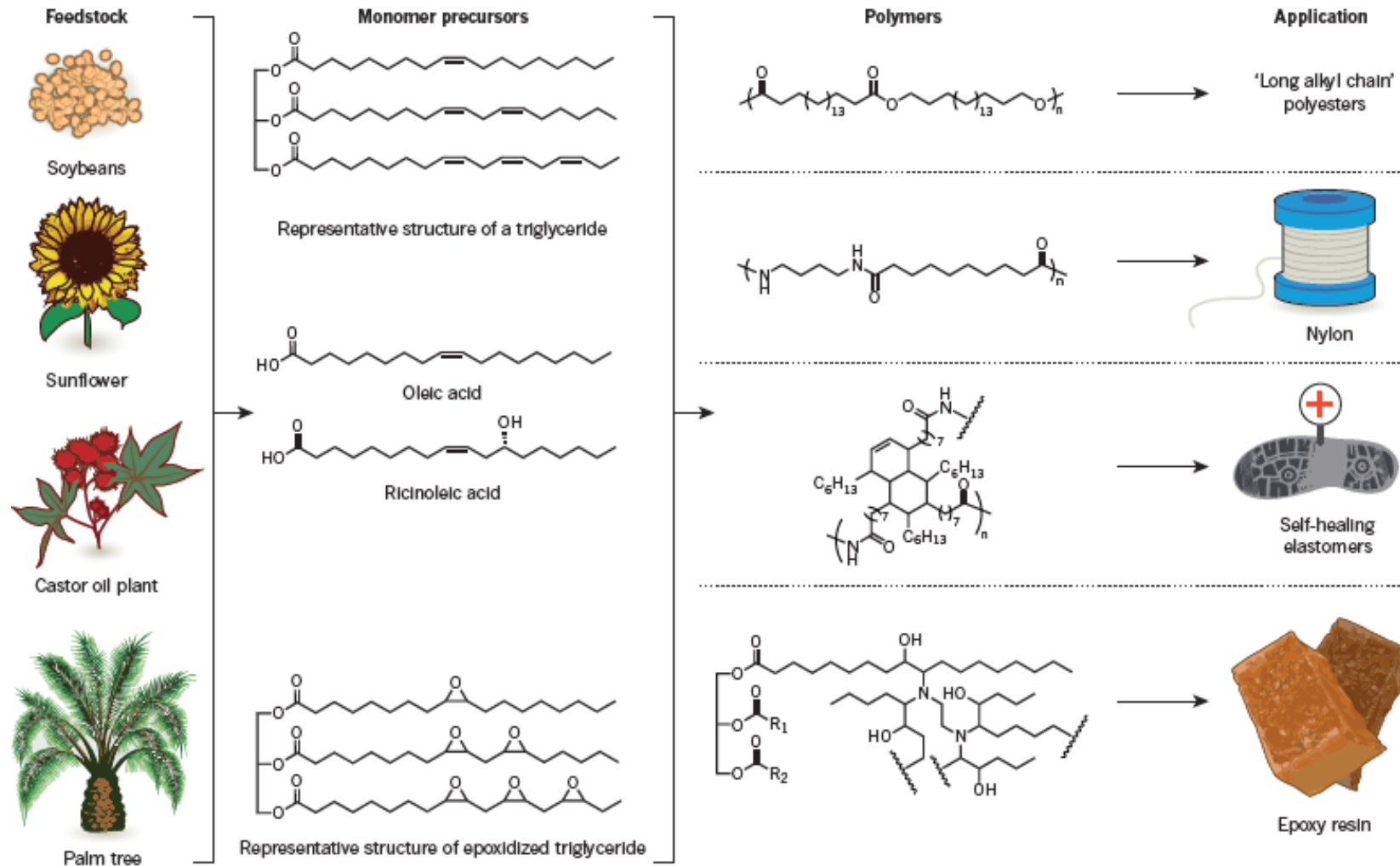


Resins



Elastomers

6. Applicazione e *future trends*



6. Applicazione e *future trends*

nature

doi:10.1038/nature21001

